

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Puslaidininkų fizikos katedra

Vladislavas Čerkasovas

EKSITONŲ ANIHILIACIJOS IR DIFUZIJOS PROCESŲ TYRIMAS BIFLUORENO
MONOKRISTALUOSE

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Optoelektronikos medžiagų ir technologijų
studijų programa

Studentas	Vladislavas Čerkasovas
Darbo vadovas	prof. habil. dr. Saulius Juršėnas
Recenzentas	prof. habil. dr. Eugenijus Gaubas
Katedros vedėjas	prof. habil. dr. Gintautas Tamulaitis

Vilnius 2017

TURINYS

TURINYS	2
ĮVADAS.....	3
1. EKSITONŲ DIFUZIJOS MATAVIMO METODŲ APŽVALGA	4
1.1. Eksitonų difuzija organiniuose puslaidininkiuose	4
1.2. Paviršinis fluorescencijos gesinimas	4
1.3. Tūrinis fluorescencijos gesinimas.....	5
1.4. Mikrobangų pralaidumo tyrimai	5
1.5. Elektrooptiniai metodai.....	6
1.6. Šviesa indukuotų dinaminių gardelių metodas	6
1.7. Eksitonų anihiliacija	8
1.7.1. Anihiliacijos spartos laikinė priklausomybė	10
1.7.2. Sustiprinta savaiminė emisija ir jos įtaka eksitonų difuzijos matavimams.....	12
2. DARBE NAUDOTOS EKSPERIMENTINĖS METODIKOS	14
2.1. Tiriamos medžiagos	14
2.2. Kinetinė fluorimetrija naudojant fotoelektronų kamerą	14
2.3. Žadinimo–zondavimo spektroskopija.....	17
2.4. Šviesa indukuotų dinaminių gardelių matavimo įranga.....	20
2.5. Peilio metodas spindulio profilio nustatymui	22
3. REZULTATAI.....	24
3.1. Sustiprintos savaiminės emisijos tyrimas bifluoreno monokristaluose	24
3.2. Eksitonų anihiliacijos koeficientų palyginimas	26
3.3. Eksitonų difuzijos koeficiento nustatymas	29
3.4. Temperatūros poveikis eksitonų difuzijai.....	35
IŠVADOS	39
LITERATŪROS SĄRAŠAS	40
SANTRAUKA	43
SUMMARY	44

IVADAS

Organinės medžiagos gali pasižymėti savybėmis, kurios neturi atitikmens įprastų neorganinių puslaidininkių tarpe: elektrinių ir optinių savybių valdymu, lankstumu, biotechnologiniu suderinamumu, pigiomis gamybos technologijomis ir kt. Daugeliui neorganinių puslaidininkinių prietaisų yra sukurti organiniai atitikmenys: organiniai šviestukai, plonasluoksniai tranzistoriai, fotovoltiniai elementai, optiškai kaupinami lazeriai ir pan. Tačiau organinis elektriškai kaupinamas lazeris išlieka daugelio tyrimų akiratyje ir komerciškai dar nepasiekiamas [1–3].

Pagrindinis organinių puslaidininkinių išskirtinumas yra tai, kad atskiros medžiagos molekulės silpnai sąveikauja tarpusavyje, todėl elektroninis sužadinimas šiose medžiagose yra eksitoninio pobūdžio ir įprastai yra lokalizuotas vienoje (kartais keliose) molekulėje [4]. Todėl būtent eksitonų dinamikos procesai, tokie, kaip difuzija, anihiliacija, disociacija ir kt. yra lemiantys prietaisų, pagamintų iš organinių medžiagų, veikimą. Dėl šios priežasties yra svarbu suprasti šiuos procesus ir juos valdyti.

Šiame darbe tyrimui pasirinktos medžiagos – bifluoreno dariniai. Šio tipo dariniai buvo nagrinėjami ankstesniuose tyrimuose, kurių metu atrastos daug žadančios šių medžiagų savybės: žemas stimuliuotos emisijos slenkstis, žema emisijos reabsorbcija ir kontroliuojama tarpmolekulinė sąveika, kurios suteikia perspektyvų šią medžiagų grupę taikyti organinių lazerių technologijos plėtojimui [5,6]. Be aukščiau išvardintų parametru, reikalingų organinio lazerio realizavimui, svarbios yra ir eksitonų difuzijos bei anihiliacijos koeficientų reikšmės. Yra siektina, kad šių koeficientų reikšmės būtų kuo mažesnės: difuzija skatina eksitonų pagavimą defektuose, o anihiliacijos procesas trukdo pasiekti aukštus sužadinimo tankius, būtinus stimuliuotai emisijai pasiekti – šie procesai ypač aktualūs kristaluose, kur eksitonų difuzija vyksta sparčiau nei netvarkiose medžiagose [7]. Tai paskatino difuzijos ir anihiliacijos reiškinį tyrimą aptartuose bifluoreno kristaluose, užaugintuose vakuuminės sublimacijos būdu (auginimą atliko dokt. Gediminas Kreiza) [5].

Šio darbo tikslas yra nustatyti eksitonų anihiliacijos ir difuzijos parametrus (koeficientus) bifluoreno monokristaluose, bei ištirti šiuos parametrus lemiančius veiksnius.

1. EKSITONŲ DIFUZIJOS MATAVIMO METODŲ APŽVALGA

1.1. Eksitonų difuzija organiniuose puslaidininkiuose

Kitaip nei klasikiniuose (neorganiniuose) puslaidininkiuose, organiniuose puslaidininkiuose elektroniniai sužadainimai yra eksitoninio pobūdžio. Šio tipo medžiagose eksitonai yra apibrėžiami kaip elektrono ir skylės pora, kuri yra lokalizuota vienoje molekulėje (tokio tipo eksitonai įprastai vadinami Frenkelio eksitonais). Ši savybė yra nulemta mažos organinių medžiagų dielektrinės skvarbos, kuri sąlygoja stiprią elektrostatinę sąveiką tarp priešingų krūvių. Be to, eksitoninė banginė funkcija įprastai yra lokalizuota viename konjuguotame segmente (molekulėje, arba jos dalyje). Todėl darbas, reikalingas atskirti eksitoną sudarančius elektroną ir skylę, siekia 0,3-0,7 eV.[8–10]

Taigi organinių optoelektroninių prietaisų veikimas neišvengiamai priklauso nuo įvairių eksitoninių procesų: rekombinacijos, disociacijos, difuzijos, anihiliacijos ir pan. Pavyzdžiui organiniuose fotovoltiniuose elementuose (saulės celėse), sugertai saulės spinduliutei sukūrus eksitoną, dėl didelės ryšio energijos vidinio elektrinio lauko neužtenka jam suplėšyti ir krūvininkams atskirti. Krūvininkų atskyrimas vyksta tik tada, kai eksitonas per savo gyvavimo trukmę migruodamas pasiekia *p-n* sandūrą [11]. Dėl šios priežasties yra siektina, kad eksitonų difuzijos nuotolis (vidutinis atstumas, kurį numigruoja eksitonas per savo gyvavimo trukmę) būtų kuo ilgesnis. Tuo tarpu kituose prietaisuose, pavyzdžiui organiniuose lazeriuose, eksitonų difuzija gali sukelti nepageidaujamų reiškinių: dėl eksitonų migracijos padidėja eksitonų pagavimo defektuose, taip pat anihiliacijos tikimybė. Todėl difuzijos procesas gali trukdyti pasiekti didelį sužadainimo tankį, kuris reikalingas savaiminės emisijos stiprinimui pasiekti [1,3,12].

Dėl tokios eksitonų difuzijos reikšmės yra labai svarbu ją matuoti ir valdyti sintetinant naujas organines optoelektronikos medžiagas. Toliau bus aptarti labiausiai paplitę eksitonų difuzijos organiniuose puslaidininkiuose matavimo metodai ir pristatyti esminiai jų privalumai bei trūkumai.

1.2. Paviršinis fluorescencijos gesinimas

Vienas iš populiariausių būdų eksitonų difuzijos nuotoliui matuoti yra pagrįstas eksitonų gesinimu dviejų medžiagų sandūroje [13–18]. Taikant šį metodą, vienas iš tiriamos medžiagos sluoksnio paviršių yra padengiamas eksitonus gesinančia danga. Įprastai tam tikslui naudojami fulerenai arba titano oksidas. Jei tiriamos medžiagos sluoksnio storis yra artimas eksitonų difuzijos nuotoliui, tuomet didelė dalis eksitonų difunduos iki gesinančio paviršiaus. Tai lemia trumpesnę fluorescencijos gyvavimo trukmę negu bandinyje be gesinančios dangos. Įprastai yra ruošiama

bandinių serija, kurioje tiriamos medžiagos sluoksnio storis yra skirtingas. Išmatuota fluorescencijos gyvavimo trukmės priklausomybė nuo bandinio storio yra aproksimuojama teoriniu modeliu.

Šio metodo privalumas yra tai, kad difuzijos nuotolis yra vienintelis parametras parenkamas aproksimuojant eksperimentinius rezultatus teoriniu modeliu. Tačiau neigiama šio metodo pusė yra sudėtingas bandinio paruošimas: tiriami sluoksniai turi būti tolygūs, be didelio šiurkštumo. Taip pat bandinių storį apsprendžia sąlyga, kad sluoksnių storis turi būti artimas eksitonų difuzijos nuotoliui, kurio vertės organiniuose puslaidininkiuose (singletiniams eksitonams) įprastai yra 1-100 nm eilės [10]. Tai daro šį metodą nepriimtina eksitonų difuzijos tyrimui bifluoreno monokristaluose, kurie buvo užauginti vakuuminės sublimacijos būdu ir kurių storis yra 1-10 μm eilės.

1.3. Tūrinis fluorescencijos gesinimas

Alternatyvus būdas tirti difuzijos nuotolį naudojant fluorescencijos gesimo reiškinį yra fluorescencijos tūrinio gesinimo tyrimas [13,19–21]. Naudojant šią metodiką, į tiriamą medžiagą yra įmaišoma eksitonus gesinančių molekulių (įprastai fullereno darinių). Tuomet yra matuojama fluorescencijos gesimo trukmės priklausomybė nuo gesiklio koncentracijos bandinyje. Didėjant gesiklio koncentracijai, gesimo trukmė mažėja dėl eksitonų difuzijos į gesiklio molekules. Eksitonų difuzijos koeficientas gali būti nustatomas taikant Monte Karlo modeliavimą [19], Smoluchovskio lygtį [21], ar Šterno-Volmerio analizę [20].

Šio metodo trūkumas yra tai, kad į bandinį įterpiamas gesiklis gali netolygiai pasiskirstyti, taip pat gali telktis į klasterius, dėl ko tikroji koncentracijos reikšmė gali būti nežinoma. Be to, šis metodas yra tinkamas tik tirpalams ir netvarkiems bandiniams tirti. Kristaluose gesiklio įterpimas gali sukelti kristalo struktūros pakitimus bei gali būti technologiškai visai neįmanomas. Taigi tai padaro šį metodą nepriimtina šio darbo tikslui pasiekti.

1.4. Mikrobangų pralaidumo tyrimai

Įdomus būdas nustatyti eksitonų difuziją gali būti realizuotas kombinuojant eksitonų gesinimą paviršiuje bei mikrobangų pralaidumo arba atspindžio matavimus [22–24]. Taikant šį metodą eksitonų gesinimas tiriamos medžiagos ir titano oksido (TiO_2) tarp sluoksnyje yra vertinamas matuojant TiO_2 laidumo pokyčius, sąlygotus elektronų pernašos iš puslaidininkio sluoksnio. Fotolaidumo pokyčiai yra įvertinami tiriant mikrobangų atspindį nuo TiO_2 sluoksnio, kai puslaidininkio sluoksnis yra optiškai žadinamas. Šio metodo pranašumas yra tai, kad gali būti

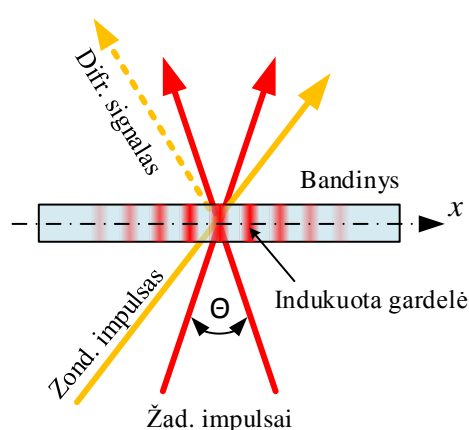
detektuojami ir šviesos neemituojantys eksitonai (pvz. tripletiniai). Tačiau šis metodas turi visus 1.2 skyriuje aprašytus trūkumus, kas padaro jį netinkamą šiam atvejui.

1.5. Elektrooptiniai metodai

Eksitonų difuzijos nuotolis taip pat gali būti nustatytas tiriant elektrooptinio prietaiso (šviestuko, fotovoltinio elemento ir pan.) voltamperines charakteristikas [25,26]. Paprasčiausias bandinys įprastai susideda iš puslaidininkio sluoksnio ir dviejų kontaktų [10]. Teoriniai modeliai tokiu atveju įskaito elektrinius, optinius ir eksitoninius reiškinius. Todėl dėl sudėtingos teorinės analizės šio tipo metodai įprastai taikomi tokiems bandiniams, kurie nepasižymi ženklią fluorescencija.

1.6. Šviesa indukuotų dinaminė gardelių metodas

Dar vienas būdas eksitonų difuzijai matuoti remiasi šviesa indukuotomis dinaminėmis gardelėmis (LITG – angl. light induced transient grating) [27]. Šiai metodikai įprastai naudojami ultratrumpi (ps arba fs trukmės) lazerio impulsai. Dinaminės gardelės formavimui, lazerio impulsas yra padalinamas į dvi dalis, kurios yra suvedamos į bandinį (pav. 1). Šie du, į bandinį krentantys, spinduliai tarpusavyje sudaro žinomą kampą Θ . Interferencija tarp dviejų koherentinių šviesos impulsų sąlygoja gardelės pavidalo interferencinio atvaizdo atsiradimą. Tokiu atveju šviesos intensyvumas ties spindulių sankirta, periodiškai kinta išilgai x ašies.



Pav. 1. Supaprastinta LITG eksperimento schema.

Jei impulsų bangos ilgis sutampa su bandinio sugerties juosta, tuomet bandinyje yra sužadunami eksitonai. Eksitonų erdvinis pasiskirstymas atkartos šviesos intensyvumo pasiskirstymą: tose

bandinio vietose, kuriose šviesos intensyvumas atitiks interferencinio vaizdo maksimumus, eksitonų tankis bus didžiausias, ir atvirkščiai – ten kur šviesa bus silpniausia, eksitonų tankis bus mažiausias. Nevienalytis eksitonų tankis lemia skirtingas kompleksinio lūžio rodiklio vertes skirtingose bandinio vietose.

Jei tokia susidariusi optiškai nevienalytė terpė bus zonduojama dar vienu šviesos impulsu (kurio bangos ilgis gali skirtis nuo žadinančio), tuomet šis spindulys gali difraguoti. Stebint zonduojančio impulso difrakcinio pakartojimo intensyvumą, galima nustatyti indukuotos gardelės amplitudę. Laikinė indukuotos gardelės amplitudės priklausomybė išmatuojama keičiant laiko tarpą tarp žadinančio ir zonduojančio šviesos impulso.

Dinaminės gardelės amplitudė (eksitonų koncentracijos skirtumas tarp maksimumo ir minimumo) gali kisti dėl dviejų priežasčių: dėl savaiminės eksitonų rekombinacijos (aprašomos gesimo trukme τ) ir dėl eksitonų migracijos iš didesnio tankio sričių į mažesnio tankio sritis (apibūdinamos difuzijos koeficientu D). Tokiu atveju matuojama signalo gesimo trukmė gali būti aprašoma (1.1) lygtimi:

$$\frac{1}{\tau_G} = \frac{2}{\tau} + \frac{8\pi^2}{\Lambda^2} D, \quad (1.1)$$

kur τ_G yra matuojamo signalo (gardelės difrakcinio efektyvumo) gesimo trukmė, Λ – indukuotos gardelės periodas. Kaip matosi (1.1) lygtyje, eksitonų difuzijos indėlis indukuotos gardelės dinamikai priklauso nuo gardelės periodo d , o tuo tarpu savaiminė eksitonų rekombinacija nuo šio dydžio nepriklauso. Dėl šios priežasties, eksitonų difuzijos koeficientas gali būti nustatomas atliekant eksperimentą kelis kartus, bandinyje sužadinus skirtingo periodo dinamines gardeles (tai yra realizuojama keičiant kampą Θ tarp žadinančio spindulio komponentų), tokiu būdu eliminuojant nekintantį τ indėlį.

Palyginus su anksčiau aprašytais eksitonų difuzijos matavimo būdais, LITG metodas pasižymi tuo, kad šiuo metodu galima tirti difuzijos koeficiento priklausomybę nuo krypties – tai ypač aktualu tiriant kristalines medžiagas, kurios dažnai pasižymi anizotropiška eksitonų difuzija. Eksitonų difuzijos koeficiento vertės skirtingomis kryptimis nustatomos keičiant indukuojamos gardelės kryptį bandinio atžvilgiu. Dar vienas šio metodo privalumas – palyginamai paprasta eksperimentinių duomenų interpretacija.

Tačiau kaip ir visi kiti metodai, taip ir LITG turi savų trūkumų. Visų pirma, didžiausias trūkumas yra tas, kad šis metodas yra panaudojamas tik tada, kai eksitonų difuzijos nuotolis yra artimas indukuotos gardelės periodui: tai reiškia, kad jis turi būti bent 100 nm eilės. Dėl šios

priežasties LITG yra netinkamas daugeliui organinių medžiagų, kuriose singletinių eksitonų difuzijos nuotolis neviršija 10 nm.

1.7. Eksitonų anihiliacija

Kitas metodas, naudojamas difuzijos koeficientui matuoti, pagrįstas eksitonų anihiliacijos proceso tyrimu. Siekiant aptarti šio metodo ypatumus, detaliau panagrinėsime eksitonų anihiliaciją.

