

## Streszczenie pracy doktorskiej

Tytuł pracy w j. polskim: *Elektro- i magnetomodulacja dysocjacji ekscytonów w układzie jednoskładnikowym i dwuskładnikowym typu donor elektronu - akceptor elektronu*

Tytuł pracy w j. angielskim: *Electro- and magnetomodulation of exciton dissociation in one-component and two-component electron donor – electron acceptor organic systems*

Autor: *mgr inż. Daniel Pelczarski*

Promotor: *dr hab. inż. Waldemar Stampor, prof. Nadzw. PG*

W ramach rozprawy doktorskiej przeprowadzono badania procesu dysocjacji stanów wzbudzenia elektronowego w układach molekularnych jedno- i dwuskładnikowych typu donor elektronu - akceptor elektronu. Do tego celu wykorzystano technikę spektroskopii elektro- i magnetomodulacyjnej wykonując pomiary zarówno fotoprądu, jak i elektromodulowanej fotoluminescencji. Spektroskopia magnetomodulacyjna okazała się skutecznym narzędziem do opisu roli par elektron-dziura (e-h) w procesach fotogeneracji i rekombinacji nośników ładunku.

Użytecznymi technikami obserwacji i badania procesu zaniku ekscytonów na złączu materiał organiczny/elektroda aluminiowa i materiał organiczny/C<sub>60</sub> okazały się z kolei pomiary fotoprądu oraz wygaszania fotoluminescencji. Na podstawie ich wyników wyznaczono wartości długości drogi dyfuzji ekscytonów w warstwach transportujących dziury pochodnych amin: TPD, m-MTDATA, 2TNATA. Wykazano, iż wartości długości drogi dyfuzji ekscytonów singletowych uzyskane metodą fluorescencyjną są zbliżone z wartościami otrzymanymi metodą fotoprądową. Wskazuje to na fakt, iż fotoprąd generowany w warstwach pochodnych amin jest uwarunkowany procesem ich dysocjacji na dodatnio spolaryzowanej elektrodzie Al. Oszacowana względnie duża wartość współczynnika dyfuzji ekscytonów singletowych w badanych materiałach jest wynikiem znacznego sprzężenia elektronowego pomiędzy molekułami, wynikającego najprawdopodobniej z oddziaływań pomiędzy ustawionymi równolegle pierścieniami benzenu lub naftalenu.

Zastosowanie z powodzeniem modulacyjnej, zmiennoprądowej techniki pomiaru fotoprądu z wykorzystaniem detekcji fazoczułej w celu wyznaczenia długości drogi dyfuzji ekscytonów pokazało, iż metoda ta, umożliwiając pomiar małych sygnałów fotoprądowych w zakresie niskiej absorpcji badanego materiału, pozwala analizować procesy fotofizyczne w materiałach o słabym fotoprzewodnictwie.

Elektromodulowaną fotoluminescencję obserwowano w układach dwuskładnikowych: m-MTDATA:BCP, 2TNATA:BCP i m-MTDATA:BPhen. Wielkość wygaszenia fotoluminescencji w polu elektrycznym o natężeniu powyżej 10<sup>6</sup> V/cm przekraczała 7% - na przykład w układzie m-MTDATA:BCP maksymalne wygaszenie wynosiło około 90%, a w układzie mieszanym w którym BCP zamieniono na BPhen - około 35%. Sygnały EML przejawiały dodatkowo tendencje do „nasycania się”, szczególnie dobrze widocznego w przypadku układów 2TNATA:BCP i m-MTDATA:BPhen.

Pomiary magnetofotoprądu w dendrymerze m-MTDATA dodatkowo pokazały, iż fotoprąd związany z dysocjacją ekscytonów singletowych (a więc quasi-cząstek bez momentu magnetycznego) na złączu Al/materiał organiczny jest niepodatny na zewnętrzne pole

magnetyczne przykładane do próbki. Na podstawie przeprowadzonej analizy prądu ciemnego i fotoprądu w układzie zaopatrzonym w elektrody Al stwierdzono, że powstający w wysokim polu elektrycznym prąd jest typu Schottky'ego, pozostając w zgodzie z jednowymiarowym modelem Onsagera.

Fotoluminescencja w badanych układach związana jest z fluorescencją ekscypleksową, w której biorą udział dwumolekularne stany wzbudzone, efektywnie wygaszane pod działaniem pola elektrycznego. Do opisu tego procesu zaproponowano schemat zgodnie z którym nie dysocjują singletowe stany ekscypleksowe, lecz stany je inicjujące, to jest wzbudzone kompleksy spotkaniowe. Stany ekscypleksowe mogą powstawać w sposób pośredni, przy udziale singletowych par bliźniaczych silnie podatnych na wpływ pola elektrycznego. Zewnętrzne pole elektryczne nie wpływa na wydajność tworzenia pierwotnych par e-h, głównie z tego powodu, iż w warunkach eksperymentalnych wytworzone światłem kompleksy spotkaniowe dysocjują kosztem względnie dużej różnicy powinowactwa elektronowego molekuł donora i akceptora elektronu. Oszacowana wydajność tworzenia par pierwotnych na poziomie (0.8–0.9) % w układach mieszanych zawierających m-MTDATA sugeruje, iż w warstwach tych stan emisyjny powstaje w sposób pośredni, przy udziale pary jonowej. Natomiast wyznaczona wartość około 0.3 % w układzie 2TNATA:BCP wskazuje, że stan ekscypleksowy w większym stopniu tworzony jest bezpośrednio z singletowych kompleksów spotkaniowych, co również znajduje odzwierciedlenie w mniejszej wartości sygnału wygaszenia fotoluminescencji w tym układzie.

