

Streszczenie pracy doktorskiej

Tytuł pracy w j. polskim: *Analiza elektromodulowanej fotoluminescencji w organicznych układach molekularnych*

Tytuł pracy w j. angielskim: *Analysis of photoluminescence electromodulation in organic molecular systems*

Autor: *mgr inż. Karol Falkowski*

Promotor: *dr hab. inż. Waldemar Stampor*

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest poddanie interpretacji danych doświadczalnych uzyskanych w pomiarach elektromodulowanej fotoluminescencji (EML), na gruncie różnych modeli teoretycznych separacji nośników ładunku pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego w organicznym molekularnym ciele stałym.

Zainteresowanie powyższą tematyką wynika z konieczności weryfikacji istniejących modeli zjawisk fizycznych w materiałach molekularnych lub stworzenia nowych modeli. Należy przy tym pamiętać, że skuteczna adaptacja opisów zjawisk w półprzewodnikach nieorganicznych może wymagać nieraz daleko idących modyfikacji, a nawet przyjęcia zupełnie nowego podejścia, co może być zadaniem trudnym. Wobec obiecujących perspektyw elektroniki molekularnej, podjęty wysiłek wydaje się być opłacalny.

W pracy dokonano szczegółowego omówienia najważniejszych modeli opisujących proces rozdziału nośników ładunku, z uwzględnieniem dyfuzji w ośrodku ciągłym oraz dyskretnym. Przedstawiono modele rozpatrujące wpływ zewnętrznego pola elektrycznego na proces dysocjacji oraz te modele, w których bierze się pod uwagę skończoną szybkość rekombinacji końcowej nośników ładunku. Porównano cechy rozwiązania równania dyfuzji w modelu Onsagera z roku 1934 z modelem Onsagera z roku 1938, gdy położenie maksimum rozkładu promieni par e-h znajduje się w punkcie rekombinacji (odległość między nośnikami w parze e-h wynosi zero), a funkcja rozkładu odległości przechodzi w funkcję delta Diraca. Ponadto, uzyskane wyniki numeryczne pozostają w zgodzie z faktem, że model Onsagera z roku 1938 jest granicznym przypadkiem bardziej ogólnego modelu Sano-Tachiyi-Noolandiego-Honga (STNH), gdy promień sfery rekombinacji końcowej nośników ładunku dąży do zera, a szybkość tejże rekombinacji zmierza do nieskończoności. Wykorzystując w rozprawie model Millera-Abrahamsa, przeprowadzono także gruntowną analizę procesu dysocjacji par e-h w dyskretniej sieci krystalicznej. W rozpatrywanym modelu założono, że szybkość rekombinacji końcowej nośników ładunku jest skończona, co pozwoliło ocenić jej wpływ na wydajność rozdziału par e-h. Przeanalizowano również wpływ, nieporządku energetycznego oraz braku symetrii sferycznej funkcji falowej nośników, na wydajność dysocjacji par e-h.

Omówione modele separacji nośników posłużyły do analizy danych eksperymentalnych elektromodulowanej fotoluminescencji w przypadku szeregu materiałów molekularnych, w których za emisję odpowiedzialne są różne stany wzbudzenia elektronowego. Są to w szczególności: monomery singletowe (TAPC, m-MTDATA, BCP, Alq₃) i trypletowe (Ir(ppy)₃, FPtCl), ekscymery singletowe (TAPC) i trypletowe (FPtCl), dimery singletowe (BCP) oraz

ekscypleksy singletowe (warstwy dwuskładnikowe m-MTDATA:BCP). Wyniki elektromodulowanej fotoluminescencji, mierzonej na próbkach sandwichowych o strukturze aluminium/warstwa organiczna/ aluminium, niezależnie od rodzaju materiału, charakteryzują się pewnymi wspólnymi cechami. Przede wszystkim, w każdym z przypadków obserwowano wygaszanie fotoluminescencji, które w polu elektrycznym o natężeniu większym od 10^6 V/cm zwykle osiągało lub nawet przekraczało poziom 10%. W widmach wzbudzeniowych obserwowano zwykle wydatny wzrost sygnału EML powyżej głównego (niskoenergetycznego) pasma absorpcji, gdzie uwidacznia się udział wyższych stanów energetycznych. W silnych polach elektrycznych sygnały EML wykazywały tendencję do osiągania stałych wartości, zarówno dla emisji ze stanów singletowych (TAPC, m-MTDATA, Alq₃), jak i trypletowych (Ir(ppy)₃, FPtCl). Takie zachowanie obserwowano nie tylko dla stanów emitujących jednomolekularnych, ale również singletowych ekscymerów w TAPC, trypletowych ekscymerów w FPtCl, singletowych dimerów w BCP czy singletowych ekscypleksów w układzie m-MTDATA:BCP. Występująca różnorodność materiałów i stanów wzbudzenia elektronowego wskazuje nie tylko na powszechność zjawiska elektromodulacji fotoluminescencji w ośrodkach organicznych, ale przede wszystkim na to, że rodzaj stanu emitującego nie jest czynnikiem decydującym o występowaniu tegoż zjawiska. Można więc sądzić, że w mechanizmie wygaszania fotoluminescencji istotną rolę odgrywają nie same stany emitujące, ale raczej ich „gorące” (niezrelaksowane wibracyjnie) prekursorzy, powstające bezpośrednio po akcie absorpcji światła.

