

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRO
PUSLAIDININKIŲ FIZIKOS INSTITUTAS

Valentas Bertašius

FOTOGENERUOTŲ KRŪVININKŲ DREIFO DINAMIKA ANGLIES NANOVAMZDELIUOSE

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

(studijų programa – OPTOELEKTRONIKOS MEDŽIAGOS IR TECHNOLOGIJOS)

Studentas

Valentas Bertašius

Darbo vadovas

prof. Vidmantas Gulbinas

Recenzentas

dr. Gytis Sliaužys

Katedros vedėjas

prof. Kęstutis Arlauskas

Vilnius 2017

Turinys

Įvadas.....	3
Darbo tikslas	4
Darbo užduotys	4
1. Literatūros apžvalga	5
1.1. Anglies nanovamzdeliai.....	5
1.1.1. Anglies nanovamzdelių struktūra	5
1.1.2. Optinė anglies nanovamzdelių sugertis	6
1.1.3. Anglies nanovamzdeliai kaip krūvininkų akceptorai	6
1.1.4. Anglies nanovamzdeliai kaip krūvininkų donorai.....	7
1.2. Krūvininkų rekombinacija	9
1.2.1. Geminalinė rekombinacija.....	9
1.2.2. Negeminalinė rekombinacija.....	9
1.2.3. Ožė rekombinacija.....	10
2. Tyrimo objektas ir metodai	11
2.1. Tyrimams naudoti bandiniai	11
2.2. Aparatūra ir tyrimo metodai	13
2.2.1. Stacionarios fotosrovės metodas	13
2.2.2. Nestacionarios fotosrovės metodas	13
2.2.3. Uždelsto ištraukimo lauko metodas.....	14
3. Darbo rezultatai ir jų aptarimas	15
3.1. Bandinių sugertis	15
3.2. Stacionarus ir nestacionarus fotolaidumas PCBM/SWNT plėvelėse	16
3.3. Uždelsto ištraukimo lauko matavimai PCBM/SWNT plėvelėse	21
4. Krūvininkų fotogeneracija, dreifas ir rekombinacija PCBM/SWNT plėvelėse.....	24
Rezultatų apibendrinimas ir išvados.....	27
Literatūros sąrašas	28
Santrauka	32
Summary.....	34

Įvadas

Pagrindinis organinių medžiagų elementas yra anglis. Anglis gamtoje randama įvairiose formose, pavyzdžiui, grafitas, deimantas, ar anglies uolienos. Pastaraisiais dešimtmečiais daug dėmesio skiriama nanostruktūruotoms anglies alotropinėms formoms. Vienos iš jų – vienos sienos anglies nanovamzdeliai (angl. „Single-walled carbon nanotubes“ SWNTs). Dėl neįprastos struktūros ir elektroninių savybių anglies nanovamzdeliai susilaukia didelio susidomėjimo mikro- ar nanoelektronikos taikymuose [1],[2], kaupiant energiją [3] bei fotovoltiniuose taikymuose [4]–[7]. SWNT priklausomai nuo jų skersmens ir chiralškumo gali būti metaliniai arba puslaidininkiniai. Metalinių nanovamzdelių tinklelius bandyta panaudoti kuriant didelio ploto permatomus ir laidžius elektrodus organiniams saulės elementams [8], arba sluoksnius elektromagnetiniam ekranavimui [9]. Puslaidininkiniai nanovamzdeliai gali būti pritaikomi fotoelektriniuose prietaisuose tokiuose, kaip saulės elementai ar šviesos detektoriai [7]. SWNT fotoatsakas infraraudonojoje (IR) spektro srityje yra tai, dėl ko jie ypatingai įdomūs kuriant IR fotodetektorius [10],[11] ir saulės elementus, tinkamus šviesos surinkimui artimojoje IR srityje [12]. Taip pat SWNT buvo bandoma panaudoti organiniuose saulės elementuose, siekiant pagerinti krūvininkų pernašą [13], kur jie galėjo veikti kaip elektronų akceptorai mišiniuose su konjuguotais polimerais [6],[14], arba kaip elektronų donorai heterosandūruose su fulerenų dariniais [15],[16].

Anglies nanovamzdelius tikimasi panaudoti kaip plonų plėvelių perkoliacinį tinklą suformuojantį laidžius ir puslaidininkinius sluoksnius daugelyje potencialių taikymų. Tokių SWNT sluoksnių fotolaidumas yra sukurtų fotoelektronikos prietaisų veikimo pagrindas, todėl jis jau anksčiau yra tirtas fotoelektriniais ir grynai optiniais metodais [4],[17]–[19]. Fujiwara kartu su bendraautorais publikavo SWNT gumulų (angl. „Bundles“), esančių ant 10 μm tarpu atskirtų elektrodų, fotolaidumą [17]. Tai buvo trumpas (< 5 ns) pikas su neįprasta priklausomybe nuo temperatūros ir fotoatsako padidėjimu ties 13 K temperatūra maždaug 10-1000 kartų. Tačiau fotoatsako mechanizmas tada liko neaiškus. Freitag ir bendraautorai stebėjo fotoįtampą, kuomet du neekvivalenčiai Šotkio (Schottky) barjerai kontaktuose pakeičia veidrodinę prietaiso simetriją [20]. Lu ir bendraautorai pastebėjo elektrono pernašą iš sužadintų SWNT plėvelių į platinos elektrodus, įveikiant kelių milimetrų nuotolius [18]. Jie parodė, kad molekulių desorbcija nuo SWNT padidina fotosrovę ir padarė išvadą, kad adsorbuotos molekulės veikia kaip krūvininkų rekombinacijos centrai, o ne kaip krūvininkų generacijos centrai. Taip pat jie teigė, kad SWNT optinis kaitinimas padidina fotosrovę, kas yra priešinga ankstesnių mokslininkų rezultatams [17], greičiausiai dėl to, kad autoriai tyrė lėtąjį, o ne greitąjį fotosrovės atsaką. Beard ir bendraautorai nustatė, kad laisvųjų krūvininkų kiekis vienos sienos anglies nanovamzdelių plėvelėse nepriklauso nuo žadinimo intensyvumo ir, kad krūvininkų dinamika nepriklauso nuo žadinimo bangos ilgio ir nanovamzdelio

tipo (metalinis ar puslaidininkinis) [21]. Tačiau, vėliau metaliniuose ir puslaidininkiniuose SWNT buvo išskirti du skirtingi fotosrovės mechanizmai. Metaliniuose nanovamzdeliuose fotoatsakas yra fototermoelektrinės kilmės dėl Zebeko (Seebeck) koeficiento gradiento nanovamzdelyje arti kontaktų [4],[22]. Tuo tarpu puslaidininkiniuose nanovamzdeliuose vyrauja fotovoltinis efektas, kuomet fotosrovė atsiranda dėl elektrinio lauko [22].

Neseniai, Park ir bendraautorai, naudodamiesi kinetinio mikrobangų laidumo (angl. „Time-resolved microwave conductivity“) tyrimais, pagrindė spontaninę krūvininkų generaciją (7,5)SWNT suspensijose [19]. Fotolaidumo signalas geso šimtų nanosekundžių laiko skalėje. Grynai optiniai nestacionarios sugerties (angl. „Transient absorption“) tyrimai parodė spontaninę krūvininkų generaciją taip pat ir puslaidininkiniuose (6,5)SWNT [23]. Tačiau čia buvo stebėta daug greitesnė krūvininkų rekombinacija subnanosekundžių laiko skalėje. Lieka neaišku, ar abu tyrimai stebėjo tą patį procesą, ar eksperimento sąlygos buvo per daug skirtingos, kad būtų galima visa tai detalai palyginti.

Šiame darbe naudojome įprastus stacionarios (angl. „Steady state“) ir nestacionarios (angl. „Transient“) fotosrovės matavimus, taip pat uždelsto ištraukimo lauko metodą, siekdami iširti krūvininkų generacijos, judėjimo ir rekombinacijos procesus (6,5)SWNT gumuluose sumaišytuose su PCBM (angl. „Phenyl-C61-butyric acid methyl ester“), užlietus ant šukų formos elektrodų. Buvo parodyta, kad PCBM, kuris yra stiprus elektronų akceptorius, dalyvauja krūvininkų generacijoje anglies nanovamzdeliuose paimdamas iš optiškai sužadintų nanovamzdelių elektronus. Taip pat parodėme, kad fotosrovė yra sudaryta iš labai trumpai gyvuojančios nanosekundinės ir ilgesnės, mikrosekundinės, komponentų, kurios atitinkamai gali būti priskiriamos skylių judėjimui anglies nanovamzdeliuose ir tarp nanovamzdelių. Skylių judėjimas tarp nanovamzdelių, esant dideliems žadinimo intensyvumams, gali būti ribojamas lokalaus elektrinio lauko ekranavimo.

Darbo tikslas

Ištirti krūvininkų fotogeneracijos, dreifo ir rekombinacijos procesus puslaidininkinių (6,5)SWNT ir PCBM mišinio plėvelėse suformuotose ant šukų formos elektrodų.

Darbo užduotys

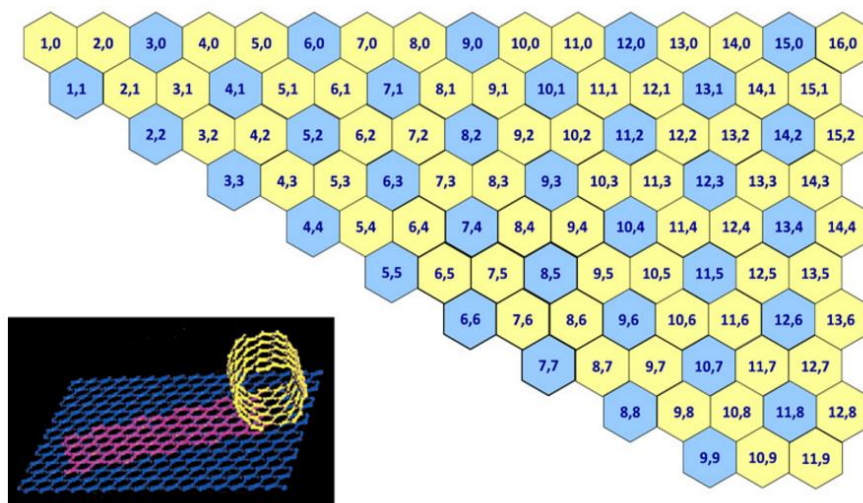
1. Išnagrinėti literatūrą apie anglies nanovamzdelius, susipažinti su krūvininkų pernašos reiškiniais organiniuose puslaidininkiniuose.
2. Susipažinti su nestacionarios fotosrovės bei uždelsto ištraukimo lauko matavimų metodais.
3. Išmatuoti bandinių fotosrovės kinetikas nestacionarios fotosrovės bei uždelsto ištraukimo lauko matavimų metodais ir įvertinti krūvininkų generacijos bei ištraukimo priklausomybes nuo pridėto elektrinio lauko, krūvininkų dreifo dinamikas.
4. Remiantis gautais duomenimis išsiaiškinti pagrindinius fotoinicijuotus procesus ir sukurti krūvininkų dinamikos modelį.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Anglies nanovamzdeliai

1.1.1. Anglies nanovamzdelių struktūra

Anglies nanovamzdeliai yra sp^2 hibridizuotos anglies, panašios į fullereną, alotropija. Jų struktūra ritinio formos, sudaryta iš šešianarių anglies žiedų, tokių pat kaip ir grafite. Kad geriau suprastume anglies nanovamzdelių struktūrą, turime susipažinti su nanovamzdelių chiraliskumo sąvoka, kadangi būtent chiraliskumas nulemia daugelį nanovamzdelių savybių. 1.1. pav. matome chiraliskumo žemėlapij, kuris sukurtas kaip įrankis, aiškinantis chiraliskumą ir jo reikšmę.

