

**Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta**

**Modelování fotogenerace volných nábojů
v jednodimenzionálních polymerních materiálech**

**Modelling of free charge carriers photogeneration in
one-dimensional polymer materials**



Autor: Michal Jex
Školitel: RNDr. Jiří Pflieger, CSc.
Konzultant: Mgr. Miroslav Menšík, Dr.
Akademický rok: 2010/2011

Poděkování

Rád bych poděkoval svému školiteli RNDr. Jiřímu Pflegrovi, Csc. a svému konzultantovi Mgr. Miroslavu Menšíkovi, Dr. za navržené téma, za veškerou pomoc při jeho vypracovávání, trpělivost a nesčetné hodiny konzultací.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 3.června 2011

Michal Jex

Abstrakt

V této práci se zabýváme fotogenerací volných nosičů náboje v polymerech se zvláštním důrazem na jednodimenzionální modely. Hlavní bodem práce je rozbor nového modelu uvedeného v článku [2] a jeho aplikace na experimentální data naměřená na poly[1-trimethylsilylphenyl,2-fenyl]acetylenu.

Klíčová slova

Fotovodivost, konjugované polymery, fotogenerace volných nosičů náboje v polymerech, poly[1-trimethylsilylphenyl,2-fenyl]acetylen, stavy spojené s přenosem náboje

Abstract

This work is focused on photogeneration of free charge carriers in polymer materials with stress on one dimensional models. We discuss new model presented in the article [2]. This model is applied on experimental data of poly[1-trimethylsilylphenyl,2-phenyl]acetylene.

Key words

Photoconductivity, conjugated polymers, photogeneration of free charge carriers in polymers, poly[1-trimethylsilylphenyl,2-phenyl]acetylene, charge transfer states

Obsah

1	Seznam použitých symbolů	6
2	Seznam použitých zkratk	8
3	Úvod	9
4	Fotogenerace volných nosičů náboje v organických látkách	10
4.1	Starší modely vyvinuté pro organické molekulární krystaly . .	11
4.1.1	Balistický model	11
4.1.2	Onsangerův model	12
4.1.3	Knight-Davisův model	12
4.1.4	Noolandi-Hongův model	12
4.2	Archipovův model	13
4.3	Modifikovaný Archipovův model	16
4.3.1	Jednokrokový model disociace excitonu a rekombinace CT stavu.	17
4.3.2	Model předpokládající resonanční provázání excitovaného stavu a CT stavu.	18
4.4	Postup porovnání teorie s experimentem	22
5	Modelování fotogenerace volných nosičů v konjugovaných polymerech	24
5.1	Středování přes prostorovou proměnnou	24
5.2	Závislost modelu na jednotlivých parametrech modelu	26
5.2.1	Efektivní kvantový výtěžek η_0^{eff}	26
5.2.2	Relativní permitivita ϵ_r	26
5.2.3	Počáteční separační vzdálenost nábojového páru d	28
5.2.4	Efektivní hmotnost m_{eff} a předexponenciální faktor A^{eff}	30

6	Modelování fotogenerace v PDPA	35
6.1	Experimentální data	35
6.2	Numerický přístup	36
6.3	Silná elektrická pole	37
6.4	Středně silná elektrická pole	41
6.5	Slabá elektrická pole	45
6.6	Prokládání experimentálních dat modelovými křivkami	49
6.7	Spojité rozšíření parametrů	50
7	Závěr	52

Kapitola 1

Seznam použitých symbolů

A	předexponenciální faktor
A^{eff}	předexponenciální faktor
d	počáteční separační vzdálenost
D	difúzní koeficient
e	elementární náboj
E_k	nadbytečná energie fotonu
E_{min}	minimální energie nosiče náboje
f	konstanta efektivity transformace stavu S_1 do excitovaného stavu
F	vnější elektrické pole
h	Planckova konstanta
k	Boltzmannova konstanta
k_1	rychlostní konstanta přechodu excitonu na CT stav
k_{-1}	rychlostní konstanta přechodu CT stavu na exciton
k_E	rychlostní konstanta fotogenerace excitovaného stavu
k_{esc}	rychlostní konstanta disociace CT stavu
k_g^{CT}	rychlostní konstanta deexcitace CT stavu
k_g^{EX}	rychlostní konstanta deexcitace excitonu
k_{rec}	rychlostní konstanta rekombinace
k_{rec}^{eff}	efektivní rychlostní konstanta rekombinace
l	konjugační délka
L	tloušťka vzorku
m_{eff}	efektivní hmotnost nosiče náboje
\bar{N}	střední počet cyklů
N_d	koncentrace pastí mezi polymerními řetězci
n_{ph}	počet absorbovaných fotonů na jednotku plochy a jednotku času

k_1	pravděpodobnost přechodu excitonu na CT stav
k_{-1}	pravděpodobnost přechodu CT stavu na exciton
k_{esc}	pravděpodobnost disociace CT stavu
k_g^{CT}	pravděpodobnost deexcitace CT stavu
k_g^{EX}	pravděpodobnost deexcitace excitonu
$P(r)$	hustota pravděpodobnosti nalezení hluboké pasti ve vzdálenosti r
r	vzdálenost
r_0	termalizační vzdálenost
r_{min}	minimální možná vzdálenost polymerního řetízku od pasti
T	termodynamická teplota
U_{max}	maximum potenciální energie
$U(r)$	potenciál ovlivňující pohyb díry
$U_{osc}(r)$	potenciál pro oscilace nosiče náboje na řetízku
$U_{esc}(r)$	výška potenciálové bariéry
V	potenciál
w	celkové elektrické pole
w_d	pravděpodobnost disociace
ϵ_0	permitivita vakua
ϵ_r	relativní permitivita prostředí
γ	inverzní délka lokalizace
η	kvantový výtěžek
η_0	primární kvantový výtěžek
η_0^{eff}	efektivní primární kvantový výtěžek
μ_d	mobilita díry
μ_e	mobilita elektronu
ν_0	frekvence pokusu o přeskok
ν_{ph}	frekvence fotonu
ν_{esc}	rychlost uvonění nosiče náboje
ν_{rec}	rekombinační rychlost
ν_s	frekvence pokusu o přeskok
τ	doba života excitonu
τ_{th}	doba termalizace
θ	úhel mezi polymerním řetízkem a směrem vnějšího elektrického pole
Φ	kvantový výtěžek
Φ_{abs}	rychlost fotonové absorpce
ω	frekvence oscilací
Ω	prostorový úhel

Kapitola 2

Seznam použitých zkratek

CT stav	stav spojený s přenosem náboje (charge transfer state)
PDPA	poly[1-trimethylsilylfenyl,2-fenyl]acetylen
PID	fotoindukované vybíjení náboje (photoinduced discharge)

Kapitola 3

Úvod

Jedna z důležitých oblastí výzkumu polymerních materiálů jsou jejich elektrické vlastnosti. Této oblasti je věnována pozornost, jelikož polymerní polovodiče mají obrovský potenciál a oproti anorganickým polovodičům spolu nesou mnohé výhody ať již se jedná o cenu, možnosti přípravy pomocí tisku či možné způsoby modifikace vlastností pomocí navázání různých bočních skupin. O tyto materiály je velký zájem pro jejich potenciální elektrotechnické aplikace.

V této práci se budeme zabývat fotogenerací nosičů náboje v polymerech. Fotogenerace v polymerních materiálech probíhá jinak než v anorganických polovodičích. V anorganických polovodičích se jak přenos, tak generace volných nosičů vysvětluje pomocí pásové struktury. Na rozdíl od anorganického materiálu mezi molekulami v organickém materiálu jsou mezimolekulární interakce výrazně menší, což má za následek zúžení pásů a nemožnost dobré aplikace pásové teorie. Dalším důležitým rozdílem je průběh generace, kde v případě anorganických látek dochází k okamžité disociaci, zatímco v organických látkách se vytváří vázaný pár ve formě Frenkelovského excitonu. Tento fakt je způsoben velkým rozdílem relativní permitivity, jelikož u organických materiálů je relativní permitivita $\epsilon_r \sim 3$, což způsobuje velkou Coulombickou interakci nábojů po excitaci, která je výrazně vyšší než interakce v anorganických polovodičích, kde se může relativní permitivita pohybovat až okolo $\epsilon_r \sim 10$. Jiné vlastnosti mají konjugované řetízky polymerů, kde se náboje v rámci jednoho řetízku mohou pohybovat relativně volně, jelikož je náboj relativně delokalizovaný. V takovýchto materiálech, vzniká jiný problém a to přenos nábojů mezi jednotlivými polymerními řetízky, který je výrazně méně pravděpodobný.

Kapitola 4

Fotogenerace volných nosičů náboje v organických látkách

Podle práce [3] je fotogenerace volných nosičů náboje aktivovaným procesem probíhajícím přes stavy spojené s přenosem náboje (CT stavy), které disociují pomocí tepelné aktivace. CT stav je stav vázaného elektron-děrového páru, v němž se elektron přesouvá na jedno z blízkých molekulových míst. CT stav může být pohyblivý či vázaný s energií ležící pod nejnižší vodivostní hladinou. Pro popis fotogenerace existuje mnoho modelů, lišících se v principu vzniku vázaných párů a ve způsobu jejich disociace. Způsob vytvoření vázaného páru není stále úplně rozřešen. Vázaný pár může vznikat buď přímou fotoexcitací či nepřímo. Přímé přechody jsou pozorovány elektroabsorbci na molekulárních krystalech, na rozdíl od polymerů, kde jsou pozorovány jen přímé absorpce CT komplexu. Nepřímý vznik CT stavu probíhá pomocí fotoexcitace molekuly do vyššího singletního energetického stavu a pak následujícími přechody:

- a) autoionizací excitovaného stavu a termalizací vzniklé lokalizované díry a horkého elektronu
- b) přeskokem elektronu na blízkou molekulu spojeným s následnou relaxací do prvního singletního excitovaného stavu
- c) přenosem energie excitace a vytvořením CT komplexu donor-akceptorového systému.

Účinnost fotogenerace volných nosičů náboje je součinem pravděpodobnosti vytvoření CT stavu po absorpci fotonu a pravděpodobnosti disociace tohoto nábojově vázaného stavu. Účinnost vytváření CT stavů popisujeme primárním kvantovým výtěžkem ν_0 . Primární kvantový výtěžek udává počet vá-

zaných párů vytvořených jedním fotonem. Tento proces se většinou uvažuje jako nezávislý na teplotě a elektrickém poli, závislý pouze na energii fotonu. Obecně ale tento proces může být v závislosti na předpokládaném mechanismu ovlivněn též elektrickým polem i fonony. Rovněž závisí i na různých vedlejších konkurenčních zářivých a nezářivých přechodech.

Před samotným vznikem CT stavu obvykle dochází k excitonové migraci, která může být do vzdálenosti až několika desítek nanometrů. Tato vzdálenost je obvykle mnohem menší, než je penetrační délka absorbovaného světla ve vrstvách organických materiálů, což např. omezuje účinnost organických solárních článků a přináší nutnost vytváření speciálních nanostruktur pro zvýšení účinnosti generace volných nábojů.

Pro disociaci CT stavu jsou vypracovány dva základní modely teoretického popisu. První Poole-Frankeův model uvažuje pouze snížení Coulombické potenciálové bariéry v elektrickém poli bez jakéhokoli zohlednění difúze. Druhý model počítá s driftovým a difúzním pohybem nosičů náboje ve vnějším a vnitřním elektrickém poli (teorie Onsagera, Noolandi Hongova).

4.1 Starší modely vyvinuté pro organické molekulární krystaly

V této kapitole uvedeme některé základní starší modely fotogenerace. Ucelnější rozbor těchto modelů lze nalézt například v [3].

4.1.1 Balistický model

Tento model, navržený Silinshem [4, 3], se snaží popsat fotogeneraci v molekulárních krystalech. Tento model počítá s fotogenerací jako s několikas-tupňovým procesem. Prvním krokem je fotoexcitace molekuly následovaná autoionizací vytvořeného stavu. Tímto procesem vznikne lokalizovaná díra a horký kvazi-volný elektron. Termalizací horkého elektronu dojde ke vzniku vázaného elektron-děrového páru. Tento model charakterizuje závislost parametru termalizační vzdálenosti r_0 na odmocnině nadbytečné energie elektronu E_k , která je přímo úměrná energii dopadajícího fotonu. Jejich závislost lze popsat vztahem

$$r_0 = \sqrt{D\tau_{ph}} = \sqrt{\frac{DE_k}{h\nu_{ph}^2}} \quad (4.1)$$

kde τ_{th} je doba termalizace, D difúzní koeficient, ν_{ph} fononová frekvence a h Planckova konstanta.

4.1.2 Onsangerův model

Onsangerův model [3] je velice často užívaný model k interpretaci fotogenerace v polymerech či molekulárních krystalech. Vznik elektron-děrového páru je stejný jako v případě balistického modelu. Rozdíl proti balistického modelu spočívá ve způsobu disociace vázaného páru s počáteční separační vzdáleností r_0 , který je řešen Onsangerovou difúzní teorií. Disociace vázaného páru probíhá jako Brownův pohyb jedné částice pod Coulombického pole páru a vnějšího elektrického pole, to znamená pohyb v celkovém poli w

$$w = -eFr \cos \theta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} \quad (4.2)$$

4.1.3 Knight-Davisův model

Tento model, který byl publikován [5], byl jedním z prvních, které zahrnují nepřímý vznik vázaného páru. Byl použit k popisu výsledků naměřených na amorfním selenu. Fotogenerace je v tomto modelu vysvětlována jako dvou-stupňový proces. První část fotogenerace zahrnuje absorpci fotonu a termalizaci vedoucí k vzniku elektron-děrového páru. Termalizace je stejně jako v případě balistického modelu doprovázena difúzním pohybem elektronu. Druhá část fotogenerace v tomto modelu je disociace vázaného páru přes působení vnějšího elektrického pole, popsána Frank-Poolovým mechanismem.

4.1.4 Noolandi-Hongův model

Tento model byl navržen svými autory [6] pro popis fotogenerace volných nosičů ve ftalocyaninu, kde byl pozorován kvantový výtěžek nezávislý na excitační energii. Molekuly, které byly excitovány absorpcí fotonu, velice rychle ztrácejí energii vnitřní konverzí a přechází do prvního excitovaného singletního stavu, ve kterém setrvávají relativně dlouho. Z tohoto relaxovaného stavu mohou přejít buď zářivým, či nezářivým přechodem do základního stavu nebo vytvořit vázaný pár separací nosičů náboje na sousední molekuly. Tento model má tři nastavitelné konstanty, přičemž jeden jejich možný limitní případ přechází v model Onsangerův.