Esant dideliems sužadavimo tankiams ($>10^{16} \text{ cm}^{-3}$) ženkliai padidėja tikimybė susitikti dviem eksitonams. Tokiomis sąlygomis gali vykti eksitonų anihiliacija – procesas, kurio metu dėl tarpusavio sąveikos bent vienas eksitonas rekombinuoja nespinduliniu būdu. Rekombinacijos metu išsilaisvinusi energija perduodama kitam eksitonui, tačiau dėl termalizacijos šis energijos perteklius virsta šiluma. Anihiliacijoje gali dalyvauti tiek singletiniai, tiek tripletiniai eksitonai [4,10]:



kur S_0 – pagrindinė būseną, S_1 – pirmoji sužadinta singletinė būseną, S_n^* - vibroniškai sužadinta singletinė būseną ($n \geq 1$), T_1 – sužadinta tripletinė būseną. Atitinkamai (1.1-1.3) procesai vadinami singlet-singletine (SSA), singlet-tripletine (STA) ir triplet-tripletine anihiliacija (TTA). Taip pat galimi ir kitokie eksitoninės anihiliacijos produktai [28].

Įskaitant anihiliacijos procesą, eksitonų tankis apibūdinamas (1.5) lygtimi:

$$\frac{dn}{dt} = G + D\nabla^2 n - \frac{n}{\tau} - \frac{1}{2}\gamma n^2, \quad (1.5)$$

kurioje n – eksitonų tankis, τ – gyvavimo trukmė, γ – anihiliacijos koeficientas (sparta), G – generacijos sparta, D – difuzijos koeficientas (reikia pastebėti, kad ši lygtis galioja singletinių eksitonų populiacijai aprašyti ir joje STA bei TTA nėra įskaitomos). Savo ruožtu anihiliacijos koeficientas tiesiogiai proporcingas difuzijos koeficientui:

$$\gamma = 8\pi R_a D, \quad (1.6)$$

R_a – anihiliacijos radiusas (vidutinis atstumas, kuriuo atsidūrę vienas nuo kito du eksitonai anihiliuoja). Įprastai šis atstumas Fiorsterio (T. Förster) energijos pernašos procese yra artimas tarpmolekuliniam atstumui [29]. Remiantis (1.6) sąryšiu, eksitonų difuzijos koeficientas, o atitinkamai ir difuzijos nuotolis, gali būti nustatomi matuojant eksitonų anihiliacijos spartą.

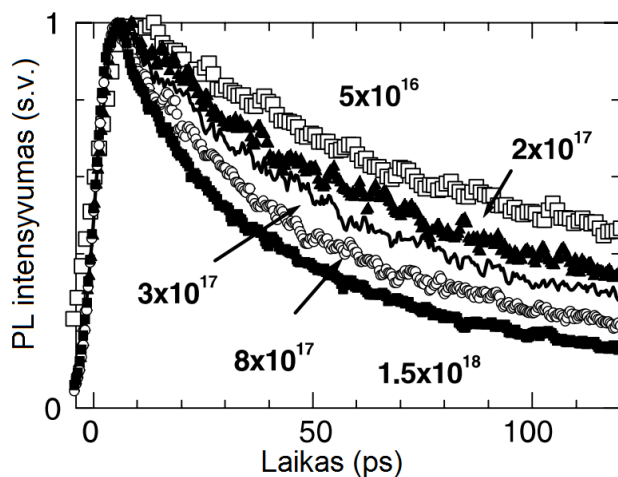
Eksitonų anihiliacijos sparta gali būti nustatyta tiriant fotoluminescencijos (PL) gesimo kinetikas esant skirtingiems žadinimo intensyvumams [18,30,31]. Tokiu atveju sužadinimo (eksitonų) tankis yra tiesiogiai proporcingas išmatuotam PL intensyvumui. Žadinant trumpu šviesos impulsu ($t_{\text{impulso}} \ll \tau$), galima laikyti, kad eksitonų generacija yra momentinė ir pasibaigus lazerio impulsui nebevysta ($G = 0$). Jei sužadinamo ir stebimo bandinio fragmento dimensijos yra didesnės už eksitonų difuzijos nuotolį, galima nepaisyti ir antrojo (1.5) lygties dešinėje pusėje esančio nario. Tokiu būdu (1.5) išraiška supaprastėja iki (1.7):

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau} - \frac{1}{2}n^2. \quad (1.7)$$

Šios diferencialinės lygties sprendinys, esant nuo laiko nepriklausančiai anihiliacijos konstantai:

$$n(t) = \frac{n(0)\exp(-t/\tau)}{1 + \frac{1}{2}\tau n(0)[1 - \exp(-t/\tau)]}, \quad (1.8)$$

Paprastai yra matuojamos kelios PL gesimo kreivės, esant skirtingo intensyvumo žadinančios spinduliuotės impulsams. Esant mažam impulso intensyvumui (tai sąlygoja mažą sukurtų eksitonų tankį $n(0)$), anihiliacija pasireiškia nežymiai, todėl PL gesimo kreivės turi eksponentinę formą. Didėjant sugeneruotų eksitonų tankiui, vis ženklesnis darosi anihiliacijos indėlis, keičiasi išmatuotų PL kinetikų forma – anihiliacijos procesas nulemia greitesnį PL signalo sumažėjimą kinetikų pradžioje. Tipiniai eksperimentiniai rezultatai pavaizduoti Pav. 2.



Pav. 2. Tipinės fotoluminescencijos gesimo kreivių formos esant skirtingiems pradiniam eksitonų tankiams. Tankio vertės (cm⁻³) nurodytos prie atitinkamos kreivės [31].

Eksitonų koncentracijos kitimas laike gali būti nustatytas naudojant ir kinetinę skirtuminės sugerties spektroskopiją, kurioje matuojama indukuota sugertis yra tiesiogiai proporcinga eksitonų tankiui. Detaliau apie šia metodiką bus rašoma 2.2 skyriuje.

1.7.1. Anihiliacijos spartos laikinė priklausomybė

Ankstesniame skyriuje, kalbant apie anihiliacijos spartos ir difuzijos koeficiento sąryšį buvo laikoma, kad anihiliacijos sparta yra nuo laiko nepriklausantis dydis. Tačiau bendriausiu atveju, šis dydis priklauso nuo laiko. Esant skirtingam dimensijų, kuriose vyksta eksitonų difuzija, kiekiui, ši laikinė anihiliacijos spartos priklausomybė turi skirtingą formą. Amorfinėse medžiagose difuzija įprastai visomis kryptimis vyksta vienodai (3D atvejis), tačiau dažnai pasitaiko, kad difuzija kai kuriomis kryptimis yra apribota – tokiu atveju turime dvimačius (2D), vienmačius (1D) arba dalinio matiškumo (pvz. 1.5D) atvejus. Tokios savybės ypač aktualios nagrinėjant difuzijos procesus anizotropiniuose kristaluose (tiek organiniuose, tiek neorganiniuose) [32–34].

1-os, 2-ą ir 3-ą dimensijų atveju anihiliacijos spartos ir difuzijos koeficiento sąryšiai pateikti (1.9-1.11) išraiškose:

$$\gamma_{1D}(t) = 4\pi DR_a \frac{R_a}{\sqrt{2\pi Dt}}, \quad (1.9)$$

$$\gamma_{2D}(t) = \frac{8DR_a}{\pi} \int_0^{\infty} \exp(-Du^2t) \frac{du}{u[J_0^2(uR_a) + Y_0^2(uR_a)]}, \quad (1.10)$$

$$\gamma_{3D}(t) = 8\pi DR_a \left(1 + \frac{R_a}{\sqrt{2\pi Dt}}\right), \quad (1.11)$$

kur γ_{1D} , γ_{2D} ir γ_{3D} – anihiliacijos sparta atitinkamai vienmačiu, dvimačiu ir trimačiu atveju, o J_0 ir Y_0 – atitinkamai pirmos ir antros rūšies, nulinio laipsnio Beselio (F. W. Bessel) funkcijos [35,36].

Ilguose laikuose ($\sqrt{Dt} \gg R_a$) anihiliacijos sparta 3D atveju (1.11) asimptotiškai priartėja prie (1.6) reikšmės, todėl tokiu atveju, paprastumo dėlei, anihiliacijos sparta laikoma nepriklausanti nuo laiko, ir (1.7), (1.8) lygtys gali būti pagrįstai taikomos [18,31]. Tačiau 2D ar 1D atveju anihiliacijos sparta kintant laikui stabilios vertės neįgyja, todėl yra būtina atsižvelgti į jos laikinę priklausomybę. Anihiliacijos koeficiento priklausomybės, esant skirtingo matiškumo difuzijai, yra palygintos Pav. 3.

Bendru atveju, laikant, kad anihiliacijos sparta yra priklausoma nuo laiko, (1.7) lygties sprendinys yra

$$n(t) = \frac{n(0)e^{-t/\tau}}{1 + n(0) \int_0^t \gamma(t')e^{-t'/\tau} dt'} \quad (1.12)$$

Į šią sprendinio formą įstačius atitinkamas anihiliacijos koeficientą aprašančias išraiškas (1.9 – 1.11), gauname konkrečiais difuzijos matiškumo atvejais eksitonų tankio pokytį aprašančias formules:

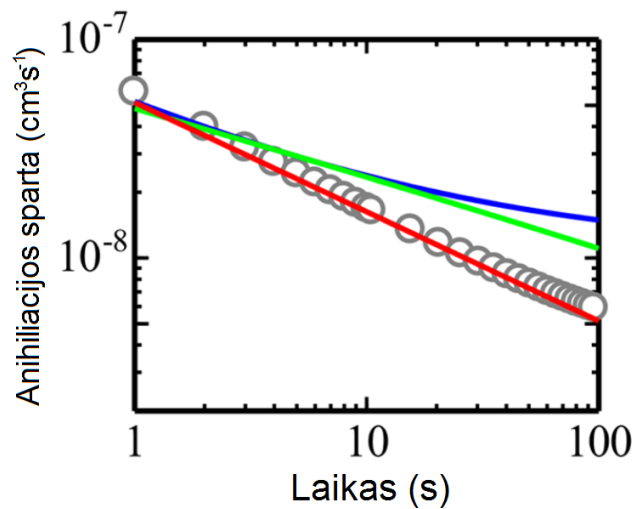
$$\mathbf{1D:} \quad n(t) = \frac{n_0 e^{-t/\tau_0}}{1 + \pi m_0 R^2 \sqrt{2D\tau_0} \cdot \text{erf}(\sqrt{t/\tau_0})}, \quad (1.13)$$

$$\mathbf{3D:} \quad n(t) = \frac{n_0 e^{-t/\tau_0}}{1 + n_0 \{ \pi DR\tau_0 [1 - \exp(-t/\tau_0)] + 2\pi R^2 \sqrt{2D\tau_0} \cdot \text{erf}(\sqrt{t/\tau_0}) \}}. \quad (1.14)$$

Žinant eksitonų gyvavimo trukmę, bei difuzijos koeficientą, difuzijos nuotolis gali būti suskaičiuotas remiantis sąryšiu [9]:

$$L_D = \sqrt{2dD\tau}, \quad (1.15)$$

kur d atitinka difuzijos matiškumą: vienmatės difuzijos atveju $d = 1$, dvimatės - $d = 2$ ir t.t.

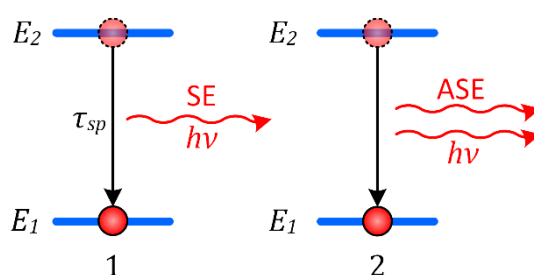


Pav. 3. Eksitonų anihiliacijos spartos priklausomybė nuo laiko, esant skirtingam dimensijų, kuriose vyksta eksitonų difuzija, kiekiui. Mėlyna kreivė vaizduoja trimatį (3D) modelį, žalia – dvimatį (2D), raudona – vienmatį (1D). Adaptuota pagal [37].

Apžvelgus anksčiau aptartus eksitonų difuzijos nuotolio matavimo metodus bei atsižvelgiant į jų privalumus ir trūkumus, eksitonų difuzijos bifluoreno kristale tyrimui buvo pasirinktas pastarasis metodas, pagrįstas eksitonų anihiliacija.

1.7.2. Sustiprinta savaiminė emisija ir jos įtaka eksitonų difuzijos matavimams

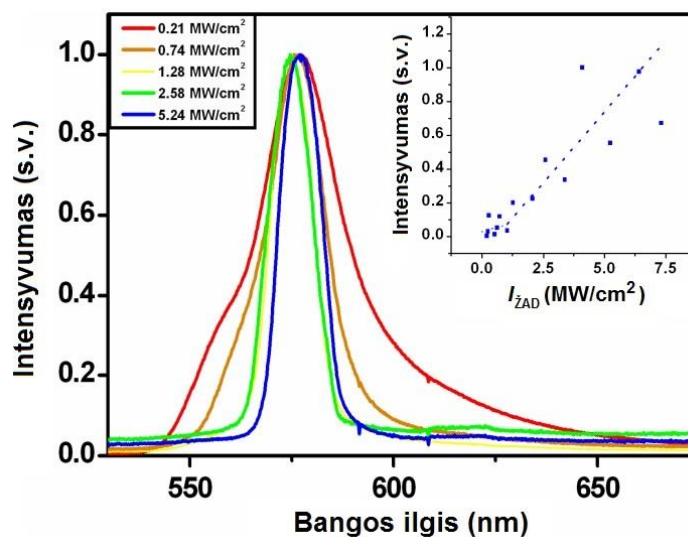
Kadangi eksitonų anihiliacija yra netiesinis procesas, tam, kad ją iširti, bandinyje turi būti sukuriamas pakankamai didelis eksitonų tankis (įprastai $>10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Tai yra įgyvendinama žadinant bandinį intensyvia lazerio spinduliuote. Tokiomis sąlygomis be anksčiau aprašytų procesų, nulemiančių eksitonų dinamiką (generavimo, savaiminio gesimo, anihiliacijos, difuzijos), gali pasireikšti ir stimuliuota emisija, kurios intensyvumas taip pat priklauso nuo sužadavimo intensyvumo [12,38,39]. Stimuluota emisija nulemia savaiminės emisijos stiprinimą. Sustiprintos savaiminės emisijos (ASE) procesas schematiškai pavaizduotas Pav. 4.1.



Pav. 4. Savaiminės emisijos stiprinimo procesas.

Savaiminė emisija (SE) atsiranda dėl savaiminio spindulinio elektroninio šuolio, kurio metu elektronas iš sužadinto lygmens E_2 šoka į žemesnės energijos pagrindinį lygmenį E_1 (pav. 5.1). Tokio šuolio metu sukurto fotono energija yra lygi energijos skirtumui tarp E_1 ir E_2 lygmenų: $h\nu = E_2 - E_1$. Šis fotonas savo ruožtu gali stimuliuoti elektroninį šuolį kitoje sužadintoje molekulėje, jei galioja ta pati taisyklė $E_2 - E_1 = h\nu$. Tokio stimuliuoto spindulinio šuolio metu sukurtas fotonas bus tokios pat energijos, fazės, poliarizacijos ir krypties, kaip ir šuolį sukėlęs fotonas (pav. 4.2). Tokiu būdu, vykstant stimuliuotiems spinduliniams šuoliams, savaiminė emisija gali būti sustiprinta.

Tam, kad vyktų šviesos stiprinimas, stimuliuota emisija medžiagoje turi būti didesnė už optinius nuostolius – lygmuo E_2 turi būti labiau užpildytas už E_1 lygmenį. Kitaip tariant turi būti pasiekta užpildos apgrąža [40]. Eksperimentiškai slenkstinė žadinimo intensyvumo vertė tiriamame bandinyje gali būti nustatyta, matuojant fotoluminescencijos spektrus, bandinį paeiliui žadinant skirtingo intensyvumo šviesa. Kai prasideda savaiminės emisijos stiprinimas (pasiekama užpildos apgrąža), fotoluminescencijos spektras įprastai pradeda ženkliai siaurėti, o spektro smailės intensyvumas pradeda netiesiškai didėti [3,38,41].



Pav. 5. Sustiprintos savaimins emisijos (ASE) spektrinis identifikavimas ir grafinis slenkstinės žadinimo intensyvumo vertės radimas (intarpe) [38].

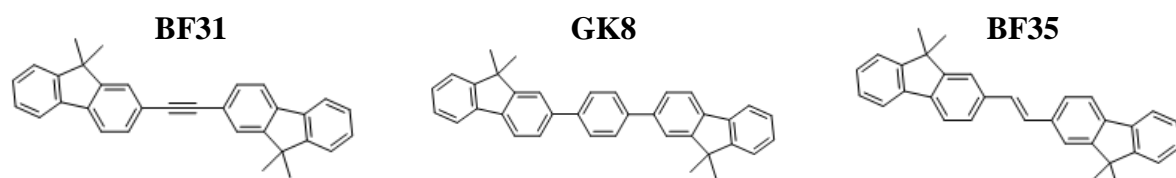
Priklausomai nuo matavimo režimo, ASE slenkščio vertė gali būti išreikšta skirtingais matavimo vienetais: galios tankiu (W/cm^2) arba energijos tankiu (J/cm^2). Jei bandinys žadinamas trumpais šviesos impulsais, kurių trukmė yra daug trumpesnė nei sužadinimo gesimo trukmė ($\tau_{\text{impulso}} \ll \tau$), tuomet yra laikoma, kad sužadinimas yra sukuriamas momentiška ir ASE slenkstinė vertė išreiškiama energijos tankio vienetais (J/cm^2). Jei norima nustatyti slenkščio vertę, kuri atitiktų pastovų laikę sužadinimą, tuomet pastarasis matavimas turi būti atliekamas, žadinant bandinį šviesa, kurios impulso ilgis yra didesnis už sužadinimo gesimo trukmę ($\tau_{\text{impulso}} \gg \tau$). Pastaruoju atveju nustatytas slenkstis yra aprašomas galios tankio vienetais (W/cm^2).

Kadangi stimuliuota emisija nėra įskaityta eksitonų dinamikos lygtyse (1.5 ir 1.7), vykdant eksitonų difuzijos ir anihiliacijos matavimus 1.5 ir 1.6 skyriuose aprašytais metodais, yra svarbu užtikrinti, kad šie matavimai būtų atliekami, bandinio žadinimo intensyvumui neviršijant ASE slenkščio vertės.