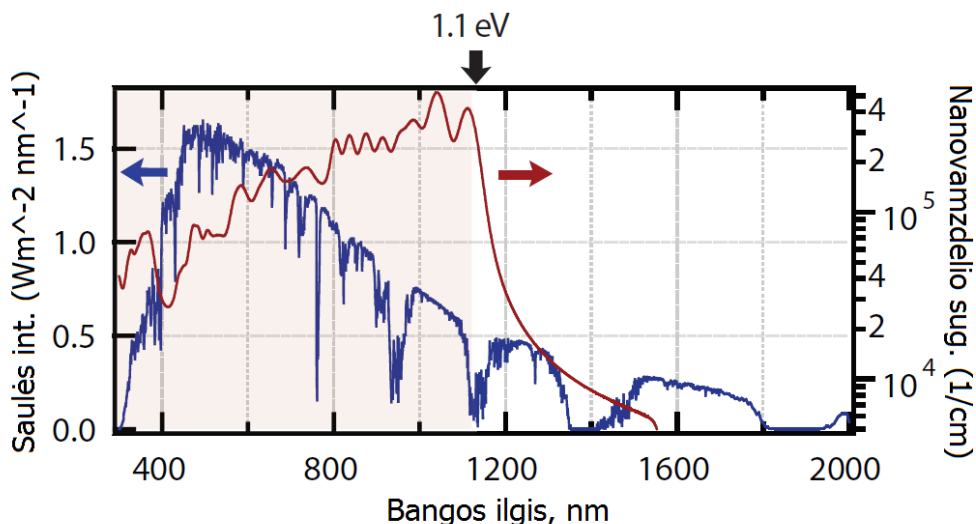


1.1. pav. Chiraliskumo žemėlapis, kuris rodo įvairius galimus anglies nanovamzdelių suformavimo būdus. Jų savybės priklausys nuo to, koku būdu jie buvo susukti, kaip parodyta įterptame paveikslėlyje. SWNT bus metaliniai kėdės konfigūracijoje (angl. „Armchair configuration“), kai $m = n$, arba, kai $m - n$ skirtumas yra 3 kartotinis [24]

Vienos sienos anglies nanovamzdelį galime įsivaizduoti kaip vieno atomo storio grafeno lakštą, susuktą į vamzdelį (žr. 1.1. pav. įterptame paveikslėlyje). Chiraliskumas nusako kryptį, kuria lakštas susuktas bei gauto vamzdelio skersmenį. Kiekvienas SWNT chiraliskumo žemėlapyje apibrėžiamas dviem sveikaisiais skaičiais, (n,m) . Pavyzdžiui, chiraliskumo žemėlapyje mėlynai pažymėti anglies nanovamzdeliai natūraliai yra metaliniai. Metaliniai yra visi vamzdeliai, kurių $n = m$ (kėdės konfigūracija), arba $n - m = 3i$, kur i yra bet koks sveikas skaičius. Geltonai pažymėti nanovamzdeliai yra puslaidininkiniai, turintys skirtingus draustinius energijos tarpus, priklausančius nuo nanovamzdelių ilgio ir chiraliskumo vektoriaus.

1.1.2. Optinė anglies nanovamzdelių sugertis

Puslaidininkiniai anglies nanovamzdeliai pasižymi stipria ir keičiama (angl. „Tunable“) šviesos sugerties savybe. Sugerties koeficientas grynų anglies nanovamzdelių plėvelėse viršija 10^6 cm^{-1} ir $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, atitinkamai ties pikais artimojoje IR ir matomoje spektro srityje. 1.2. pav. galime matyti, kaip ties piku atrodo hipotetinis grynos SWNT plėvelės, sudarytos iš 10 skirtingo (n,m) rūšių, optinės sugerties koeficientas. Šis sugerties koeficientas artimojoje IR srityje viršija 10^5 cm^{-1} , panašiai, kaip stipriai sugeriančiuose dažuose, puslaidininkiniuose polimeruose, ar tiesiatarpiuose neorganiniuose puslaidininkiuose. Vos 150 nm storio šių anglies nanovamzdelių plėvelė sugertų virš 86% AM1.5 saulės fotonų srauto, kurių energija $h\nu > 1.1 \text{ eV}$. Taigi, šalia to, kad anglies nanovamzdeliai pasižymi išimtinėmis krūvininkų pernašos savybėmis ir puikiu fotostabilumu, jie dar ir nepaprastai efektyvūs sugeriant šviesą turėdami beveik idealius draustinės juostos tarpus saulės spinduliuotei sugauti [7].

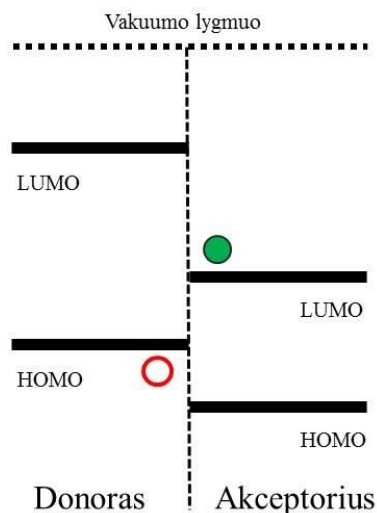


1.2. pav. Sumodeliuotas polidispersiško anglies nanovamzdelių mišinio sugerties spektras [7]

1.1.3. Anglies nanovamzdeliai kaip krūvininkų akceptorai

Anglies nanovamzdeliai dėl savo ypač aukštų krūvininkų judrių verčių yra tinkami kandidatai taikymams saulės celių aktyviuosiuose sluoksniuose. Elektronų judris bei nanovamzdelio ilgio ir pločio santykis (angl. „Aspect ratio“) yra pakankami, kad būtų galima galvoti apie fullerenų, įprasto elektronų akceptorius polimero pagrindu sukurtuose organiniuose fotovoltiniuose prietaisuose, pakeitimą. Tipinė polimero/SWNT tūrinės heterosandūros aktyviojo sluoksnio energijos lygmenų diagrama atvaizduota 1.3. pav. Krūvininkų generacija įvyksta tuomet, kai dviejų fazių sandūroje disocijuoja fotogeneruoti eksitonai. Šioje sandūroje yra galimi du krūvininkų pernašos procesai: (1) elektrono pernaša iš sužadinto polimero (donoro) žemiausio neužpildyto lygmens LUMO orbitalės į SWNT (akceptorius) LUMO orbitalę, ir (2) skylės pernaša iš sužadinto SWNT aukščiausio

užpildyto lygmens HOMO orbitalės į polimero HOMO orbitalę. Tokiai krūvininkų pernašai sandūroje įvykti reikalinga varomoji jėga (angl. „Driving force“), kuri abiem atvejais atsiranda keičiantis laisvajai energijai eksitonui disocijavus į laisvuosius krūvininkus.



1.3. pav. Supaprastinta energijos lygmenų diagrama polimero/SWNT tūrinės heterosandūros saulės elementui [7]

Nepaisant to, jog šis SWNT taikymas yra susilaukęs nemažai dėmesio, polimero/SWNT heterosandūros organinių saulės elementų efektyvumas yra ganėtinai žemas. Vis dar išlieka nemažai iššūkių, kuriuos reikia įveikti, norint panaudoti SWNT akseptorius aktyviuosiuose organinių saulės elementų sluoksniuose.

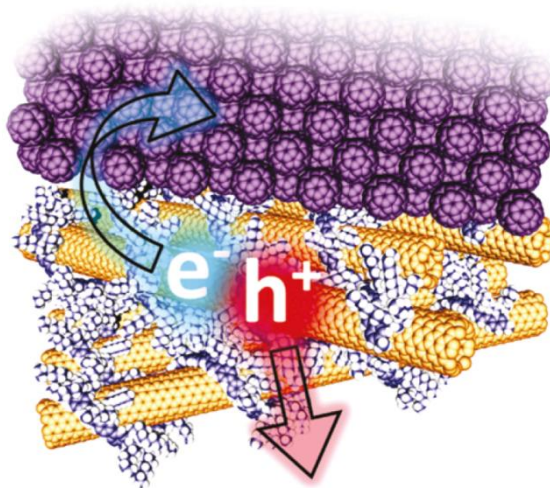
1.1.4. Anglies nanovamzdeliai kaip krūvininkų donorai

Pirmas iššūkis, su kuriuo susiduriama norint fotovoltiniuose prietaisuose panaudoti anglies nanovamzdelius kaip šviesą sugeriančią medžiagą yra eksitono ryšio energija ϵ_r . Puslaidininkiniuose SWNT ties draustinės juostos tarpu $S_1 = 1.1$ eV ji apytikriai lygi 0.25 eV [25].

Eksitonus disocijuoti į laisvus krūvininkus galima priversti naudojant tokią donoro/akceptoriaus heterosandūrą, kurioje energijos juostų skirtumas sandūroje tarp anglies nanovamzdelių (donoro) ir skylių ar elektronų akceptoriaus viršija ϵ_r . Tokiu būdu inicijuojama spontaniškas vieno poliškumo krūvio pernaša iš anglies nanovamzdelio į akceptorinę medžiagą (žr. 1.4. pav.). Šiam procesui joks išorinis elektrinis laukas nėra reikalingas. Tai labai svarbu, nes saulės elementas dirba ketvirtajame voltamperinės charakteristikos grafiko kvadrante, kur privalu iš eksitonų spontaniškai sugeneruoti laisvuosius krūvininkus, kad dominuotų teigiama fotoįtampa, o atgalinė įtampa negalėtų būti pridėdama.

Anglies nanovamzdelių/akceptorių heterosandūros, rodančios fotoatsaką iš SWNT, sėkmingai veikia. Kaip akceptorinės medžiagos, energetiškai tinkančios fotogeneruotų elektronų ištraukimui iš

optiškai sužadintų nanovamzdelių, gali būti panaudojamos medžiagos, turinčios C_{60} -fulerenų bei Si-nanokristalų. Tuo tarpu fotogeneruotų skylių ištraukimui energetiškai tinkamas poli(3-heksiltiofenas) P3HT ir jo dariniai bei kitos anglies pagrindu sudarytos medžiagos.



1.4. pav. Krūvininkų atsiskyrimą SWNT/PCBM heterosandūroje iliustruojanti schema [12]

Vertinant akceptorinių medžiagų heterosandūros su SWNT tinkamumą labai svarbus parametras yra krūvininkų atskyrimo efektyvumas. Skaičiuojant krūvininkų atskyrimo efektyvumą įvertinama, kokia dalis heterosandūrą pasiekusių eksitonų disocijavo į atskirus elektroną ir skylę. Šis efektyvumas elektronų akceptoriumi esant PCBM molekulei siekia $> 80\%$, kai nanovamzdelio diametras yra < 1 nm ($S_1 > 1$ eV) [12]. Didelis krūvininkų atskyrimo efektyvumas reikšmingas tiek moksliniu, tiek technologiniu požiūriu. Moksliniu požiūriu jis reikšmingas, nes (1) yra žymiai didesnis už stebėtą puslaidininkinių nanovamzdelių šviesos emisijos kvantinę išeigą ($< 10\%$); (2) rodo, kad abu – tamsieji ir ryškieji eksitonai (atitinkamai, optiškai ir neoptiškai galimi eksitonai) disocijuoja; ir (3) reiškia, kad eksitonų disocijacijos sparta yra labai greita, t. y., daug greitesnė nei nespindulinė eksitonų rekombinacija (10 ps) [26]. Technologiniu požiūriu didelis krūvininkų atskyrimo efektyvumas parodo, kad PCBM gali būti puiki akceptorinė medžiaga dariniuose su anglies nanovamzdeliais, kurių $S_1 > 1.0$ eV. Tai taip pat parodo, kad yra įmanomi didelio efektyvumo anglies nanovamzdelių pagrindo fotovoltiniai prietaisai ir fotodetektoriai, sukurti kombinuojant anglies nanovamzdelius kartu su fullereno molekulėmis.

1.2. Krūvininkų rekombinacija

Idealiu atveju kiekvienas atsitiktinis fotonas, kurį sugeria organinė medžiaga, turėtų be jokios sąveikos virsti į elektroną ir skylę. Deja, realiu atveju yra tam tikri nuostoliai, kurie apriboja saulės elemento veikimą. Vienas iš pagrindinių nuostolių mechanizmų organiniuose saulės elementuose yra krūvininkų rekombinacija. Žemiau aptarsime keletą krūvininkų rekombinacijos rūšių: geminalinę, negeminalinę ir Ožė rekombinaciją.

1.2.1. Geminalinė rekombinacija

Organinėse medžiagose, naudojamose fotovoltiniams taikymams, laisvų krūvininkų fotogeneracija yra sudėtinga dėl santykinai stiprios Kulono sąveikos tarp fotosužadintos geminalinės elektrono-skylės poros. Norint gauti laisvus krūvininkus ši ryšio energija turi būti įveikta iki kol įvyks geminalinė rekombinacija. Šio tipo rekombinacijai įvykti pakanka vieno fotono. Kitais žodžiais tariant, rekombinuoja elektronas ir skylė, kurie atsirado sužadinti to paties fotono. Geminalinės rekombinacijos nuostoliams priklauso eksitonas, kuris dar prieš nukeliaudamas iki sandūros relaksuoja į žemiausią būseną bei geminalinės poros, kurios rekombinuoja donoro/akceptoriaus sandūroje [27]. Krūvininkų geminalinės rekombinacijos sparta apibėžiama tokia matematine išraiška:

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n \quad (1.1)$$

kur dn/dt yra rekombinacijos metu prarastas geminalinių porų skaičius per laiko vienetą, n – geminalinių porų tankis ir α – geminalinės rekombinacijos spartos konstanta, kuri nepriklauso nuo krūvininkų generacijos spartos. Dėl pastarosios priežasties nuostoliai, atsirandantys dėl geminalinės rekombinacijos, nepriklauso nuo apšvietimo intensyvumo.