4.2 Archipovův model

V této části uvedeme model, který byl poprvé popsán v článku [1]. Tento model je založen na dvoukrokovém mechanismu vzniku volných nosičů náboje z excitonu v konjugovaných dopovaných polymerech. V prvním kroku se exciton transformuje do Coulombicky vázaného páru. Tento děj probíhá v místě přenosu náboje, které je obvykle v místě dopantu polymeru či v hluboké potenciálové pasti. V druhém kroku vázaný pár disociuje na volné nosiče náboje uvolněním nosičů z potenciálové pasti na řetězci vlivem vnějšího elektrického pole. U tohoto modelu fotogenerace není plně známa teplotní a polní závislost transformace excitonu na Coulombicky vázaný pár.

Model předpokládá, že během relaxace se exciton pohybuje po řetězci a projde několika konjugovanými segmenty řetězce než buď deexcituje do základního stavu nebo vytvoří vázaný pár v místě přenosu náboje. Při malých koncentracích dopantu v polymeru roste pravděpodobnost disociace přímo úměrně s časem, který exciton stráví na daném segmentu. Vzhledem k faktu, že relaxace je disperzní proces, tak se dá předpokládat, že exciton stráví nejdelší čas na posledním segmentu polymerního řetězce. Z toho můžeme vyvodit, že na těchto segmentech dojde nejpravděpodobněji k disociaci. Tato argumentace nemusí platit pro velké koncentrace pastí, ale za takového stavu je stejně pravděpodobnost disociace blízká jedničce. Pravděpodobnost disociace w_d lze spočítat z relativní rychlosti zániku excitonu bez přítomnosti dopantu a z pravděpodobnosti tunelování elektronu k akceptoru umístěného ve vzdálenosti d od polymerního řetězce. Výše uvedené jevy lze popsat dobou života excitonu τ a rychlostní konstantou tunelování $\nu_0 \exp(-2\gamma d)$, kde ν_0 je frekvence pokusů o přeskok a γ je inverzní délka lokalizace. Celková pravděpodobnost disociace bude tedy

$$w_d = [1 + (\nu_0 \tau)^{-1} \exp(2\gamma d)]^{-1} \quad (4.3)$$

Jelikož rychlost disociace excitonu mimo řetězec exponenciálně klesá s rostoucí vzdáleností d , tak zachycení nosiče náboje je nejpravděpodobnější akceptorem elektronu, který je nejbližší, za situace, když je koncentrace akceptorů je nízká, či středně vysoká. V náhodném systému je hustota pravděpodobnosti $P(d)$ popisující výskyt hluboké pasti ve vzdálenosti d od konjugovaného segmentu určena Poissonovou distribucí.

$$P(d) = 2\pi r l N_d \exp[-\pi l N_d (d^2 - d_{min}^2)] \quad (4.4)$$

kde l je konjugiční délka, d_{min} je minimální možná vzdálenost polymerního řetězku od pasti a N_d koncentrace pastí mezi polymerními řetězci. Je dobré podotknout, že vztah 4.4 podhodnocuje hustotu pastí ze dvou důvodů

a) rovnice neuvažuje možnost disociace excitonu na jiném než posledním segmentu a

b) hodnota N_d je určena z koncentrací pastí ve volném prostoru mezi řetězci místo určení ze skutečné průměrné hustoty pastí.

Po disociaci excitonu je elektron lokalizován ve vzdálenosti d od polymerního řetězce. Coulombické pole elektronu a vnější elektrické pole F určuje potenciál $U(r)$, který ovlivňuje pohyb díry po polymerním řetězku

$$U(r) = -eFzr - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r(r^2 + d^2)^{0,5}} \quad (4.5)$$

kde $z = \cos(\theta)$ a θ je úhel mezi polymerním řetízkiem a směrem vnějšího elektrického pole, e je elementární náboj, ϵ_0 je permitivita vakua, ϵ_r je relativní permitivita a F je velikost vnějšího elektrického pole. Pro dostatečně velká pole či dostatečně velkou vzdálenost d je funkce $U(r)$ monotonně klesající podél řetězce a tak nosič náboje na polymerním řetízku se stane volným nosičem okamžitě po disociaci excitonu. V opačném případě existuje minimum funkce $U(r)$ pro určité $r = r_{min}$. Při zanedbání členů vyššího řádu v Taylořově rozvoji funkce $U(r)$ okolo r_{min} dostaneme potenciál $U_{osc}(r)$ pro oscilace nosiče náboje na řetízku ve tvaru

$$U_{osc}(r) = -eFzr_{min} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r(r_{min}^2 + d^2)^{0,5}} + \frac{e^2(d^2 - 2r_{min}^2)}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r(r_{min}^2 + d^2)^{2,5}}(r - r_{min})^2 \quad (4.6)$$

Poslední člen v rovnici na pravé straně odpovídá energii oscilací nosiče v potenciálové jámě. Minimální energie nosiče E_{min} odpovídá součtu minimální potenciálové energie a energii nulových oscilací.

$$E_{min} = U_{osc}(r_{min}) + \frac{1}{2}\hbar\omega = -eFzr_{min} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r(r_{min}^2 + d^2)^{0,5}} + \hbar\left[\frac{e^2(d^2 - 2r_{min}^2)}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r(r_{min}^2 + d^2)^{2,5}m_{eff}}\right]^{0,5} \quad (4.7)$$

kde \hbar je Planckova konstanta, ω je frekvence oscilací a m_{eff} efektivní hmotnost nosiče náboje. Je vhodné dodat, že vzorec 4.7 předpokládá nekonečně dlouhý polymerní řetězec. V reálném polymerním materiálu se může nosič

náboje volně pohybovat jen v konjugovaném segmentu. Tento fakt zúží potenciálovou jámu a ovlivní energii oscilací.

Výšku potenciálové bariéry, kterou je nutno překonat pro úplnou disociaci lze vypočítat jako rozdíl mezi maximem potenciální energie $U_{max} = U(r_{max})$ a E_{min} . Za situace, že potenciální energie podél řetězce klesá, či když nastane, že potenciálová jáma existuje ale její velikost je malá tzn. $E_{min} > U_{max}$, bude docházet k disociaci nosičů náboje okamžitě po vzniku vázaného páru. Vzhledem k faktu, že velikost potenciálové jámy roste s klesajícím d a víme, že velikost potenciálové jámy rovněž závisí na z lze najít kritickou mez pro d ve tvaru

$$d > d_0(z) \quad (4.8)$$

kde $E_{min}(d_0, z) = U_{max}(d_0, z)$. Za platnosti podmínky 4.8 nastane disociace nosičů náboje ihned. V reálných situacích tento proces nebude moc pravděpodobný, protože pro rostoucí vzdálenost r bude exponenciálně klesat i pravděpodobnost tvorby CT stavu. V opačném případě, když podmínka 4.8 splněná není, je pro uvolnění nosiče náboje nutná další termální aktivace. Z toho vyplývá požadavek, že díra musí uniknout z potenciálové jámy umístěné na řetězci dříve než rekombinuje s uvězněným opačným nábojem. Vzhledem k faktu, že rekombinační rychlost ν_{rec} je kontrolována rychlostí tunelování mimo řetězec, jejíž funkční závislost lze napsat ve tvaru

$$\nu_{rec} = \nu_0 \exp(-2\gamma d) \quad (4.9)$$

Rychlost uvolnění volného nosiče náboje z potenciálové jámy termální aktivací je

$$\nu_{esc} = \nu_0 \exp\left(\frac{E_{min}(d) - U_{max}(d)}{kT}\right) \quad (4.10)$$

Zkombinováním s rovnicí 4.3 a 4.9 dostáváme celkovou pravděpodobnost disociace excitonu na volné nosiče náboje $w = w(d, z)$ ve tvaru

$$w = [1 + (\nu_0\tau)^{-1} \exp(2\gamma d)]^{-1} \left\{ 1 + \exp\left[-2\gamma r + \frac{U_{max}(d, z) - E_{min}(d, z)}{kT}\right] \right\}^{-1} \quad (4.11)$$

Tuto rovnici musíme zprůměrovat přes z a d s hustotou pravděpodobnosti výskytu akceptorů elektronu $P(d)$. Pak dostaneme výraz pro kvantový výtě-

žek η pro fotogeneraci volných nosičů náboje ve tvaru

$$\eta = \frac{2\pi}{N_d} \int_0^1 dz \left(\int_{\max\{d_{min}, d_0(z)\}}^{\infty} ddd \exp\left[\frac{-\pi}{N_d}(d^2 - d_{min}^2)\right] \right. \\ \left. [1 + (\nu_0\tau)^{-1} \exp(2\gamma d)]^{-1} + \int_{d_{min}}^{\max\{d_{min}, d_0(z)\}} ddd \exp\left[\frac{-\pi}{N_d}(d^2 - d_{min}^2)\right] \right) \\ [1 + (\nu_0\tau)^{-1} \exp(2\gamma d)]^{-1} \left\{ 1 + \exp\left[-2\gamma d + \frac{U_{max}(d, z) - E_{min}(d, z)}{kT}\right] \right\}^{-1} \quad (4.12)$$

Je dobré dodat, že tento výraz počítá jak s náhodným rozmístěním dopantů tak náhodné orientaci polymerních řetězců, které se dají předpokládat v reálném polymerním materiálu.

4.3 Modifikovaný Archipovův model

Model uvedený ve článku [2] je založen na modelu uvedeném v článku [1], kde se CT stav rozkládá termálně aktivovaným skokem přes potenciálovou bariéru jednorozměrné kvantové jámy. Tento model selhává při popisu experimentálních dat v nízkých polích. Největší modifikace "Archipova modelu", která tuto vadu modelu odstraňuje spočívá v zohlednění možnosti cyklení mezi CT stavem a neutrálním excitonem.

V původním modelu se předpokládá, že exciton vzniklý absorbcí fotonu se pohybuje podél π -konjugovaného řetězce a může se transformovat do CT stavu s pravděpodobností η_0 . Předpokládá se, že transformace excitonu na CT stav probíhá v místě, kde se dva řetězce setkávají, a že probíhá jako mezimolekulární přechod elektronu. Jakmile jsou elektron a díra každý na jiném řetězci (může se jednat i o boční skupinu řetězce) tak se mohou nosiče náboje hypoteticky pohybovat nezávisle na sobě v přiloženém elektrickém poli za předpokladu, že Coulombovská interakce mezi nimi je vnějším polem překonána. V konjugovaném systému je mobilita díry μ_d vyšší než mobilita elektronu μ_e , a proto dominantními nosiči náboje při fotogeneraci jsou díry. Ty unikají z Coulombovské potenciálové jámy vytvořené elektronem, který je ve srovnání s dírou málo pohyblivý. Alternativním osudem CT stavu je deexcitace do základního stavu.

Nyní popíšeme průběh potenciálu působícího na díru. Použijeme stejné značení jako v původním Archipově modelu, kde d je vzdálenost mezi sousedními

řetězci a r je vzdálenost měřená podél řetězce od místa překřížení řetězci. Poté v závislosti na vzdálenosti r jde potenciál popsat $U(r)$ jako 4.5. Pro jednoduchost se předpokládá nezávislost relativní permitivity na lineární koordinátě r . Pro velké hodnoty r lze snadno nahlédnout, že se průběh potenciálu $U(r)$ chová lineárně vůči r pro velká r . Pro malá r lze nalézt potenciálové minimum pro $r = r_{min}$ stejným způsobem jako v článku [2] za předpokladu dostatečně malého přiloženého elektrického pole. Rozvineme potenciál $U(r)$ do druhého řádu v okolí r_{min} a dostaneme stejný vzorec jako v předchozím případě to znamená 4.6. Za předpokladu, že díře v konjugovaném systému lze přiřknout efektivní hmotnost m_{eff} můžeme pozorovat oscilace s frekvencí ω okolo potenciálového minima s efektivní tuhostí $\frac{m_{eff}\omega^2}{2}$. S využitím této znalosti dostaneme výraz pro minimální energii díry jako 4.7. Rovněž, ale víme, že díra musí překonat potenciálovou bariéru výšky $U(r_{esc})$.

$$\begin{aligned}
U(r_{esc}) &= -e|\vec{F}|zr_{esc} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\sqrt{(r_{esc}^2 + d^2)}} \\
U(r_{esc})' &= 0 \\
U(r_{esc})'' &< 0
\end{aligned} \tag{4.13}$$

V článku [2] byl uveden způsob výpočtu a vypočteny r_{min} a r_{max} . Rovněž byly uvedeny podmínky, za kterých rezonanční model přestane být použitelný. Stejně jako u modelu uvedeném v článku [1] je únik díry z potenciálové jámy z vázaného CT stavu termálně aktivovaný proces s rychlostní konstantou

$$k_{esc} = k_0 \exp\left\{\frac{-(U(r_{esc}) - E_{min})}{k_B T}\right\} \tag{4.14}$$

4.3.1 Jednokrokový model disociace excitonu a rekombinace CT stavu.

Při fotogeneraci předpokládáme, že CT stav může buď disociovat na volné nosiče náboje či rekombinovat do základního stavu. Rychlostní konstantu rekombinace označíme k_{rec} a poté můžeme vyjádřit pravděpodobnost úniku díry p_{esc} jako

$$p_{esc} = \frac{k_{esc}}{k_{esc} + k_{rec}} = \frac{1}{1 + \frac{k_{rec}}{k_0} \exp\left\{\frac{U(r_{esc}) - E_{min}}{kT}\right\}} \tag{4.15}$$

Zavedeme jednoduchou substituci ve formě

$$A = \frac{k_{rec}}{k_0} \quad (4.16)$$

A lze interpretovat jako jednokrokovou relativní rekombinační konstantu. Při označení primárního kvantového výtěžku CT stavu jako η_0 můžeme dojít k celkové efektivitě fotogenerace jako

$$\eta = \eta_0 p_{esc} \quad (4.17)$$

U tohoto modelu není vypočtena žádná závislost mezi elektrickým polem a rychlostními konstantami k_0 , k_{rec} a primárním kvantovým výtěžkem. Autoři ve svém článku [2] uvádí pouze fyzikální důvody pro malou závislost těchto parametrů modelu pro nízká elektrická pole $F \leq 10^7 V.m^{-1}$. Některé efekty při elektrických polích s větší intenzitou než $F \leq 10^7 V.m^{-1}$ mohou být zohledněny za použití předpokladu rezonančního provázání excitovaného stavu a CT stavu.

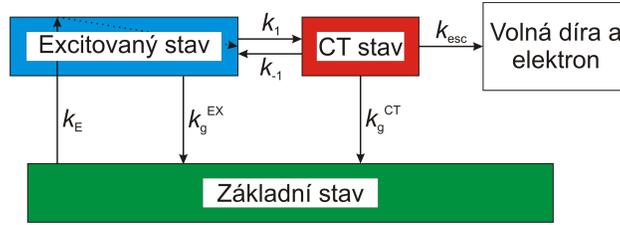
4.3.2 Model předpokládající rezonanční provázání excitovaného stavu a CT stavu.