2. DARBE NAUDOTOS EKSPERIMENTINĖS METODIKOS

2.1. Tiriamos medžiagos

Šiame darbe, eksitonų anihiliacijos procesai buvo tiriami trijuose molekulinuose kristaluose, sudarytuose iš skirtingų bifluoreno darinių molekulių. Šių cheminių junginių sintezė buvo atlikta Vilniaus universiteto Taikomųjų mokslų instituto Skystųjų kristalų laboratorijoje, prof. habil. dr. Povilo Adomėno vadovaujamoje grupėje. Junginių molekulinės formulės parodytos Pav. 6.



Pav. 6. Šiame darbe tirtų bifluoreno darinių molekulių sandara.

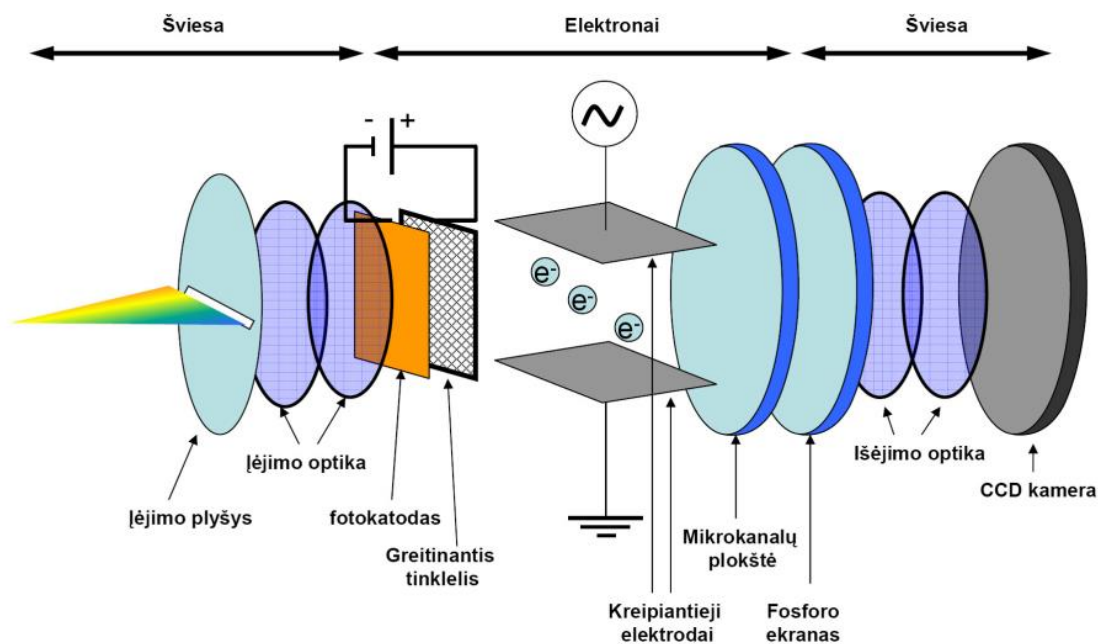
Šie trys junginiai tarpusavyje skiriasi tilteliais, kuriais yra sujungti fluoreno fragmentai. Šie skirtumai lemia skirtingą geometrinę molekulių konfigūraciją ir skirtingas pakavimosi kristale savybes. Pavyzdžiui junginys BF31 yra plokščias, kai tuo tarpu junginyje GK8 tiltelio vaidmenį atliekantis fenilo žiedas lemia molekulės susisukimą aplink ilgąją ašį: fenilo fragmento plokštuma yra pasvirusi 36° kampui, kiekvieno fluoreno atžvilgiu [5]. Dimetilo fragmentai prijungti prie kiekvieno junginio fluoreno 9-oje pozicijoje atlieka skyriklių funkcija – jais siekiama padidinti tarpmolekulinį atstumą kristale. Tokiu būdu siekiama sumažinti tarpmolekulinę sąveiką, kuri gali lemti efektus, nepageidaujamus organiniame lazeryje: eksitonų anihiliacija, koncentracinį gesinimą [42].

Kristalai sudaryti iš šių molekulių buvo auginami vakuuminės sublimacijos būdu – auginimą atliko dokt. Gediminas Kreiza. Užauginti kristalai buvo kelių mm^2 ploto ir $0,5\text{-}10\ \mu\text{m}$ storio plokštelių pavidalo. Tolimesniems tyrimams kristalai buvo perkelti ant kvarcinių plokštelių.

2.2. Kinetinė fluorimetrija naudojant fotoelektronų kamerą

Vienas iš metodų, teikiančių informaciją apie sužadinimo relaksacijos procesus tiriamoje medžiagoje – fluorescencijos spektroskopija su laikine skyra (kinetinė fluorimetrija). Šiame darbe

aprašomi kinetinės fluorimetrijos matavimų rezultatai buvo išmatuoti fotoelektronų kamera (angl. streak camera). Šios kameros veikimo principas yra pagrįstas fotonų keitimu į elektronus ir tolimesniu jų manipuliavimu. Fotoelektronų kameros struktūrinė schema pavaizduota Pav. 7.

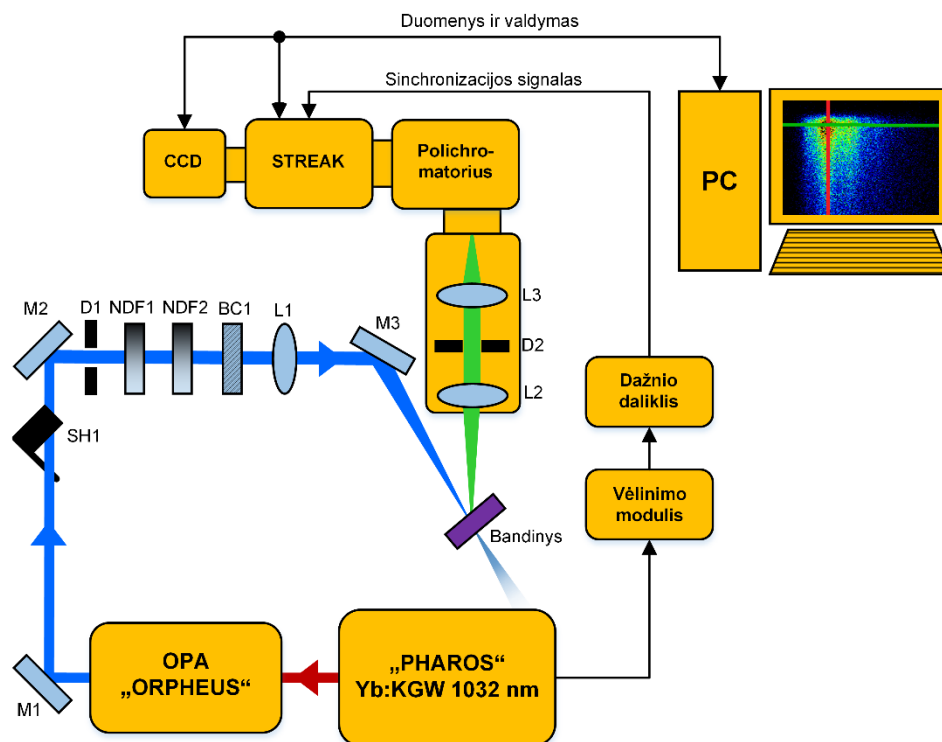


Pav. 7. Fotoelektronų kameros struktūrinė schema.

Prieš patenkant į fotoelektronų kamerą, bandinio emituojama šviesa yra polichromatoriumi išskleidžiama į spektrines dedamąsias horizontalia kryptimi. Spektriškai išskleisti fotonai praeję pro įėjimo optikos elementus pasiekia fotokatodą, kuriame jie išmuša elektronus (fotokatodo medžiagoje įvykus fotono sugerčiai, jo energija panaudojama elektronui perkelti į vakuumo lygmenį). Tolimesnis skirtingu laiku sukurtų laisvų elektronų sklaidimas erdvėje vyksta tokiu pačiu principu, kaip oscilografo elektroniniame vamzdyje: 1) elektronai, greitinami aukšta įtampa, lekia nuo katodo iki anodo; 2) į kreipiančiuosius elektrodus yra paduodamas pjūklo formos įtampos impulsas, todėl yra sukuriamas kintamas elektrinis laukas, kurio kryptis statmena elektronų srauto kryptiai; 3) skirtingu laiko momentu tarp kreipiančiųjų elektrodų skriejantys elektronai praeina pro skirtingo stiprio elektrinį lauką, todėl yra skirtingai nukreipiami vertikalia kryptimi; 4) erdvėje išskleisti elektronai praeina pro mikrokanalų plokštelę, kurioje yra padauginami (atskiri plokštelės kanalai veikia kaip pavieniai fotodaugintuvai); 5) mikrokanalų plokštėje padauginti elektronai pataiko į fosforo ekraną, jame sukeldami švytėjimą. Fosforo ekrane susidaręs dvimatis atvaizdas atitinka į kamerą patekusių elektronų spektrinį (horizontalia kryptimi) ir laikinį (vertikalia kryptimi) pasiskirstymą. Šis atvaizdas yra fiksuojamas CCD kamera ir skaitmeniniu formatu siunčiamas į kompiuterį, kuriame yra apdorojamas.

Bendra visos eksperimentinės įrangos, naudotos kinetinės fluorimetrijos matavimams atlikti, schema pavaizduota Pav. 8. Įrangoje naudojama *HAMAMATSU C10627* fotoelektronų kamera, komplektuojama su to paties gamintojo CCD kamera *C9300*. Impulsinis šviesos šaltinis naudojamas bandinio žadinimui - femtosekundinis Yb:KGW lazeris *ŠVIESOS KONVERSIJA PHAROS-SP*. Lazero kuriamos spinduliuotės bangos ilgis – 1032 nm, impulso trukmė – 165 fs, impulsų pasikartojimo dažnis – 100 kHz (gali būti mažinamas impulsų dalikliu). Lazero spinduliuotė yra nukreipiama į to paties gamintojo optinį parametrinį stiprintuvą (OPA) *ORPHEUS*, kuriuo spinduliuotės bangos ilgis gali būti modifikuojamas (315 nm - 2600 nm). Pasirinkto bangos ilgio spinduliuotė veidrodžiais M1 ir M2 yra nukreipiama į tolimesnę optinių komponentų grandinę (D1, NDF1, NDF2, BC1, L1). Diafragma D1 yra apribojamas parazitinės spinduliuotės patekimas į tolimesnį optinį kelią. Spinduliuotės galia yra valdoma neutralaus tankio filtrais NDF1 ir NDF2. Du nuosekliai išdėstyti neutralaus tankio filtrai pasirinkti norint pasiekti didesnę galios valdymo diapazoną. Lazero spinduliuotės poliarizacijos kryptis gali būti keičiama Bereko poliarizaciniu kompensatoriumi BC1. Palyginus su įprasta $\lambda/2$ bangine plokštele, Bereko kompensatorius pasižymi tuo, kad gali būti priderintas plačiam bangų ilgių diapazonui, kas aktualu taikant kartu su OPA. Galiausiai spindulys yra fokusuojamas lęšiu L1 ir veidrodėliu M2 nukreipiamas į bandinį. Sužadinto bandinio emituojama spinduliuotė lęšiais L2 ir L3 yra surenkama ir nukreipiama į polichromatoriaus *PRINCETON INSTRUMENTS ACTON SP2300* plyšį. Norint užtikrinti gerą emituojamos spinduliuotės surinkimą, lęšių L1 ir L2 židinių padėtis turi sutapti – šiame taške turi būti įtvirtinamas bandinys. Objektyvu L2 surenkamos spinduliuotės ir žadinančio spindulio konfigūracija pasirinkta tokiu būdu, kad į objektyvą patektų kuo mažesnė praėjusios pro bandinį ir atsispindėjusios nuo jo žadinančios spinduliuotės dalis.

Žadinančios spinduliuotės, pasiekiančios bandinį, galia matuojama *OPHIR PD-300-UV* galios matuokliu, kuris šiam matavimui yra įstatomas prieš bandinį (tarp bandinio ir veidrodėlio M3).



Pav. 8. Fluorescencijos spektrų su laikine skyra matavimo schema. Raudona linija vaizduoja 1032 nm bangos ilgio lazerio spinduliuotę, mėlyna – bandinio žadinimui naudojamą spinduliuotę, kurios bangos ilgis valdomas optiniu parametriniu stiprintuvu (OPA), žalia – bandinio emituojamą spinduliuotę.

2.3. Žadinimo–zondavimo spektroskopija

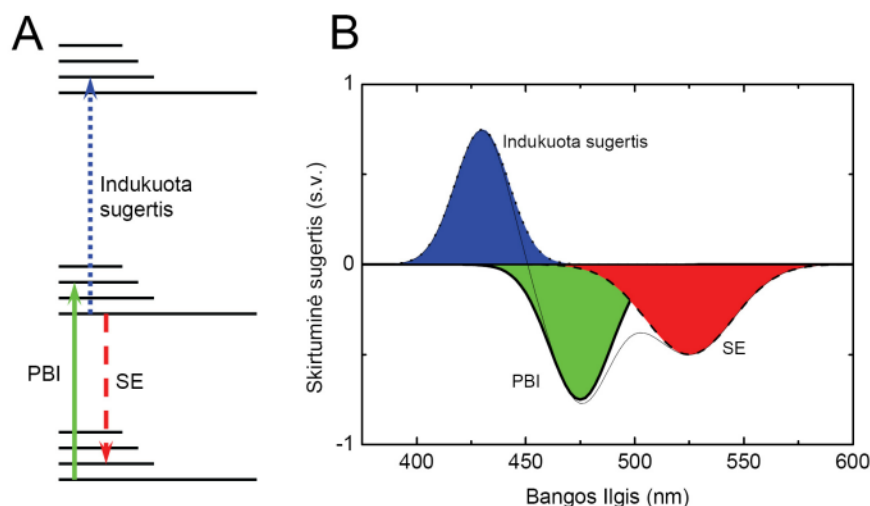
Kita metodika suteikianti galimybę stebėti eksitonų populiacijos kitimą bandinyje yra pagrįsta sugerties matavimu. Tai ultrasparti kinetinė sugerties spektroskopija, arba žadinimo-zondavimo (ŽZ) spektroskopija. Taikant šį metodą, bandinis yra apšviečiamas dviem trumpais (fs-ns) šviesos impulsais, iš kurių vienas yra naudojamas bandinio sužadimui, o kitas – bandinio sugerties matavimui. Šių dviejų impulsų naudojimas ir nulėmė ŽZ spektroskopijos pavadinimą.

Naudojant šį matavimo metodą, yra matuojama zonduojančio spindulio sugertis bandinyje dviem atvejais: kai bandinys nėra optiškai sužadintas, ir kai bandinys yra sužadintas prieš tai praėjusio žadinančiojo spindulio. Tokiu būdu gali būti paskaičiuotas sugerties skirtumas ΔOD . Keičiant laiko tarpą t tarp žadinančio ir zonduojančio spindulio, gaunama laikinė skirtuminės sugerties priklausomybė. Skirtuminė sugertis konkrečiam bangos ilgiui ir konkrečiu laiko momentu apskaičiuojama taikant (2.1) formulę [43]:

$$\Delta OD(t, \lambda) = \lg \frac{I_{N\check{Z}}(\lambda) - I_{TAMS.N\check{Z}}(\lambda)}{I_{\check{Z}AD}(t, \lambda) - I_{TAMS.\check{Z}AD}(t, \lambda)}, \quad (2.1).$$

kurioje $I_{\dot{Z}AD}$ yra pro sužadintą bandinį praėjusios zondojuančios spinduliuotės intensyvumas, kai laiko tarpas tarp žadinančio ir zondojuančio impulsų lygus t , $I_{N\dot{Z}}$ – pro nesužadintą bandinį praėjusios zondojuančios spinduliuotės intensyvumas, $I_{TAMS.\dot{Z}AD}$ – spektrometru fiksuojamas foninis signalas, kai bandinys yra žadinamas, bet ne zondojuojamas, $I_{TAMS.N\dot{Z}}$ – spektrometru fiksuojamas foninis signalas, kai bandinys nėra nei žadinamas nei zondojuojamas.

Skirtuminės sugerties spektrai gali būti sąlygoti skirtingų procesų vykstančių bandinio medžiagoje. Reikšmingiausi iš šių reiškinių yra iliustruoti Pav. 9.

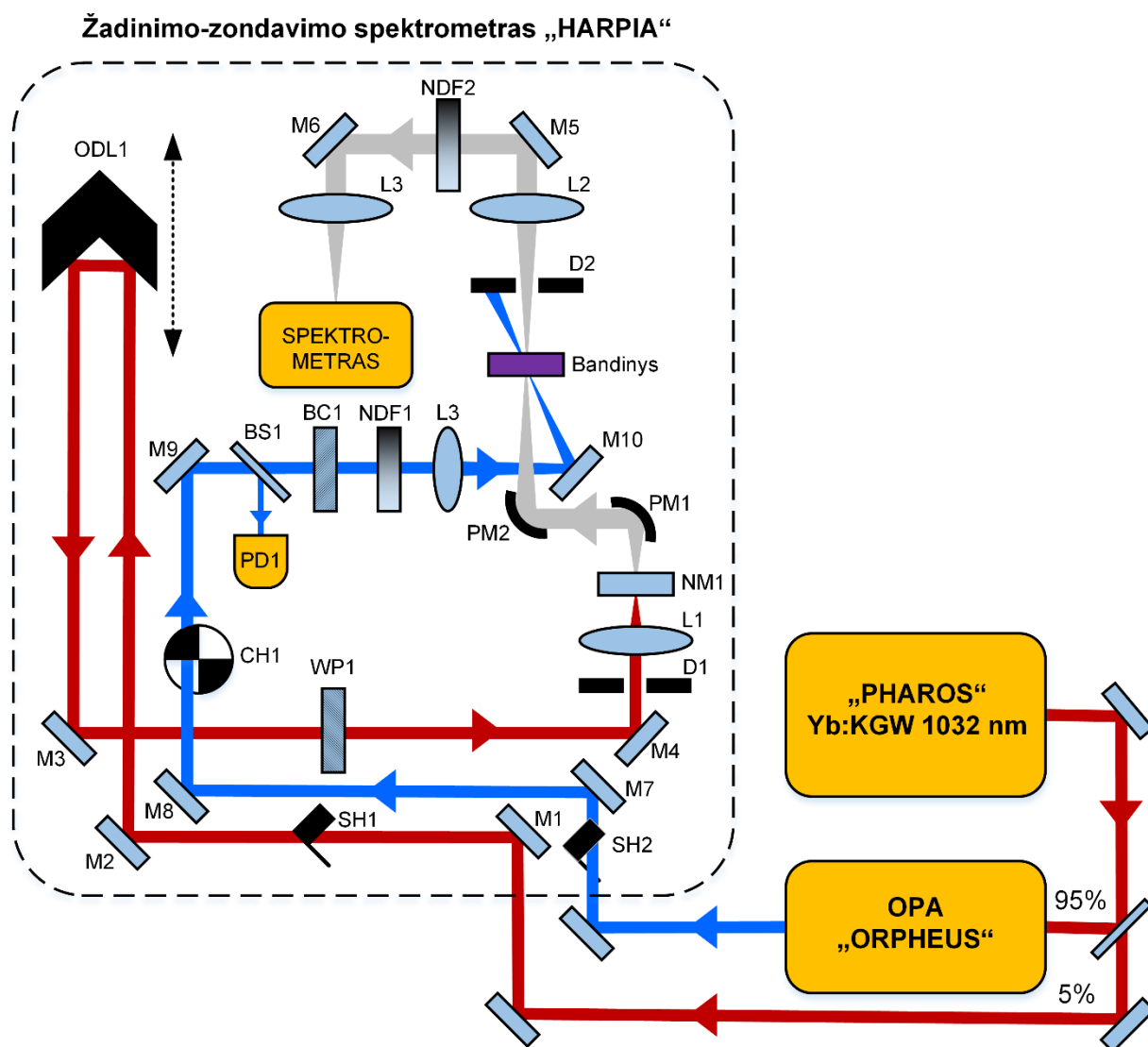


Pav. 9. Hipotetinės molekulos energetiniai lygmenys ir kai kurie kvantiniai šuoliai (A) ir šių šuolių įnašas į skirtuminės sugerties spektrą (B) [44].