1.2.2. Negeminalinė rekombinacija

Negeminalinė rekombinacija, arba bi-molekulinė rekombinacija, yra antros eilės vyksmas. Tai reiškia, kad krūvininkai, kurie rekombinuoja vienas su kitu, buvo sukurti skirtingų eksitonų. Negeminalinės rekombinacijos sparta gali būti apskaičiuojama naudojantis šia išraiška:

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n - \beta np \quad (1.2)$$

kur β – antros eilės rekombinacijos spartos konstanta. Šio tipo rekombinacija priklauso nuo apšvietimo intensyvumo. Tai reiškia, kad didelis krūvininkų tankis gali sąlygoti didesnę krūvininkų koncentracijos gesimo tikimybę dėl bi-molekulinės rekombinacijos.

1.2.3. Ožė rekombinacija

Ožė rekombinacija pasireiškia tik ten, kur esant didelėms sužadavimo energijoms atsiranda didelė krūvininkų koncentracija. Taip yra todėl, kad šio tipo rekombinacijai reikalingi trys krūvininkai. Pirmiausia rekombinuoja elektronas ir skylė, o atsiradusi energija yra perduodama trečiajam krūvininkui (elektronui arba skylėi). Tokiu būdu krūvininkas sužadamas į aukštesnę energijos būseną. Ožė rekombinacijos sparta gali būti randama iš formulės:

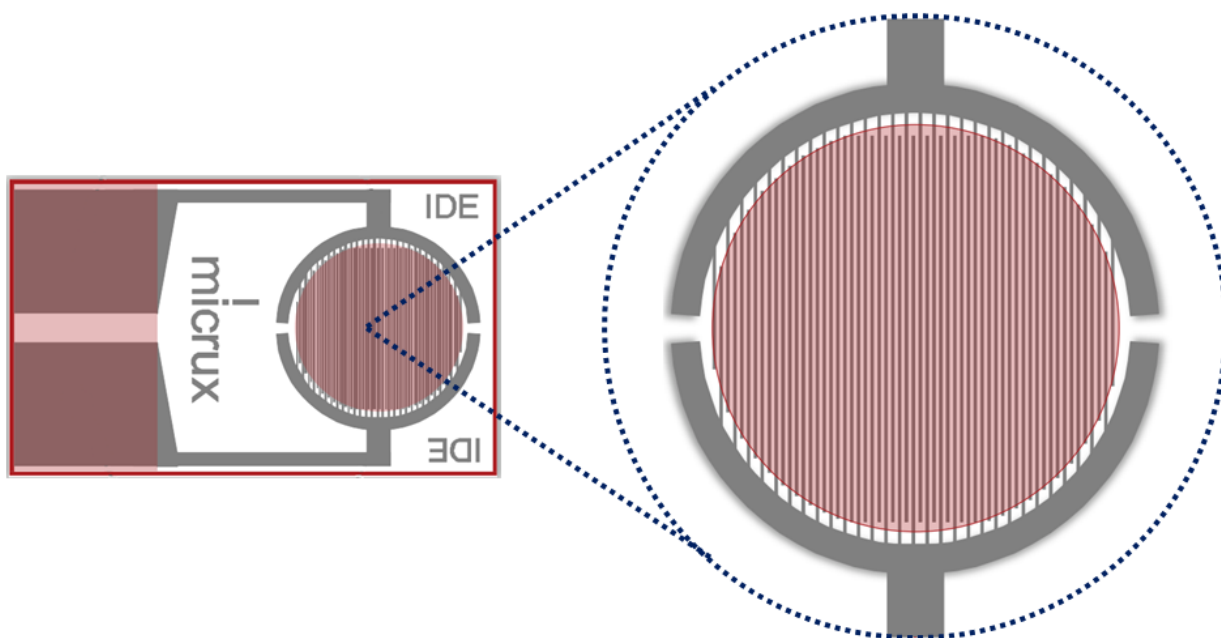
$$\frac{dn}{dt} = -\gamma Xp \quad (1.3.)$$

kur γ yra konstanta, X – krūvininkų porų tankis ir p – laisvųjų krūvininkų tankis.

2. Tyrimo objektas ir metodai

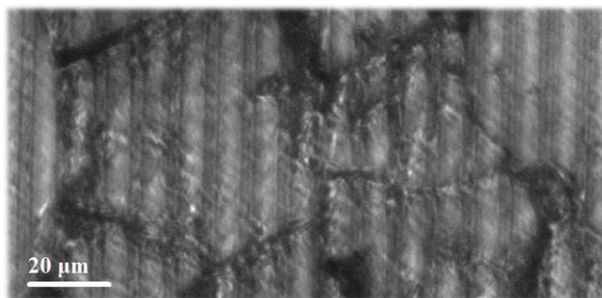
2.1. Tyrimams naudoti bandiniai

Anglies nanovamzdeliai, kurie buvo naudojami bandinių paruošimui, išgryninti iš CoMoCAT tipo anglies nanovamzdelių suodžių (99.9%, Sigma Aldrich) apvelkanti juos poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co(6,6-2,2-bipyridine)] (PFO-Bpy) polimeru taip, kaip aptarta straipsnyje [28]. Iš šių nanovamzdelių vėliau paruoštas tirpalas su chlorbenzenu. Tuomet įvairiais santykiais sumaišytas su PCBM tirpalu. Gauti tirpalai užlieti (angl. „Drop-cast“) ant šukų formos elektrodų, kurių aktyvusis plotas yra 19.6 mm^2 . Šukos sudarytos iš 150 nm storio $5 \mu\text{m}$ pločio platinos elektrodų, tarp kurių – $5 \mu\text{m}$ pločio tarpai (žr. 2.1. pav.).



2.1. pav. Šukų formos elektrodai. Padidintame elektrodų vaizde matyti jų aktyvusis plotas

Tirpale anglies nanovamzdeliai greitai sulipdavo į gumulus (angl. „Bundles“), kurie užlieti ant elektrodų suformuodavo tinklines struktūras, matomas 2.2. pav. Horizontalios linijos čia rodo elektrodus ir tarpus tarp jų, o netvarkingai išsimėčiusios tamsios sritys rodo nehomogeninį nanovamzdelių pasiskirstymą. Tam, kad galėtume atskirti bandinius su skirtingomis PCBM ir anglies nanovamzdelių koncentracijomis, šiame darbe naudosime sutrumpinimus PCBM/CNT(x/y). Čia x/y reiškia apytiksliai PCBM masės dalį anglies nanovamzdeliuose. Kadangi anglies nanovamzdelių koncentracija tirpaluose nebuvo tiksliai išmatuota, x/y santykio vertės buvo išskaičiuotos iš plėvelių sugerties spektrų naudojantis publikuotomis SWNT optinės sugerties juostomis [29],[30].



2.2. pav. PCBM/SWNT(120/1) plėvelės su 120/1 PCBM masės anglies nanovamzdeliuose santykiu mikroskopinis vaizdas

2.2. Aparatūra ir tyrimo metodai

2.2.1. Stacionarios fotosrovės metodas

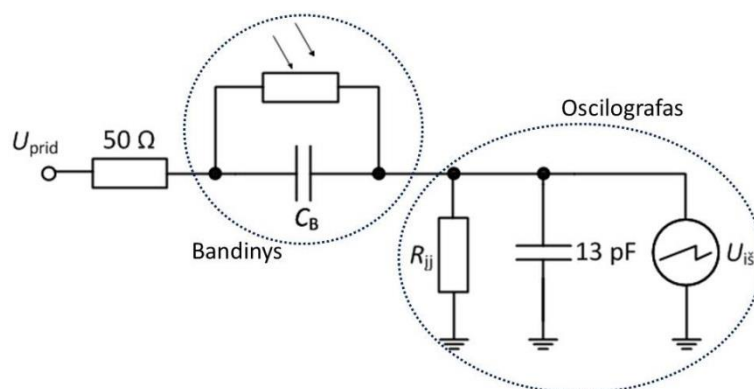
Stacionari fotosrovė buvo matuojama Keithley 6487 pikoampermetru. Ant šukų formos elektrodų buvo pridėdama stacionari įtampa (iki 5 V), taip suformuojant elektrinį lauką tarp gretimų elektrodų. Elektrinio lauko stipris netoli elektrodų ir viduryje tarp jų skyrėsi apie 4 kartus. Bandiniai buvo apšviečiami žaliu (520-530 nm) šviesos diodu, kurio žadinimo intensyvumas matavimo metu siekė $300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Atėmus srovę, matuotą tamsoje, iš srovės, matuotos esant apšvietimui, buvo gaunama fotosrovė.

2.2.2. Nestacionarios fotosrovės metodas

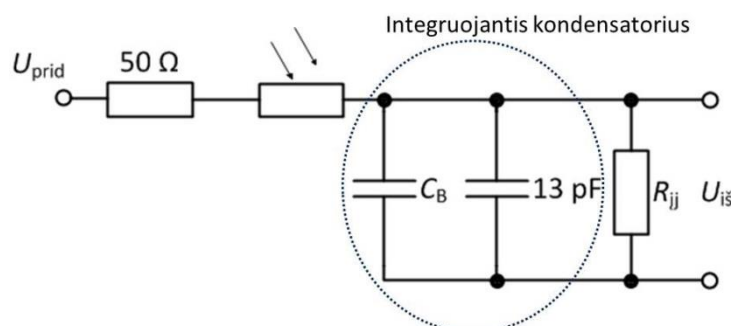
Nestacionarios fotosrovės (angl. „Transient photocurrent“) metodu buvo matuojamos fotosrovės kinetikos. Metodo esmė – krūvininkų ištraukimas, pridėjus stačiakampį įtampos signalą ir signalo metu paleidžiant lazerio impulsą, kad būtų sugeneruotas krūvis.

Matavimai atlikti naudojantis Agilent Technologies DSO5054A oscilografu ir Tektronix AFG3101 funkcinio generatoriumi, kurio išėjimo varža lygi 50Ω . Bandiniai žadinti subnanosekundinės trukmės 532 nm arba 1064 nm bangos ilgio lazerio impulsais. Lazerio impulso pasikartojimo dažnis 5 Hz. Nestacionari fotosrovė matuota srovės režime (oscilografo įėjimo varža $R_{ij} = 50 \Omega$) ir integruotos fotosrovės režime (oscilografo įėjimo varža $R_{ij} = 1 \text{ M}\Omega$) (žr. 2.3. pav.). Pastaruoju atveju matuojama įtampa, kuri krinta ant bandinio, kurio talpa C_B veikia, kaip integruojantis kondensatorius (žr. 2.4. pav.). Integruota fotosrovė gali būti apibūdinama, kaip $I_{int}(t) = \int_0^t I(t') dt'$. Matavimams neprireikė jokio papildomo kondensatoriaus. Matavimų skyra srovės režime siekė apie 10 ns. Tokią skyrą pagrinde nulėmė oscilografo įėjimo varža bei bandinio talpa, kuri priklausomai nuo PCBM/SWNT plėvelės kompozito svyravo nuo 3 iki 20 nF. Integruotos fotosrovės režime skyra buvo geresnė ir siekė apie 2 ns. Ją pagrinde apribojo neideali elektrinė matavimų grandinė. Šis režimas dar geras tuo, kad gelbsti matuojant silpnas sroves ilguose laikuose.

Visi matavimų rezultatai buvo išvedami į kompiuterio ekraną ir išsaugomi tekstiniu (.txt) formatu bei naudojami tolimesnei analizei.



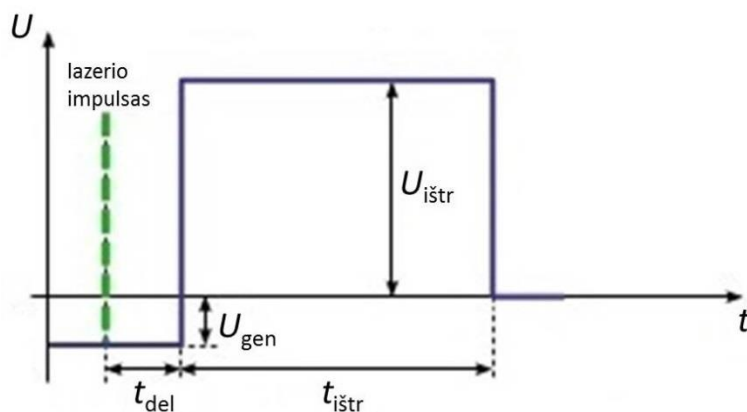
2.3. pav. Nestacionarios fotosrovės tyrimo metodo principinė schema



2.4. pav. Nestacionarios fotosrovės tyrimo metodo ekvivalentinė schema integruotosios fotosrovės matavimo atveju. Šiuo atveju bandinio talpa veikia kaip integruojantis kondensatorius

2.2.3. Uždelsto ištraukimo lauko metodas

Fotogeneracijos ir rekombinacijos dinamikoms ištirti naudotas uždelsto ištraukimo lauko (angl. „Time-delayed collection field“ (TDCF)) metodas. Šio metodo esmė pavaizduota 2.5. pav. Tirdami krūvininkų generacijos priklausomybę nuo elektrinio lauko, keitėme generacijos įtampą U_{gen} , o ištraukimo įtampą $U_{i\text{str}}$ laikėme pastovią. Tirdami krūvininkų rekombinacijos priklausomybę nuo elektrinio lauko darėme priešingai – keitėme ištraukimo įtampą, o generacijos įtampą laikėme pastovią. Lazero impulsas lyginant su generatoriaus impulsu buvo uždelstas per delsos trukmę t_{del} . Šio metodo elektrinė schema buvo analogiška nestacionarios fotosrovės metodo elektrinei schemai.