Může se stát, že excitovaný stav a CT stav jsou energeticky blízko sebe nebo dokonce v rezonanci, přičemž následkem tohoto jevu se může exciton lokalizovat díky vlastnímu záchytu. Takovéto provázání CT stavu a excitovaného stavu vede k možnému mnohonásobnému přeskoku mezi CT stavem a excitovaným stavem. Z tohoto nám vyplyne, že nemůžeme jednoduchým způsobem zavést primární kvantový výtěžek přímo ale musí se při jeho výpočtu zohlednit jevy, které se mohou vyskytnout následkem "cyklení." Zejména se jedná o:

- a) excitovaný stav může buď přejít na CT stav s rychlostní konstantou k_1 či relaxovat do základního stavu s rychlostní konstantou k_g^{EX} .
- b) CT stav může buď disociovat na volné nosiče náboje s rychlostní konstantou k_{esc} , relaxovat do základního stavu s rychlostní konstantou k_g^{CT} či reversibilně přejít na excitovaný stav s rychlostní konstantou k_{-1} .

Výše uvedené procesy jsou přehledně shrnuty na obrázku 4.3.2.

Zavedeme značení Φ_{abs} pro rychlost absorbce fotonů v elementu objemu, f pro konstantu efektivity transformace počátečního singletního stavu S_1 do



Obrázek 4.1: Proces fotogenerace volného nosiče náboje s rezonančním provázáním (k_1, k_{-1}), ztrátovými kanály (k_g^{EX}, k_g^{CT}), fotogenerací excitovaného stavu (k_E) a utvoření volných nosičů náboje (k_{esc})

excitovaného stavu, $[EX]$ pro množství excitovaných stavů a $[CT]$ pro množství CT stavů. Rychlostní rovnice pro schéma uvedené na obrázku jsou

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[EX] &= f\Phi_{abs} - k_1[EX] - k_g^{EX}[EX] + k_{-1}[CT] \\ \frac{d}{dt}[CT] &= k_1[EX] - k_{esc}[CT] - k_{-1}[CT] - k_g^{CT}[CT] \end{aligned} \quad (4.18)$$

Efektivitu fotogenerace volných nosičů náboje lze matematicky vyjádřit jako poměr vytvořených volných nosičů náboje vůči množství absorbovaného záření tzn.

$$\eta = \frac{k_{esc}[CT]}{\Phi_{abs}} \quad (4.19)$$

Při předpokladu stacionárního řešení výše uvedených kinetických rovnic 4.18 (tzn. $\frac{d}{dt}[EX] = 0$ a $\frac{d}{dt}[CT] = 0$) a dosazení řešení $[CT]$ do 4.19 dostáváme vztah pro efektivitu fotogenerace ve tvaru

$$\eta = \frac{k_1}{k_1 + k_g^{EX}} f \frac{k_{esc}}{k_{esc} + k_{-1} + k_g^{CT} - \frac{k_{-1}k_1}{k_1 + k_g^{EX}}} \quad (4.20)$$

Alternativně lze předchozí vztah napsat jako

$$\eta = \eta_0^{eff} \frac{k_{esc}}{k_{esc} + k_{rec}^{eff}} \quad (4.21)$$

kde jsme zavedli η_0^{eff} jako efektivní primární výtěžek, který je ve tvaru

$$\eta_0^{eff} = \frac{k_1}{k_1 + k_g^{EX}} f_0 \quad (4.22)$$

a k_{rec}^{eff} jako efektivní rekombinaci CT stavu, které jsou zavedeny jako

$$k_{rec}^{eff} = k_{-1} + k_g^{CT} - \frac{k_{-1}k_1}{k_1 + k_g^{EX}} = k_g^{CT} + \frac{k_{-1}k_g^{EX}}{k_1 + k_g^{EX}} \quad (4.23)$$

Přesto, že z matematického hlediska vypadají rovnice 4.21 a 4.15 stejně, liší se ve faktu, že parametry η_0^{eff} a k_{rec}^{eff} mohou záviset na elektrickém poli. Tento jev je způsoben faktem, že elektrické pole ovlivňuje rozdíl v energii excitovaného stavu a CT stavu, který má vliv na vzájemný poměr rychlostních konstant k_1 a k_{-1}

Za předpokladu, že disociační proces probíhá přes termálně aktivované skoky přes potenciálovou bariéru můžeme rychlostní konstantu k_{esc} vyjádřit stejným způsobem jako v rovnici 4.14. Po dosazení k_{esc} do vzorce pro celkový kvantový výtěžek η dostáváme finální tvar

$$\eta = \eta_0^{eff} \frac{1}{1 + A^{eff} \exp\left(\frac{U(r_{esc}) - E_{min}}{kT}\right)} \quad (4.24)$$

kde jsme použili substituci $A^{eff} = \frac{k_{rec}^{eff}}{k_0^{eff}}$.

Je vhodné dodat, že ke stejnému výsledku k jakému dospěli autoři v [1] pomocí řešení rychlostních diferenciálních rovnic lze docílit řešením diskrétního modelu, kdy se díváme na jednotlivé cykly částic s okrajovými podmínkami ve tvaru

$$\begin{aligned} p_1 + p_g^{EX} &= 1 \\ p_{-1} + p_{esc} + p_g^{CT} &= 1 \end{aligned} \quad (4.25)$$

kde jednotlivé pravděpodobnosti p lze chápat ve smyslu $p_1 \sim k_1$ a tak dále. Tento fakt si lze vyvodit například z

$$\begin{aligned} k_1 + k_g^{EX} &= k_1 + k_g^{EX} \\ \frac{k_1}{k_1 + k_g^{EX}} + \frac{k_g^{EX}}{k_1 + k_g^{EX}} &= 1 \\ k_{-1} + k_{esc} + k_g^{CT} &= k_{-1} + k_{esc} + k_g^{CT} \\ \frac{k_{-1}}{k_{-1} + k_{esc} + k_g^{CT}} + \frac{k_{esc}}{k_{-1} + k_{esc} + k_g^{CT}} + \frac{k_g^{CT}}{k_{-1} + k_{esc} + k_g^{CT}} &= 1 \end{aligned} \quad (4.26)$$

kde můžeme zavést substituci

$$\begin{aligned}
p_1 &= \frac{k_1}{k_1 + k_g^{EX}} \\
p_g^{EX} &= \frac{k_g^{EX}}{k_1 + k_g^{EX}} \\
p_{-1} &= \frac{k_{-1}}{k_{-1} + k_{esc} + k_g^{CT}} \\
p_{esc} &= \frac{k_{esc}}{k_{-1} + k_{esc} + k_g^{CT}} \\
p_g^{CT} &= \frac{k_g^{CT}}{k_{-1} + k_{esc} + k_g^{CT}}
\end{aligned} \tag{4.27}$$

S využitím této substituce se dostáváme k výše uvedeným vztahům. Pomocí řešení "diskretního modelu" můžeme vyvodit závislost středního počtu cyklení mezi excitonem a CT stavem na rychlostních konstantách. Tímto postupem dostaneme rychlost fotogenerace ve tvaru

$$v = \sum_{i=0}^{\infty} p_1 p_{esc} (p_1 p_{-1})^i \tag{4.28}$$

Z tohoto výrazu vidíme, že když chceme spočítat střední počet cyklení tak dojdeme k vzorci pro střední hodnotu ve tvaru

$$\bar{N} = \sum_{i=0}^{\infty} i (p_1 p_{-1})^i = \sum_{i=1}^{\infty} i (p_1 p_{-1})^i \tag{4.29}$$

Tento výraz lze upravit na

$$\bar{N} = p_1 p_{-1} \sum_{i=1}^{\infty} i (p_1 p_{-1})^{i-1} = p_1 p_{-1} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\partial}{\partial (p_1 p_{-1})} (p_1 p_{-1})^i \tag{4.30}$$

Vzhledem k tomu, že z výrazů 4.27 vidíme, že $0 \leq p_1 p_{-1} < 1$, kde ostrou nerovnost můžeme předpokládat z důvodu, že pro případ $p_1 p_{-1} = 1$, nutně platí $p_1 = 1$ a $p_{-1} = 1$, což znamená nekonečné cyklení, což v reálu není možné, tak tento případ nemusíme uvažovat. Díky podmínce na pravděpodobnosti máme absolutně konvergentní řadu a víme, že v takovém případě můžeme zaměnit derivaci a sumu, tak dostaneme

$$\bar{N} = \frac{p_1 p_{-1}}{(p_1 p_{-1} - 1)^2} \tag{4.31}$$

Celkově lze říct, že počet cyklů roste s hodnotou $p_1 p_{-1}$. Pokud $p_1 \rightarrow 1$, tak lze mluvit o účinném přenosu mezi lokalizovanou excitací a CT stavem, zatímco pro $p_{-1} \rightarrow 1$ se naopak CT stav vratně přenáší nazpátek do lokalizované excitace. Pokles počtu cyklů je tedy přímo spojen jednak s nárůstem ztráty lokalizované excitace a jednak s nárůstem relaxace CT stavu a účinnější fotogenerace (zejména v silnějších elektrických polích).

Rovněž je zajímavé se podívat, jak vypadá předexponenciální faktor v závislosti na ztrátových kanálech.

$$A^{eff} = \frac{k_g^{CT} + \frac{k_{-1}k_g^{EX}}{k_1+k_g^{EX}}}{k_0^{eff}} = \frac{k_g^{CT} + \frac{k_{-1}k_g^{EX}}{k_1+k_g^{EX}}}{k_{exc}} \exp\left(-\frac{U(r_{esc}) - E_{min}}{kT}\right) \quad (4.32)$$

Z tohoto výrazu můžeme vidět, že předexponenciální faktor představuje poměr mezi pravděpodobnostmi deexcitace CT stavu do základního stavu, ať již přímo, či rekombinací CT stavu přes exciton, vůči rychlosti vytvoření volných nosičů náboje až na exponenciální faktor. Takovýto pohled nám může napovědět některé vlastnosti modelu. Pro malé hodnoty předexponenciálního faktoru vidíme, že ztrátové kanály budou malé vůči disociaci CT stavu, což nutně pro slabé hodnoty elektrického pole ještě neznamená účinnější fotogeneraci volných nosičů náboje. Pro velké hodnoty předexponenciálního faktoru je tvorba volných nosičů náboje naopak vždy snížena v důsledku navýšení vlivu ztrátových kanálů. Je dobré dodat, že tento poměr hovoří jen o osudu CT stavu, jelikož stále je možnost, i když málo pravděpodobná, že exciton přejde na CT stav. To by znamenalo, že i přes to, že by předexponenciální faktor A^{eff} nabýval vysokých hodnot, dominantně by docházelo k deexcitaci. Naopak, když je velká pravděpodobnost přechodu excitonu do CT stavu v porovnání s kanálem deexcitace excitonu, tak předexponenciální faktor A^{eff} nám bude popisovat poměr mezi deexcitací a tvorbou volných nosičů náboje poměrně věrně.

4.4 Postup porovnání teorie s experimentem

Pro porovnání teoretického modelu s experimentálními daty byly použity výsledky měření publikované v [2]. V této práci byla účinnost fotogenerace volných nosičů náboje měřena pomocí fotoindukovaného vybíjení náboje (PID). Tato bezkontaktní metoda se skládá z několika postupných kroků. V prvním

kroku se povrch vzorku za tmy nabíjí na počáteční potenciál V_S . Následně se pozoruje úbytek potenciálu na povrchu napřed za tmy a poté za iluminace světlem dané vlnové délky a intenzity. Vzhledem k tomu, že během poklesu povrchového potenciálu dochází ke změně rekombinačních procesů a tvorbě zachyceného prostorového náboje a tyto procesy způsobují změnu rychlosti poklesu povrchového potenciálu, a proto se bere pro výpočet v úvahu změna potenciálu během začátku iluminace. Z těchto dat se určuje následně kvantový výtěžek. Kvantový výtěžek můžeme spočítat jako

$$\Phi = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{en_{ph}L} \frac{dV}{dt} \Big|_{t_0} \quad (4.33)$$

kde ϵ_0 je permitivita vakua, ϵ_r relativní permitivita, e elementární náboj, n_{ph} počet absorbovaných fotonů na jednotkovou plochu vzorku a jednotku času, L tloušťka vzorku, $\frac{dV}{dt}$ rychlost změny potenciálu a t_0 je čas v momentu začátku iluminace vzorku. Výhodou použití této metody je, že měření mohou být prováděna bez nutnosti aplikace vrchní kovové elektrody. Vrchní elektroda je tvořena ionty deponovanými koronovým výbojem. Fyzikální výhodou takové metody je, že se lze snadněji vyhnout temnotní injekci náboje do objemu vzorku, a elektrické pole není ovlivněno případným potenciálním spádem na energetické bariéře mezi kovem elektrody a polymerem. Nezanedbatelnou technologickou výhodou pro přípravu vzorků je, že měření není tak náročné na kvalitu připravených vzorků, jelikož nemůže dojít k elektrickému průrazu na případných nehomogenitách. Na druhou stranu tato metoda může být použita jen pro materiály s nízkou koncentrací volných nosičů náboje ve tmě, tedy pro izolanty s měrnou elektrickou temnotní vodivostí menší než $10^{-10} S m^{-1}$.

Měření pomocí fotoindukovaného vybíjení náboje bylo provedeno pomocí kontinuálního monochromatického osvětlení vzorku. Jako zdroj světla byla použita xenonová lampa s pásmovými a neutrálními šedými filtry, kterými se měnilo spektrální složení a intenzita použitého světla. Intenzita světelného toku byla změřena pomocí fotodiody. Kvantový výtěžek byl vypočten z naměřených křivek fotoindukovaného vybíjení náboje na povrchu vzorku se započtením korelací charakteristiky světelného zdroje, vlastností optické dráhy paprsku a plochy vzorku. Pro další simulace byla vzata hodnota relativní permitivity jako ϵ_r . Všechna měření byla prováděna za pokojové teploty a za normálních atmosferických podmínek, jelikož použitý polymer je na vzduchu stabilní.