Kadangi skirtuminė sugertis yra nustatoma apskaičiuojant sužadinto ir nesužadinto bandinio sugerties skirtumą, šis reiškinys yra nulemtas procesų, kurie įvyksta optiškai sužadinant bandinio medžiagą.

Visų pirma, sužadinus medžiagą, dalis joje esančių molekulių pereina į sužadintą elektroninę būseną ir sumažėja molekulių, esančių pagrindinėje būsenoje, dalis. Todėl yra pastebima šių molekulių nulemtos sugerties sumažėjimas – tai lemia neigiamo ΔOD signalo atsiradimą. Šis procesas vadinamas pagrindinės būsenos išblukimu (PBI), kuris Pav. 9 pažymėtas žalia spalva. Kitas procesas yra susijęs su elektroniškai sužadintose būsenose esančių molekulių skaičiaus padidėjimu: padidėja sugertis nulemta kvantiniais šuoliais iš žemesnių į aukštesnes sužadintas būsenas – stebima indukuota sugertis (Pav. 9 pažymėta mėlyna spalva). Trečiasis procesas yra stimuliuota emisija, kuri sumuojasi su pro bandinį praeinančia zondojuančia spinduliuote, todėl sukelia $I_{\dot{Z}AD}$ padidėjimą, kas sąlygoja neigiamą ΔOD signalą (Pav. 9, pažymėtas raudona spalva). Galimi ir kitokie procesai sąlygojantys skirtuminės sugerties spektro pavidalą (pvz. fotocheminių reakcijų produktų sugertis), tačiau jų indėlis nėra labai reikšmingas šio darbo rezultatams.

Įrangos, kuria buvo realizuoti šiame darbe aprašyti kinetinės skirtuminės sugerties spektroskopijos matavimai, schema pavaizduota Pav. 10. Pagrindinės įrangos dalys: femtosekundinis Yb:KGW lazeris *ŠVIESOS KONVERSIJA PHAROS-SP*, to paties gamintojo optinis parametrinis stiprintuvas *ORPHEUS* ir žadinimo-zondavimo spektrometras *HARPIA*.



Pav. 10. Žadinimo-zondavimo spektrometro „Harpia“ schema. Raudona linija vaizduoja 1028nm lazerio spinduliuotę, mėlyna – žadinimui naudojamą spinduliuotę, kurios bangos ilgį galima valdyti parametriniu stiprintuvu (OPA), pilka – baltos šviesos kontinuumas. BC – Bereko polarizacinis kompensatorius, BS – spindulio daliklis, CH – optinis moduliatorius, L – lęšiai, M – veidrodžiai, NDF – neutralūs tankio filtrai, NM – netiesinė terpė baltos šviesos kontinuumui generuoti. ODL – optinė vėlinimo linija, PD – fotodiodas, PM – paraboliniai veidrodžiai, SH – elektromechaninės sklendės, WP – banginė plokštelė.

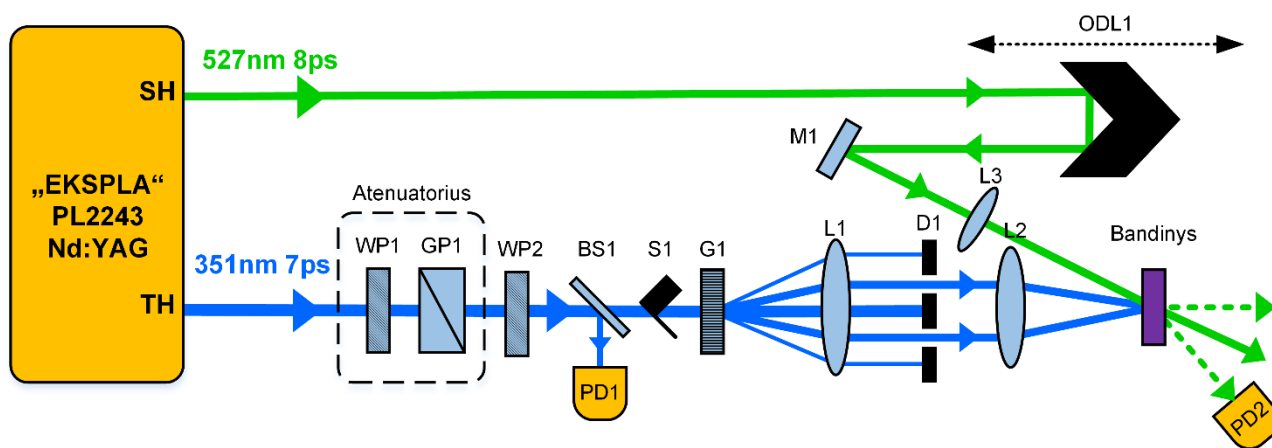
Iš lazerio išeinantis spindulys dalikliu yra padalijamas į dvi dalis: didžioji dalis spinduliuotės (apie 95%) yra panaudojama bandinio žadinimui, o mažesnioji (apie 5%) – zondavimui. Siektina, kad žadinimui skirtos spinduliuotės dalis būtų kuo didesnė – taip pasiekiamas didesnis žadinimo

dinaminis diapazonas. Tuo tarpu zondavimas turi būti atliekamas santykinai silpnu šviesos impulsu, siekiant išvengti bandinio medžiagos būsenos pakeitimo matavimo metu.

Prieš pasiekiant bandinį, žadinimui skirta spindulio dalis praeina pro OPA *ORPHEUS*, kuriuo yra realizuojamas bangos ilgio derinimas (315-2600 nm). Kita spindulio dalis yra panaudojama baltos šviesos kontinuumo generavimui netiesinėje terpėje (safyro kristale NM1). Ši spektriškai išplėsta spinduliuotė ir yra naudojama sugerties spektrų matavimui (zondavimui). Laiko tarpas t tarp žadinančio ir zonduojančio impulsų yra derinamas keičiant šių šviesos impulsų optinių kelių skirtumą, optinėje vėlinimo linijoje (ODL1) stumdant retroprizmės tipo reflektorių. Žadinančio ir zonduojančio spindulių poliarizacijos kryptys gali būti keičiamos atitinkamai $\lambda/2$ bangine plokštele (WP1) ir Bereko poliarizaciniu kompensatoriumi (BC1). Žadinimo impulso energija gali būti keičiama neutraliu tankio filtru (NDF1), tokiu būdu bandinyje keičiant sužadavimo (eksitonų) tankį. Bandinį pasiekiančio spindulio galios matavimui naudojamas *OPHIR PD-300-UV* galios matuoklis, įmontuojamas tarp bandinio ir veidrodėlio M10. Kadangi skirtuminės sugerties nustatymui reikalingi spektrai išmatuoti esant žadinimui ir be jo, ši sąlyga yra įgyvendinama žadinimo spindulį periodiškai uždengiant ir atidengiant malūnėlio tipo elektromechaniniu moduliatoriumi (CH1). Moduliatoriaus ir spektrometro sinchronizacijai užtikrinti, moduliatoriaus padėtis yra nustatoma pagal fotodiodo PD1 parodymus. Visi šie sinchronizacijos procesai vyksta automatiškai ir yra valdomi per *HARPIA* sąsają su kompiuteriu.

2.4. Šviesa indukuotų dinaminų gardelių matavimo įranga

Eksitonų difuzijos matavimas šviesa indukuotos dinaminės gardelės metodu (LITG) realizuojamas panašiai, kaip ir žadinimo zondavimo spektroskopija aprašyta 2.3 skyriuje. Abiejose metodikose lazerio impulsas yra padalinamas į dvi dalis: vieną skirtą bandinio žadinimui ir kitą – bandinio zondavimui. Esminis skirtumas tarp pastarųjų metodikų ir tas, kad LITG eksperimente žadinimo spindulys savo ruožtu yra dar karta dalinamas į dvi dalis, kurios interferuodamos bandinyje sukuria erdvėje moduluotą eksitonų pasiskirstymą (detaliau aprašyta 1.6 skyriuje). Pagrindiniai eksperimentinės įrangos elementai ir lazerio spindulių kelias yra pavaizduoti Pav. 11.



Pav. 11. Šviesa indukuotos dinaminės gardelės ekperimento įrangos schema. BS – spindulio daliklis, D – diafragma, G – difrakcinė gardelė, GP – Glano prizmė, L – lęšiai, ODL – optinė vėlinimo linija, PD – fotodetektoriai, S – elektromechaninė sklendė, WP – banginė plokštelė.

Kitaip nei ŽZ spektroskopijos stende, atliekant šviesa indukuotos dinaminės gardelės eksperimentą, tiek žadinimas tiek zondavimas yra atliekami monochromatine spinduliuote (ŽZ eksperimente bandinio zondavimui naudojamas baltos šviesos kontinuumas). Abu spinduliai yra generuojami *EKSPLA PL2243/SH/TH* pikosekundiname lazeryje. Fundamentinė šio Nd:YAG lazerio spinduliuotė (1053 nm) prietaiso viduje yra padalinama į dvi dalis, kurios panaudojamos antros (SH) ir trečios (TH) harmonikų generavimui, kurių bangų ilgiai ir impulsų trukmės atitinkamai yra 527 nm, 8 ps ir 351 nm, 7 ps.

Žadinimo spinduliuotės intensyvumas yra valdomas atenuatoriumi sudarytu iš $\lambda/2$ banginės plokštelės WP1 ir Glano prizmės GP1. WP1 plokštele yra sukama spindulio poliarizacijos kryptis, tokiu būdu keičiant komponentės, kurią praleidžia Glano prizmė, dalį. Pro atenuatorių praėjusio spindulio intensyvumas stebimas fotodetektoriumi PD1, į kurį spindulio dalikliu BS1 yra nukreipiama dalis spinduliuotės. Į bandinį nukreipiamos spinduliuotės poliarizacija gali būti pasukta reikiama kryptimi, panaudojant antrąją $\lambda/2$ banginę plokštelę WP2.

Žadinimo spindulio padalinimas į kelias dalis realizuojamas išskleidžiant spindulį difrakcine gardele G1. Skirtingomis kryptimis iš gardelės išeinantys difrakciniai spindulio pakartojimai yra kolimuojami lęšiu L1. Kadangi LITG eksperimentui reikalingos tik du vienodi žadinimo spinduliai, diafragma D1 yra atrenkami tik pirmos eilės difrakciniai pakartojimai – kitų eilių spinduliai yra sulaikomi diafragmos. Galiausiai pro diafragmą praėję du spinduliai lęšiu L2 yra sufokusuojami į vieną tašką esantį bandinio plokštumoje – tokiu būdu bandinyje yra indukuojama dinaminė gardelė. Šios gardelės periodas priklauso nuo kampo tarp dviejų žadinimo spindulių. Šis kampas gali būti valdomas, parenkant skirtingo periodo difrakcines gardeles G1.

Laiko tarpas tarp žadinimo ir zondavimo impulsų keičiamas optomechanine vėlinimo linija ODL1, kuria yra keičiamas zonduojančio spindulio nueinamas kelias. Į bandinį zondavimo spindulys

yra fokusuojamas lęšiu L3. Indukuota dinamine gardele sukeltos zondojuančio spindulio difrakcijos intensyvumas stebimas silicio fotodetektoriumi PD2.

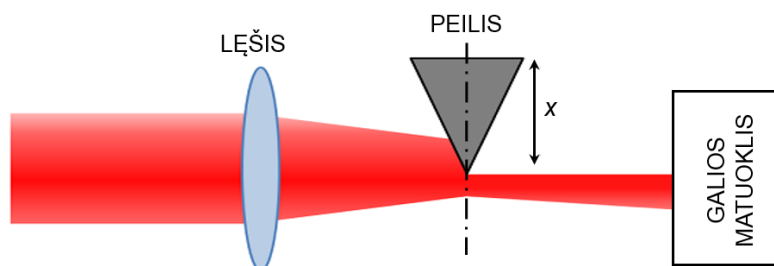
2.5. Peilio metodas spindulio profilio nustatymui

Nustatant bandinį apšviečiančios spinduliuotės energijos tankį, yra svarbu žinoti spindulio profilį. Įprastai lazerio spinduliuotės atveju, spindulio intensyvumo profilis atitinka dvimatį Gauso skirstinį [45]:

$$I(x, y) = I_0 \exp \left[-\frac{2((x - x_0)^2 + (y - y_0)^2)}{w^2} \right], \quad (2.2)$$

kur I_0 – spinduliuotės intensyvumas spindulio centre, x ir y – koordinatės statmenoje spinduliui plokštumoje, x_0 ir y_0 – spindulio centro koordinatės, w – spindulio radiusas (atstumas nuo spindulio centro, kuriame šviesos intensyvumas sumažėja $1/e^2$ karto lyginant su spindulio centru).

Vienas iš būdų nustatyti spindulio profilį yra peilio ašmens metodas [45]. Supaprastinta tokio eksperimento schema pavaizduota Pav. 12.



Pav. 12. Šviesos spindulio profilio matavimo peilio metodu schema. Rodyklė rodo peilio judėjimo kryptį, brūkšninė-taškinė linija – bandinio plokštumą, kurioje yra matuojamas spindulio profilis.

Taikant šį metodą, bandinio vietoje yra įmontuojamas peilis (tai gali būti skustuvo ašmuo), kuris gali būti judinamas išilgai bandinio plokštumos, statmenai spinduliui. Tiksliam ašmens pozicionavimui naudojamas precizinis koordinacinis staliukas, prie kurio ir yra pritvirtinamas ašmuo (darbe naudoto staliuko pozicionavimo tikslumas – $10 \mu\text{m}$). Ašmens padėtis keičiama nuo tos x vertės, kur spindulys visiškai atviras iki tol, kol visas spindulys yra uždengtas peiliu. Spindulio galios matavimui naudotas galios matuoklis *OPHIR PD-300-UV*. Vykdam šį procesą, yra matuojamas spindulio, praeinančio pro peilį, galia. Tokiu būdu yra nustatoma spindulio galios priklausomybė nuo peilio ašmens pozicijos. Gausinio spindulio profilio atveju, išmatuota priklausomybė gali būti aprašyta (2.3) išraiška.

$$\Phi(x) = \int_{x=-\infty}^{+\infty} \int_{y=-\infty}^{+\infty} I(x, y) dy dx = \frac{\Phi_{\max}}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\sqrt{2}(x - x_0)}{w} \right) \right], \quad (2.3)$$

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt, \quad (2.4)$$

kur $\Phi(x)$ - galios matuoklį pasiekiantis spindulio srautas, Φ_{\max} - pilnas neuždengto spindulio srautas, erf - paklaidos funkcija (angl. *error function*), kurios pavidalas nurodytas (2.4). Eksperimentinius duomenis aproksimavus teorine funkcija (2.3), nustatomas Gausinį pasiskirstymą atitinkantis spindulio radiusas w .

3. REZULTATAI

3.1. Sustiprintos savaiminės emisijos tyrimas bifluoreno monokristaluose

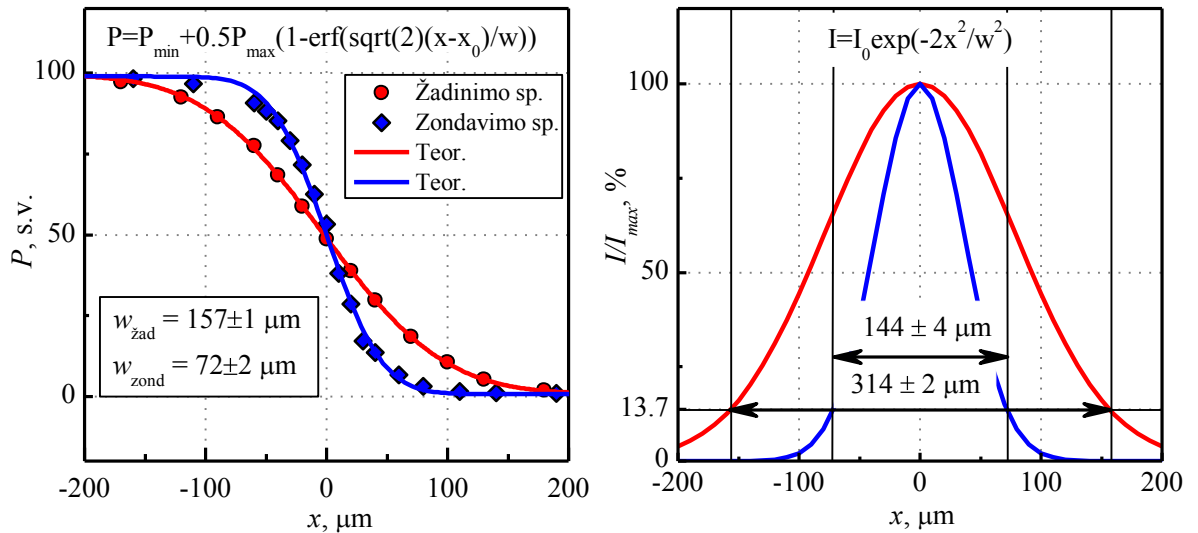
Atliekant anihiliacijos tyrimą (kartu ir difuzijos koeficiento matavimus) yra neišvengiamai dirbama aukšto sužadavimo sąlygomis: eksitonų anihiliacija yra kvadratiškai nuo sužadavimo tankio priklausantis procesas (1.5 lygtis), todėl ženkliai pasireiškia tik tada, kai eksitonų tankis yra pakankamai didelis. Tačiau esant dideliame sužadavimo tankiui, tiriamoje medžiagoje gali pasireikšti ir kitas netiesinis procesas – savaiminės emisijos stiprinimas (ASE), kuris gali daryti įtaką eksitonų anihiliacijos ir difuzijos matavimams. Todėl yra siektina, kad sužadavimo tankis kristale neviršytų slenkstinės vertės, kuomet prasideda savaiminės spinduliuotės stiprinimas. Dėl šios priežasties, prieš tiriant eksitonų anihiliaciją, buvo pasirinkta iš pradžių nusistatyti ASE slenksčius, taip apibrėžiant bandinio žadinimo intensyvumo diapazoną, kuriame gali būti atliekami anihiliacijos matavimai.