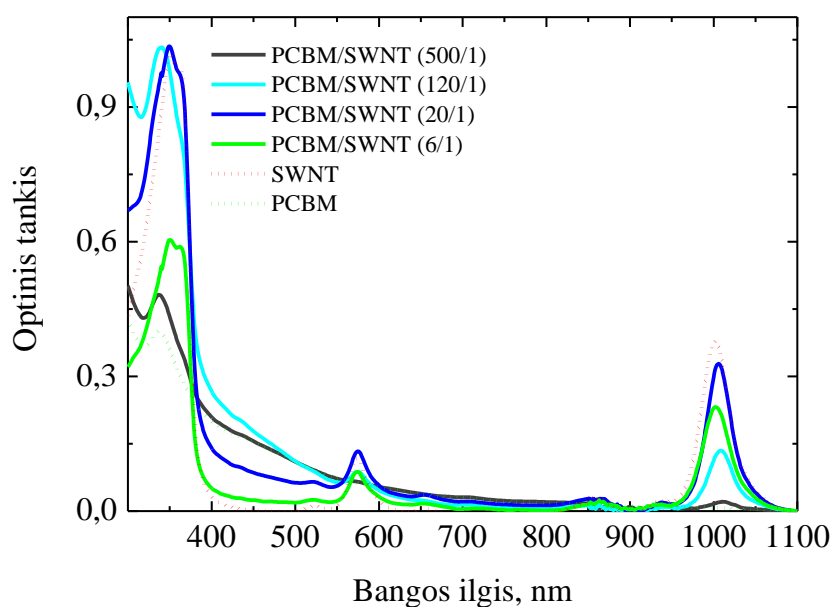


2.5. pav. TDCF metodo matavimo principas

3. Darbo rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Bandinių sugertis

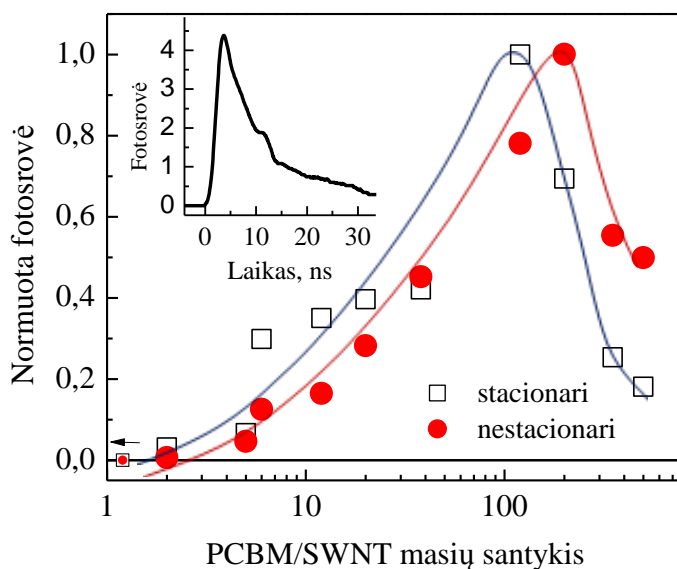
Tiriamąjį darbu metu buvo išmatuoti bandinių su skirtingais PCBM/SWNT masių santykiais sugerties spektrai (3.1. pav.). Sugertis ties 1000 nm ir 580 nm priskiriama dviems žemiausios energijos dipoliškai leistiniams (6,5) anglies nanovamzdelių eksitoniniams šuoliams. Bandinių su didele PCBM masės dalimi sugertis tarp 400 nm ir 500 nm priskiriama pagrinde PCBM'ui, o ultravioleto srityje sugeria abu – tiek fullerenai, tiek anglies nanovamzdeliai. Sugerties spektruose matomas apytiksliai 7 nm anglies nanovamzdelių eksitoninės juostos raudonasis poslinkis mišiniuose gali atsirasti dėl dielektrinio ekranavimo kaimyninėmis PCBM molekulėmis [25].



3.1. pav. Plėvelių su skirtingomis PCBM masės anglies nanovamzdeliuose dalimis, užlietų ant šukų formos elektrodų, sugerties spektrai. Šukų pralaidumas iškompensuotas

3.2. Stacionarus ir nestacionarus fotolaidumas PCBM/SWNT plėvelėse

Siekdami gauti detalesnį fotolaidumo savybių vaizdą plėvelėse su skirtingu PCBM/SWNT masių santykiu, atlikome fotosrovių matavimus stacionariame ir nestacionariame režimuose. Matavimai stacionariame režime atlikti bandinius apšviečiant halogenine lempa, o reikiamas žadinimo bangų diapazonas pasirinktas naudojant juostą praleidžiančius filtrus (angl. „Band-pass filters“). Pakankamai didelė fotosrovė buvo matoma tik tuomet, kuomet buvo žadinama į anglies nanovamzdelių sugerties juostas. Žadinant ties maždaug 450 nm ir 700 nm tarp SWNT eksitoninių juostų gauta labai maža fotosrovė, arba jos visai nėra. Taigi, tai rodo, kad žadinimas į fullereno molekules praktiškai neprideda prie bendros fotosrovės vertės. Tolimesniems tyrimams naudojome 520-530 nm bangos ilgio šviesos diodą.



3.2. pav. Stacionarios ir nestacionarios fotosrovės priklausomybės keičiantis PCBM/SWNT masių santykiui. Mažesni simboliai grafiko apačioje žymi fotosrovės vertes bandiniuose be PCBM. Fotosrovė sunormuota pagal sugertos šviesos intensyvumą, dėl skirtingos bandinių sugerties keičiantis komponentų masių santykiui. Įterptas paveikslėlis rodo tipinę nestacionarios fotosrovės kinetiką

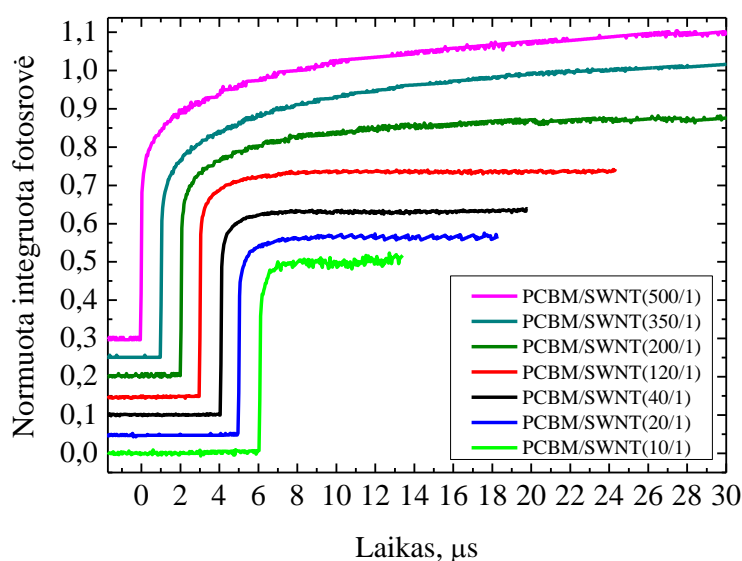
Gauti rezultatai parodė, kad fotosrovė stacionariame režime priklauso nuo PCBM/SWNT masių santykio (3.2. pav.). Žadinimo intensyvumas matavimo metu siekė $300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Skirtingo masių santykio PCBM/SWNT bandiniuose šio bangos ilgio šviesos sugertis skyrėsi ir mažėjo didėjant fullereno molekulių kiekiui. Dėl šio skirtumo fotosrovė buvo sunormuota pagal sugertos šviesos intensyvumą. Normuota fotosrovė bandiniuose su grynais anglies nanovamzdeliais ir bandiniuose su maža PCBM dalimi buvo labai nežymi. Didėjant PCBM koncentracijai iki kol PCBM/SWNT masių santykis pasiekia maždaug 100, fotosrovė auga, vėliau ji pradeda kristi. Panaši priklausomybė gauta ir naudojant impulsinį lazerio žadinimą. Žadinant impulsiniu signalu

gaunamas trumpas fotosrovės impulsas, kurio trukmę pagrindė lėmė aparatūros laikinė skyra (žr. 3.2. pav. įterptame paveikslėlyje). Be viso to, ilgesnėje laiko skalėje vis dar stebimas silpnas fotosrovės signalas. 3.2. paveikslėlyje atidėtos fotosrovės signalo amplitudės. Dėl nemonotoniškos fotosrovės priklausomybės nuo fullereno dalies bandiniuose galima teigti, kad mažiausiai du konkuruojantys procesai nulemia fotosrovės dydžio vertę. Fotosrovės didėjimas prie mažų PCBM koncentracijų gali būti paaiškinamas šitaip: fullereno molekulės, kaip savo straipsnyje teigia Li ir bendraautoriai, veikia kaip elektronų akceptorai dalyvaudami krūvininkų generacijoje [5]. Bandiniuose, kuriuose nėra PCBM, stebimas nedidelis fotosrovės signalas gali būti atsiradęs dėl priemaišų ar defektų. Krūvininkų generacijos efektyvumas turėtų įsistinti pakankamam PCBM molekulių kiekiui apsupus anglies nanovamzdelius, nes tokiu būdu užtikrinamas efektyvus elektronų atskyrimas. Kuomet bandiniuose PCBM dalis pasidaro labai didelė, fotosrovė krinta. Šis kritimas gali būti nulemtas bandinio tamsinės varžos (angl. „Dark state resistance“) augimo nuo ~8 kΩ grynuose SWNT plėvelėse iki ~200 kΩ plėvelėse su didžiausia PCBM masės dalimi. PCBM molekulės, veikiamos, sukuria sluoksnius, kurie elektriškai izoliuoja nanovamzdelius nuo metalinių elektrodų ir, turbūt, nuo vienas kito. Nestacionariame režime fotosrovės kritimas išreikštas mažiau lyginant su fotosrovės kritimu stacionariame režime, kuomet PCBM masės dalis didelė (žr. 3.2. pav.). Tai atitinka ankstesnį paaiškinimą: krūvininkai, judantys izoliuotų SWNT viduje nedaro įtakos stacionariai fotosrovei, bet gali gerokai prisidėti prie nestacionaraus fotoelektrinio signalo dėl poslinkio srovės.

Toliau tirdami fotosrovės savybes bandiniuose su skirtingais PCBM/SWNT masių santykiais išmatavome integruotas fotosrovės kinetikas. Šiuo atveju naudojant 1 MΩ oscilografo įėjimo varžą matuojama įtampa ant integruojančio kondensatoriaus. Integruotų fotosrovės kinetikų matavimas suteikia galimybę detektuoti labai silpnas fotosroves ilgose laiko skalėse. Šių kinetikų pavyzdys pateiktas 3.3. paveikslėlyje, kur visos kinetikos sunormuotos į greitąją fotosrovės kinetikos komponentę, t.y. taip, kad pradinis greitas integruotos fotosrovės šuoliukas būtų vienodas. Kadangi integruotos fotosrovės kinetikos kelių dešimčių mikrosekundžių eigoje pradeda mažėti dėl riboto bandinių įsikrovimo laiko, joms buvo atlikta kreivių korekcija taip, kaip aprašyta Kettlitz ir bendraautorių straipsnyje [31].