Kapitola 5

Modelování fotogenerace volných nosičů v konjugovaných polymerech

5.1 Středování přes prostorovou proměnnou

V předchozí kapitole bylo možné vidět, že veličiny vyjádřené podle uvedených vzorců závisí na směru elektrického pole vzhledem ke směru polymerního řetízku. Jelikož se dá předpokládat, že v polymerním materiálu budou řetězce směřovány nahodným směrem je nutné výsledné vztahy vystředovat přes prostorový úhel. Obecně lze napsat

$$\int_{\Omega} F(\cos(\theta)) d\Omega = \int_{\Omega} F(\cos(\theta)) \sin(\theta) d\theta d\varphi = \int_{(0,1) \times (0,2\pi)} F(z) dz d\varphi \quad (5.1)$$

Pro složitější funkce nemusí být i přes toto zjednodušení možné nalézt výslednou integrální funkci analyticky a tak pro zjednodušení použijeme aproximaci integrálu pomocí sumy, které můžeme použít pro dostatečně velké N .

$$\int_{(0,1)} F(z) dz \simeq \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N F\left(\frac{i}{N}\right) \quad (5.2)$$

S využitím výše uvedených vztahů a poznatků v přechozí kapitole dojdeme k funkci, s jejíž pomocí budeme popisovat proces fotogenerace. Nejprve shrneme jednotlivé funkce, které budeme využívat včetně jejich funkčních závis-

lostí.

$$\begin{aligned}
\eta(\eta_0^{eff}, A^{eff}, U, E_{min}, T) &= \eta = \eta_0^{eff} \frac{1}{1 + A^{eff} \exp\left(\frac{U(r_{esc}) - E_{min}}{k_B T}\right)} \\
U(r_{esc}) = U(F, z, r_{esc}, \epsilon_r, d) &= -e|\vec{F}|zr_{esc} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\sqrt{(r_{esc}^2 + d^2)}} \\
E_{min} = E_{min}(F, z, r_{min}, \epsilon_r, m_{eff}, d) &= -e|\vec{F}|zr_{min} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\sqrt{(r_{min}^2 + d^2)}} + \\
&\quad \frac{e^2(d^2 - 2r_{min}^2)}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r(r_{min}^2 + d^2)^{2.5}m_{eff}}
\end{aligned} \tag{5.3}$$

kde

$$\begin{aligned}
r_{max} = r_{max}(F, z, \epsilon_r, d) &= \sqrt{\left(\frac{u_2}{\sqrt{3}} - s\right) \frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r F}} \\
r_{min} = r_{min}(F, z, \epsilon_r, d) &= \sqrt{\left(\frac{u_1}{\sqrt{3}} - s\right) \frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r F}} \\
s &= \frac{d^2 z F 4\pi\epsilon_0\epsilon_r}{e} \\
u_1 &= 2 \cos(\alpha_0) \\
u_2 &= 2 \cos\left(\frac{2\pi}{3} - \alpha_0\right) \\
\alpha_0 &= \frac{1}{3} \arccos\left(-\frac{3\sqrt{3}}{2}s\right) \in \left\{\frac{\pi}{2}, \pi\right\} \\
z(\theta) &= \cos(\theta)
\end{aligned} \tag{5.4}$$

přičemž e je elementární náboj, ϵ_r je relativní permitivita polymeru a ϵ_0 je permitivita vakua. Po složení předchozích vztahů dostávámé vystředovaný kvantový výtěžek ve tvaru

$$\eta_s = \frac{1}{N+1} \sum_{z \in I} \eta(z) \tag{5.5}$$

kde indexová množina I je ve tvaru

$$I = \frac{\epsilon + i}{N} \mid i \in \hat{N} \tag{5.6}$$

kde ϵ je kladné extémně malé číslo, které přidáváme abychom měli dobře definované všechny výrazy. Na tomto místě je dobré podotknout, že za N jsme zvolili číslo 100 jelikož tato hodnota je už dostatečně velká, aby se naším postupem dal nahradit integrál naší sumou a za ϵ využíváme hodnotu 0,001.

5.2 Závislost modelu na jednotlivých parametrech modelu

V modifikovaném Archipově modelu vystupuje velké množství volitelných parametrů, jmenovitě efektivní kvantový výtěžek η_0^{eff} , předexponenciální faktor A^{eff} , efektivní hmotnost díry m^{eff} , relativní permitivita ϵ_r a počáteční separační vzdálenost vázaného páru elektron-díra d . Pro práci s modelem, kde vystupuje tak velké množství parametrů je nutné napřed zjistit, jak se vzájemně parametry ovlivňují a jakým způsobem mění funkční závislost kvantového výtěžku na elektrickém poli. Tyto vlatnosti postupně názorně ukážeme na grafech v logaritmické škále.

5.2.1 Efektivní kvantový výtěžek η_0^{eff}

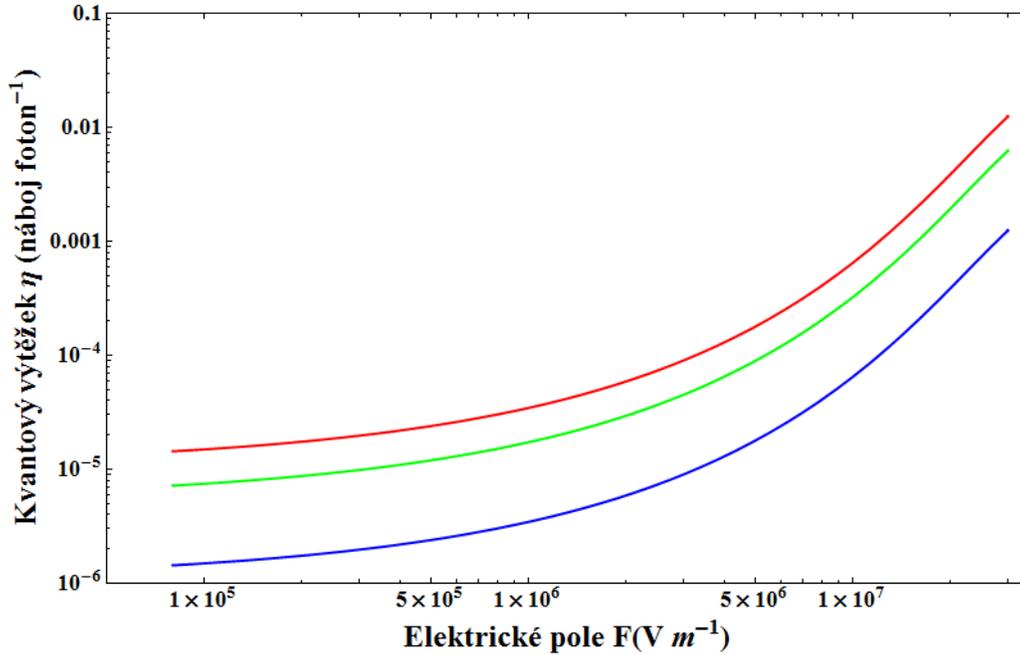
Efektivní kvantový výtěžek η_0^{eff} má mezi ostatními parametry významné postavení, jelikož je na první pohled nezávislý na ostatních parametrech. Toto je vidět například z tvaru vystředovaného kvantového výtěžku přes prostorový úhel. Zvláště snadno je to vidět v logaritmické škále, kde tento parametr určuje jen horizontální posun celého grafu a neovlivňuje tvar křivky.

$$\log[\eta](\eta_0^{eff}) = \log[\eta_0^{eff}] + \log\left[\frac{1}{101} \sum_{z \in I} \eta(z)\right] \quad (5.7)$$

Tento fakt můžeme vidět na grafech 5.1 a 5.2. Rovněž je dobré podotknout, že z fyzikálních principů víme, že tento parametr musí ležet v intervalu $\eta_0^{eff} \in (0, 1)$.

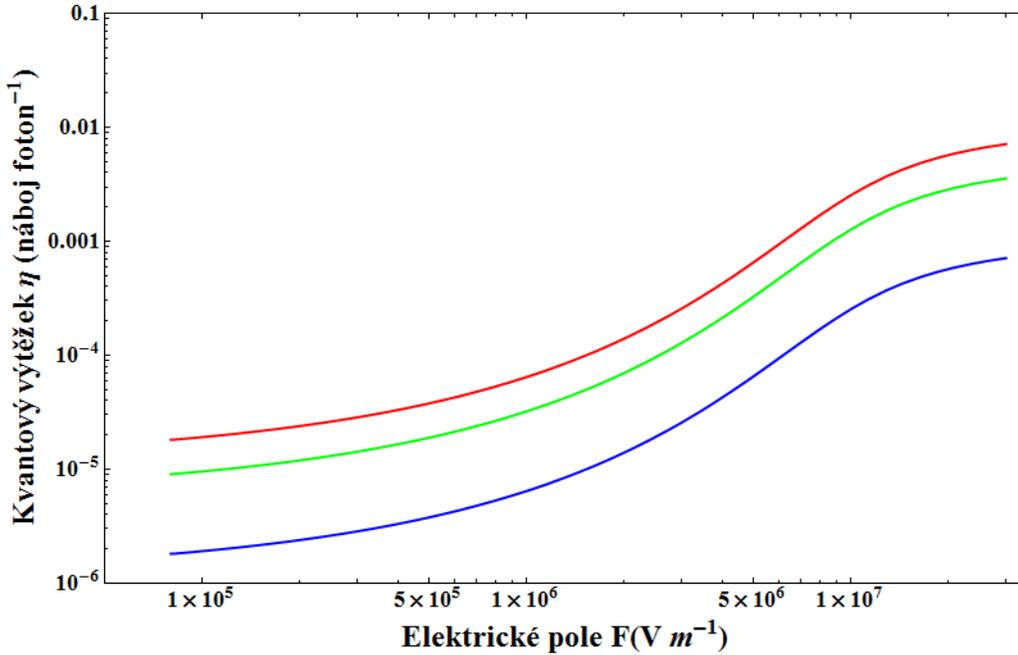
5.2.2 Relativní permitivita ϵ_r

Relativní permitivita je na rozdíl od ostatních parametrů modelu, parametr nejsnáze dostupný z jiných měření, případně odhadnutelný z polarizovatelnosti molekul a jejich uspořádání. Proto je důležité, aby relativní permitivita



Obrázek 5.1: Celkový kvantový výtěžek podle modifikovaného Arkhipova modelu při teplotě $T = 300 K$ s parametry $d = 1 nm$, $\epsilon_r = 3$, $m^{eff} = 0,1 m_e$, $A^{eff} = 10$ a efektivní kvantový výtěžek je postupně pro červenou křivku $\eta_0^{eff} = 0,1$, zelenou křivku $\eta_0^{eff} = 0,05$ a modrou křivku $\eta_0^{eff} = 0,01$

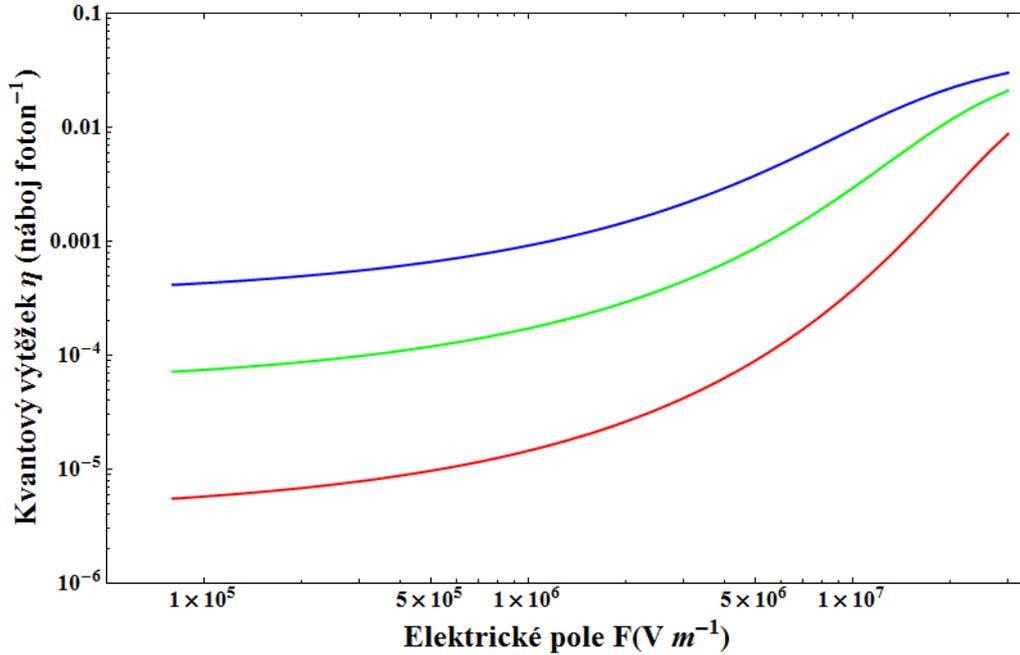
v modelu korelovala s fyzikálně vysvětlitelnými předpovědmi tohoto parametru. Když se podíváme na vzorec pro kvantový výtěžek, je vidět, že relativní permitivita vystupuje na mnoha místech a na rozdíl od efektivního kvantového výtěžku není na první pohled zřejmé, jak její změna ovlivní celkový kvantový výtěžek. Relativní permitivita výrazně ovlivňuje tvar průběhu kvantového výtěžku tím způsobem, že vyšší permitivita zvyšuje kvantový výtěžek. Na grafu se tento jev projevuje "zploštěním" průběhu se zachováním limitní hodnoty rovné η_0^{eff} . Tento jev můžeme vidět na grafech 5.3, 5.4 a 5.5. Obdobné chování lze pozorovat i pro chování parametru A^{eff} . Kvůli snadné fyzikální reprezentaci máme rovněž i poměrně velké restriky ze strany fyzikální představy. Můžeme předpokládat, že relativní permitivita bude mezi hodnotami makroskopické permitivity, která se pohybuje okolo 4, a mikroskopickou hodnotou určenou kvantovými výpočty, která se může pohybovat, někde okolo 1,5.