Nors dažnai praktiniam taikymui yra aktualesnė ASE slenksčio vertė išmatuota kvazinuostoviuoju režimu ir išreikšta galios tankio vienetais (tai ypač aktualu plėtojant elektriškai žadinamo organinio lazerio koncepciją, nes elektrinis žadinimas ultratrumpais impulsais techniškai nėra įgyvendintas), šiame darbe buvo pasirinktas impulsinis ASE slenksčio nustatymo režimas. Taip buvo siekiama, kad savaiminės emisijos stiprinimas ir eksitonų relaksacijos vyksmai būtų tiriami tokiomis pačiomis bandinio žadinimo sąlygomis.

ASE stebėjimas buvo vykdomas matuojant bandinių fluorescencijos spektrus šviesolaidiniu *AVANTES AVASPEC-2048* spektrometru, šviesolaidį nukreipus į monokristalo kraštą – dėl šviesolaidinio efekto ir ilgiausio šviesos kelio, nueito stiprinimo terpę, didžioji ASE dalis yra išspinduliuojama per kristalo briaunas. Šie matavimai buvo atliekami, bandiniui esant žadinimo-zondavimo spektrometre *HARPIA*, pozicijoje pavaizduotoje Pav. 10. Bandinys buvo žadinamas 350 nm bangos ilgio impulsine lazerio spinduliuote. Vieno lazerio impulso energijos tankis buvo vertinamas pagal formulę:

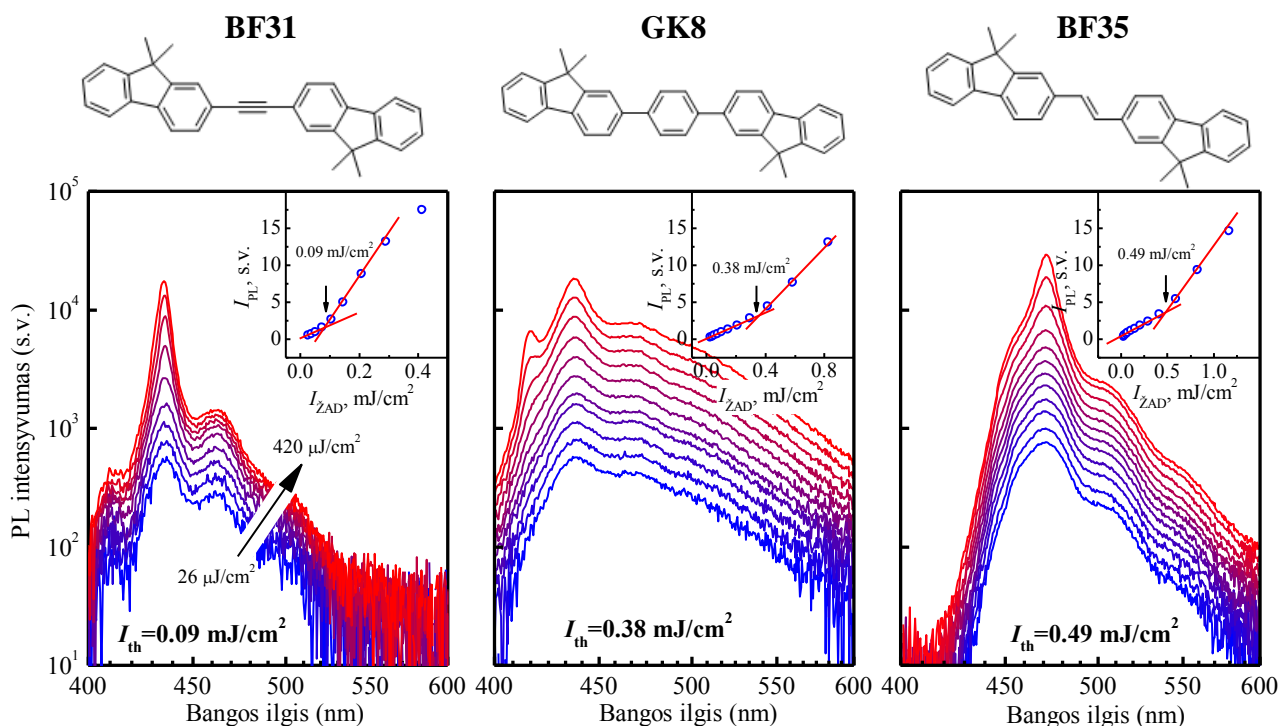
$$I = \frac{P}{f\pi w_{ZAD}^2}, \quad (3.1)$$

kur f – lazerio impulsų pasikartojimo dažnis (lygus 10 kHz); P – vidutinė lazerio spinduliuotės galia, w_{ZAD} – efektyvusis žadinimo spindulio radiusas ties bandinio paviršiumi. Spindulio skerspjūvio radiusas buvo išmatuotas peilio metodu (detaliau rašoma 3.4 skyriuje). Spindulio profilio matavimų rezultatai pateikti Pav. 13.



Pav. 13. Žadinančio ir zonduojančio spindulių profilio matavimų rezultatai. Kairėje pusėje pavaizduoti peilio metodo matavimo rezultatai, o dešinėje - remiantis šiais matavimais nustatyti spindulių profiliai.

Skirtinguose bifluoreno kristaluose išmatuotos PL spektrų priklausomybės nuo žadinimo energijos tankio pavaizduotos **Pav. 14**. Visose grafikuose ties didžiausiais žadinimo spinduliuotės energijos tankiais yra stebimas spektrinių linijų susiaurėjimas ir netiesinis smailių intensyvumo padidėjimas – šie požymiai parodo sužadintoje terpėje vykstantį savaiminės emisijos stiprinimą. Fluorescencijos spektro smailių intensyvumo priklausomybės nuo žadinimo spinduliuotės energijos tankio yra pavaizduotos **Pav. 14** tarpuose. Šiose priklausomybėse yra stebimas slenkstinis žadinimo energijos tankis, kurį viršijus, PL spektro smailių intensyvumas iš tiesinio režimo pereina į supertiesinį. **Pav. 14** taip pat pateiktos slenkstinės žadinimo spinduliuotės energijos tankio vertės, ties kuriomis prasideda ASE stiprinimas: BF31, GK8 ir BF35 monokristaluose jos yra atitinkamai lygios $0,09 \text{ mJ/cm}^2$, $0,38 \text{ mJ/cm}^2$ ir $0,49 \text{ mJ/cm}^2$. Taigi žemiausias ASE slenkstis nustatytas bifluoreno kristale, kurio molekulėse fluoreno fragmentai yra sujungti trigubą C-C jungtį turinčiu tilteliu, o aukščiausias – bifluoreno kristale, kurio molekulėse fluoreno fragmentai sujungti dvigubą C-C jungtį turinčiu tilteliu.



Pav. 14. Ištirtų bifluoreno darinių struktūrinės molekulių formulės ir monokristalų fluorescencijos spektrai, išmatuoti žadinant bandinius skirtingo intensyvumo lazerio šviesa. Intarpuose pavaizduotos fluorescencijos spektrų smailių intensyvumo priklausomybės nuo žadinimo energijos tankio, taip pat pagal šias priklausomybes nustatyti savaiminės emisijos stiprinimo slenksčiai.

3.2. Eksitonų anihiliacijos koeficientų palyginimas

Eksitonų anihiliacijos koeficientai bifluoreno monokristaluose buvo skaičiuojami pagal eksperimentiškai išmatuotas eksitonų relaksacijos laikines kreives, kurios buvo matuojamos dinaminės sugerties spektroskopijos (žadinimo – zondavimo) metodu, aprašytu 2.3 skyriuje. Eksperimentų metu buvo nustatomos sužadintos būsenose sugerties gesimo kreivės – sužadintos būsenos nulemta šviesos sugertis (arba indukuota sugertis) yra tiesiogiai proporcinga sužadintų molekulių (eksitonų) tankiui.

Anihiliacijos koeficiento apskaičiavimui taip pat būtinas dydis – eksitonų tankis bandinyje pradinio laiko momentu (iškart po sužadavimo lazerio impulsu). Vidutinis eksitonų tankis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$n(0) = \frac{1}{\pi w^2 L} \frac{\lambda P}{hc f} (1 - R) (1 - \exp(-\alpha L)), \quad (3.2)$$

kurioje α – sugerties koeficientas, λ – žadinančios spinduliuotės bangos ilgis, c – šviesos greitis vakuume, f – lazerio impulsų pasikartojimo dažnis, h – Planko konstanta, L – bandinio storis, P –

spinduliuotės, pasiekiančios bandinio paviršių, galia, R – atspindžio koeficientas, w – žadinančio spindulio skerspjūvio radiusas bandinio plokštumoje.

Lazerio impulsų pasikartojimo dažnis f , atliekant kinetinės fluorimetrijos matavimus buvo 10 kHz, o vidutinė spinduliuotės galia P buvo nustatoma ir matuojama ties kiekvienu atliekamu matavimu. Bandinio storiai buvo išmatuoti atominių jėgų mikroskopu (matavimą atliko dokt. Gediminas Kreiza). Matuojamo kristalo sugerties koeficientas α ir atspindžio koeficientas R buvo įvertinti atitinkamai atspindžio ir pralaidumo matavimais, atliktais spindulio galios matuokliu *OPHIR PD-300-UV*, bandiniui esant Pav. 10 pavaizduotoje konfigūracijoje. Pagal matavimų rezultatus buvo nustatyti α ir R parametrai:

$$R = \frac{\Phi_R}{\Phi_0} = 0.07; \quad (3.3)$$

$$\alpha = \frac{-\ln T}{L} = \frac{-\ln(\Phi_T / \Phi_P)}{L}. \quad (3.4)$$

Aukščiau aprašytose lygtyse Φ_0 yra bandinį pasiekiantis šviesos srautas, Φ_R – nuo bandinio paviršiaus atsispindėjęs šviesos srautas, Φ_T – pro bandinį (tiriamą kristalą ir kvarco padėklą), praėjęs šviesos srautas ir Φ_P – tik pro kvarco padėklą praėjęs srautas. Φ_R matavimui bandinys buvo pasukamas mažu kampu ($\approx 5^\circ$), tam kad galios matuokliu matuojant Φ_R nebūtų užstojamas į bandinį krintantis spindulys (Φ_0).

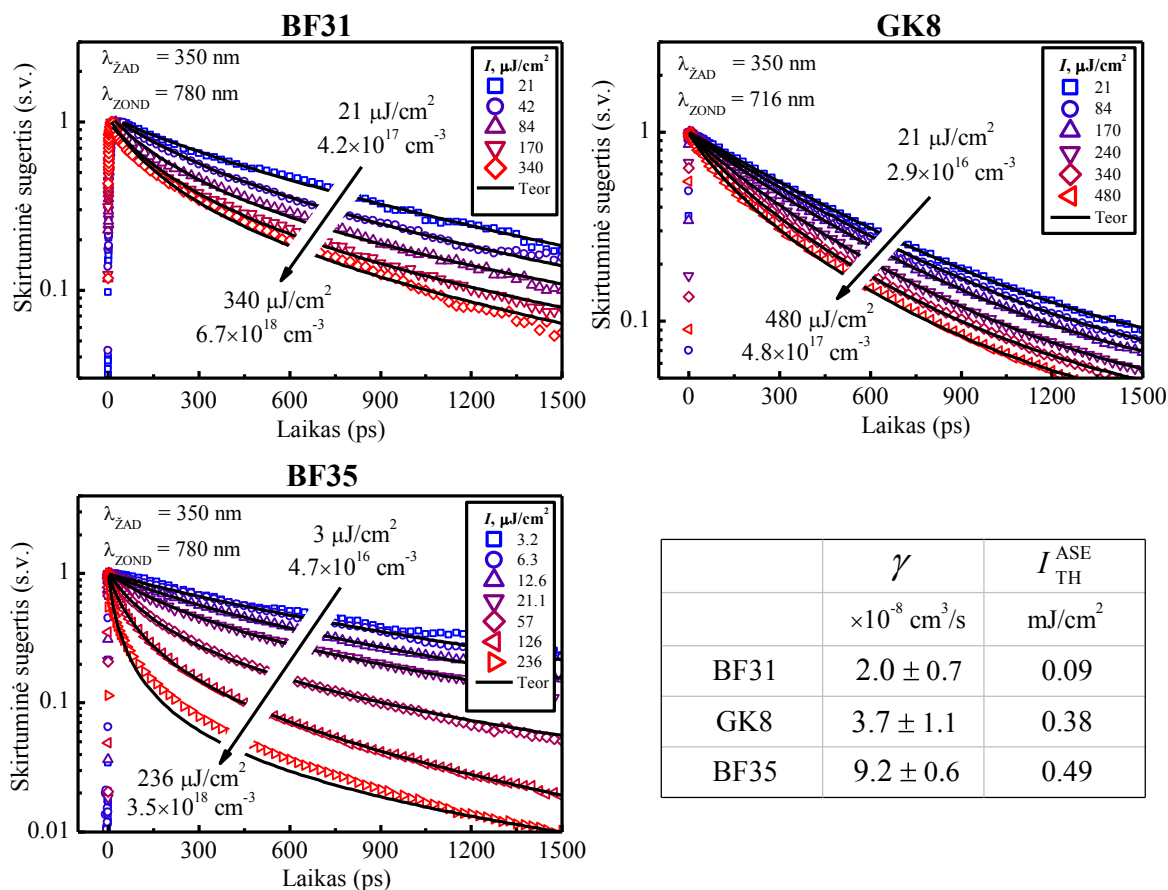
Vykdamat eksitonų gesimo matavimus ŽZ spektroskopijos metodu reikia atsižvelgti dar į vieną faktorių – ne visi sugeneruoti eksitonai yra zonduojamai. Eksitonų skaičius zonduojamame plote yra lygus

$$N_{ZOND} = \int_0^{w_{ZOND}} \int_0^{2\pi} I_0 r \exp\left(-\frac{2r^2}{w_{ZAD}^2}\right) dr d\varphi = N_{ZAD} \frac{\int_0^{w_{ZOND}} r \exp\left(-\frac{2r^2}{w_{ZAD}^2}\right) dr}{\int_0^\infty r \exp\left(-\frac{2r^2}{w_{ZAD}^2}\right) dr} = N_{ZAD} \left[1 - \exp\left(-\frac{2w_{ZOND}^2}{w_{ZAD}^2}\right)\right]. \quad (3.5)$$

Šioje lygtyje N_{ZOND} atitinka zonduojamų eksitonų skaičių, N_{ZAD} – žadinimo metu sukurtų eksitonų skaičių, w_{ZOND} – zonduojančio spindulio skerspjūvio radiusą, o w_{ZAD} – žadinančio. Papildyta (3.2) išraiška, modifikuota ŽZ spektroskopijos atvejui parodyta (3.6):

$$n(0) = \frac{1}{\pi w_{ZOND}^2 L} \frac{\lambda}{hc} \frac{P}{f} \left[1 - \exp\left(-\frac{2w_{ZOND}^2}{w_{ZAD}^2}\right)\right] (1 - R)(1 - \exp(-\alpha L)). \quad (3.6)$$

Išmatuotos sužadintos būsenos sugerties kreivės parodytos Pav. 15. Kartu su eksperimentiniais taškais pavaizduotos ir teorinį modelį (1.12) atitinkančios kreivės, kuriomis buvo aproksimuojami eksperimentiniai rezultatai. Skirtinguose bandiniuose nustatytos anihiliacijos koeficiento vertės, kartu su ASE slenksčių vertėmis taip pat pateikiamos pav 14.

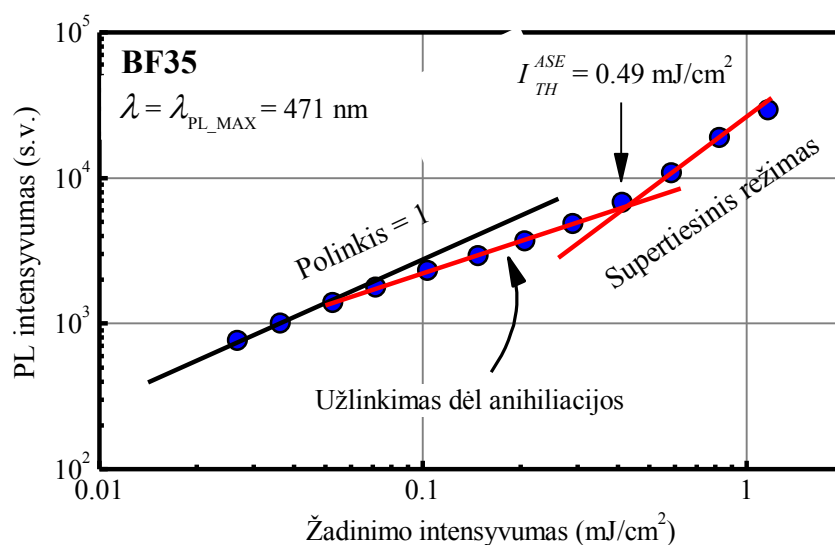


Pav. 15. Ištirtų bifluoreno monokristalų skirtuminės sugerties gesimo kreivės, išmatuotos žadinimo – zondavimo metodu. Skirtingų spalvų taškai vaizduoja eksperimentinius rezultatus, išmatuotus esant skirtingam žadinimo intensyvumui. Lentelėje pateiktos skirtinguose bandiniuose nustatytos anihiliacijos koeficiento vertės, taip pat pateikti ASE slenksčiai.