Stebėtos integruotos fotosrovės kinetikos susideda iš trijų augimo komponentių. Pradinė ultrasparčioji komponentė rodo, kad fotosrovė gęsta greičiau nei mūsų matavimo stendo laikinė skyra, t. y. greičiau nei 2 ns. Antroji komponentė, kaip ir pirmoji, matoma visuose bandiniuose. Ji parodo fotosrovės gesimą per keletą mikrosekundžių. Lėčiausia komponentė siekia dešimtis mikrosekundžių ir pastebima tik bandiniuose su didele PCBM dalimi. Tai leidžia lėčiausią fotosrovės komponentę priskirti elektrono dreifui per fullereno molekules. Yra žinoma, kad elektronų judris PCBM^e siekia nuo 10^{-1} cm²/(Vs) iki 10^{-3} cm²/(Vs) [32]–[35]. Pagal tai elektronų

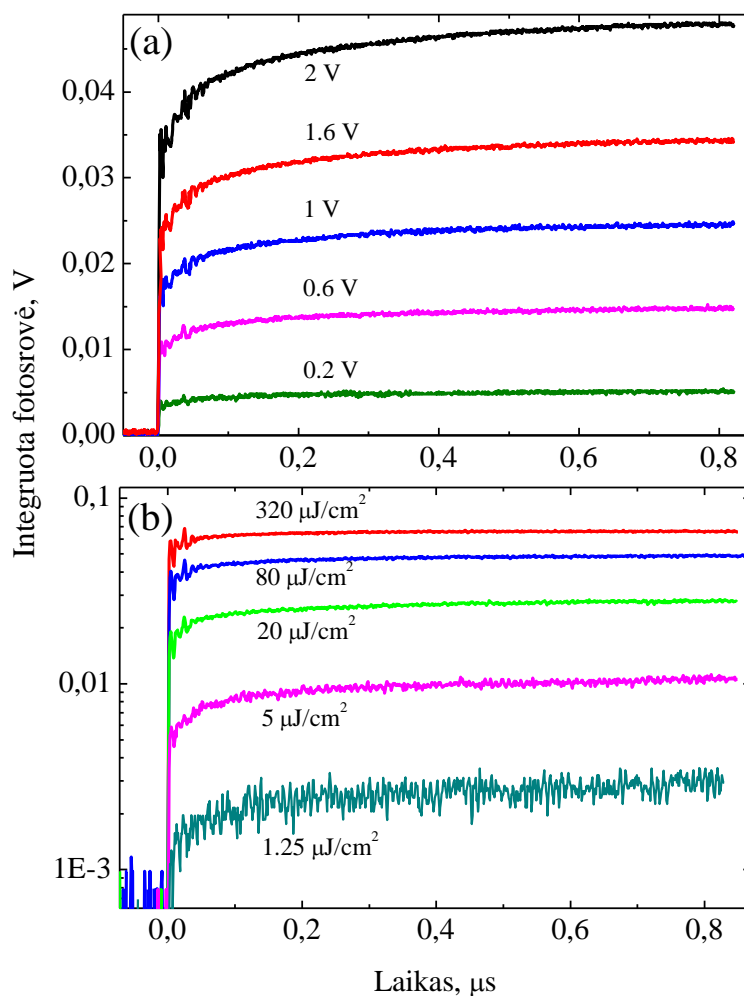
ištraukimo trukmės siekia nuo 1 μs iki 100 μs , kuomet pridedama 2 V įtampa. Visa tai puikiai dera su eksperimentiškai gautu fotosrovės gesimu. Tačiau, kuomet PCBM masės dalis bandiniuose maža, fulerenas, ko gero, nebesuformuoja vientisų plėvelių. Iš bandinių sugerties spektrų ties 450 nm bangos ilgiu (optinis tankis ~ 0.1) apskaičiuotas PCBM plėvelės storis siekia ~ 20 nm bandiniuose su didele PCBM dalimi ir mažiau nei 1 nm – PCBM/SWNT(40/1) bandinyje. Dėl to fulerenas bandiniuose su maža jo dalimi akivaizdžiai yra izoliuotas ir, veikiausiai, dalinai adsorbuotas ant anglies nanovamzdelių. Šiuo atveju elektronai tampa lokalizuoti izoliuotose PCBM molekulėse ir lieka nejudrūs. Dėl šios priežasties lėtoji fotosrovės komponentė, kuri susijusi su elektronų judėjimu, yra nepastebima.



3.3. pav. Integruotos fotosrovės kinetikos bandiniuose su skirtinga PCBM masės anglies nanovamzdeliuose dalimi, žadinant 1064 nm bangos ilgio $16 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ energijos impulsu pridėjus 2 V įtampą. Dėl aiškesnio atvaizdavimo kinetikos sunormuotos į vienodą greitosios komponentės intensyvumą ir paslinktos vertikalčiai bei horizontalčiai

Elektrono judėjimo per PCBM molekules detalčiau neanalizuosime. Vietoje to susitelksime į ultrasparčiąją ir lėtąją (kelių mikrosekundžių) fotosrovės komponentes, kurios matomos visuose bandiniuose, net ir be fulereno. Parodysime, kad šios komponentės gali būti susijusios su skylių judėjimu anglies nanovamzdelių tinkle.

Buvo išmatuotos integruotos fotosrovės kinetikos keičiant pridedamą įtampą bei keičiant žadinimo intensyvumą. Kaip atrodo gauti rezultatai galime matyti 3.4. paveikslėlyje (a) ir (b) atveju. Čia pateikiamos PCBM/SWNT(120/1) bandinio kinetikos. Žadinimo bangos ilgis buvo 1064 nm. Kadangi fulereno molekulės neturi sugerties ties 1064 nm bangos ilgiu, fotosrovę vienareikšmiškai galime priskirti anglies nanovamzdelių sužadimui į ilgabangį eksitoninės juostos kraštą. Fotosrovė yra proporcinga pridedamai įtampai, o kinetikų forma nuo pridėtos įtampos eksperimento tikslumo ribose nepriklauso.

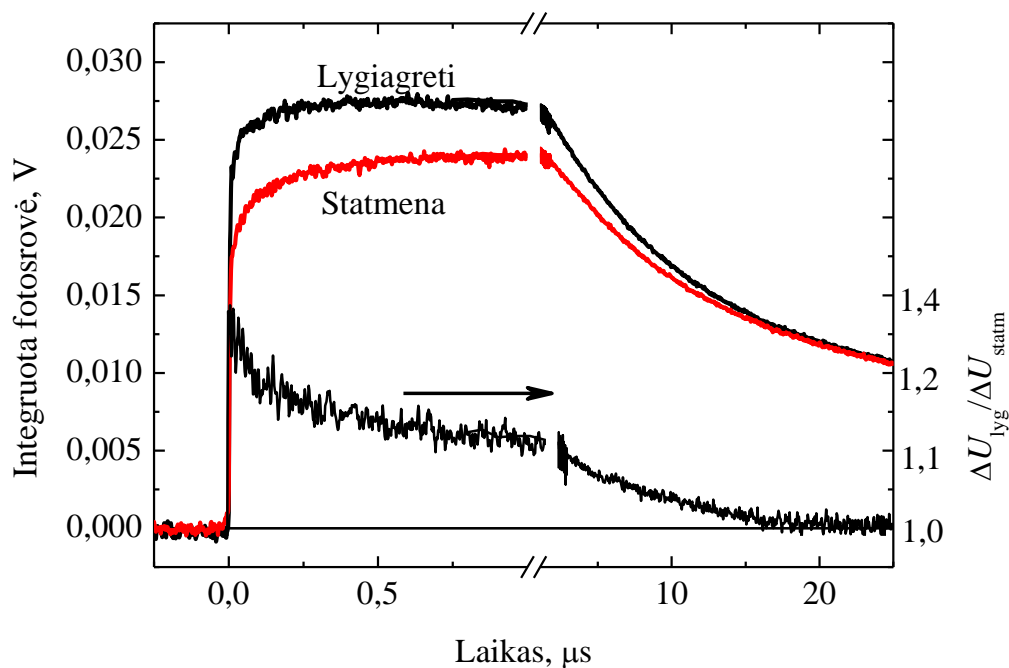


3.4. pav. Integruotos fotosrovės kinetikos matuotos PCBM/SWNT(120/1) bandinyje prie skirtingų pridėdamų įtampų (a) ir skirtingų žadinimo intensyvumų (b). Žadinimo bangos ilgis 1064 nm

Integruotų fotosrovės kinetikų priklausomybė nuo žadinimo intensyvumo yra kiek sudėtingesnė (žr. 3.4. pav. (b)). Žadinimo intensyvumui didėjant iki $5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ fotosrovė auga tiesiškai nekeisdama kinetikos formos. Iš to galima manyti, kad negeminalinė elektrono-skylės rekombinacija ar kiti netiesiniai reiškiniai krūvininkų dinamikoms prie žemų žadinimo tankių įtakos neturi. Tačiau prie didesnio žadinimo intensyvumo integruotos fotosrovės kinetikos išsotina. Taip pat sumažėja lėtosios komponentės indėlis. Pastaroji prie didžiausio naudoto žadinimo intensyvumo beveik išnyksta. Apskaičiavimai, gauti įvertinus visą anglies nanovamzdelių kiekį į kvadratinį plėvelės vienetą ir sugertų fotonų tankį, leidžia manyti, kad integruotos srovės sotis prasideda maždaug tada kai sukuriamas vienas sužadimas viename anglies nanovamzdelyje.

Buvo išmatuotos integruotos fotosrovės kinetikos, kai žadinančios šviesos elektrinio lauko poliarizacija buvo lygiagreti ir statmena pridėtam elektriniam laukui, taip pat išreikštas tų poliarizacijų santykis (3.5. pav.). Bandiniai žadinti lazerio impulsu, kurio bangos ilgis 1064 nm. Ultrasparčioji integruotos fotosrovės komponentė buvo didesnė lygiagrečios poliarizacijos atveju

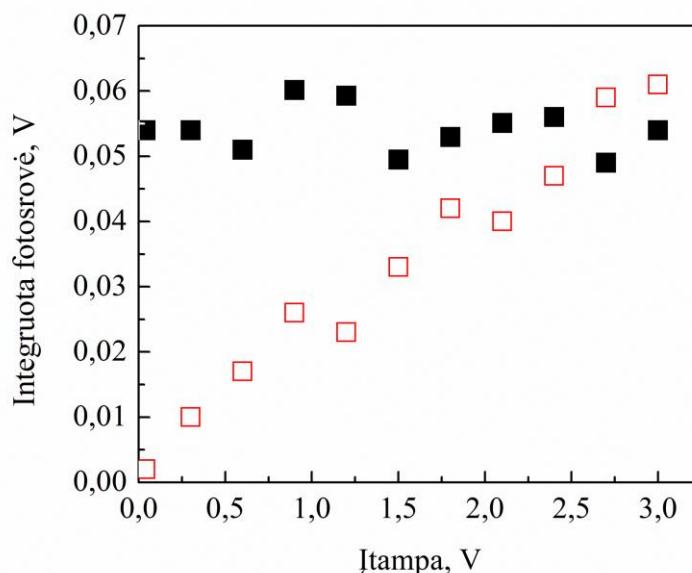
maždaug 1.3 kartus. Žadinimo intensyvumo poliarizacijos poveikis mažėja lėtos skylės judėjimo fazės metu. Jis visiškai išnyksta po kelių dešimčių μs . Ši priklausomybė nuo poliarizacijos leidžia manyti, kad ultrasparčiosios fotosrovės fazės metu skylės lieka ant to paties anglies nanovamzdelio, kur ir buvo sugeneruotos. Skylių judėjimas tarp anglies nanovamzdelių yra lėtas ir užtrunka iki kelių mikrosekundžių. Visiškas poliarizacijos atminties praradimas yra dar lėtesnis ir tęsiasi fotosrovei esant labai silpnai.