Obrázek 5.2: Celkový kvantový výtěžek podle modifikovaného Arkhipova modelu při teplotě $T = 300 \text{ K}$ s parametry $d = 1 \text{ nm}$, $\epsilon_r = 1,5$, $m^{eff} = 0,1 m_e$, $A^{eff} = 10^{-6}$ a efektivní kvantový výtěžek je postupně pro červenou křivku $\eta_0^{eff} = 0,01$, zelenou křivku $\eta_0^{eff} = 0,005$ a modrou křivku $\eta_0^{eff} = 0,001$

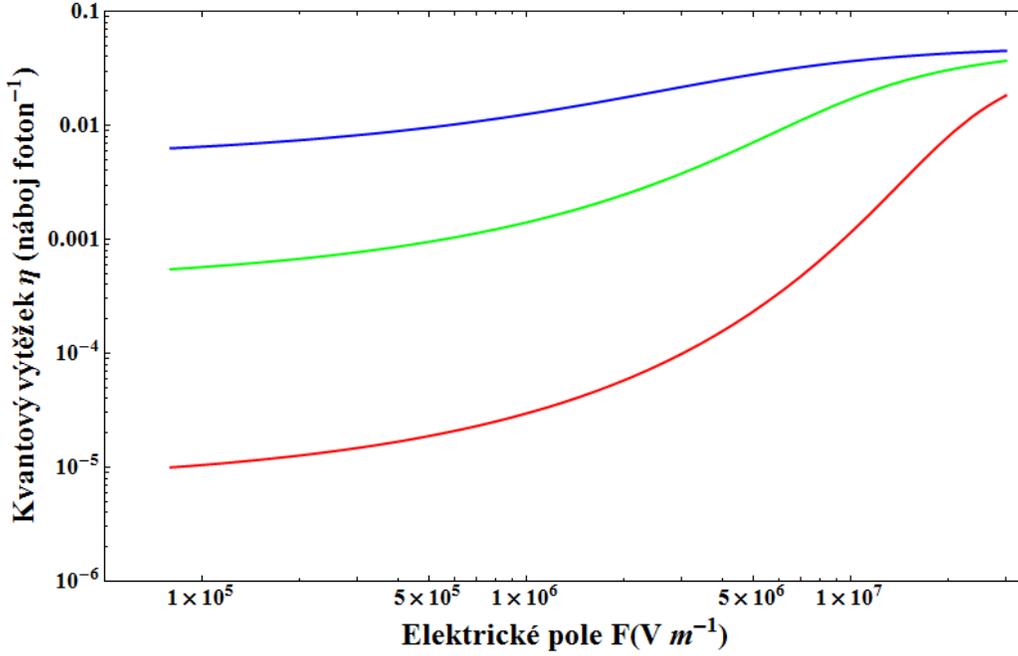
5.2.3 Počáteční separační vzdálenost nábojového páru d

Tento parametr je z hlediska fyzikální reprezentace poměrně neurčitý jelikož se dá ze strukturních úvah předpokládat, že v materiálu, který jsme pomocí modelu analyzovali, je možné rozmezí tohoto parametru od $0,5 \text{ nm}$ až $1,5 \text{ nm}$. Tento parametr ovlivňuje chování modelu v závislosti na ostatních parametrech. Tento parametr má pro konstantní hodnotu ostatních parametrů extrémální hodnotu, pro kterou je změna kvantového výtěžku v závislosti na poli nejvyšší. Tato závislost lze například vidět na grafu 5.6. Na tomto obrázku je na vloženém grafu kvantový výtěžek v závislosti na separační vzdálenosti pro fixní elektrické pole. V případě červené křivky to je $F = 4 \cdot 10^5 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ a v případě modré křivky $F = 2 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$. Separační vzdálenost, braná do úvahy v článku [2], $d = 1,3 \text{ nm}$ odpovídá



Obrázek 5.3: Celkový kvantový výtěžek podle modifikovaného Archipova modelu při teplotě $T = 300 K$ s parametry $d = 1 nm$, $\eta_0^{eff} = 0,05$, $m^{eff} = 0,1 m_e$, $A^{eff} = 1$ a relativní permitivita je postupně pro červenou, zelenou a modrou křivku $\epsilon_r = 2,5$, $\epsilon_r = 3$ a $\epsilon_r = 3,5$

součtu délky dvou bočních skupin. Fyzikálně přijatelnější představa ale je, že v materiálu bude docházet k částečnému zasouvání bočních skupin mezi sebe. Rovněž je dobré vzít v úvahu i možnost, že elektron se zachytí na boční skupině a ne nutně na dalším řetízku. Z toho plyne, že nezávisle na tom, jestli uvažujeme resonanci s následným cyklením nebo vznik CT stavu, jsou fyzikálně přijatelnější separační vzdálenosti $d \leq 1 nm$.



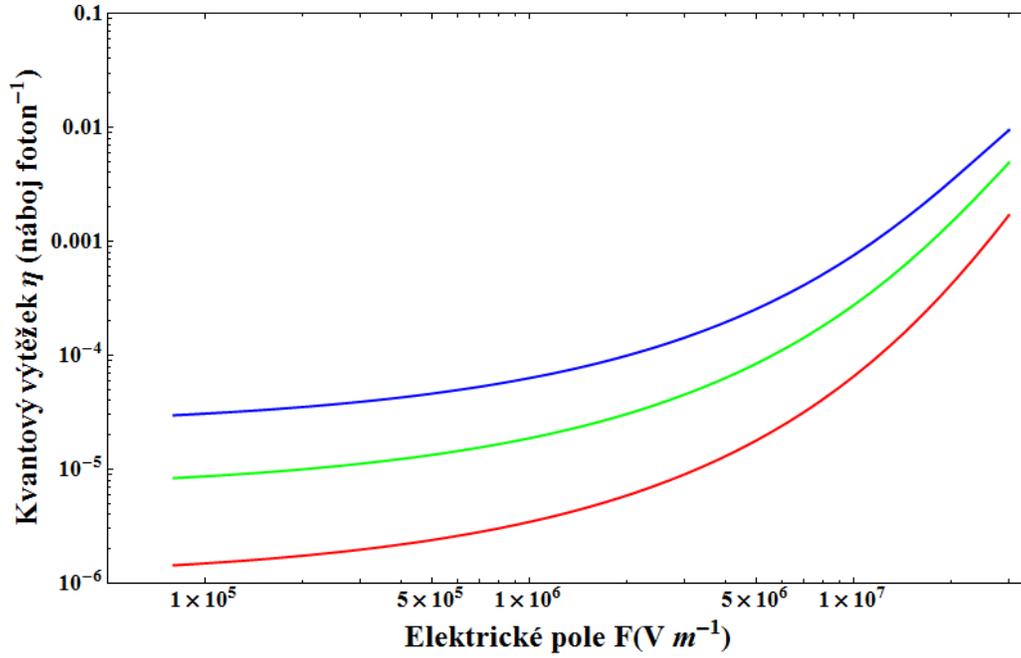
Obrázek 5.4: Celkový kvantový výtěžek podle modifikovaného Archipova modelu při teplotě $T = 300 K$ s parametry $d = 1 nm$, $\eta_0^{eff} = 0,05$, $m^{eff} = 0,1 m_e$, $A^{eff} = 0.01$ a relativní permitivita je postupně pro červenou, zelenou a modrou křivku $\epsilon_r = 2$, $\epsilon_r = 2,5$ a $\epsilon_r = 3$

5.2.4 Efektivní hmotnost m_{eff} a předexponenciální faktor A^{eff}

Tyto dva parametry vystupují ve výrazu na jednom místě. Když zapíšeme symbolicky funkční závislost na těchto parametrech, tak dostaneme výraz

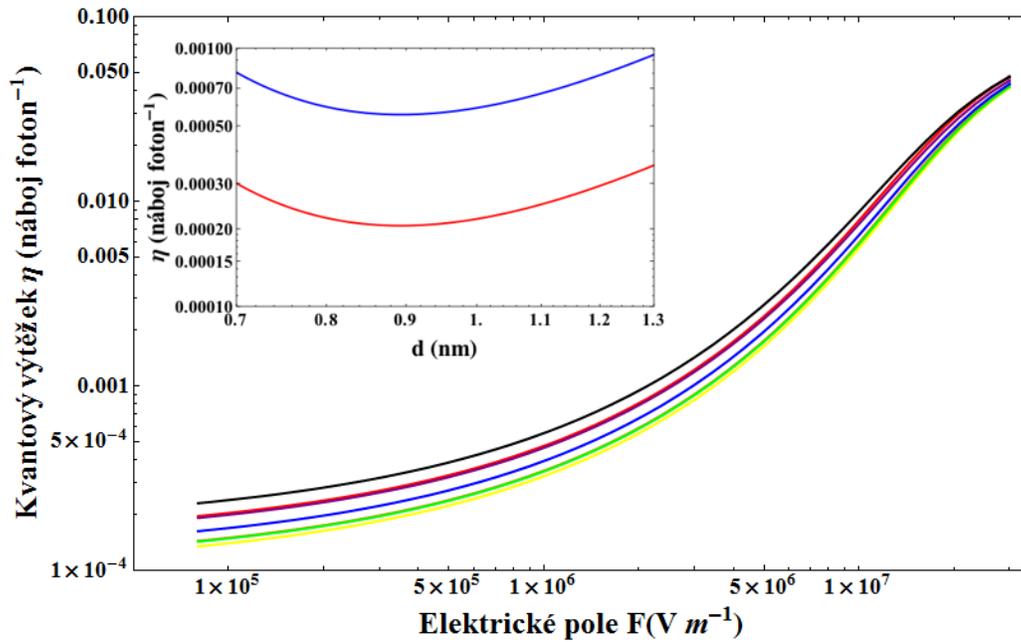
$$\log[\eta] = \log[\eta_0^{eff}] + \log\left[\frac{1}{101} \sum_{z \in I} \frac{1}{1 + A \exp[m_{eff}^{-0.5} F(z)] \exp[G(z)]}\right] \quad (5.8)$$

kde $F(z)$ a $G(z)$ jsou funkce ostatních parametrů. Jak předexponenciální faktor, tak i efektivní hmotnost ovlivňují tvar křivky obdobným způsobem jako relativní permitivita. Tento fakt lze například vidět na grafech 5.7 a 5.8. Důležitou vlastností těchto parametrů patří to, že při fitování lze změnu jednoho parametru vykompenzovat přímo změnou druhého, prakticky s nulovou změnou ostatních parametrů. Tato zajímavá vlastnost byla ověřena fitováním na

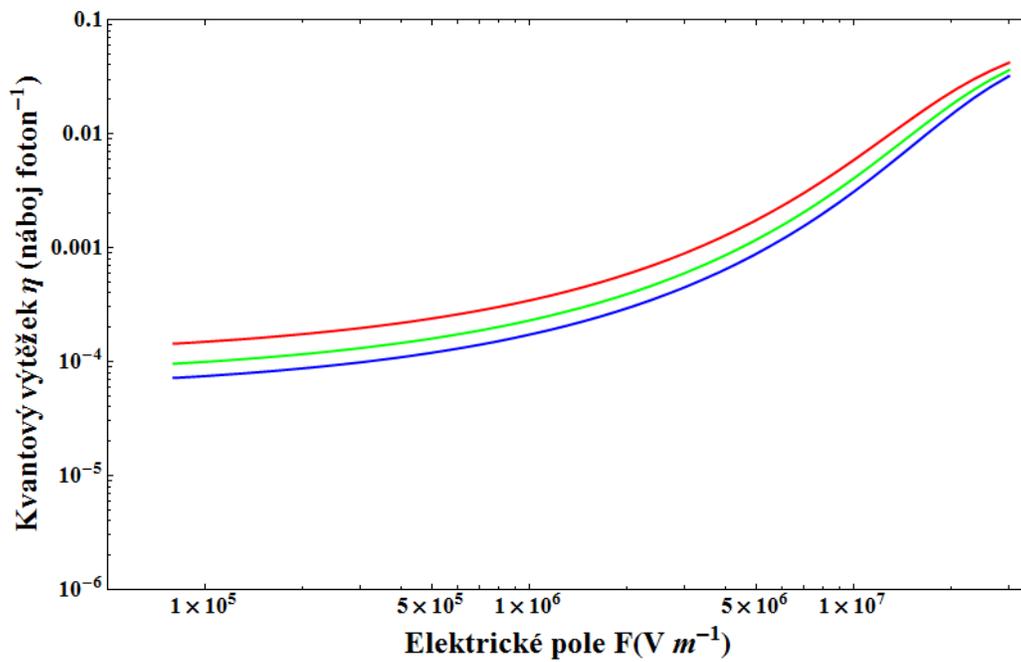


Obrázek 5.5: Celkový kvantový výtěžek podle modifikovaného Arkhipova modelu při teplotě $T = 300 \text{ K}$ s parametry $d = 1 \text{ nm}$, $\eta_0^{eff} = 0,1$, $m^{eff} = 0,1 m_e$, $A^{eff} = 100$ a relativní permitivita je postupně pro červenou, zelenou a modrou křivku $\epsilon_r = 3$, $\epsilon_r = 3,5$ a $\epsilon_r = 4$

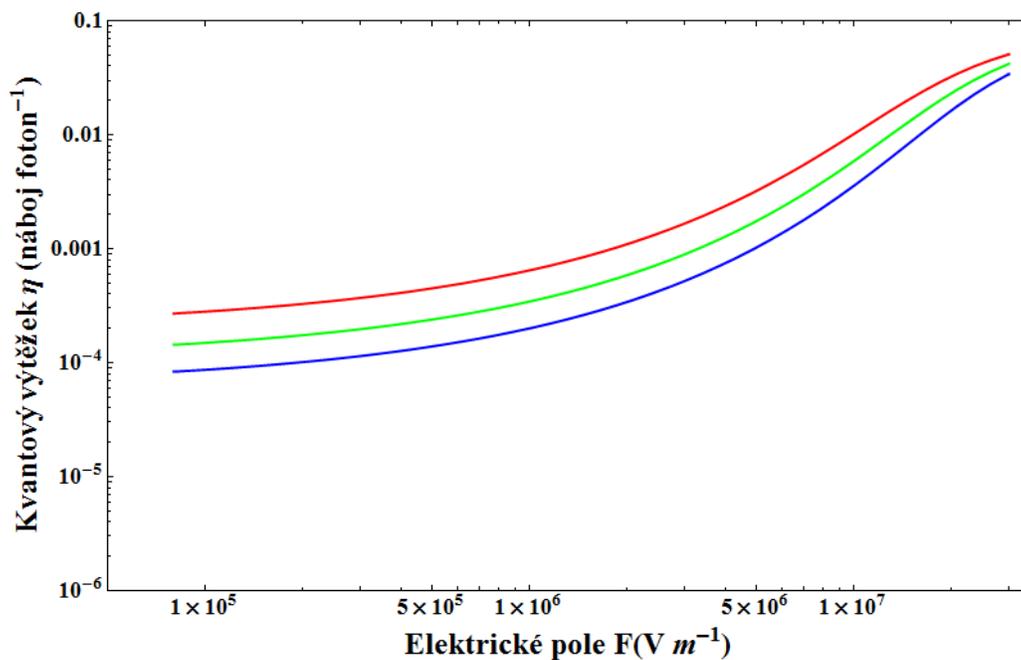
experimentálních datech do velikosti efektivní hmotnosti až $m^{eff} = 2,5 m_e$, kde m_e je hmotnost elektronu.