Kaip matosi rezultatuose, pateiktuose Pav. 15, mažiausiu sustiprintos savaiminės emisijos slenksčiu ($0,09 \text{ mJ}/\text{cm}^2$) pasižymi bandinys BF31, kuriame eksitonų anihiliacijos koeficientas taip pat yra mažiausias tarp ištirtų bandinių ($2 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}$). Ir priešingai – bandinyje BF35 kuriame nustatytas didžiausias eksitonų anihiliacijos koeficientas ($9 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}$) stebėtas didžiausias sustiprintos savaiminės emisijos slenkstis ($0,49 \text{ mJ}/\text{cm}^2$). Šie rezultatai atitinka bendras nuostatas, kad stipri eksitonų anihiliacija yra nepageidaujamas reiškinys siekiant sukurti organinį kristalą, turintį žemą ASE slenksį.

BF35, kuriame buvo stebimas didžiausias anihiliacijos koeficientas, fotoluminescencijos spektro smailės intensyvumo priklausomybė nuo žadinimo spinduliuotės energijos tankio, stambiu

planu pateikiama Pav. 16. Šioje priklausomybėje gali būti išskirti eksitonų anihiliacijos ir savaiminės emisijos stiprinimo procesai. Esant mažam žadinimo energijos tankiui ($< 0,6 \text{ mJ/cm}^2$), pastaroji priklausomybė yra tiesinė. Esant intensyvesnei žadinimo spinduliuotei (iki ASE slenksčio) yra stebimas nuokrypis nuo tiesinės priklausomybės, kuris yra nulemtas eksitonų anihiliacijos (Pav. 16 parodytas rodykle). Taigi tokia priklausomybė parodo, kad anihiliacija pradeda ženkliai veikti eksitonų tankį kristale, kai žadinimo intensyvumas dar nesiekia ASE slenksčio. Kai sužadavimo energijos tankis viršija slenkstinį, PL spektro smailės intensyvumas pradeda netiesiškai didėti – staigų intensyvumo kilimą lemia savaiminės emisijos stiprinimas.

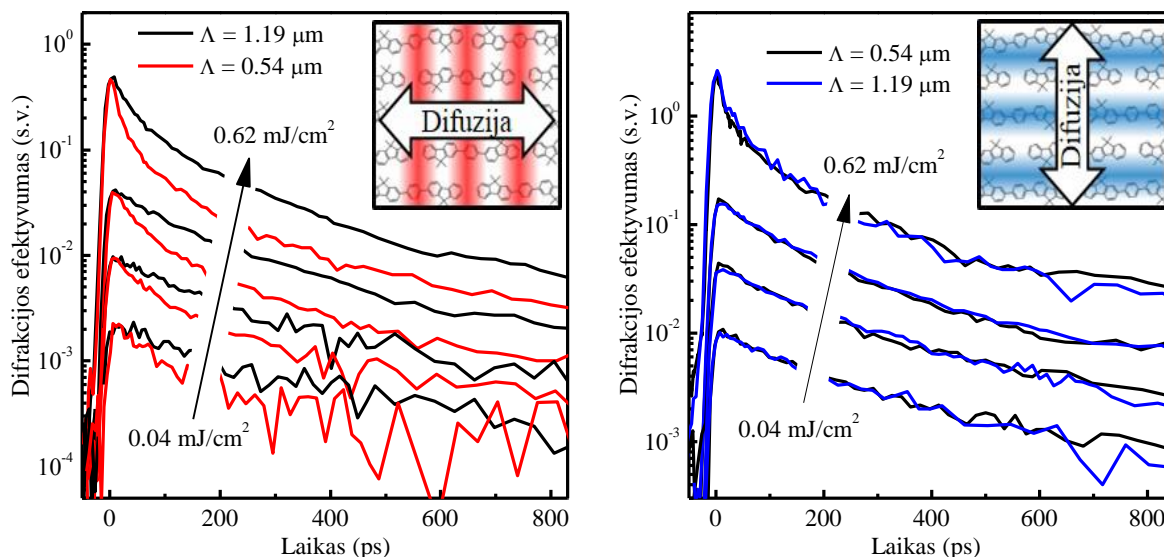


Pav. 16. BF35 kristalo fluorescencijos smailės intensyvumo priklausomybė nuo žadinimo energijos tankio

3.3. Eksitonų difuzijos koeficiento nustatymas

Išsamus eksitonų difuzijos tyrimas buvo atliktas kristale GK8. Šio kristalo eksitonų difuzijos koeficientas buvo nustatinėjimas dviem metodais: matuojant singletinių eksitonų anihiliaciją (SSA) ir šviesa indukuotų dinaminų gardelių (LITG) metodu (palčiau aprašyta 1.5 ir 2.3). Pastarasis LITG eksperimentas buvo atliktas dr. Patrik Ščajev optinės diagnostikos grupėje.

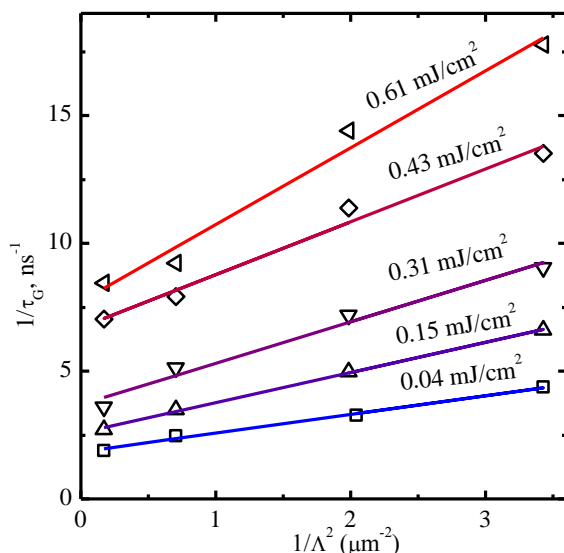
LITG metodo pranašumas šiuo atveju yra tai, kad priklausomai nuo indukuotos dinaminės gardelės krypties kristalo atžvilgiu, galima išmatuoti eksitonų difuzijos koeficientą skirtingomis kryptimis. Skirtingai orientuotų dinaminų gardelių difrakcinio efektyvumo gesimo kreivės pateiktos **Pav. 17.**



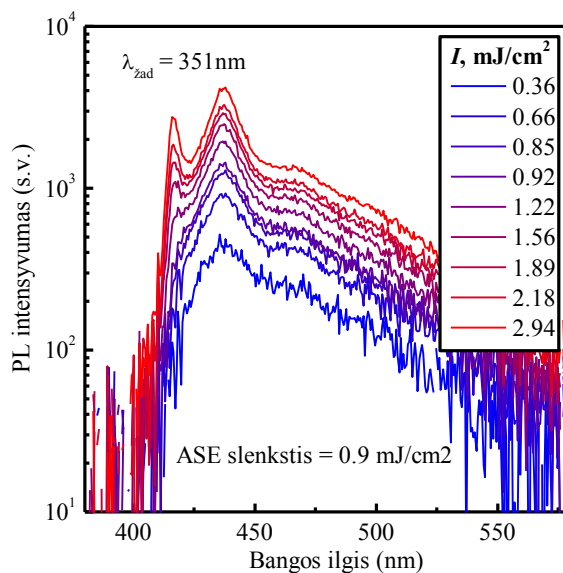
Pav. 17. Šviesa indukuotos dinaminės gardelės GK8 bandinyje difrakcijos efektyvumo laikinės priklausomybės, esant skirtingiems žadinimo intensyvumams ir gardelių periodams. Kairė parodytos gesimo kreivės išmatuotos, kai indukuotos gardelės yra statmenos molekulių sugerties dipoliui, o dešinėje – kai lygiagrečios.

Gardelių kryptis nurodoma kristalo sugerties dipolio atžvilgiu. Sugerties dipolio kryptis nustatyta matuojant kristalo sugerties koeficiento priklausomybę nuo spinduliuotės poliarizacijos krypties – kai yra stebima stipriausia šviesos sugertis, sugerties dipolio orientacija sutampa su šviesos poliarizacijos kryptimi. Įprastai tokio tipo molekulinėse sistemose, molekulių sugerties dipoliai yra orientuoti išilgai molekulių ilgosios ašies, todėl sugerties dipolio orientacija toliau yra tapatinama su molekulių orientacija kristale (detalesnės informacijos apie bandinio kristalografines struktūras rentgeno spindulių difrakcijos metodais kol kas gauti nepavyko). **Pav. 17** kairėje pusėje pavaizduoti rezultatai, kai gardelės kryptis yra statmena molekulių orientacijos kryptiai. Kadangi gardelės amplitudę veikia eksitonų migracija statmena gardelės kryptiai (iš didesnės koncentracijų į mažesnės koncentracijos sritis), tokiu būdu galima išmatuoti eksitonų difuziją vykstančia išilgai molekulių krypties. Tokiu atveju išmatuotos gardelės difrakcinio efektyvumo kreivės rodo ženklią priklausomybę nuo dinaminės gardelės periodo: kaip jau buvo aptarta 1.5 skyriuje, tokia priklausomybė nepriklauso nuo savaiminio eksitonų gesimo, o yra nulemta eksitonų migracijos (kinetinės kreivės išmatuotos esant skirtingiems dinaminės gardelės periodams yra parodytos skirtingomis spalvomis). Tuo tarpu **Pav. 17** dešinėje pusėje tokios ženklios priklausomybės nuo gardelės periodo nėra, todėl galima teigti, kad eksitonų difuzija KG8 bandinyje yra anizotropiška ir stipriausiai vyksta kryptimi einančia išilgai bifluoreno molekulių.

Eksitonų difuzija gali būti nustatyta grafiniu būdu, atidėjus dinaminės gardelės difrakcinio efektyvumo atvirkštinės gesimo trukmės $\frac{1}{\tau_{difr}}$ priklausomybę nuo atvirkštinio kvadratinio gardelės periodo $\frac{1}{\Lambda^2}$ (Pav. 18). Tokiu atveju, remiantis 1.1 išraiška, difuzijos koeficientas yra tiesiogiai proporcingas tiesės, jungiančios taškus, polinkio koeficientui.



Pav. 18. Atvirkštinės dinaminės gardelės efektyvumo gesimo trukmės priklausomybės nuo atvirkštinio kvadratinio gardelės periodo. Skirtingų spalvų atkarpos vaizduoja tiesines taškų aproksimacijas esant skirtingam sužadinimo intensyvumui.

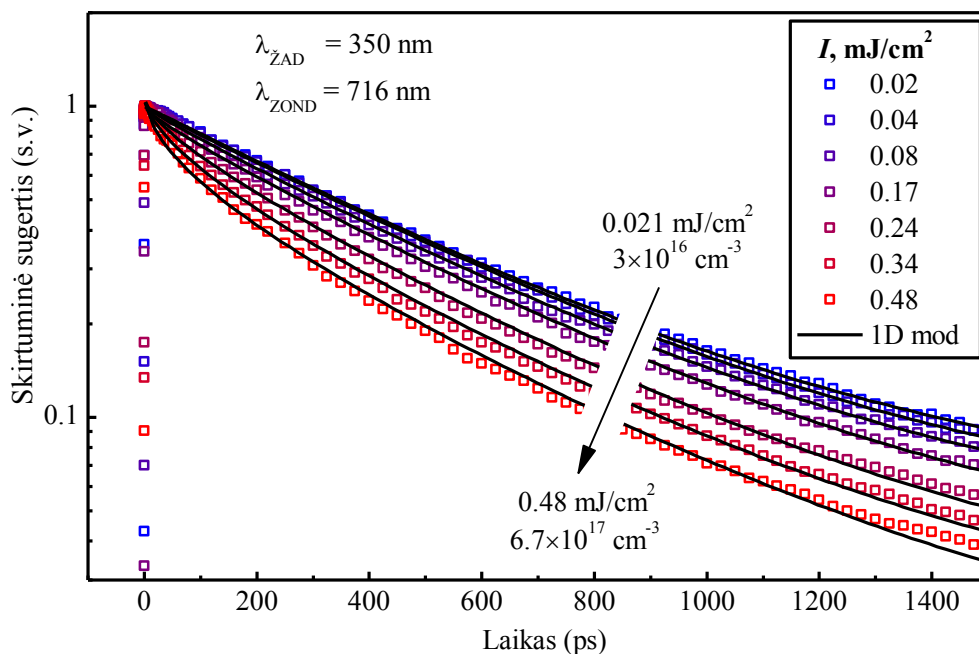


Pav. 19. ASE slenksčio nustatymas GK8 kristale esant LITG eksperimente naudojamoms žadinimo sąlygoms.

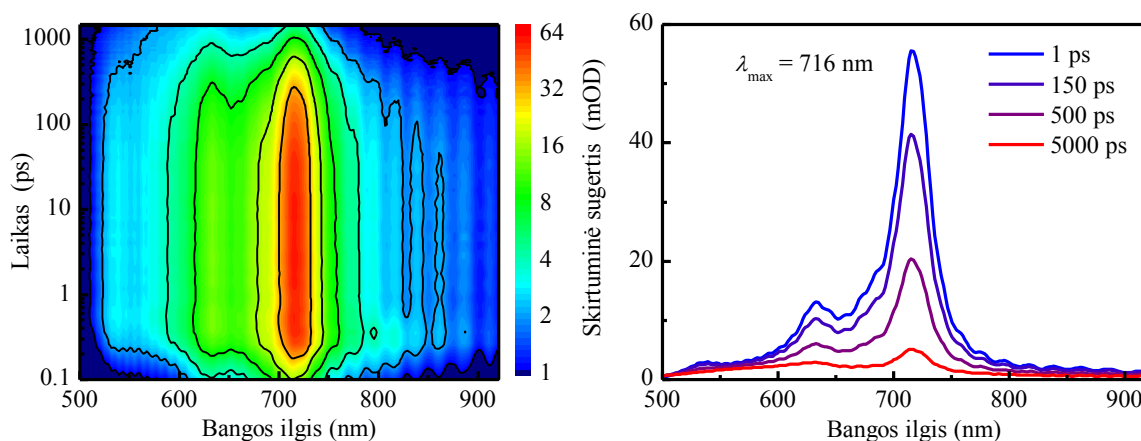
Kadangi LITG eksperimentas buvo atliekamas su kita įranga nei anihiliacijos matavimas – t.y. esant kiokioms bandinio žadinimo sąlygoms, esant kitokiam žadinimo spindulio skerspjūvio radiusui ir ilgesnei lazerio impulso trukmei (7 ps), ASE slenkstis buvo iš naujo nustatomas šioje sistemoje. Kaip parodyta **Pav. 22**, šiuo atveju nustatytas aukštesnis ASE slenkstis – lygus 0,9 mJ/cm². Toks efektas gali būti nulemtas kelių parametru. Visų pirmą kitaip nei ŽZ spektroskopijos atveju, LITG bandymo metu bandinys žadinamas ilgesniais lazerio impulsais, kas gali lemti eksitonų koncentracijos sumažėjimą per žadinimo impulso trukmę [12]. Kitas reikšmingas parametras – mažesnis dėmės, į kurią fokusuojamas lazerio spindulys, dydis (104 μm). Dėl to sumažėja terpės, kurioje vyksta savaiminės emisijos stiprinimas, ilgis, o kartu ir bendras stiprinimas [12,38].

LITG eksperimento metu nustatyta eksitonų difuzijos anizotropija nulėmė anihiliacijos modelio pasirinkimą aproksimuojant indukuotos sugerties gesimo kreives, išmatuotas ŽZ spektroskopijos būdu. Tikslėnei eksperimentinių taškų aproksimacijai buvo pasirinktas riboto matiškumo (1D) modelis, kuris aprašomas (1.9) ir (1.13) lygtimis. Išmatuoti taškai ir aproksimacija teoriniu 1D

modeliu pavaizduota **Pav. 20**. Tuo tarpu Pav. 21 yra pateiktas dvimatis eksperimentinių duomenų vaizdas, rodantis skirtuminės sugerties spektro kitimą laike. Visos Pav. 15 ir Pav. 20 pavaizduotos gesimo kreivės atitinka dvimačio vaizdo vertikalius pjūvius ties sugerties spektro smailės pozicija (Pav. 21 kairėje). GK8 kristalo atveju tai atitinka 716 nm.



Pav. 20. GK8 kristalo sužadintos būsenos sugerties gesimo kreivės. Skirtingų spalvų taškai vaizduoja eksperimentinius rezultatus, išmatuotus esant skirtingam žadinimo intensyvumui. Juodos kreivės vaizduoja teorines kreives, kuriomis aproksimuojami eksperimentiniai duomenys.

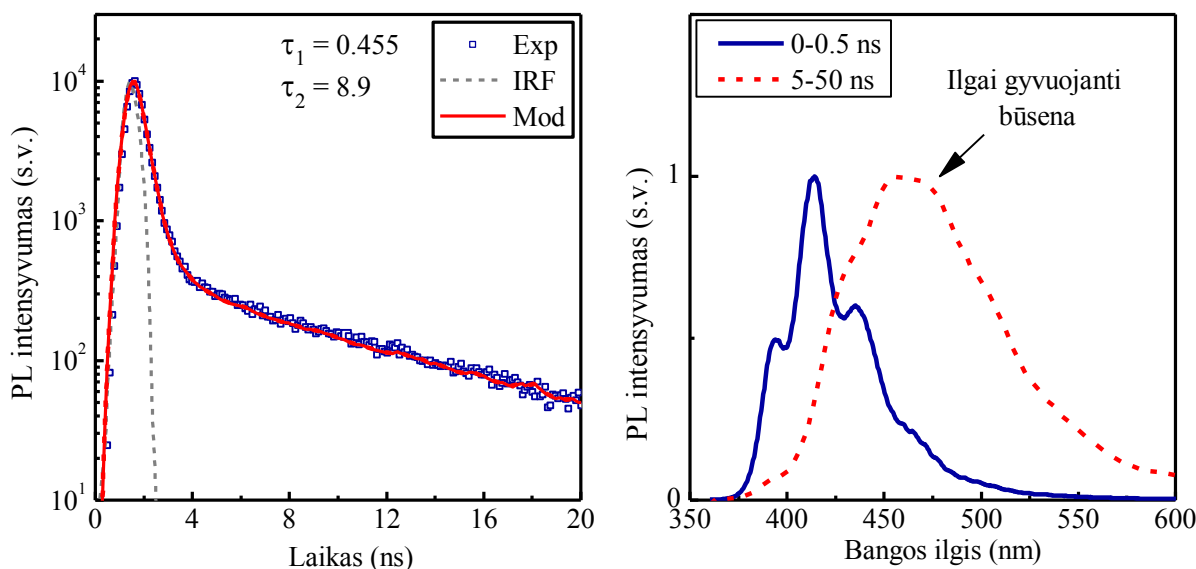


Pav. 21. Duomenų gaunamų atliekant ŽZ eksperimentą pavyzdys. a) dvimatis vaizdas atitinkantis spektrinį ir laikinį skirtuminės sugerties pasiskirstymą; b) horizontalūs dvimačio vaizdo pjūviai, atitinkantys skirtuminės sugerties spektrą konkrečiais laiko momentais.