3.5. pav. Integruotos fotosrovės kinetikos matuotos PCBM/SWNT(120/1) bandinyje žadinant lygiagrečiai ir statmenai pridedamam elektriniam laukui poliarizuota šviesa. Kinetikos nėra koreguotos pagal matavimo grandinės RC. Apatinė kreivė rodo šių kinetikų santykį

3.3. Uždelsto ištraukimo lauko matavimai PCBM/SWNT plėvelėse

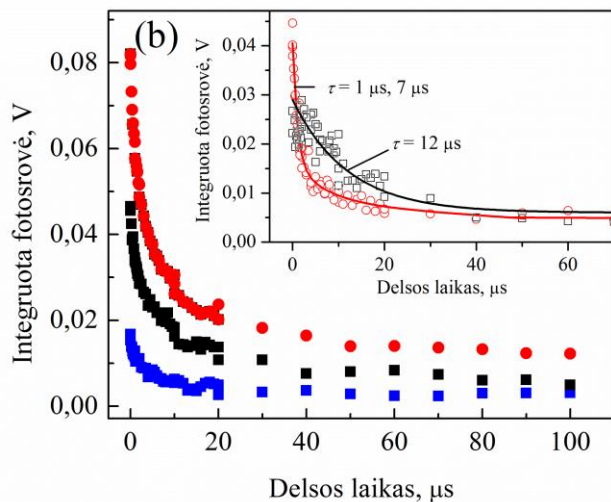
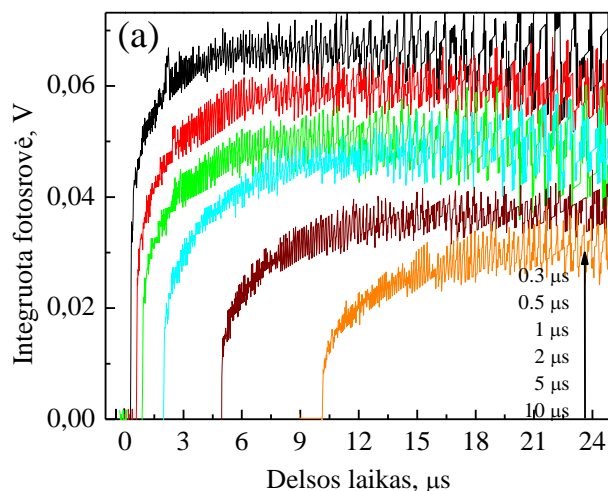
Uždelsto ištraukimo lauko (angl. „Time-delayed collection field“ (TDCF)) tyrimai padeda atskirti krūvininkų generacijos ir krūvininkų ištraukimo fazes bei ištirti jų savybes atskirai viena nuo kitos. Šio tyrimo metodo metu fotosrovės kinetikos gautos kartu su tamsinės srovės kinetikomis. Atėmus vieną iš kitos nestacionarias kinetikas su optiniu žadinimu ir be jo buvo gautos vien tik fotosrovės kinetikos. Integruotos fotosrovės kinetikos sukurtos uždelsto ištraukimo lauko yra labai panašios į gautas prie stacionarios įtampos (žr. 3.7. pav. (a)). Ištrauktas krūvis, išmatuotas esant pastoviam 300 ns delsos laikui, auga tiesiškai didėjant ištraukimo įtampai (3.6. pav.). Tai parodo, kad krūvininkų ištraukimas yra pagrindinis dalykas, dėl kurio fotosrovė priklauso nuo pridėamos įtampos. Tai taip pat leidžia suprasti, kad naudota įtampa buvo nepakankama visiems fotogeneruotiems krūvininkams ištraukti. Iš kitos pusės, integruota fotosrovė (nepaisant taškų atsitiktinio išsibarstymo) yra nepriklausoma nuo optinio žadinimo metu pridėtos įtampos (generacijos įtampa). Ištraukimo įtampa šio matavimo metu buvo 2 V ir nebuvo keičiama. Akivaizdu, kad krūvininkų fotogeneracijai išorinis elektrinis laukas nėra reikalingas. Elektrinis laukas (mažiausiai iki 10^4 V/cm stiprio) nedaro įtakos sugeneruotų krūvininkų skaičiui. Ši išvada sutinka su Park'o ir bendraautorių straipsnyje [19] padaryta išvada apie spontaniinę krūvininkų generaciją tirpale esančiuose anglies nanovamzdeliuose.



3.6. pav. Integruotos fotosrovės priklausomybės nuo generacijos įtampos, kai ištraukimo įtampa lygi 2 V (pilni kvadratai) ir nuo ištraukimo įtampos, kai generacijos įtampa lygi 0 V (tušti kvadratai), esant 300 ns delsos laikui PCBM/SWNT(120/1) bandinyje

3.7. paveikslėlyje atvaizduotos integruotos fotosrovės kinetikų priklausomybės nuo delsos laiko tarp optinio žadinimo impulso (kai generacijos įtampa 0 V) ir elektrinio ištraukimo impulso, kurio amplitudė 2 V. Ši priklausomybė parodo, kaip fotosrovė, kuri yra proporcinga krūvininkų

tankio ir jų judrio sandaugai, mažėja laikui bėgant. Pirmomis mikrosekundėmis šis mažėjimas yra staigus, tuo tarpu, prabėgus kelioms dešimtims mikrosekundžių, fotosrovės mažėjimas beveik stabilizuojasi. Taip pat pastebime, jog ir integruotų fotosrovės kinetikų forma priklauso nuo delsos laiko. Didėjant delsos laikui greitoji fotosrovės komponentė gęsta greičiau nei lėtoji komponentė. Pastaroji sulėtėja esant ilgesnei ištraukimo lauko delsai. Šie integruotų fotosrovių kinetikų pokyčiai rodo ne tik, kad krūvininkų tankis ilgesniuose delsos laikuose mažėja, bet ir tai, kad krūvininkų judris taip pat kinta. Krūvininkų judrio mažėjimas yra priskiriamas jų lokalizacijai žemų energijų būsenose, kas yra tipiška krūvininkų dinamikoms netvarkiose medžiagose [36].



3.7. pav. a) TDCF integruotos fotosrovės kinetikos prie skirtingų delsos laikų tarp optinio žadinimo impulso ir elektrinio ištraukimo impulso, matuotos PCBM/SWNT(120/1) bandinyje, kai generacijos įtampa lygi 0 V ir ištraukimo įtampa lygi 2 V. b) TDCF integruotos fotosrovės verčių priklausomybės nuo ištraukimo delsos laiko, matuotos PCBM/SWNT(120/1) bandinyje, kai generacijos įtampa lygi 0 V ir ištraukimo įtampa lygi 2 V prie $320 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, $80 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ir $20 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ žadinimo intensyvumų. Įterptas paveikslėlis rodo tą pačią priklausomybę greitajai (raudoni simboliai) ir lėtajai (juodi simboliai) fotosrovės komponentei. Linijos rodo priklausomybių aproksimaciją eksponentine arba bi-eksponentine gesimo funkcija

3.7. pav. įterptame paveikslėlyje matome integruotos fotosrovės kinetikų priklausomybės nuo delsos trukmės suskaidymą į greitą ir lėtą gesimo komponentes. Greitoji komponentė gęsta per pirmas keletą mikrosekundžių (gesimo konstanta lygi maždaug 1 μ s). Ilgesniuose laikuose gesimo trukmė išauga iki 7 μ s, o ties 50-100 μ s delsos laiku fotosrovės kinetikos eksperimento tikslumo ribose jokių pokyčių nepatiria. Nesikeičianti kinetikų forma matuojant priklausomybes nuo delsos trukmės kuomet žadinimo intensyvumas kito 16 kartų rodo, kad bi-molekulinė krūvininkų rekombinacija neturi didelės įtakos.

Reikėtų paminėti, kad fotolaidumo gesimo kinetikos yra daug greitesnės anglies nanovamzdelių suspensijose tirtose naudojant THz spektroskopiją [19]. Tačiau, tai neturėtų stebinti, kadangi skiriasi šių tyrimų metodai bei bandinių paruošimo būdai, taip pat mūsų tyrime naudoto metodo laikinė skyra yra žemesnė.

4. Krūvininkų fotogeneracija, dreifas ir rekombinacija PCBM/SWNT plėvelėse

Iš rezultatų aptartų anksčiau galime daryti išvadą, kad polimeru apgaubto SWNT/PCBM sistemoje fotosrovė sukuriama dėl spontaninės elektronų pernašos iš sužadinto anglies nanovamzdelio į fulereno molekulę. Fotosrovę per pirmas mikrosekundes priskyrėme skylės pernašai tarp skirtingų to paties chiralizmo SWNT. Tuo tarpu labai lėtą fotosrovės komponentę, kuri yra matoma bandiniuose su didele PCBM dalimi, priskyrėme elektronų pernašai per PCBM. Tačiau krūvininkų savybės ir judėjimo ypatumai anglies nanovamzdeliuose reikalauja tolimesnės analizės.

Toliau nagrinėsime ir lyginsime integruotos fotosrovės kinetikas matuotas esant pastoviai įtampai ir uždelsto ištraukimo lauko metodu. Integruotos fotosrovės kinetikų priklausomybės nuo delsos laiko rodo daug lėtesnį fotosrovės gesimą nei fotosrovės kinetikos prie pastovios pridėdamos įtampos. Per pirmas mikrosekundes TDCF fotosrovės signalas krenta apie 20-30%, kai tuo tarpu stacionaraus režimo sąlygomis (kai pridėdama pastovi įtampa) šis signalas toje pačioje laiko skalėje krenta apie 98%. Tai rodo, kad fotosrovės gesimą pastovios pridėdamos įtampos sąlygomis nulemia skirtingi ir daug greitesni procesai nei krūvininkų tankio ir judrio mažėjimas esant elektriniam laukui lygiam nuliui.

Kad galėtume suprasti fotosrovės kinetikų kilmę iš naujo pažvelkime į erdvinę tyrimams naudotų bandinių struktūrą. Anglies nanovamzdeliai ir jų gumulai, kaip jau kalbėta anksčiau, gali būti laikomi disperguotais izoliuotoje PCBM matricoje arba ore. Tokiomis sąlygomis fotogeneruotų skylių dreifo nuotolis yra apribotas SWNT gumulų, suformuojančių perkoliacinius kelius, matmenų. Tikėtina, kad krūvininkų judėjimas anglies nanovamzdelių viduje yra daug greitesnis, nei jų šuoliai tarp anglies nanovamzdelių [37]. Be to, yra teigama, kad anglies nanovamzdelių viduje esantys krūvininkai yra delokalizuoti. Jų delokalizacijos ilgį defektai bei priemaišos apriboja iki 100 nm [38]. Manoma, kad delokalizacijos ilgį gali apriboti ir nanovamzdelių apvilkinimas polimeru, dėl ko jis dar labiau sutrumpėja. Krūvininkų, esančių jų delokalizacijos srityje, pradinės dinamikos yra laikomos skylių tankio pasiskirstymo momentine poliarizacija. Dėl jos sukuriama poslinkio srovė (angl. „Displacement current“). Tuo tarpu šuoliai per barjerus pačiuose nanovamzdeliuose riboja krūvininkų judrį [39]. Taigi, krūvininkų judėjimas anglies nanovamzdelio viduje turėtų būti hierarchinio pobūdžio. Tokioje sistemoje suminę srovę galėtume užrašyti šitaip:

$$I_{sum} = e\Delta p n(t)F(t) + e \int_0^t n_{jud}(t')\mu(t')F(t')dt' \quad (4.1.)$$

kur $n(t)$, $n_{jud}(t')$ yra, atitinkamai, visų ir judrių krūvininkų tankiai, Δp yra poliarizuojamumo skirtumas tarp neutralaus SWNT ar jo dalies ir dalies, kurioje yra krūvininkas, $F(t)$ yra nuo laiko

priklausantis elektrinis laukas ir $\mu(t')$ – nuo laiko priklausantis krūvininkų judris. Eksitonų poliarizuojamumo nepaisome, nes eksitono energijos relaksacijos trukmės siekia 100 ps [40]. Šios trukmės yra žymiai mažesnės nei matavimo įrangos laikinė skyra.

Labai trumpa fotosrovės ultrasparčiosios komponentės gyvavimo trukmė ir jos tiesiškas kitimas pridėdant įtampą leidžia manyti, kad ši komponentė gali turėti poslinkio srovės kilmę (pirmasis 4.1. formulės narys). Tada fotosrovė nuo dešimčių ir šimtų ns laiko skalėje gali būti priskiriama krūvininkų judėjimui nanovamzdelio viduje. Tačiau šis priskyrimas yra abejotinas dėl ultrasparčiosios komponentės didelio indėlio į suminę srovę. Net jei krūvininkų delokalizacijos ilgis būtų 100 nm [38], elektrinio lauko indukuotas delokalizuoatų krūvininkų poslinkis būtų daugiausia dešimčių nm ilgio. Tai yra maždaug šimtą kartų trumpesnis atstumas nei krūvininkų dreifas per visą nanovamzdelio ilgį. Taigi, poslinkio srovės dalis suminėje fotosrovėje turėtų būti tik 1% arba mažesnė.

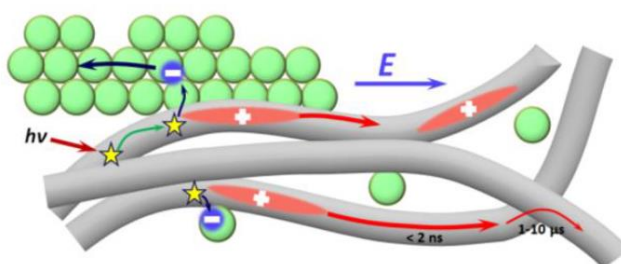
Skylių dreifas per visą nanovamzdelio ilgį taip pat gali būti labai greitas. Literatūroje minimos krūvininkų judrių atskiruose anglies nanovamzdeliuose vertės siekia tūkstančius cm^2/Vs [41]–[43]. Atsižvelgiant į pridėdama elektrinio lauko stiprį ir keletos mikrometrų anglies nanovamzdelio ilgį, skylės pernaša atskiro SWNT viduje turėtų įvykti pikosekundės, arba, daugiausia, keletos nanosekundžių laiko skalėje, taigi, per ultrasparčiąją fotosrovės fazę. Neseniai publikuotas krūvininkų judris tarp polimeru apvilktų anglies nanovamzdelių siekia 1-10 cm^2/Vs [44]. Tai reiškia, kad skylių dreifas tarp nanovamzdelių vyksta per dešimtis ir šimtus nanosekundžių. Šios vertės gerai dera su lėtosios fotosrovės fazės dinamika (žr. 3.4. ir 3.5. pav.). Vėlesnis skylių judėjimas per keletą mikrosekundžių gali būti priskiriamas skylės pernašai didesniais atstumais prastai perkoliuotame nanovamzdelių tinkle.