Pod wpływem działania pola elektrycznego wygaszana jest nie tylko fluorescencja, ale również fosforescencja, co obserwuje się w organicznych kompleksach irydu i platyny. Ze względu na silne sprzężenie spin-orbita występujące w tego rodzaju materiałach, zgodnie z uwagami przytoczonymi powyżej, należy sądzić, że bezpośrednim prekursorem par e-h w procesie dysocjacji są tu „gorące” ekscytony trypletowe.

Elektromodulowana fotoluminescencja, w przypadku materiałów badanych w tej rozprawie, jest wywołana elektryczno-polową modyfikacją procesu dysocjacji ekscytonowych stanów wzbudzonych na nośniki ładunku. Inne zjawiska odpowiedzialne za EML: efekt Starka, oddziaływanie ekscyton-nośnik ładunku, modyfikacja transferu energii – mogą być zaniedbane. Analizowane wyniki EML można spójnie zinterpretować na podstawie teorii dysocjacji ekscytonów, przy czym można założyć niezależność od pola elektrycznego procesu pierwotnej separacji ładunku. Spowodowane jest to faktem, że w przeprowadzonych eksperymentach stany wzbudzone generowane są przez oświetlanie próbki światłem o energii fotonów zdecydowanie większej niż wymagana do wytworzenia najniższego stanu wzbudzonego. Istniejąca nadwyżka energii może odgrywać większą rolę w procesie formowania się pierwotnych par e-h niż zewnętrzne pole elektryczne. W takich warunkach wzbudzenie optyczne odbywa się zwykle w sąsiedztwie energetycznym stanów pasma przewodnictwa, co sprawia, że autojonizacja gorących ekscytonów Frenkla jest procesem stosunkowo wydajnym. Fakt ten znajduje potwierdzenie w dużej wartości pierwotnej wydajności kwantowej kreacji par e-h, uzyskanej na podstawie analizy wyników doświadczalnych.

Postępując się danymi doświadczalnymi pokazano, że podane przez Brauna empiryczne wyrażenie na prawdopodobieństwo dysocjacji par e-h można z powodzeniem stosować jedynie w wąskich zakresach pól elektrycznych. Zastosowanie modelu Poole'a-Frenkla w materiałach organicznych wydaje się również całkowicie nieuzasadnione, gdyż w modelu tym nośnik ładunku przeskakuje nad barierą potencjału w jednoetapowym procesie aktywowanym

termicznie. Jest to mało prawdopodobne, jeśli wziąć pod uwagę, że w materiałach tych bariera potencjału rozciąga się na kilkanaście odległości międzymolekularnych.

Opis procesu dysocjacji ekscytonów w materiałach organicznych powinien uwzględniać wieloetapowe pokonywanie przez nośniki ładunku bariery potencjału. Dokonuje się tego rozpatrując dyfuzję nośników w ośrodku ciągłym lub dyskretnym.

Różne formalizmy dyfuzyjnego rozdziału par e-h, zarówno w ośrodku ciągłym jak i dyskretnym (model Onsagera, model STNH, symulacje MC), prowadzą do spójnego opisu procesu dysocjacji ekscytonów i rekombinacji końcowej par e-h. Oszacowana na podstawie tych modeli początkowa odległość między nośnikami ładunku w parze e-h wynosi około dwóch średnich odległości międzymolekularnych w sieci krystalicznej. Natomiast proces rekombinacji końcowej zachodzi z jednej odległości międzymolekularnej, z szybkością rekombinacji od 0.1 cm/s do 10 cm/s.

Modele uwzględniające skończoną szybkość rekombinacji końcowej pozwoliły oszacować czasy rekombinacji par e-h, których rzędy wielkości okazały się zgodne ze średnimi czasami zaniku fotoluminescencji w warstwach badanych materiałów. Uzyskana zgodność wskazuje na istotny udział rekombinacji bliźniaczej w procesie generacji stanów wzbudzenia elektronowego, odpowiedzialnym za fotoluminescencję rozpatrywanych materiałów. Oszacowana szybkość rekombinacji końcowej jest na tyle duża, że wyniki EML dają się zwykle w spójny sposób opisać na gruncie teorii Onsagera. Pojawiające się, w zakresie bardzo silnych pól elektrycznych (o natężeniu większym od 10^6), odstępstwa krzywych teoretycznych od danych doświadczalnych można zwykle wyeliminować stosując model STNH.

Analiza danych doświadczalnych EML metodą symulacji Monte Carlo w sieci dyskretniej pokazała również, że istotne jest uwzględnienie struktury krystalicznej badanych materiałów. Zastosowanie sieci regularnej w sytuacji, gdy struktura krystaliczna materiału wykazuje cechy wyraźnie anizotropowego uporządkowania molekuł (jak ma to miejsce w sieci Alq_3 lub $Ir(ppy)_3$), nie prowadzi do zadowalających wyników. W tego rodzaju materiałach proces rozdziału nośników ładunku powinien być rozpatrywany, jako dyfuzja w układach jedno- lub dwuwymiarowych, w których istnieją kolumny lub płaszczyzny przewodzenia.