Reikia pastebėti tai, kad 1.13 lygtimi nebuvo galima pilnai aproksimuoti eksitonų relaksacijos GK8 kristale, dėl daugiaeksponentinio gesimo kinetiku pavidalo. Dėl šios priežasties 1.13 lygtis buvo papildyta iki

$$n(t) = \frac{n_{10}e^{-t/\tau_1}}{1 + \pi n_{10} R^2 \sqrt{2D\tau_1} \cdot \text{erf}(\sqrt{t/\tau_1})} + n_{20}e^{-t/\tau_2}. \quad (3.7)$$

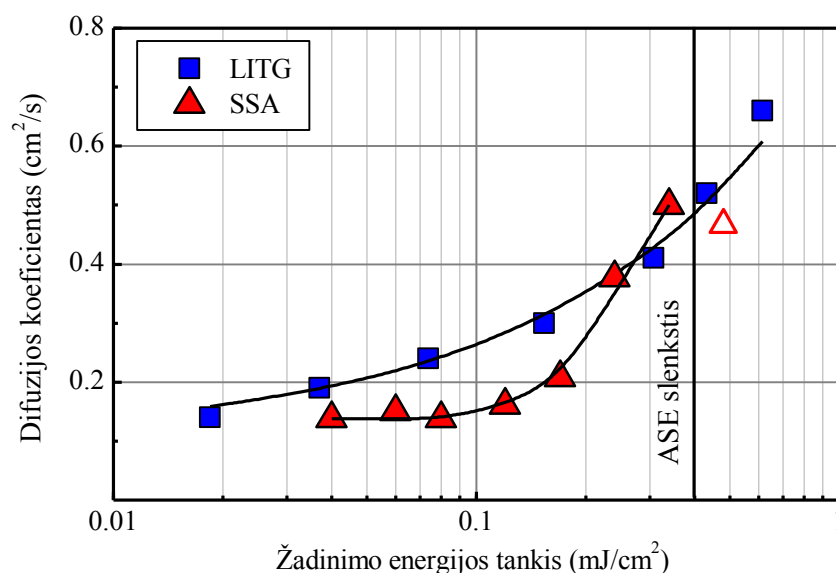
Tam, kad būtų galima geriau interpretuoti daugiaeksponentinio sužadavimo gesimo kilmę, buvo atlikti kinetinės fluorimetrijos tyrimai. Matavimai atlikti fotoelektronų kamera (detaliau aprašyta 2.1 skyriuje). Pav. 22 kairėje pusėje pavaizduota spektriškai integruoto fotoluminescencijos intensyvumo priklausomybė nuo delsos po žadinimo impulso. Fotoelektronų kameros pranašumas šiuo atveju yra tai, kad gesimo kreivės gali būti matuojamos ilgesniame laiko diapazone (siekiančiame mikrosekundes) – ŽZ spektroskopo maksimalų laiko intervalą riboja optomechaninės vėlinimo linijos eigos ilgis. Kaip matome PL gesimo kreivė turi dvi išskirtinas komponentes – greitai gestančią ($\tau_1 = 0,455$ ns) ir lėtai gestančią ($\tau_2 = 8,9$ ns). Šias dvi skirtingas sužadintas būsenas galima išskirti analizuojant laikinį PL spektro pavidalo kitimą. Pav. 22 dešinėje parodyti PL spektrai išmatuoti praėjus skirtingiems laiko tarpams po bandinio sužadavimo. Kaip matome, ilguose laikuose ($t > 5$ ns) išryškėja į raudoną pusę pasislinkusi, ilgai gyvuojanti PL spektro komponentė. Galimos tokio spektro priežastys: kristalo defektai, veikiantys kaip eksitonų gaudyklės ir turintys žemesnę energiją [5], arba eksimerų susidarymas sužadinus bandinį [46].



Pav. 22. Bifluoreno monokristalo GK8 spektriškai integruoto fotoluminescencijos intensyvumo laikinė priklausomybė (kairėje) ir skirtinguose laiko intervaluose integruoti emisijos spektrai (dešinėje). Mėlyna linija vaizduoja trumpame laiko tarpe (iki 500 ps) po bandinio sužadavimo išmatuotą spektrą, o raudona punktyrinė linija vaizduoja ilgai gyvuojančios sužadintos būsenos spektrą.

Anihiliacijos radiusas R , vykdant difuzijos koeficiento skaičiavimus buvo prilygintas vidutiniam atstumui tarp gretimų bifluoreno molekulių: $R = 2,0$ nm.

Šviesa indukuotų dinaminio gardeliu metodu ir eksitonų anihiliacijos metodu nustatytos eksitonų difuzijos koeficiento bei difuzijos nuotolio reikšmės palyginamos **Pav. 23**. Abu metodai davė palyginamus rezultatus: eksitonų difuzijos reikšmė mažo sužadinimo ($I < 0,1$ mJ/cm²) sąlygomis yra 0,15-0,2 cm²/s ribose, o difuzijos nuotolis atitinka 115-140 nm. Abiem metodikomis nustatytas eksitonų difuzijos koeficiento padidėjimas, didėjant sužadinimo intensyvumui: sužadinimo energijos tankį padidinus iki 0,4 mJ/cm², difuzijos koeficientas padidėja iki 0,5 cm²s⁻¹. Difuzijos koeficiento vertės, išmatuotos esant dar didesnio energijos tankio sužadinimui, gali būti paveiktos savaiminės emisijos stiprinimo, todėl yra abejotinos (**Pav. 23** pažymėta tuščiaviduriu tašku).



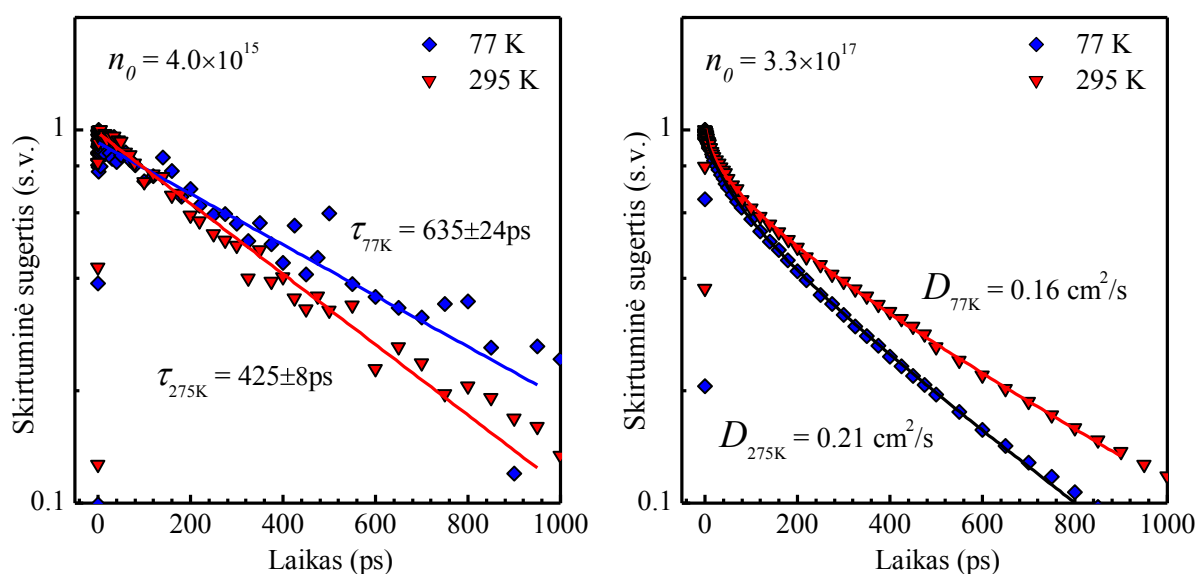
Pav. 23. GK8 kristale nustatytos eksitonų difuzijos koeficiento vertės esant skirtingam žadinimo eksitonų tankiui. Mėlyni taškai vaizduoja eksperimentinius rezultatus gautus šviesa indukuotų dinaminio gardelių (LITG) metodu, o raudoni – tiriant singletinių eksitonų anihiliaciją (SSA). Grafike pavaizduotos kreivės atlieka gido akiai funkciją. Paskutinis taškas nustatytas SSA metodu yra atmetamas, nes matavimo metu buvo stebima sustiprinta savaiminė emisija.

Galima tokio difuzijos koeficiento padidėjimo priežastis – kristalo kaitimas, nulemtas intensyvios lazerio spinduliuotės, kuri yra naudojama siekiant pasiekti didelį sužadinimo tankį kristale. Ši prielaida plačiau aptariama tolimesniame skyriuje.

3.4. Temperatūros poveikis eksitonų difuzijai

Viena iš priežasčių, kodėl yra stebimas eksitonų difuzijos koeficiento didėjimas, gali būti bandinio kaitinimas žadinančia spinduliuote. Kadangi tiriamame kristale be spindulinės rekombinacijos vyksta ir nespinduliniai gesimo (kvantinis našumas yra $<100\%$), bei termalizacijos procesai (apie tai byloja stebimas Stokso poslinkis), dalis sugertos spinduliuotės neišvengiamai virsta šiluma. Eksitonų anihiliacija taip pat yra šilumą generuojantis procesas, kurio metu vieno iš dviejų anihiliacijoje dalyvaujančių eksitonų energija virsta šiluma. Todėl intensyvaus sužadavimo atveju, kuomet anihiliacija yra dominuojantis mechanizmas, nulemiantis eksitonų mažėjimą, išsiskyręs šilumos kiekis kvadratiškai priklauso nuo žadinimo intensyvumo. Tai sąlygoja lokalų bandinio kaitimą.

Norit patikrinti kristalo temperatūros poveikį eksitonų difuzijos koeficiento reikšmei, buvo atlikti skirtuminės sugerties matavimai, kristalui esant skirtingose temperatūrose. Šiam tikslui buvo paruoštas naujas bandinys – bifluoreno kristalas buvo pritvirtintas ant polistireno padėklo (įprastas bandinys ant kvarco padėklo šiam eksperimentui nebuvo tinkamas dėl padėklo ir tiriamo kristalo šiluminio plėtimosi neatitikimo – kristalas tokiu atveju suskilinėja). Toliau naujai paruoštas bandinys buvo įstatomas į skystu azotu šaldomą *OXFORD INSTRUMENTS OPTISTAT DN-V2* kriostatą, kuris, savo ruožtu, tvirtinamas ŽZ spektrometre vietoj įprasto bandinio laikiklio.



Pav. 24. Skirtuminės sugerties kitimas laike, esant skirtingoms kristalo temperatūroms: mėlyni taškai vaizduoja rezultatus išmatuotus 77K temperatūroje, o rudos - 295K temperatūroje. Atitinkamos spalvos kreivės vaizduoja aproksimacijas teoriniu modeliu (3.7). Kairėje pusėje esantis grafikas vaizduoja rezultatus gautus esant mažam pradiniam eksitonų tankiui (4.0×10^{15}), o dešinėje – dideliame (3.3×10^{17}).

Išmatuotos skirtuminės sugerties kitimo laike kreivės esant skirtingai temperatūrai yra palyginamos **Pav. 24**. Taigi buvo nustatyta, kad eksitonų difuzija bandinyje priklauso nuo temperatūros. Toks reiškinys gali būti nulemtas difuzijos proceso, kuris vyksta dėl termiškai aktyvuoto eksitonų šokavimo iš vienos molekulės į kitą: didėjant temperatūrai didėja tikimybė eksitonui persokti į gretimą molekulę [15].

Lentelė 1. Bifluoreno monokristalo eksitonų difuzijos parametrų palyginimas, esant skirtingai bandinio temperatūrai.

1D	T = 265 K			T = 77 K		
	τ , ps	D, cm ² s ⁻¹	L _D , nm	τ , ps	D, cm ² s ⁻¹	L _D , nm
4.0×10 ¹⁵	454	-	-	660	-	-
3.3×10 ¹⁷	87	0,21	60	106	0,16	58

Kita prielaida, galinti paaiškinti eksitonų difuzijos koeficiento priklausomybę nuo temperatūros yra susijusi su energijos pernašos mechanizmu tarp gretimų bifluoreno molekulių. Kaip jau buvo minėta ankstesniuose skyriuose, singletinių eksitonų difuzija organiniuose puslaidininkiuose yra sąlygota rezonancinės Fiersterio energijos pernašos [10,42,47–49]. Pernašos sparta tarp dviejų gretimų fluoroforų yra aprašoma kaip:

$$K_{D \rightarrow A} = \frac{\eta_D \kappa^2}{\tau_D} \frac{1}{R^6} \left(\frac{9000(\ln 10)}{128\pi^2 N_A n_R^4} \right) \int_0^\infty F_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda, \quad (3.8)$$

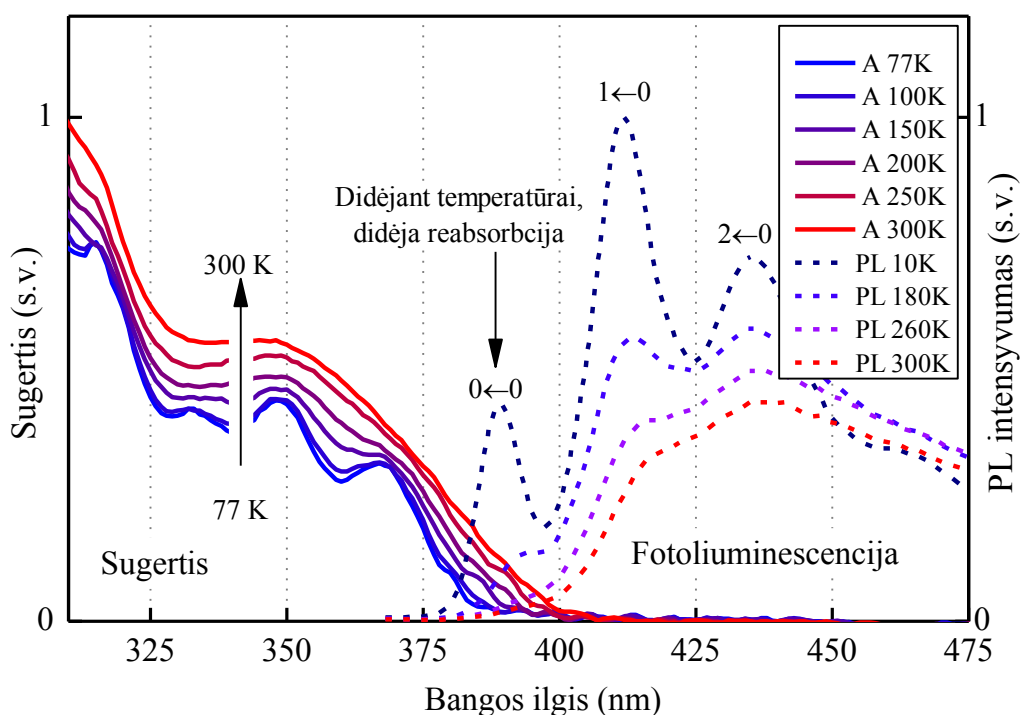
kur η_D ir τ_D – donormolekulės fluorescencijos kvantinis našumas ir gyvavimo trukmė, kai nėra akceptorius molekulių; N_A – Avogadro skaičius; n_R – lūžio rodiklis; $F_D(\lambda)$ – normuotas donoro fluorescencijos spektras; $\varepsilon_A(\lambda)$ – akceptorius ekstinkcijos koeficiento spektras; κ – orientacinis daugiklis:

$$\kappa = (\vec{\mu}_D \cdot \vec{\mu}_A) - 3(\vec{R} \cdot \vec{\mu}_D)(\vec{R} \cdot \vec{\mu}_A), \quad (3.9)$$

čia $\vec{\mu}_D$ ir $\vec{\mu}_A$ yra vienetiniai vektoriai, atitinkamai lygiagretūs donoro ir akceptorius šuolių dipoliniais momentams, o \vec{R} – lygiagretus vektoriui, jungiančiam donorą su akceptoriumi [9].

Kaip matyti iš (3.8) formulės, eksitonų pernašos sparta yra proporcinga donoro emisijos ir akceptorius sugerties spektrų sanklotai (integralas dešinėje lygties pusėje). Dėl šios priežasties, procesai, keičiantys šiuos spektrus, darys įtaką ir eksitonų pernašai. Vienas iš tokių procesų, gali būti temperatūros pokyčiai. Dėl šios priežasties buvo atlikti monokristalo GK8 sugerties spektro matavimai skirtingose temperatūrose.

Sugerties spektrai buvo matuojami sugerties spektrometru *PERKIN ELMER LAMBDA 950*. Tam, kad ištirti sugerties spektro temperatūrinę priklausomybę, vietoj įprasto bandinio laikiklio į spektrometrą buvo įmontuotas kriostatas *OXFORD INSTRUMENTS OPTISTAT DN-V* su jame patalpintu bandiniu. Eksperimento metu bandinio temperatūra buvo keičiama nuo 77K (skysto azoto virimo temperatūra) iki 300 K. Bandymo rezultatai pateikti **Pav. 25**. Kartu su sugerties spektrais pateikti ir to paties kristalo emisijos spektrai išmatuoti skirtingose temperatūrose. Pastarieji spektrai, buvo išmatuoti ankstesniuose GK8 kristalo tyrimuose, kuriuos atliko dokt. Paulius Baronas [5].



Pav. 25. Kristalo GK8 sugerties ir fotoluminescencijos spektrų priklausomybė nuo temperatūros.