Podjęcie Poole'a-Frenkla do opisu procesu separacji par e-h jest zdecydowanie nieodpowiednie w całym zakresie zastosowanych pól elektrycznych z tego względu, iż założony w tym modelu przeskok nośnika ładunku przez barierę potencjału odbywa się jednoetapowo, tj. bez uwzględnienia ruchu dyfuzyjnego. Jest to bowiem proces mało prawdopodobny w materiałach organicznych charakteryzujących się małą szerokością pasma. Z tego też względu wyniki elektromodulacyjne zostały satysfakcjonująco dopasowane z wykorzystaniem modeli, które zakładają ruch dyfuzyjny nośników ładunku. Oszacowana na podstawie modeli Onsagera i STNH początkowa odległość pomiędzy nośnikami ładunku tworzącymi pierwotną parę e-h w badanych układach mieszanych wynosi około 2 - 3 odległości międzymolekularne. Promień sfery rekombinacji ma natomiast wartość zbliżoną do jednej średniej odległości międzycząsteczkowej, przy czym rekombinacja końcowa przebiega z szybkością (0.01-14) cm/s .

Wartość promienia par pierwotnych uzyskana na podstawie analizy wyników pomiaru fotoprądu w układach dwuskładnikowych jest zwykle większa od wartości otrzymanej w pomiarach optycznych EML, co pokazano na przykładzie układu m-MTDATA:BCP. W celu przeprowadzenia spójnej interpretacji wyników fotoprądowych i optycznych założono - zdając sobie sprawę, iż rozkład par pierwotnych może mieć bardziej złożony charakter - że w generacji fotoprądu uczestniczą dwa rodzaje par: o promieniu krótkim i o promieniu dłuższym. Pary e-h o krótszym promieniu dominują w procesie wygaszania fotoluminescencji, z kolei pary o dłuższym promieniu - w generacji fotoprądu. Zatem, stany ekscypleksowe zanikające promieniście powstają zdecydowanie wydajniej w wyniku rekombinacji bliźniaczej krótkich par e-h, podczas gdy długie pary mogą efektywniej dysocjować na swobodne nośniki ładunku albo zanikać bezpromieniście do stanu podstawowego, nie wnosząc wkładu do sygnału EML. Zgodnie z zaproponowanym modelem, pary o dłuższym promieniu powinny z większym prawdopodobieństwem podlegać konwersji międzysystemowej do stanu trypletowego, ze względu na fakt, iż elektrostatyczne oddziaływania wymienne maleją wraz ze wzrostem promienia pary. Spośród singletowych i trypletowych par e-h o długim promieniu - wydajniej dysocjują te pierwsze, co wynika z ich silniejszego sprzężenia z produktami jonowymi reakcji rozpadu.

Fotoprądy w układach jednoskładnikowych i dwuskładnikowych typu donor elektronu - akceptor elektronu zwykle rosną wraz z polem magnetycznym, a efekt magnetyczny zaczyna osiągać wartość maksymalną w polu rzędu kilkudziesięciu mT. O dodatnim efekcie na fotoprądzie decydują dwa mechanizmy. W pierwszym (EHP), zewnętrzne pole magnetyczne o indukcji  $B$  rzędu kilku mT moduluje oddziaływania nadsubtelne elektronów i dziur z otoczeniem protonowym, zmniejszając tym samym prawdopodobieństwo przejścia międzysystemowego. Drugi mechanizm, odpowiedzialny za powstawanie efektów magnetycznych na skali oddziaływań subtelnych, związany jest z rozpraszaniem nośników ładunku na wzbudzonych stanach trypletowych. W modelu tym, w wyniku oddziaływania ekscytonów trypletowych z nośnikami ładunku, powstają dubletowe i kwartetowe kompleksy spotkaniowe z których tworzą się triony - przy czym ze względu na regułę wyboru dla spinu - czas życia trionów kwartetowych jest znacznie dłuższy niż trionów dubletowych. W takiej sytuacji przechwytywanie nośników ładunku przez tryplety może być modulowane zewnętrznym polem magnetycznym, prowadząc w wyniku końcowym do zwiększenia ich efektywnej ruchliwości. Niezależność magnetofotoprądu od strumienia padających fotonów w zakresie stosowanych natężeń światła wyklucza udział oddziaływań dwuekscytonowych, co dodatkowo potwierdza zasadność użycia zaproponowanych modeli do wyjaśnienia efektów magnetycznych na skali energii rozszczepienia nadsubtelnego i subtelnego. Wielkość magnetofotoprądu maleje wraz ze zwiększaniem się pola elektrycznego, co przypisano skracaniu czasu życia singletowych par e-h lub dubletowych kompleksów, „rozrywanych” polem elektrycznym.

Obecność par e-h zaobserwowano również w pomiarach magnetomodulowanej fotoluminescencji (MPL), przy czym zauważono korelację pomiędzy rozmiarami par a wielkością sygnału MPL. Największy efekt magnetyczny zarejestrowano w układach charakteryzujących się najdłuższym promieniem par, co stanowi niezależne potwierdzenie słuszności stosowania modelu EHP do opisu procesu dysocjacji ekscytonów.