Obrázek 5.6: Celkový kvantový výtěžek podle modifikovaného Archipova modelu při teplotě $T = 300 K$ s parametry $\epsilon_r = 3$, $m^{eff} = 0,1 m_e$, $\eta_0^{eff} = 0,1$, $A^{eff} = 1$ a počáteční separační vzdálenost je od $0,7 nm$ po $0,1 nm$ do $1,3 nm$ postupně červená, oranžová, žlutá, zelená, modrá, fialová a černá. Vložený obrázek: závislost kvantového výtěžku volných nosičů náboje na počáteční separační vzdálenosti pro pole $F = 4 \cdot 10^5 V \cdot m^{-1}$ v případě červené křivky a $F = 2 \cdot 10^6 V \cdot m^{-1}$ v případě modré křivky.



Obrázek 5.7: Celkový kvantový výtěžek podle modifikovaného Archipova modelu při teplotě $T = 300 K$ s parametry $\epsilon_r = 3$, $m^{eff} = 0,1 m_e$, $\eta_0^{eff} = 0,1$, $d = 1 nm$ a předexponenciální faktor je pro červenou křivku $A^{eff} = 0,5$, pro zelenou křivku $A^{eff} = 1$ a pro modrou křivku $A^{eff} = 2$



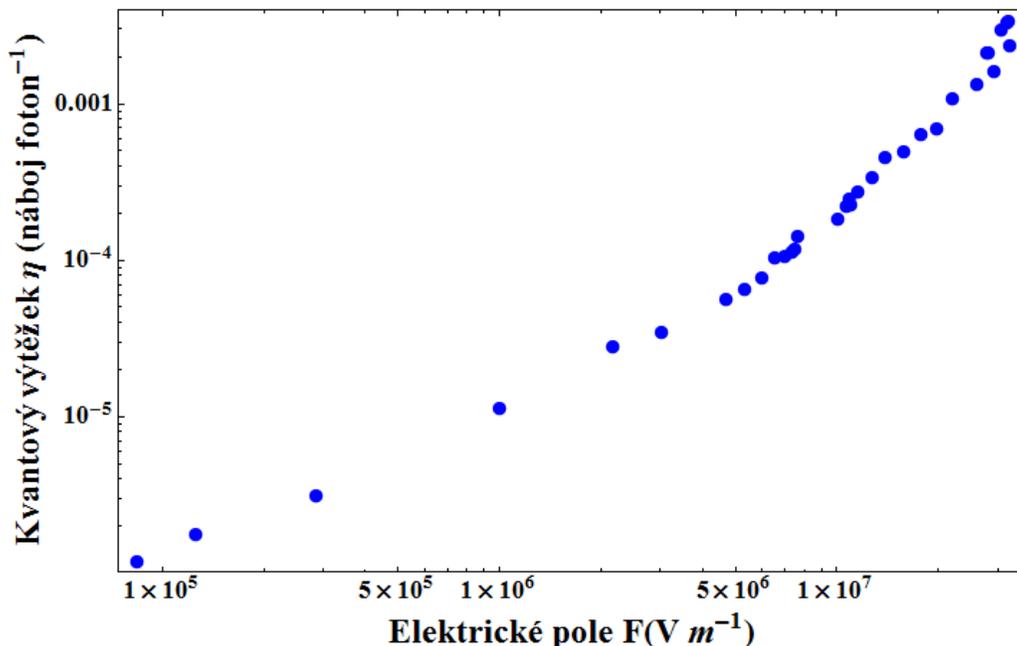
Obrázek 5.8: Celkový kvantový výtěžek podle modifikovaného Archipova modelu při teplotě $T = 300 K$ s parametry $\epsilon_r = 3$, $m^{eff} = 0,1 m_e$, $\eta_0^{eff} = 0,1$, $A^{eff} = 1$, $d = 1 nm$ a efektivní hmotnost je $m^{eff} = 0,09 m_e$ pro červenou křivku, $m^{eff} = 0,1 m_e$ pro zelenou křivku a $m^{eff} = 0,11 m_e$ pro modrou křivku.

Kapitola 6

Modelování fotogenerace v PDPA

6.1 Experimentální data

Experimentální data, byla naměřena postupem uvedeným na konci kapitoly 2. V experimentu se rovněž provedla měření závislosti na intenzitě světla. Z nezávislosti zjištěné účinnosti fotogenerace na intenzitě světla, bylo potvrzeno, že účinnost fotogenerace není ovlivněná prostorovým nábojem. Vzorek z poly[1-trimethylsilylfenyl,2-fenyl]acetyleny je izolant a tak metodu PID lze použít, neboť temnotní vybíjení povrchu probíhá dostatečně pomalu.



Obrázek 6.1: Experimentální data závislosti kvantového výtěžku na přiloženém elektrickém poli

6.2 Numerický přístup

V předchozí kapitole jsme předvedli vlastnosti modelu v závislosti na jednotlivých parametrech. V této kapitole se budeme věnovat modelování fotogenerace v poly[1-trimethylsilylfenyl,2-fenyl]acetyleny. Modelování experimentálních dat jsme prováděli v programu Mathematica 6. Fit byl prováděn v logaritmické škále na ose $y(\eta)$ a v lineární škále na ose $x(F)$. V této škále se minimalizovala funkce ve smyslu nejmenších čtverců. Logaritmická škála na ose y se používá jelikož při použití lineární škály nejsme schopni poznat změnu chování v nízkých polích. Samotné hledání parametrů jsme prováděli stejně jako v článku [2] v třech oblastech polí, jmenovitě

- a) nízká elektrická pole $F \in (8 \cdot 10^4, 1, 2 \cdot 10^7) V \cdot m^{-1}$
- b) středně vysoká elektrická pole $F \in (9 \cdot 10^5, 2 \cdot 10^7) V \cdot m^{-1}$
- c) vysoká elektrická pole $F \in (2 \cdot 10^6, 3, 3 \cdot 10^7) V \cdot m^{-1}$

Z důvodu, že simultánní fitování pěti parametrů je z numerického hlediska obtížné, vytvořili jsme mřížku ze dvou parametrů jmenovitě efektivní hmot-

nosti m_{eff} a počáteční separační vzdálenosti d . Jako možné vzdálenosti jsme zvolili interval $0,5\text{ nm} - 1,5\text{ nm}$, ve kterém jsme zvolili jako délku kroku $0,1\text{ nm}$. Co se efektivní hmotnosti týče, pro nízká pole jsme zvolili hodnoty v intervalu $0,05 - 0,12 m_e$, pro střední pole $0,01 - 0,12 m_e$ a pro vysoká pole $0,05 - 0,15 m_e$, kde m_e je hmotnost elektronu.

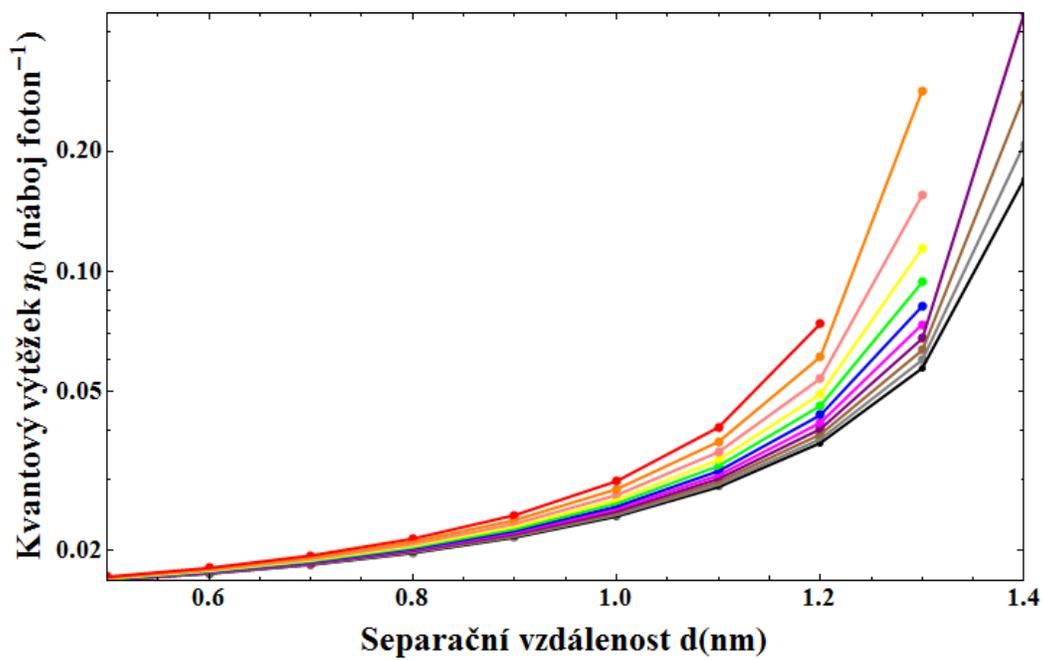
6.3 Silná elektrická pole

Pro vysoká pole není možné nalézt uspokojivý fit pro některé hodnoty, jelikož nalezený primární kvantový výtěžek by překročil hodnotu jedna. Nařazená data jsou vynesena do následujících grafů 6.2, 6.3 a 6.4. Barvy na grafech odpovídají hmotnostem od největší $m_{eff} = 0,15 m_e$ po nejmenší $m_{eff} = 0,05 m_e$ postupně v pořadí: černá, šedivá, hnědá, fialová, purpurová, modrá, zelená, žlutá, růžová, oranžová a červená. Z grafů je například vidět, že větší separační vzdálenosti nejsou příliš pravděpodobné, jelikož fyzikální představě odporuje, aby primární kvantový výtěžek byl na větší vzdálenost vyšší než na kratší separační vzdálenost.

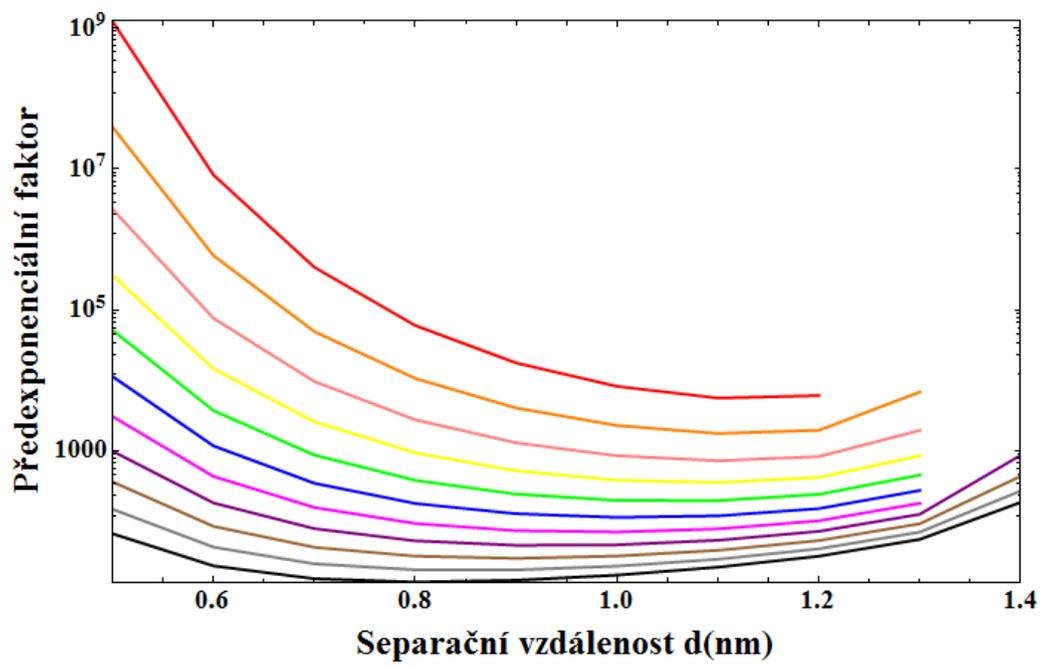
Na obrázku 6.2 si můžeme všimnout, že pro separační vzdálenosti $d \leq 1\text{ nm}$ se primární kvantový výtěžek prakticky nemění. Naproti tomu, pro větší vzdálenosti dochází k prudkému nárůstu primárního kvantového výtěžku, který souvisí s tunelováním elektronu, a proto není příliš pravděpodobné, aby se stoupající vzdáleností rostl.

Na grafu 6.3 vidíme, že pro malé efektivní hmotnosti bude docházet dominantně k vzniku volných nosičů náboje oproti deexcitaci CT stavu. Rovněž je vidět, že fyzikálně špatně představitelné je, že pro malé vzdálenosti by docházelo spíše k disociaci než rekombinaci nosičů, což nám pro velká pole poukazuje na větší separační vzdálenosti $d \geq 1\text{ nm}$.

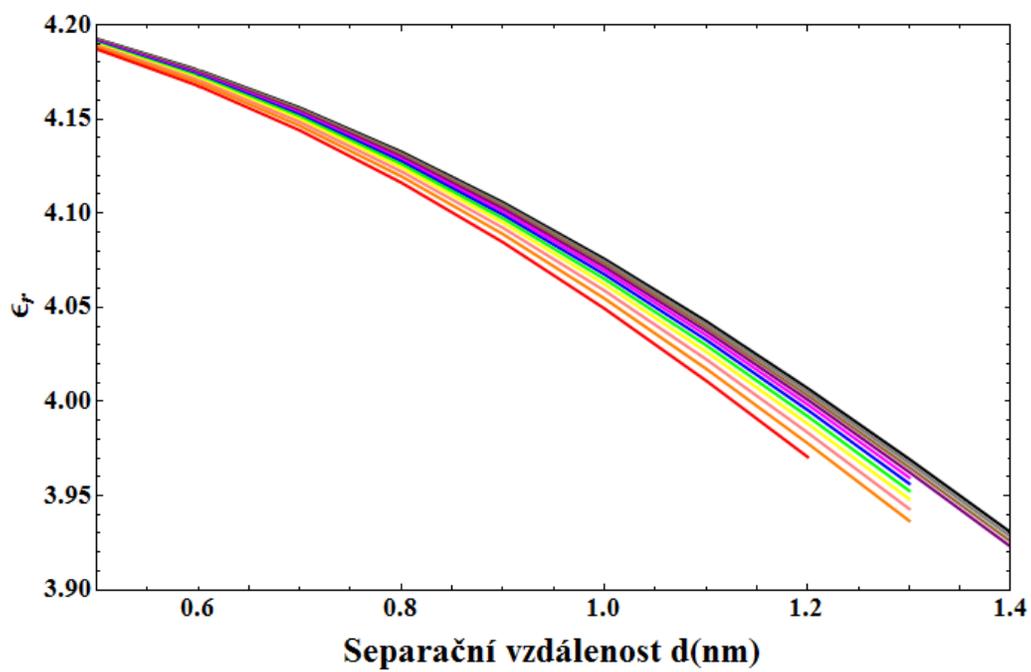
Na posledním grafu 6.4 vidíme, že hodnota relativní permitivity, bez ohledu na ostatní parametry, se pohybuje okolo $\epsilon_r \sim 4,1$, což odpovídá jednorozměrné hodnotě relativní permitivity. Tento fakt, lze očekávat pro velká pole, jelikož ve velkých polích dochází k efektivnímu nárůstu vzdálenosti r po řetízku



Obrázek 6.2: Závislost primárního kvantového výtěžku na separační vzdálenosti pro různé efektivní hmotnosti při optimalizaci modelových křivek pro velká pole.