Kaip matyti **Pav. 25**, didėjant bandinio temperatūrai ženkliai išplinta sugerties spektro juostos: 77 K temperatūroje yra aiškiai išskiriama vibroninė spektro struktūra, kurios 300 K temperatūroje jau nesimato. Dėl tokio sugerties juostų plitimo, didėjant temperatūrai, sugerties spektro kraštas slenkasi į ilgabangę pusę, o tai nulemia su temperatūra didėjančią sanklotą su emisijos spektru. Sugerties ir emisijos spektrų sanklotos padidėjimą indikuoja ir reabsorbcijos reiškinys, dėl kurio yra stebimas fluorescencijos intensyvumo sumažėjimas trumpabangėje srityje. **Pav. 25** tai matome, kaip $0\leftarrow 0$ vibroninės spektrinės smailės sumažėjimą, didėjant bandinio temperatūrai.

Apibendrinus šio skyriaus rezultatus, galima daryti prielaidą, kad bandinio kaitimas intensyvaus žadinimo atveju gali daryti įtaką difuzijos koeficientui. Tačiau palyginus difuzijos koeficiento, išmatuoto skirtingose temperatūrose, vertes (**Pav. 24**) ir matomą difuzijos koeficiento

padidėjimą esant didelio sužadavimo sąlygoms (**Pav. 23**), negalima vienareikšmiškai atsakyti, kad kaitimas yra vienintelis reiškinys lemiantis stebimą difuzijos padidėjimą: matoma temperatūrinė priklausomybė nėra labai ženkli (padidinus temperatūrą nuo 77 K iki 300K, išmatuotas difuzijos koeficientas padidėja nuo 0,16 cm²/s iki 0,24 cm²/s). Matavimų rezultatams įtaką gali daryti ir nepusiausvyrieji reiškiniai: esant dideliame sužadavimo tankiui, eksitonų anihiliacijos metu kuriami aukštesnės energijos eksitonai gali būti labiau delokalizuoti ir tokiu būdu lemti stebimą eksitonų migracijos padidėjimą.

IŠVADOS

- Ištyrus tris skirtingus bifluoreno monokristalus, nustatyta, kad mažiausiu sustiprintos spontaninės emisijos slenksčiu ($0,09 \text{ mJ/cm}^2$) pasižymi bandinys BF31, kuriame eksitonų anihiliacijos koeficientas taip pat yra mažiausias tarp ištirtų bandinių ($2 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}$). Ir priešingai – bandinyje BF35 kuriame eksitonų anihiliacijos koeficientas buvo didžiausias ($9 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}$) stebėtas didžiausias sustiprintos spontaninės emisijos slenkstis ($0,49 \text{ mJ/cm}^2$). Toks rezultatas patvirtina prielaidą, kad eksitonų anihiliacija veikia kaip spontaninės emisijos stiprinimą ribojantis faktorius.
- Atlikus bandinio GK8 eksitonų difuzijos tyrimą šviesa indukuotų dinaminių gardelių ir eksitonų anihiliacijos metodais, nustatyta, kad eksitonų judėjimas yra stipriai anizotropiškas. Pritaikius vienmatį eksitonų difuzijos modelį, nustatyta, kad eksitonų difuzijos reikšmė mažo eksitonų tankio ($n \leq 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) sąlygomis yra $0,15\text{-}0,20 \text{ cm}^2/\text{s}$ ribose, o difuzijos nuotolis atitinka $120\text{-}140 \text{ nm}$.
- Esant dideliame eksitonų tankiui, pastebėtas ženklus eksitonų difuzijos koeficiento padidėjimas: eksitonų tankį keičiant nuo $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ iki $4,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, difuzijos koeficientas padidėja apie 3 kartus (nuo $0,15 \text{ cm}^2/\text{s}$ iki $0,5 \text{ cm}^2/\text{s}$). Galima šio reiškinio priežastis – labiau delokalizuoti aukštesnių energijų eksitonai, susidarantys eksitonų anihiliacijos metu.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] M. Baldo, R. Holmes, and S. Forrest, "Prospects for electrically pumped organic lasers," *Physical Review B*, vol. 66, 2002, p. 035321.
- [2] X. Liu, H. Li, C. Song, Y. Liao, and M. Tian, "Microcavity organic laser device under electrical pumping," *Optics letters*, vol. 34, 2009, pp. 503–505.
- [3] Y. Wang, *Low Threshold Organic Semiconductor Lasers: Hybrid Optoelectronics and Applications as Explosive Sensors*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [4] M. Pope and C.E. Swenberg, *Electronic processes in organic crystals and polymers*, Oxford University Press on Demand, 1999.
- [5] G. Kreiza, P. Baronas, E. Radiunas, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, K. Kazlauskas, J.-C. Ribierre, C. Adachi, and S. Juršėnas, "Bifluorene Single Crystals with Extremely Low-Threshold Amplified Spontaneous Emission," *Advanced Optical Materials*, 2016.
- [6] J. Ribierre, G. Tsiminis, S. Richardson, G. Turnbull, I. Samuel, H. Barcena, and P. Burn, "Amplified spontaneous emission and lasing properties of bisfluorene-cored dendrimers," *Applied Physics Letters*, vol. 91, 2007, p. 081108.
- [7] H.-H. Fang, J. Yang, J. Feng, T. Yamao, S. Hotta, and H.-B. Sun, "Functional organic single crystals for solid-state laser applications," *Laser & Photonics Reviews*, vol. 8, 2014, pp. 687–715.
- [8] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, and J. Cornil, "Charge-transfer and energy-transfer processes in π -conjugated oligomers and polymers: a molecular picture," *Chemical reviews*, vol. 104, 2004, pp. 4971–5004.
- [9] S. Juršėnas, *Organiniai puslaidininkiai*, Vilnius, 2008.
- [10] O.V. Mikhnenko, P.W. Blom, and T.-Q. Nguyen, "Exciton diffusion in organic semiconductors," *Energy & Environmental Science*, vol. 8, 2015, pp. 1867–1888.
- [11] S. Juršėnas, *Organinės optoelektronikos prietaisai*, Vilnius, 2008.
- [12] P.A. Losio, C. Hunziker, and P. Günter, "Amplified spontaneous emission in para-sexiphenyl bulk single crystals," *Applied physics letters*, vol. 90, 2007, p. 241103.
- [13] A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirkl, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, E. Harth, A. Gügel, and K. Müllen, "Exciton diffusion and dissociation in conjugated polymer/fullerene blends and heterostructures," *Physical Review B*, vol. 59, 1999, p. 15346.
- [14] K. Masuda, Y. Ikeda, M. Ogawa, H. Benten, H. Ohkita, and S. Ito, "Exciton generation and diffusion in multilayered organic solar cells designed by layer-by-layer assembly of poly (p-phenylenevinylene)," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 2, 2010, pp. 236–245.
- [15] O. Mikhnenko, F. Cordella, A. Sieval, J. Hummelen, P. Blom, and M. Loi, "Temperature dependence of exciton diffusion in conjugated polymers," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, 2008, pp. 11601–11604.
- [16] O.V. Mikhnenko, F. Cordella, A.B. Sieval, J.C. Hummelen, P.W. Blom, and M.A. Loi, "Exciton Quenching Close to Polymer- Vacuum Interface of Spin-Coated Films of Poly (p-phenylenevinylene) Derivative," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, 2009, pp. 9104–9109.
- [17] S.R. Scully and M.D. McGehee, "Effects of optical interference and energy transfer on exciton diffusion length measurements in organic semiconductors," *Journal of applied physics*, vol. 100, 2006, p. 034907.
- [18] P.E. Shaw, A. Ruseckas, and I.D. Samuel, "Exciton diffusion measurements in poly (3-hexylthiophene)," *Advanced Materials*, vol. 20, 2008, pp. 3516–3520.
- [19] O.V. Mikhnenko, H. Azimi, M. Scharber, M. Morana, P.W. Blom, and M.A. Loi, "Exciton diffusion length in narrow bandgap polymers," *Energy & Environmental Science*, vol. 5, 2012, pp. 6960–6965.

- [20] O.V. Mikhnenko, M. Kuik, J. Lin, N. van der Kaap, T.-Q. Nguyen, and P.W. Blom, "Trap-Limited Exciton Diffusion in Organic Semiconductors," *Advanced Materials*, vol. 26, 2014, pp. 1912–1917.
- [21] A.J. Ward, A. Ruseckas, and I.D. Samuel, "A Shift from Diffusion Assisted to Energy Transfer Controlled Fluorescence Quenching in Polymer–Fullerene Photovoltaic Blends," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, 2012, pp. 23931–23937.
- [22] M.C. Fravventura, J. Hwang, J.W. Suijkerbuijk, P. Erk, L.D. Siebbeles, and T.J. Savenije, "Determination of singlet exciton diffusion length in thin evaporated C60 films for photovoltaics," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 3, 2012, pp. 2367–2373.
- [23] J.E. Kroeze, T.J. Savenije, M.J. Vermeulen, and J.M. Warman, "Contactless determination of the photoconductivity action spectrum, exciton diffusion length, and charge separation efficiency in polythiophene-sensitized TiO₂ bilayers," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, 2003, pp. 7696–7705.
- [24] A. Saeki, S. Seki, T. Takenobu, Y. Iwasa, and S. Tagawa, "Mobility and Dynamics of Charge Carriers in Rubrene Single Crystals Studied by Flash-Photolysis Microwave Conductivity and Optical Spectroscopy," *Advanced Materials*, vol. 20, 2008, pp. 920–923.
- [25] D. Markov, C. Tanase, P. Blom, and J. Wildeman, "Simultaneous enhancement of charge transport and exciton diffusion in poly (p-phenylene vinylene) derivatives," *Physical Review B*, vol. 72, 2005, p. 045217.
- [26] C. Yang, Z. Tang, W. Ge, J. Wang, Z. Zhang, and X. Jian, "Exciton diffusion in light-emitting organic thin films studied by photocurrent spectra," *Applied physics letters*, vol. 83, 2003, pp. 1737–1739.
- [27] T.S. Rose, R. Righini, and M. Fayer, "Picosecond transient grating measurements of singlet exciton transport in anthracene single crystals," *Chemical physics letters*, vol. 106, 1984, pp. 13–19.
- [28] R. Merrifield, "Magnetic effects on triplet exciton interactions," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 27, 1971, pp. 481–498.
- [29] Y. Zaushitsyn, K.G. Jespersen, L. Valkunas, V. Sundström, and A. Yartsev, "Ultrafast dynamics of singlet-singlet and singlet-triplet exciton annihilation in poly (3-2'-methoxy-5' octylphenyl) thiophene films," *Physical Review B*, vol. 75, 2007, p. 195201.
- [30] A. Ajward, X. Wang, N. Wickremasinghe, L. DeSilva, and H. Wagner, "Radiative recombination of trapped excitons in Alq₃ films: Importance of intermolecular interactions," *Physical Review B*, vol. 88, 2013, p. 045205.
- [31] A. Lewis, A. Ruseckas, O. Gaudin, G. Webster, P. Burn, and I. Samuel, "Singlet exciton diffusion in MEH-PPV films studied by exciton–exciton annihilation," *Organic Electronics*, vol. 7, 2006, pp. 452–456.
- [32] V. Ern, "Anisotropy of triplet exciton diffusion in anthracene," *Physical Review Letters*, vol. 22, 1969, p. 343.
- [33] P. Irkhin and I. Biaggio, "Direct imaging of anisotropic exciton diffusion and triplet diffusion length in rubrene single crystals," *Physical review letters*, vol. 107, 2011, p. 017402.
- [34] X. Xie and H. Ma, "Opposite Anisotropy Effects of Singlet and Triplet Exciton Diffusion in Tetracene Crystal," *ChemistryOpen*, 2016.
- [35] H. Marciniak, X.-Q. Li, F. Wurthner, and S. Lochbrunner, "One-dimensional exciton diffusion in perylene bisimide aggregates," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, 2010, pp. 648–654.
- [36] Y. Tamai, H. Ohkita, H. Benten, and S. Ito, "Exciton diffusion in conjugated polymers: From fundamental understanding to improvement in photovoltaic conversion efficiency," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 6, 2015, pp. 3417–3428.
- [37] Y. Tamai, Y. Matsuura, H. Ohkita, H. Benten, and S. Ito, "One-dimensional singlet exciton diffusion in poly (3-hexylthiophene) crystalline domains," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 5, 2014, pp. 399–403.

- [38] A. Costela, O. Garcia, L. Cerdán, I. Garcia-Moreno, and R. Sastre, “Amplified spontaneous emission and optical gain measurements from pyrromethene 567-doped polymer waveguides and quasi-waveguides,” *Optics express*, vol. 16, 2008, pp. 7023–7036.
- [39] J. Ribierre, G. Tsiminis, S. Richardson, G. Turnbull, I. Samuel, H. Barcena, and P. Burn, “Amplified spontaneous emission and lasing properties of bisfluorene-cored dendrimers,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, 2007, p. 081108.
- [40] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy 1 - Basic Principles*, Springer Science & Business Media, 2014.
- [41] D.S. Wiersma, “The physics and applications of random lasers,” *Nature physics*, vol. 4, 2008, pp. 359–367.
- [42] T.K. Mullenbach, K.A. McGarry, W.A. Luhman, C.J. Douglas, and R.J. Holmes, “Connecting molecular structure and exciton diffusion length in rubrene derivatives,” *Advanced Materials*, vol. 25, 2013, pp. 3689–3693.
- [43] L. Conversion, *HARPIA User’s manual*.
- [44] M. Vengris, *Kinetinė spektroskopija: paskaitų konspektas*, Vilnius, 2008.
- [45] J. Magnes, D. Odera, J. Hartke, M. Fountain, L. Florence, and V. Davis, “Quantitative and qualitative study of Gaussian beam visualization techniques,” *arXiv preprint physics/0605102*, 2006.
- [46] J.R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [47] M. Sener, J. Strümpfer, J. Hsin, D. Chandler, S. Scheuring, C.N. Hunter, and K. Schulten, “Förster Energy Transfer Theory as Reflected in the Structures of Photosynthetic Light-Harvesting Systems,” *ChemPhysChem*, vol. 12, 2011, pp. 518–531.
- [48] R.R. Lunt, J.B. Benziger, and S.R. Forrest, “Relationship between crystalline order and exciton diffusion length in molecular organic semiconductors,” *Advanced Materials*, vol. 22, 2010, pp. 1233–1236.
- [49] H. Sahoo, “Förster resonance energy transfer—A spectroscopic nanoruler: Principle and applications,” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 12, 2011, pp. 20–30.

SANTRAUKA

Vladislavas Čerkasovas

Eksitonų difuzijos ir anihiliacijos procesų tyrimas bifluoreno monokristale

Daugeliui neorganinių puslaidininkinių prietaisų yra sukurti organiniai atitikmenys: organiniai šviestukai, plonasluoksniai tranzistoriai, fotovoltiniai elementai, optiškai kaupinami lazeriai ir pan. Tačiau organinis elektriškai kaupinamas lazeris išlieka siekiamybe ir atsiduria daugelio tyrimų akiratyje. Šiame darbe tiriamas bifluoreno darinys ankstyvesniuose tyrimuose parodė savybes (žemą stimuliuotos emisijos slenkstį, mažą emisijos reabsorbciją ir kontroliuojamą tarpmolekulinę sąveiką), kurios suteikia perspektyvų šią medžiagų grupę taikyti organinių lazerių technologijos plėtojimui.

Be aukščiau išvardintų savybių lazerio veikimui pasiekti reikia suprasti bei valdyti ir kitus procesus, tokius kaip eksitonų difuziją ir anihiliaciją, nuo kurių ženkliai priklauso organinio lazerio veikimas. Tai paskatino atlikti eksitonų difuzijos ir anihiliacijos procesų tyrimą bifluoreno monokristaluose.

Tyrimui buvo pasirinkta difuzijos koeficiento matavimo metodika, pagrįsta eksitonų anihiliacijos tyrimu. Eksitonų anihiliacija buvo stebima atliekant skirtuminės sugerties gesimo kreivių matavimus žadinimo-zondavimo spektroskopijos metodu. Rezultatai buvo palyginti su difuzijos koeficientu, nustatytu šviesa indukuotų dinaminių gardelių metodu. Abiem metodais nustatytos panašios eksitonų difuzijos koeficiento vertės, esančios 0,15-0,2 cm^2s^{-1} ribose, kas atitinka 115-140 nm eksitonų difuzijos nuotolį. Be to buvo aptiktas difuzijos koeficiento padidėjimas (iki 0,5 cm^2s^{-1}), esant dideliems eksitonų tankiams ($4,5 \times 10^{17}$). Toks difuzijos koeficiento padidėjimas buvo susietas su lokaliu bandinio kaitinimu intensyvia žadinančia spinduliuote. Šiai prielaidai argumentuoti buvo atlikti difuzijos koeficiento matavimai skirtingose bandinio temperatūrose. Pastarieji matavimai parodė, kad eksitonų difuzija priklauso nuo temperatūros: didėjant temperatūrai didėja ir difuzijos koeficiento reikšmė.

SUMMARY

Vladislavas Čerkasovas

Investigation of exciton diffusion and annihilation in bifluorene single crystals

A majority of non-organic semiconductor devices have found organic substitution: organic light emitting devices (OLED), thin film transistors (OTFT), photovoltaics (OPV) and etc. However, an electrically pumped organic laser is still on demand. Bifluorene compounds have been investigated in previous researches and the promising properties such as low spontaneous emission threshold, low reabsorption and controllable intermolecular coupling have been found.

Without properties mentioned above organic laser operation depends on excitonic processes such as exciton diffusion and annihilation. This reason encouraged to investigate these properties in bifluorene single crystals in more detail.

Exciton diffusion coefficient and diffusion length in current research were determined by measuring efficiency of exciton-exciton annihilation. This was realized by measuring and further theoretical modeling of transient absorption decay curves measured by pump-probe experiment. Results were compared with diffusion coefficient determined by light induced transient grating (LITG) method. Both experimental approaches provided similar results: determined values of exciton diffusion coefficient were in range of 0,15-0,2 cm²s⁻¹ and corresponding values of exciton diffusion length were in range of 115-140 nm. At high exciton densities (4.5×10^{17}) increase of diffusion coefficient up to 0.5 cm²s⁻¹ was observed. This can be an outcome of local heating which occurs at high excitation intensities. To approve this assumption diffusion coefficient was measured at different sample temperatures. This research revealed that diffusion coefficient is temperature dependent and increases at high temperatures.