Šis teiginys toliau argumentuojamas remiantis sužadavimo poliarizacijos tyrimais. Santykinai maža pradinė $\Delta U_{\text{lyg}}/\Delta U_{\text{statm}}$ vertė parodo, kad skylės ultrasparčios fotosrovės fazės metu keliauja į kažkaip kitaip orientuotas nanovamzdelių dalis. Galutinis poliarizacijos atminties pradimas įvyksta per keletą mikrosekundžių, kuomet yra tikėtinas skylės šuolis tarp nanovamzdelių. Pagal šį priskyrimą ir TDCF matavimų duomenis skylės, esančios ant to paties nanovamzdelio kur ir buvo sugeneruotos, rekombinuoja su ant PCBM molekulių, kurios adsorbuotos prie SWNT, esančiais elektronais. Ši rekombinacija įvyksta per maždaug 1 μs , kaip buvo gauta iš fotosrovės signalo priklausomybės nuo delsos laiko analizės (žr. 3.7. pav. įterptą paveikslėlį). Didesniuose delsos laikuose išgyvena tik tos skylės, kurios atsidūrė ant kitų anglies nanovamzdelių. Jų rekombinacija įvyksta per dešimtis ir šimtus mikrosekundžių.

Galiausiai trumpai aptarsime fotosrovės įsisotinimą prie didelių žadinimo intensyvumų. Šį įsisotinimą gali lemti du reiškiniai: netiesinė krūvininkų ar eksitonų rekombinacija ir elektrinio lauko ekranavimas. Kadangi rekombinacijos kinetikos, gautos TDCF metodo pagalba yra identiškos

žadinimo intensyvumams skiriantis iki 16 kartų, galime manyti, kad fotosrovės įsisotinimas vargu, ar bus susijęs su bi-molekuline krūvininkų rekombinacija. Eksitonų anihiliacija yra labai efektyvi anglies nanovamzdeliuose [26], tačiau dėl jos turėtų įsisotinti abi fotosrovės komponentės proporcingai, ko nepastebime šio tyrimo atveju. Taigi, nors ir negalime visiškai atmesti šių procesų, jų vaidmuo fotosrovės įsisotiniame akivaizdžiai nėra dominuojantis.

Kitas fotolaidžiuose organiniuose sluoksniuose dažnas procesas ribojantis fotosrovę yra elektrinio lauko ekranavimas. Homogeninėse medžiagose dėl tūryje dreifuojančių krūvininkų sukuriama erdvinis krūvis ekranuoja elektrinį lauką. Ženklaus lauko ekranavimo tikimasi, kai krentanti ant bandinio įtampa yra palyginamo dydžio su pridėdama įtampa. Šiame tyrime naudotuose bandiniuose įtampos kritimas net ir prie didžiausio žadinimo intensyvumo buvo daugiau nei 10 kartų mažesnis nei pridėdama įtampa. Vis dėl to dreifuodami krūvininkai šiuose bandiniuose, kuriuose fotolaidūs SWNT yra disperguoti dielektrinėje PCBM matricoje, gali tiesiog lokaliai ekranuoti elektrinį lauką atskiruose anglies nanovamzdeliuose ar jų gumuluose. Šis mechanizmas dera su fotosrovės kinetikų priklausomybėmis nuo žadinimo intensyvumo ir elektrinio lauko stiprio, kurios yra matomos 3.4. paveiksle. Lėtoji fotosrovės komponentė yra sotinama stipriau. Tai rodo, kad esant dideliame žadinimo intensyvumui elektrinis laukas yra iš dalies arba beveik visiškai ekranuojamas jau ultrasparčiosios fotosrovės fazės metu. Erdvinis krūvis, kuris reikalingas išorinio elektrinio lauko ekranavimui yra proporcingas to lauko stipriui. Todėl ištrauktas krūvis taipogi proporcingas pridėtam išoriniam elektriniam laukui kaip ir matome iš 3.4. (a) paveikslėlio duomenų. Vadinasi, lokalus elektrinio lauko ekranavimas, paaiškinantis fotosrovės kinetikų įtampos ir žadinimo intensyvumų priklausomybes, matyt, yra pagrindinis vyksmas, nulemiantis fotosrovės kinetikas esant labai stipriam žadinimo intensyvumui. Visi šie procesai apibendrinti ir iliustruoti schematiškai 4.1. paveikslėlyje.



4.1. pav. Fotoelektriniai vyksmai PCBM/SWNT sistemoje

Rezultatų apibendrinimas ir išvados

Tyrimo metu ištirti krūvininkų generacijos, dreifo ir rekombinacijos vyksmai optiškai sužadinant į žemiausios energijos eksitoninę juostą polifluorenu apvilktus (6,5) anglies nanovamzdelių tinklus ant šukų formos elektrodų, pasitelkus stacionarios ir nestacionarios fotosrovės bei uždelsto ištraukimo lauko metodus. Nustatyta, kad:

1. PCBM, kuris yra stiprus elektronų akceptorius, dalyvauja krūvininkų generacijoje anglies nanovamzdeliuose priimdamas elektronus iš sužadintų nanovamzdelių.
2. Fotosrovė yra sudaryta iš labai trumpai gyvuojančios nanosekundinės ir ilgesnės, mikrosekundinės, komponentų, kurios atitinkamai gali būti priskiriamos skylių judėjimui anglies nanovamzdeliuose ir tarp nanovamzdelių.
3. Skylių judėjimas tarp nanovamzdelių, esant dideliems žadinimo intensyvumams, gali būti ribojamas lokalaus elektrinio lauko ekranavimo.
4. Viename nanovamzdelyje ir ant jo adsorbuotame PCBM esančių elektronų ir skylių rekombinacija įvyksta maždaug per 1 μ s. Tuo tarpu skirtinguose nanovamzdeliuose esantys krūvininkai gali gyvuoti iki šimtų mikrosekundžių.

Literatūros sąrašas

- [1] H. W. C. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni, and C. Dekker, Carbon Nanotube Single-Electron Transistors at Room Temperature, *Science*, 293, 76–79, 2001.
- [2] F. Bottacchi, L. Petti, F. Späth, I. Namal, G. Tröster, T. Hertel, and T. D. Anthopoulos, Polymer-Sorted (6,5) Single-Walled Carbon Nanotubes for Solution-Processed Low-Voltage Flexible Microelectronics, *Appl. Phys. Lett.*, 193302, 1–5, 2015.
- [3] L. Hu, H. Wu, F. La Mantia, Y. Yang, and Y. Cui, Thin, Flexible Secondary Li-Ion Paper Batteries, *ACS Nano*, 4, 5843–5848, 2010.
- [4] S. Nanot, A. W. Cummings, C. L. Pint, A. Ikeuchi, T. Akiho, K. Sueoka, R. H. Hauge, F. Léonard, and J. Kono, Broadband, Polarization-Sensitive Photodetector Based on Optically-Thick Films of Macroscopically Long, Dense, and Aligned Carbon Nanotubes, *Sci. Rep.*, 3, 1–7, 2013.
- [5] C. Li, Y. Chen, Y. Wang, Z. Iqbal, M. Chhowalla, and S. Mitra, A Fullerene–Single Wall Carbon Nanotube Complex for Polymer Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells, *J. Mater. Chem.*, 17, 2406–2411, 2007.
- [6] T. Schuettfort, A. Nish, and R. J. Nicholas, Observation of a Type II Heterojunction in a Highly Ordered Polymer-Carbon Nanotube Nanohybrid Structure, *Nano Lett.*, 9, 3871–3876, 2009.
- [7] M. S. Arnold, J. L. Blackburn, J. J. Crochet, S. K. Doorn, J. G. Duque, A. Mohite, and H. Telg, Recent Developments in the Photophysics of Single-Wall Carbon Nanotubes for Active and Passive Material Elements in Thin Film Photovoltaics, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 14896–14918, 2013.
- [8] M. W. Rowell, M. A. Topinka, M. D. McGehee, H. J. Prall, and G. Dennler, Organic Solar Cells With Carbon Nanotube Network Electrodes, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 233506, 2006.
- [9] H. M. Kim, K. Kim, C. Y. Lee, J. Joo, S. J. Cho, H. S. Yoon, D. A. Pejaković, J. W. Yoo, and A. J. Epstein, Electrical Conductivity and Electromagnetic Interference Shielding of Multiwalled Carbon Nanotube Composites Containing Fe Catalyst, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 589–591, 2004.
- [10] K. J. Erikson, X. He, A. A. Talin, B. Mills, R. H. Hauge, T. Iguchi, N. Fujimura, Y. Kawano, J. Kono, and F. Léonard, Figure of Merit for Carbon Nanotube Photothermoelectric Detectors, *ACS Nano*, 9, 11618–11627, 2015.
- [11] S. Liang, Z. Ma, G. Wu, N. Wei, L. Huang, H. Huang, H. Liu, S. Wang, and L. M. Peng, Microcavity-Integrated Carbon Nanotube Photodetectors, *ACS Nano*, 10, 6963–6971, 2016.

- [12] D. J. Bindl, M. Y. Wu, F. C. Prehn, and M. S. Arnold, Efficiently Harvesting Excitons from Electronic Type-Controlled Semiconducting Carbon Nanotube Films, *Nano Lett.*, 11, 455–460, 2011.
- [13] T. Y. Lee, P. S. Alegaonkar, and J. B. Yoo, Fabrication of Dye Sensitized Solar Cell Using TiO₂ Coated Carbon Nanotubes, *Thin Solid Films*, 515, 5131–5135, 2007.
- [14] M. Lanzi, L. Paganin, and D. Caretti, New Photoactive Oligo- and Poly-Alkylthiophenes, *Polymer*, 49, 4942–4948, 2008.
- [15] D. J. Bindl, A. S. Brewer, and M. S. Arnold, Semiconducting Carbon Nanotube/Fullerene Blended Heterojunctions for Photovoltaic Near-Infrared Photon Harvesting, *Nano Res.*, 4, 1174–1179, 2011.
- [16] M. J. Shea and M. S. Arnold, 1% Solar Cells Derived From Ultrathin Carbon Nanotube Photoabsorbing Films, *Appl. Phys. Lett.*, 102, 243101, 2013.
- [17] A. Fujiwara, Y. Matsuoka, H. Suematsu, N. Ogawa, K. Miyano, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki, and Y. Achiba, Photoconductivity in Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, L1229–L1231, 2001.
- [18] S. Lu and B. Panchapakesan, Photoconductivity in Single Wall Carbon Nanotube Sheets, *Nanotechnology*, 17, 1843–1850, 2006.
- [19] J. Park, O. G. Reid, J. L. Blackburn, and G. Rumbles, Photoinduced Spontaneous Free-Carrier Generation in Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes, *Nat. Commun.*, 6, 8809, 2015.
- [20] M. Freitag, Y. Martin, J. A. Misewich, R. Martel, and P. Avouris, Photoconductivity of Single Carbon Nanotubes, *Nano Lett.*, 3, 1067–1071, 2003.
- [21] M. C. Beard, J. L. Blackburn, and M. J. Heben, Photogenerated Free Carrier Dynamics in Metal and Semiconductor Single-Walled Carbon Nanotube Films, *Nano Lett.*, 8, 4238–4242, 2008.
- [22] M. Barkelid and V. Zwiller, Photocurrent Generation in Semiconducting and Metallic Carbon Nanotubes, *Nat. Photonics*, 8, 47–51, 2013.
- [23] G. Soavi, F. Scotognella, D. Viola, T. Hefner, T. Hertel, G. Cerullo, and G. Lanzani, High Energetic Excitons in Carbon Nanotubes Directly Probe Charge-Carriers, *Sci. Rep.*, 5, 9681, 2015.
- [24] <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/comocat-carbon-nanotubes.html>.
- [25] D. J. Bindl, A. J. Ferguson, M.-Y. Wu, N. Kopidakis, J. L. Blackburn, and M. S. Arnold, Free Carrier Generation and Recombination in Polymer-Wrapped Semiconducting Carbon Nanotube Films and Heterojunctions, *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, 3550–3559, 2013.