Obrázek 6.3: Závislost předexponenciálního faktoru na separační vzdálenosti pro různé efektivní hmotnosti při optimalizaci modelových křivek pro velká pole.



Obrázek 6.4: Závislost relativní permitivity na separační vzdálenosti pro různé efektivní hmotnosti při optimalizaci modelových křivek pro velká pole.

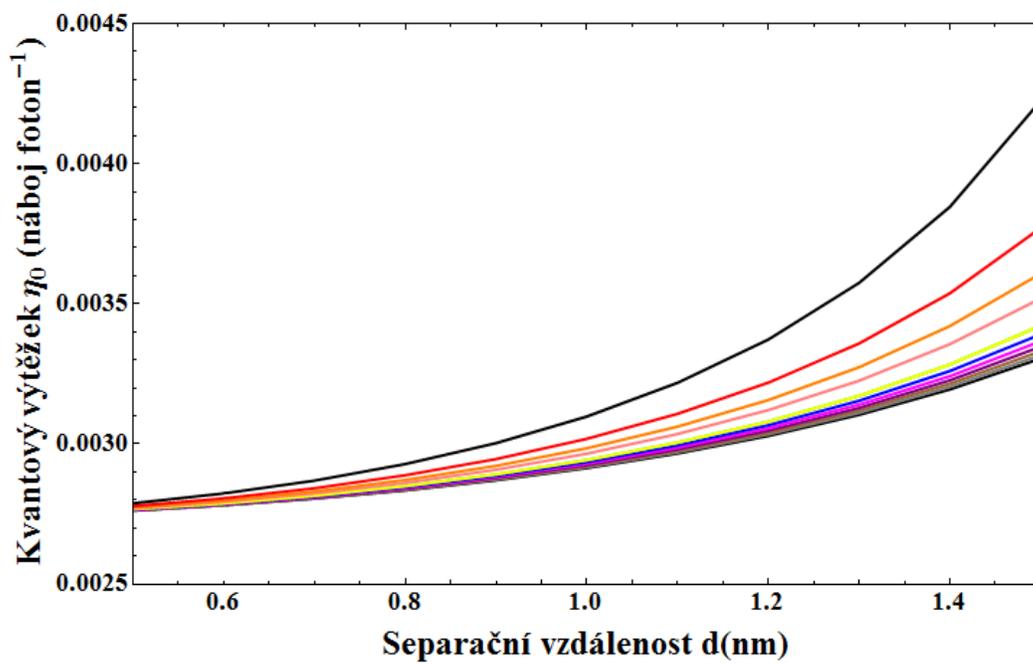
6.4 Středně silná elektrická pole

Pro středně vysoká pole se podařilo najít fit pro veškeré možnosti mřížky parametrů. Výsledky jsou uvedeny v grafech 6.5, 6.6 a 6.7. Barvy na grafech odpovídají hmotnostem od největší $m_{eff} = 0,12 m_e$ po nejmenší $m_{eff} = 0,01 m_e$ postupně v pořadí: černá, šedivá, hnědá, fialová, purpurová, modrá, zelená, žlutá, růžová, oranžová, červená a černá. Stejně jako u vysokých polí je vidět, že primární kvantový výtěžek fyzikálně neintuitivně roste v závislosti na počáteční separační vzdálenosti.

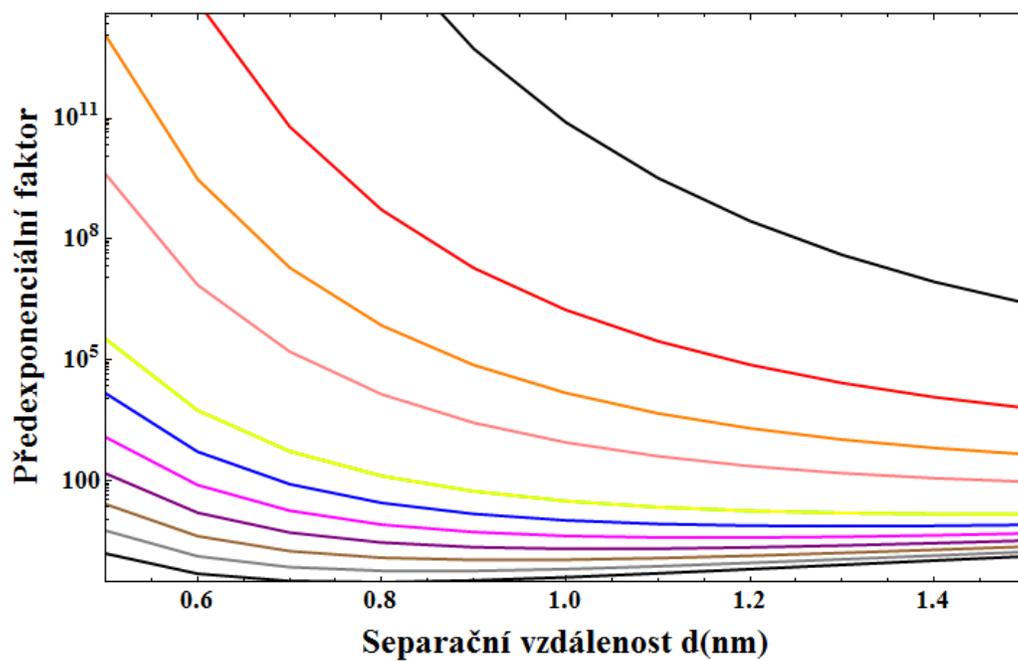
Stejně jako v případě velkých polí, vidíme na grafu 6.5 málo pravděpodobný nárůst primárního kvantového výtěžku pro větší separační vzdálenost poukazující na menší separační vzdálenosti.

Na následujícím grafu 6.6 máme vykreslenou závislost předexponenciálního faktoru na separační vzdálenosti. Obdobně jako pro vysoká pole vykazuje předexponenciální faktor stejné vlastnosti jako ve vysokých polích. To znamená málo pravděpodobné chování pro malé separační vzdálenosti. Za povšimnutí stojí, že pro stejnou efektivní hmotnost a separační vzdálenost je předexponenciální faktor oproti vysokému poli řádově menší, což by se dalo vysvětlit větším podílem rekombinací oproti disociací z důvodu většího vlivu přitažlivé Coulombické interakce mezi náboji oproti vnějšimu elektrickému poli.

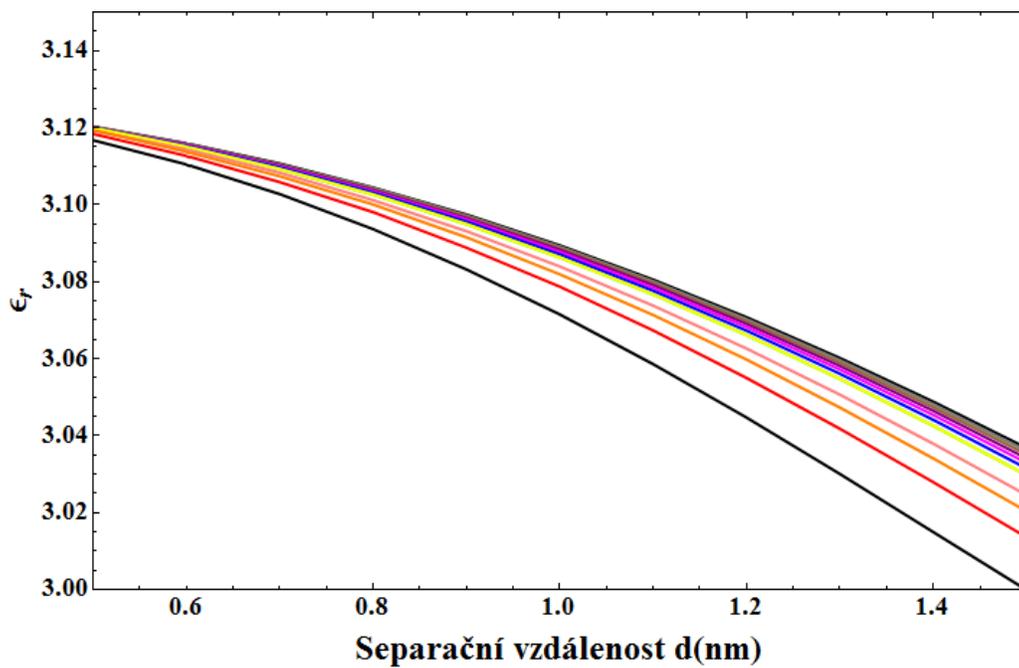
Na posledním grafu 6.7 je vidět pokles relativní permitivity oproti vysokým polím. Tento efekt lze vysvětlit jako důsledek poklesu vzdálenosti r z důvodu menšího elektrického pole, což má za důsledek menší stínění díry.



Obrázek 6.5: Závislost primárního kvantového výtěžku na separační vzdálenosti pro různé efektivní hmotnosti při optimalizaci modelových křivek pro středně velká pole.



Obrázek 6.6: Závislost předexponenciálního faktoru na separační vzdálenosti pro různé efektivní hmotnosti při optimalizaci modelových křivek pro středně velká pole.



Obrázek 6.7: Závislost relativní permitivity na separační vzdálenosti pro různé efektivní hmotnosti při optimalizaci modelových křivek pro středně velká pole.

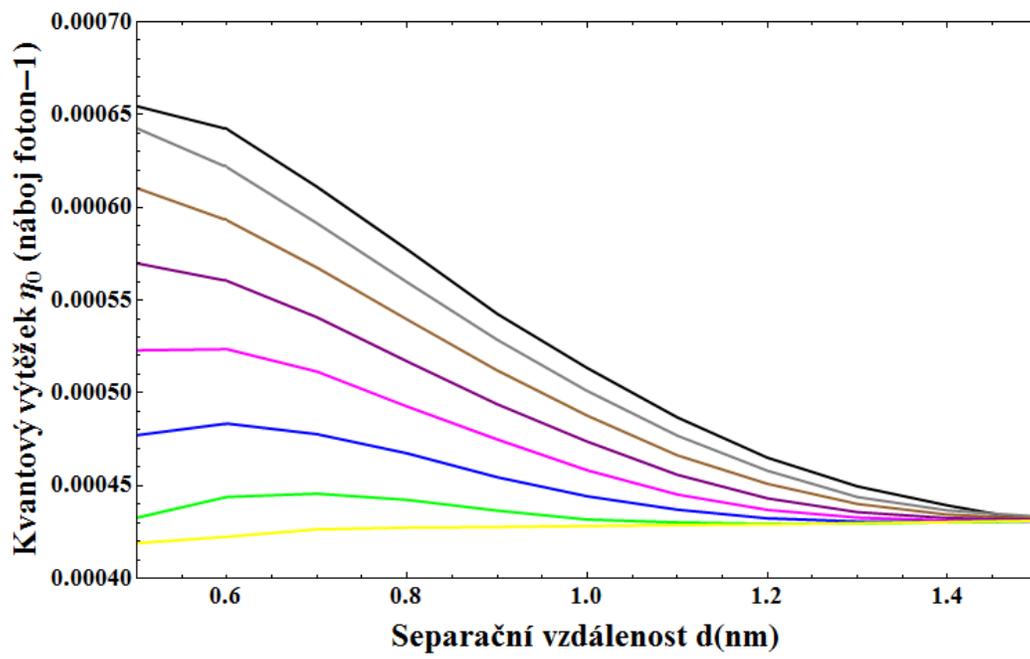
6.5 Slabá elektrická pole

Pro malá pole se podařilo najít fit pro veškeré možnosti mřížky parametrů. Výsledky jsou uvedeny v grafech 6.8, 6.9 a 6.10. Barvy na grafech odpovídají hmotnostem od největší $m_{eff} = 0,12 m_e$ po nejmenší $m_{eff} = 0,05 m_e$ postupně v pořadí: černá, šedivá, hnědá, fialová, purpurová, modrá, zelená a žlutá. Fity v malých polích nejsou v rozporu s fyzikální intuicí.

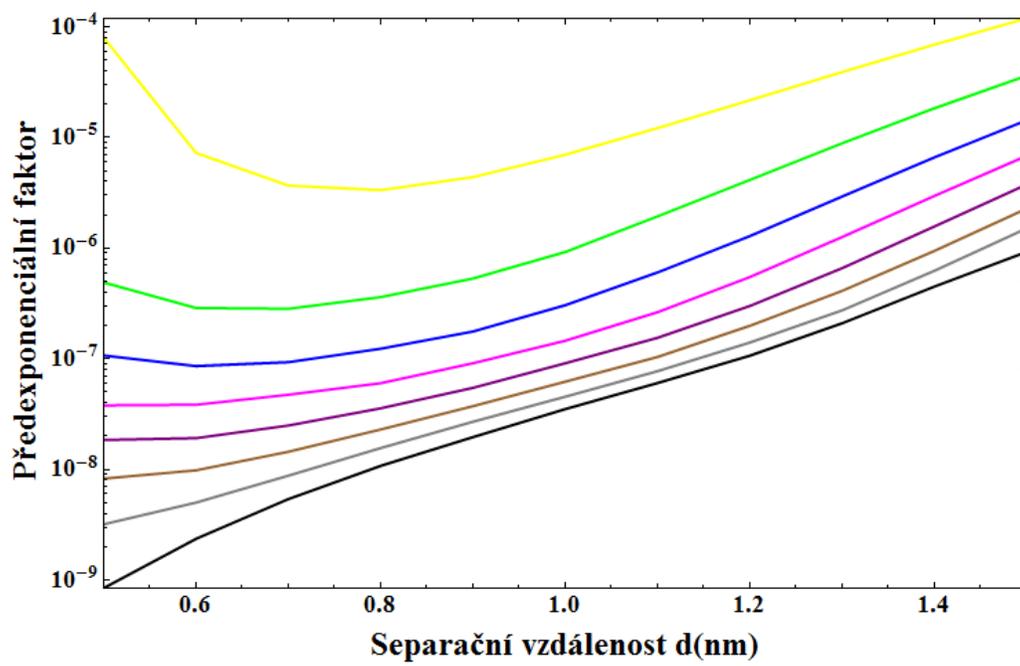
Na prvním grafu 6.8 je vidět pokles primárního kvantového výtěžku s rostoucí separační vzdáleností, což je v souladu s představou, že primární kvantový výtěžek úzce souvisí s tunelováním elektronu.

Rovněž u předexponenciálního faktoru, který je vyneseno na grafu 6.9, je chování v souladu s fyzikální představou, že pro větší separační vzdálenost roste podíl disociace CT stavu oproti jeho deexcitaci. Stejně jako na předchozích grafech souvisejících s předexponenciálním faktorem je vidět, že větší efektivní hmotnost znamená menší předexponenciální faktor, což lze interpretovat tak, že těžší díra hůře uniká od elektronu.

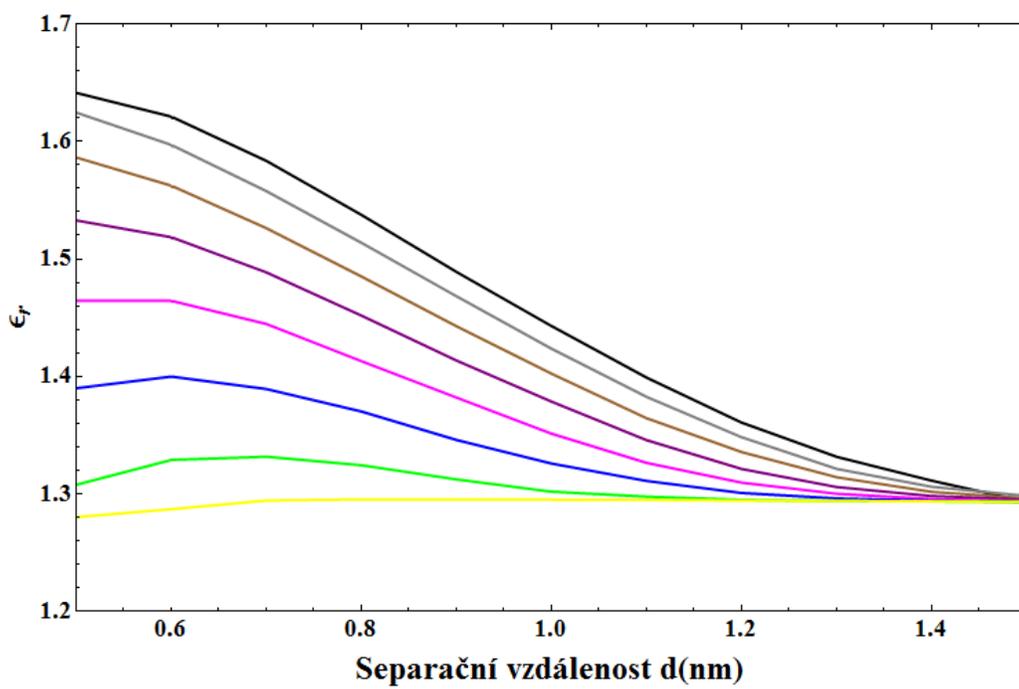
Na grafu 6.10 je vykreslena závislost relativní permitivity na počáteční separační vzdálenosti. Oproti předchozím dvěma parametrům, kde byly všechny separační vzdálenosti možné, je relativní permitivita $\epsilon_r = 1,3$ už hodně nízká, a proto tyto větší separační vzdálenosti nejsou příliš pravděpodobné. Rozhodně je tu ale vidět výrazný pokles relativní permitivity oproti větším polím, což lze dobře vysvětlit přechodem k mikroskopické permitivitě narozdíl od velkých polí, kde hodnota permitivity odpovídala makroskopické hodnotě.



Obrázek 6.8: Závislost primárního kvantového výtěžku na separační vzdálenosti pro různé efektivní hmotnosti při optimalizaci modelových křivek pro malá pole.



Obrázek 6.9: Závislost předexponenciálního faktoru na separační vzdálenosti pro různé efektivní hmotnosti při optimalizaci modelových křivek pro malá pole.

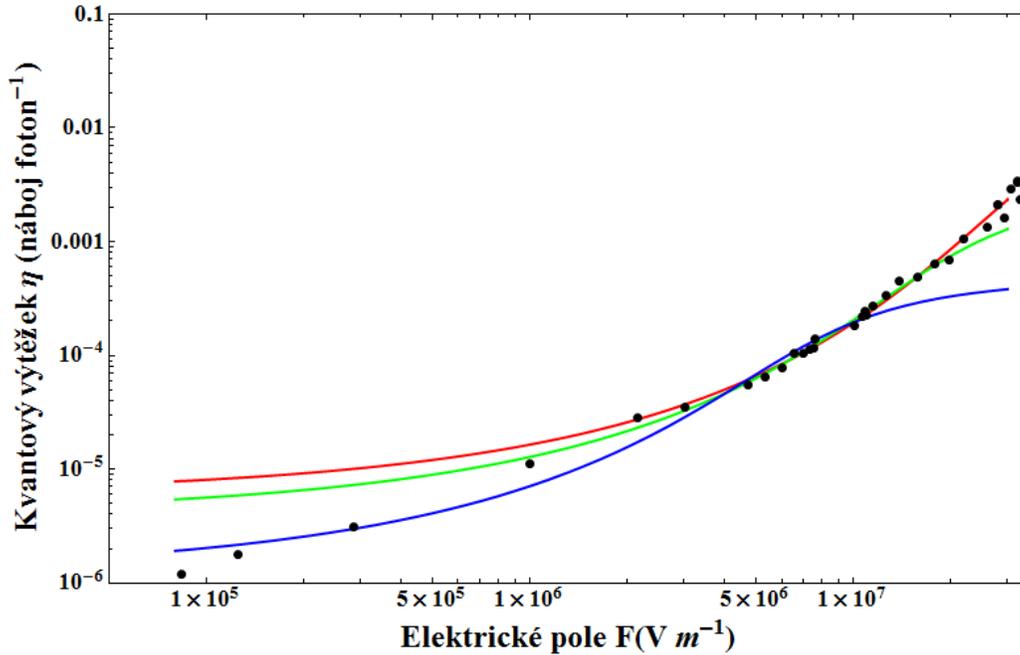


Obrázek 6.10: Závislost relativní permitivity na separační vzdálenosti pro různé efektivní hmotnosti při optimalizaci modelových křivek pro malá pole.

6.6 Prokládání experimentálních dat modelovými křivkami

Celkově, když spojíme poznatky z předchozích grafů, tak vidíme, že větší separační vzdálenosti nejsou příliš pravděpodobné, jelikož odporují fyzikální představě chování ostatních parametrů. Rovněž pro větší pole bylo vidět, že nejsou pravděpodobné příliš malé separační vzdálenosti. A tak jako nejpravděpodobnější vzdálenost pro model považujeme spíše separační vzdálenost okolo $d = 1 \text{ nm}$ oproti separační vzdálenosti $d = 1,3 \text{ nm}$ uváděné autory v článku [2]. Tady je dobré podotknout, že pro velká pole nelze očekávat pokles efektivní hmotnosti oproti polím menším, jelikož roste vzdálenost r a s tou se nemůže efektivní hmotnost zmenšovat. Pokud by se měnila, tak by se mohla jedinečně zvětšovat a to v důsledku tvorby polaronu.

V grafu 6.11 uvádíme fit experimentálních dat. Na grafu jsou Namodelovaná experimentální data při teplotě $T = 300 \text{ K}$, kde modrá křivka optimalizuje modelové křivky pro malá pole s parametry $d = 1 \text{ nm}$, $\epsilon_r = 1.40235$, $m^{eff} = 0,1 m_e$, $A^{eff} = 6.21341 \cdot 10^{-8}$ a $\eta_0^{eff} = 0.000487744$. Zelená křivka optimalizuje modelové křivky pro středně velká pole s parametry $d = 1 \text{ nm}$, $\epsilon_r = 3.08869$, $m^{eff} = 0,1 m_e$, $A^{eff} = 1.10882$ a $\eta_0^{eff} = 0.00292068$. Poslední červená křivka optimalizuje modelové křivky pro vysoká pole s parametry $d = 1 \text{ nm}$, $\epsilon_r = 4.0675$, $m^{eff} = 0,1 m_e$, $A^{eff} = 113.496$ a $\eta_0^{eff} = 0.0257419$. Na grafu je vidět, že jednotlivé fity dobře fungují v oblastech, pro které byly určeny ale mimo své oblasti nedokážou uspokojivě popsat chování pozorované v experimentu.



Obrázek 6.11: Namodelovaná experimentální data při teplotě $T = 300 K$, modrá křivka parametry $d = 1 nm$, $\epsilon_r = 1.40235$, $m^{eff} = 0,1 m_e$, $A^{eff} = 6.21341 \cdot 10^{-8}$ a $\eta_0^{eff} = 0.000487744$, zelená křivka parametry $d = 1 nm$, $\epsilon_r = 3.08869$, $m^{eff} = 0,1 m_e$, $A^{eff} = 1.10882$ a $\eta_0^{eff} = 0.00292068$, červená křivka parametry $d = 1 nm$, $\epsilon_r = 4.0675$, $m^{eff} = 0,1 m_e$, $A^{eff} = 113.496$ a $\eta_0^{eff} = 0.0257419$

6.7 Spojité rozšíření parametrů

Už víme, že jsme schopni použít jednu separační vzdálenost a jednu efektivní hmotnost na všech intervalech. Další dobrou otázkou je, zdali lze spojitě navázat ostatní parametry v závislosti na elektrickém poli v jednotlivých oblastech. Toto je dobrá otázka, jelikož negativní odpověď na tuto otázku by mohla ukazovat na určitou nekonsistenci v modelu. Abychom toto ověřili, potřebujeme více hodnot než tři, a proto jsme utvořili větší počet oblastí jmenovitě šest, aby množství bodů v těchto oblastech bylo dostatečné pro věrohodný fit parametrů. Jako tyto oblasti jsme zvolili intervaly:

- a) $8,00 \cdot 10^4 - 7,52 \cdot 10^6 V \cdot m^{-1}$
- b) $3,00 \cdot 10^6 - 1,09 \cdot 10^7 V \cdot m^{-1}$

- c) $6,97 \cdot 10^6 - 1,80 \cdot 10^7 V \cdot m^{-1}$
- d) $1,07 \cdot 10^7 - 2,85 \cdot 10^7 V \cdot m^{-1}$
- e) $1,39 \cdot 10^7 - 3,22 \cdot 10^7 V \cdot m^{-1}$
- f) $1,98 \cdot 10^7 - 3,22 \cdot 10^7 V \cdot m^{-1}$

Otázkou zůstává, jakou hodnotu pole přiřadit k jednotlivým nalezeným parametrům. Z ověření víme, že ať již vezmeme medián experimentálních dat či počátek intervalů, tak jsme schopni proložit data spojitou funkcí. Tyto funkce bez jakéhokoliv požadavku na fyzikální reprezentaci jsou v tvaru:

a) pro relativní permitivitu je spojitá funkce ve tvaru:

$$\epsilon_r = a(\log[F])^2 + b \log[F] + c \quad (6.1)$$

kde $a < 0$, $b > 0$ a $c < 0$

b) pro předexponenciální faktor je spojitá funkce ve tvaru:

$$A^{eff} = 10^{a'(\log[F])^2 + b' \log[F] + c'} \quad (6.2)$$

kde $a' < 0$, $b' > 0$ a $c' < 0$

c) pro předexponenciální faktor je spojitá funkce ve tvaru:

$$\eta_0^{eff} = a''F^2 + b''F + c'' \quad (6.3)$$

kde $a'' > 0$, $b'' < 0$ a $c'' > 0$

Otázkou pro další výzkum ovšem zůstává, jestli se k těmto funkčním závislostem dá nalézt fyzikálně uspokojivé vysvětlení tohoto chování. Na tomto místě je vhodné podotknout, že tyto vlastnosti byly odvozeny při předpokladu neměnné relativní hmotnosti a počáteční separační vzdálenosti. U separační vzdálenosti se dá předpokládat, že bude souviset s vzdáleností jednotlivých řetězců, která je závislá na objemnosti bočních skupin a jejich různých nasouváních na sebe a tak se dá předpokládat, že tento parametr nebude příliš závislý na elektrickém poli. Oproti tomu relativní hmotnost souvisí i s "tvarem" okolí, kde se díra nachází, a to závisí na kvantovém stavu okolních elektronů, který se může měnit v závislosti na elektrickém poli a čase jak dlouho na daném místě díra setrvala. A tak je případná otázka ohledně konstantnosti efektivní hmotnosti na elektrickém poli otevřená k diskusi.

Kapitola 7

Závěr

V této práci jsme uvedli rozbor modelu fotogenerace volných nosičů náboje uvedeném v článku [2]. Zpřesnili jsme parametry tohoto modelu pro popis fotogenerace volných nosičů náboje v poly[1-trimethylsilylfenyl,2-fenyl]acetylenu. Hlavní změnou oproti článku je předpověď menší separační vzdálenosti než původně autoři předpokládali. Toto lze například vysvětlit zasouváním bočních skupin jednotlivých řetězců mezi sebe.

Z modelování experimentálních dat je zřejmé, že některé parametry jsou vzájemně provázané. Toto je dobře vidět na případu předexponenciálního faktoru A^{eff} a efektivní hmotnosti m_{eff} , kde se zmenšení jednoho parametru dá kompenzovat zvětšením parametru druhého.

Otázkou pro další práci zůstává otázka nalezení funkční závislosti parametrů na elektrickém poli, která by efektivně zredukovala počet parametrů modelu nebo případně odstranila potřebu hledat parametry pro různé části elektrického pole zvlášť. Otevřenou otázkou rovněž zůstává teplotní závislost parametrů modelu. Znalost chování modelu pro různé teploty by rovněž mohla pomoci nalezení funkčních závislostí pro parametry a tak lépe porozumět chování modelu.

Literatura

- [1] Arkhipov V.I., Emelianova E.V., Bäessler H.: *Dopant-assisted carrier photogeneration in conjugated polymers*, Chem. Phys. Lett. 372 (2003) 886-892
- [2] Menšík M., Pflieger J., Rybak A., Jung J., Ulański J., Halašová K., Vohlídal J.: *Photogeneration of free charge carriers in tenuously packed π conjugated polymer chains*, Pol. Adv. Technol. (2010).
- [3] Cimrová V.: *Fotogenerace nosičů náboje v polymerech*, Kandidátská disertační práce (1991)
- [4] Silinsh E.A., Kolesnikov V.A., Muzikante I.J., Balode D.R.: *On Charge Carrier Photogeneration Mechanisms in Organic Molecular Crystals*, Phys.Stat.Sci. 113, (1982) 373-393
- [5] Knights J.C., Davis E.A., J.Phys.Chem.Solids 35, (1978) 543
- [6] Noolandi J., Hong K.M., J.Chem.Phys. 70, (1979) 3230