- [26] Y. Z. Ma, L. Valkunas, S. L. Dexheimer, S. M. Bachilo, and G. R. Fleming, Femtosecond Spectroscopy of Optical Excitations in Single-Walled Carbon Nanotubes: Evidence for Exciton-Exciton Annihilation, *Phys. Rev. Lett.*, 94, 157402, 2005.
- [27] C. M. Proctor, M. Kuik, and T. Q. Nguyen, Charge Carrier Recombination in Organic Solar Cells, *Prog. Polym. Sci.*, 38, 1941–1960, 2013.
- [28] H. Ozawa, N. Ide, T. Fujigaya, Y. Niidome, and N. Nakashima, One-pot Separation of Highly Enriched (6,5)-Single-walled Carbon Nanotubes Using a Fluorene-based Copolymer, *Chem. Lett.*, 40, 239–241, 2011.
- [29] F. Schöppler, C. Mann, T. C. Hain, F. M. Neubauer, G. Privitera, F. Bonaccorso, D. Chu, A. C. Ferrari, and T. Hertel, Molar Extinction Coefficient of Single-Wall Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. C*, 115, 14682–14686, 2011.
- [30] S. R. Sanchez, S. M. Bachilo, Y. Kadria-Vili, C. W. Lin, and R. B. Weisman, (n,m)-Specific Absorption Cross Sections of Single-Walled Carbon Nanotubes Measured by Variance Spectroscopy, *Nano Lett.*, 16, 6903–6909, 2016.
- [31] S. W. Kettlitz, J. Mescher, N. S. Christ, M. Nintz, S. Valouch, A. Colsmann, and U. Lemmer, Eliminating RC-Effects in Transient Photocurrent Measurements on Organic Photodiodes, *IEEE Photon. Tech. Lett.*, 25, 682–685, 2013.
- [32] A. Devižis, D. Hertel, K. Meerholz, V. Gulbinas, and J. E. Moser, Time-Independent, High Electron Mobility in Thin PC61BM Films: Relevance to Organic Photovoltaics, *Org. Electron.*, 15, 3729–3734, 2014.
- [33] S. M. Tuladhar, D. Poplavskyy, S. A. Choulis, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, and J. Nelson, Ambipolar Charge Transport in Films of Methanofullerene and Poly(phenylenevinylene)/Methanofullerene Blends, *Adv. Funct. Mater.*, 15, 1171–1182, 2005.
- [34] T. J. Savenije, J. E. Kroeze, M. M. Wienk, J. M. Kroon, and J. M. Warman, Mobility and Decay Kinetics of Charge Carriers in Photoexcited PCBM/PPV Blends, *Phys. Rev. B*, 69, 155205, 2004.
- [35] C. S. Ponseca, H. Němec, N. Vukmirović, S. Fusco, E. Wang, M. R. Andersson, P. Chabera, A. Yartsev, and V. Sundström, Electron and Hole Contributions to the Terahertz Photoconductivity of a Conjugated Polymer:Fullerene Blend Identified, *J. Phys. Chem. Lett.*, 3, 2442–2446, 2012.
- [36] H. Bässler, Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors, *Phys. Status Solidi*, 175, 15–56, 1993.

- [37] T. Hertel, S. Himmelein, T. Ackermann, D. Stich, and J. Crochet, Diffusion Limited Photoluminescence Quantum Yields in 1-D Semiconductors: Single-Wall Carbon Nanotubes, *ACS Nano*, 4, 7161–7168, 2010.
- [38] L. Perfetti, T. Kampfrath, F. Schapper, A. Hagen, T. Hertel, C. M. Aguirre, P. Desjardins, R. Martel, C. Frischkorn, and M. Wolf, Ultrafast Dynamics of Delocalized and Localized Electrons in Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, 96, 27401, 2006.
- [39] C. Gómez-Navarro, P. J. De Pablo, J. Gómez-Herrero, B. Biel, F. J. Garcia-Vidal, A. Rubio, and F. Flores, Tuning the Conductance of Single-Walled Carbon Nanotubes by Ion Irradiation in the Anderson Localization Regime, *Nat. Mater.*, 4, 534–539, 2005.
- [40] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, and T. F. Heinz, Time-Resolved Fluorescence of Carbon Nanotubes and Its Implication for Radiative Lifetimes, *Phys. Rev. Lett.*, 92, 177401, 2004.
- [41] X. Zhou, J. Y. Park, S. Huang, J. Liu, and P. L. McEuen, Band Structure, Phonon Scattering, and the Performance Limit of Single-Walled Carbon Nanotube Transistors, *Phys. Rev. Lett.*, 95, 146805, 2005.
- [42] S. Rosenblatt, Y. Yaish, J. Park, J. Gore, V. Sazonova, and P. L. McEuen, High Performance Electrolyte Gated Carbon Nanotube Transistors, *Nano Lett.*, 2, 869–872, 2002.
- [43] M. Shim, A. Javey, N. W. S. Kam, and H. Dai, Polymer Functionalization for Air-Stable n-Type Carbon Nanotube Field-Effect Transistors, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 11512–11513, 2001.
- [44] M. Held, S. P. Schießl, D. Miebler, F. Gannott, and J. Zaumseil, Polymer/Metal Oxide Hybrid Dielectrics for Low Voltage Field-Effect Transistors With Solution-Processed, High-Mobility Semiconductors, *Appl. Phys. Lett.*, 107, 83301, 2015.

Santrauka

Valentas Bertašius

Fotogeneruotų krūvininkų dreifo dinamika anglies nanovamzdeliuose

Darbo tikslas

Ištirti krūvininkų fotogeneracijos, dreifo ir rekombinacijos procesus puslaidininkinių (6,5)SWNT ir PCBM mišinio plėvelėse suformuotose ant šukų formos elektrodų.

Darbo užduotys

1. Išnagrinėti literatūrą apie anglies nanovamzdelius, susipažinti su krūvininkų pernašos reiškiniais organiniuose puslaidininkiuose.
2. Susipažinti su nestacionarios fotosrovės bei uždelsto ištraukimo lauko matavimų metodais.
3. Išmatuoti bandinių fotosrovės kinetikas nestacionarios fotosrovės bei uždelsto ištraukimo lauko matavimų metodais ir įvertinti krūvininkų generacijos bei ištraukimo priklausomybes nuo pridėto elektrinio lauko, krūvininkų dreifo dinamikas.
4. Remiantis gautais duomenimis išsiaiškinti pagrindinius fotoinicijuotus procesus ir sukurti krūvininkų dinamikos modelį.

Pastaraisiais dešimtmečiais daug dėmesio skiriama nanostruktūruotoms anglies alotropinėms formoms, vienos iš kurių yra vienos sienos anglies nanovamzdeliai (SWNT). Pasižymėdami neįprasta struktūra ir elektroninėmis savybėmis jie susilaukia didelio susidomėjimo mikro- ar nanoelektronikos taikymuose, kaupiant energiją bei fotovoltiniuose taikymuose. Šiame tyrime tirti puslaidininkiniai SWNT dėl jų fotoatsako infraraudonojoje spektro srityje gali būti pritaikomi fotoelektriniuose prietaisuose tokiuose, kaip saulės elementai ar šviesos detektoriai. Tačiau, kad anglies nanovamzdeliai būtų pranašesni už kitas medžiagas ir galėtų būti efektyviai panaudojami šiuose taikymuose yra reikalingi detalesni tyrimai, kurie padėtų suprasti, kaip vyksta krūvininkų fotogeneracijos, jų judėjimo bei rekombinacijos procesai.

Šiame darbe naudojome įprastus stacionarios ir nestacionarios fotosrovės matavimus, taip pat uždelsto ištraukimo lauko metodą, siekdami ištirti krūvininkų generacijos, judėjimo ir rekombinacijos procesus (6,5)SWNT gumuluose sumaišytuose su fenil-C61-butiro rūgšties metilo esteriu (PCBM), užlietus ant šukų formos elektrodų. Buvo nustatytos trys skirtingos nestacionarios fotosrovės komponentės nano- ir mikrosekundžių laiko skalėse. Dominuojančią ultrasparčiąją gesimo komponentę (> 50% viso pernešto krūvio), kurios gesimo sparta yra žemiau mūsų

matavimo stendo laikinės skyros (< 2 ns), priskiriame skylių judėjimui tuose anglies nanovamzdeliuose, kur jos buvo fotogeneruotos. Antrąją kelių mikrosekundžių trukmės komponentę priskiriame skylių judėjimui tarp nanovamzdelių, o lėčiausią komponentę – elektronų judėjimui per PCBM molekules. Skylių judėjimo nuotolį riboja nanovamzdelių perkoliaciniame tinkle esantys tarpai, o ne skylių patekimas į gaudykles ar rekombinacija. Esant dideliems žadinimo intensyvumams, kuomet šimtų nanometrų ilgio nanovamzdelyje sukurama daugiau nei viena krūvininkų pora, fotosrovės įsisotinimas vyksta dėl lokalaus elektrinio lauko ekranavimo.

Rezultatų apibendrinimas ir išvados

Tyrimo metu ištirti krūvininkų generacijos, dreifo ir rekombinacijos vyksmai optiškai sužadinant į žemiausios energijos eksitoninę juostą polifluorenu apvilktus (6,5) anglies nanovamzdelių tinklus ant šukų formos elektrodų, pasitelkus stacionarios ir nestacionarios fotosrovės bei uždelsto ištraukimo lauko metodus. Nustatyta, kad:

1. PCBM, kuris yra stiprus elektronų akceptorius, dalyvauja krūvininkų generacijoje anglies nanovamzdeliuose priimdamas elektronus iš sužadintų nanovamzdelių.
2. Fotosrovė yra sudaryta iš labai trumpai gyvuojančios nanosekundinės ir ilgesnės, mikrosekundinės, komponentių, kurios atitinkamai gali būti priskiriamos skylių judėjimui anglies nanovamzdeliuose ir tarp nanovamzdelių.
3. Skylių judėjimas tarp nanovamzdelių, esant dideliems žadinimo intensyvumams, gali būti ribojamas lokalaus elektrinio lauko ekranavimo.
4. Viename nanovamzdelyje ir ant jo adsorbuotame PCBM esančių elektronų ir skylių rekombinacija įvyksta maždaug per 1 μ s. Tuo tarpu skirtinguose nanovamzdeliuose esantys krūvininkai gali gyvuoti iki šimtų mikrosekundžių.

Summary

Valentas Bertašius

Drift Dynamics of Photo-generated Charge Carriers in CNTs

The main goal

To investigate properties of charge carrier photo-generation, drift and recombination in (6,5)-single-wall carbon nanotubes (SWNTs) thin film networks blended with Phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) on interdigitated electrode arrays.

Tasks

1. To examine a literature about carbon nanotubes, to get more knowledge about charge transfer properties in organic semiconductors.
2. To learn how “Transient photocurrent” and “Time-delayed collection field” (TDCF) methods work.
3. To measure photocurrent kinetics by means of “Transient photocurrent” and TDCF techniques and evaluate charge carrier generation and extraction dependences on applied electric field, also to evaluate charge carrier drift dynamics.
4. By analyzing data find out the main photoinitiated processes and create a model of charge carrier dynamic.

For the last decades lots of consideration appears on nanostructured allotropic carbon forms and one of these are single-wall carbon nanotubes. Their intriguing geometric structure and variety as well as the associated tuneability of electronic properties of SWNT continue to draw interest in their potential use in micro- or nanoelectronics, energy storage, or photovoltaics. In this work we investigate semiconducting SWNTs which have potential for use as photoactive material in solar cells or light detectors because of their photoresponse in the IR spectral region. However, in order to overcome other potential materials and be more effective in these applications, single-wall carbon nanotubes need to be analyzed in more details by investigating processes of charge carrier photo-generation, drift and recombination.

In this work, charge carrier photogeneration, drift and recombination in (6,5)single-wall carbon nanotube thin film networks blended with PCBM have been investigated by means of transient photocurrent and TDCF techniques on interdigitated electrode arrays. Three distinct transient photocurrent components on the nano- and microsecond time-scales have been identified.

We attribute the dominant, ultrafast decay component ($> 50\%$ of total transmitted charge) with a decay time below our experimental time-resolution of 2 ns to hole transfer within the same nanotubes in which holes were photo-generated. The second component on the few microsecond timescale is attributed to hole transfer between neighbouring nanotubes while the slowest component is attributed to electron transfer via PCBM. The distance of hole transfer appears to be limited by gaps in the nanotube percolation network, rather than by hole trapping or recombination. We attribute photocurrent saturation at excitation densities creating more than one charge pair per nanotube of hundreds of nm length to local electric field screening.

Main results and conclusions

In our work, we used a combination of the steady state and transient photocurrent with time-delayed collection field technique for an investigation of charge carrier generation, drift and recombination processes following optical excitation of the lowest energy excitonic band in networks of polyfluorene-wrapped (6,5)SWNTs on interdigitated electrode arrays. There was found out that:

1. PCBM, which is a strong electron acceptor, was demonstrated to facilitate charge carrier generation in carbon nanotubes by excited state electron transfer;
2. the photocurrent is composed of very short-lived nanosecond- and longer microsecond components, which can be attributed to intranotube and internanotube conductivity currents;
3. the internanotube conductivity current is limited at high excitation intensity by local electric field screening;
4. holes located on the same SWNT where they were generated experience recombination with electron residing on PCBM molecule adsorbed to this SWNT within about 1 μ s. In contrast, carriers located on different SWNTs can survive hundreds of microseconds.