

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ЕЛЕКТРОТЕХНИЧКИ ФАКУЛТЕТ

Јована П. Петровић

АНАЛИЗА ФОТОГЕНЕРАЦИЈЕ И
РЕКОМБИНАЦИЈЕ НОСИЛАЦА
НАЕЛЕКТРИСАЊА У ПРОВОДНИМ
ПОЛИМЕРИМА СА ПРИМЕНОМ НА
ФОТОДЕТЕКТОРЕ

докторска дисертација

Београд, 2012

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING

Jovana P. Petrović

THE ANALYSIS OF THE CHARGE
CARRIER PHOTOGENERATION AND
RECOMBINATION IN CONDUCTIVE
POLYMERS: PHOTODETECTOR
APPLICATIONS

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2012

Ментор:

Ванредни професор, др Петар Матавуљ, Универзитет у Београду,
Електротехнички факултет

Чланови комисије за јавну одбрану:

1. Ванредни професор, др Петар Матавуљ, Универзитет у Београду,
Електротехнички факултет
2. Ванредни професор, др Сандра Шелмић, Louisiana Tech. University,
Ruston, USA, Institute for Micromanufacturing
3. Редовни професор, др Јован Радуновић, Универзитет у Београду,
Електротехнички факултет
4. Ванредни професор, др Јован Елазар, Универзитет у Београду,
Електротехнички факултет
5. Редовни професор, др Милан Тадић, Универзитет у Београду
Електротехнички факултет

Анализа фотогенерације и рекомбинације носилаца наелектрисања у проводним полимерима са применом на фотодетекторе

Резиме

Захваљујући бројним предностима у односу на класичне полупроводнике проводни полимери спадају у групу најперспективнијих оптоелектронских материјала. Да би сав њихов потенцијал био искоришћен неопходно је расветлити сложене физичке процесе који се у овим материјалима одвијају.

У оквиру ове докторске дисертације извршена је систематизација механизма фотогенерације носилаца наелектрисања у проводним полимерима полазећи од опсежног и детаљног прегледа литературе. Транспорт и рекомбинација фотоносилаца су, такође, разматрани. Развијен је екситонско-поларонски модел полимерског фотодетектора заснован на једначини континуитета и дифузионој једначини за синглетне екситоне и једначини континуитета и дрифт-дифузионој једначини за шупљинске полароне. Модел је примењен на ITO/PEDOT:PSS/МЕНPPV/Al направе. Симулирани спектри фотострује упоређени су са измереним за детекторе са три различите дебљине МЕН-PPV филма (35 nm, 100 nm и 215 nm) у широком опсегу интензитета упадне светлости (10^{-4} mW/cm² - 10^{-2} mW/cm²) и напона поларизације (-8 V до +1 V). На основу свеобухватне анализе спектра фотострује откривена је зависност коефицијента апсорпције

МЕН-PPV-а од дебљине танког филма. Добијена зависност је и експериментално потврђена. Такође, показано је да се и квантна ефикасност фотогенерације поларона мења са променом дебљине полимерског филма. Модел добро репродукује спектар фотострује за све направе и услове рада обухваћене експериментом.

Кључне речи: проводни полимери, фотофизика, моделовање, фотодетектор

Научна област: оптоелектроника

Ужа научна област: полимерски фотодетектори

УДК број: 621.3

The analysis of the charge carrier photogeneration and recombination in conductive polymers: photodetector applications

Abstract

Due to their numerous advantages over the classical semiconductors conductive polymers are among the most promising materials for modern optoelectronic applications. In order to fully exploit their potential it is of the greatest interest to elucidate the diverse and complex physical processes which occur in these materials.

In this thesis the charge carrier photogeneration mechanisms in conductive polymers are systematized starting from the extensive and detailed literature review. The photocarrier transport and recombination are also considered. The polymer photodetector model is developed consisting of the continuity and diffusion equation for singlet excitons and the continuity and drift-diffusion equation for hole polarons. The model is applied to the ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al detectors. The photocurrent spectra for the devices with three different thin film thicknesses (35 nm, 100 nm и 215 nm) in the wide range of incident light intensities (10^{-4} mW/cm² - 10^{-2} mW/cm²) and bias voltages (-8 V to +1 V) are measured and compared with the model predictions. Based on the comprehensive photocurrent spectra analysis the thickness dependence of the MEH-PPV absorption coefficient is discovered. The revealed dependence is experimentally confirmed. It is also shown that polaron photogeneration quantum efficiency for this polymer changes with the film thickness. The ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al

photocurrent spectra are reproduced very well by the model for all devices and operating conditions used in the experiment.

Key-words: conductive polymers, photophysics, modeling, photodetector

Scientific field: optoelectronics

Special topic: polymer photodetectors

UDK number: 621.3

Аутор се захваљује:

➤ **Свом ментору, проф. др Петру Матавуљу**

за битне сугестије, савете, охрабрења и трајне напоре које је уложио у току израде овог рада

➤ **Свом “другом ментору”, проф. др Сандри Шелмић**

на вишеструкој и сталној помоћи и изузетно важним коментарима и сугестијама у току израде овог рада

➤ **Асистенту Наташи Бабачев**

на помоћи у решавању математичких проблема у склопу овог рада

➤ **Доценту Дејану Ракићу**

на помоћи у имплементирању модела у програмски пакет MATLAB R2009b

➤ **Мом мужу Гавру**

➤ **Најдивнијој породици**

Садржај

<u>1. УВОД.....</u>	<u>1</u>
<u>2. ФОТОГЕНЕРАЦИЈА, ТРАНСПОРТ И РЕКОМБИНАЦИЈА НОСИЛАЦА НАЕЛЕКТРИСАЊА</u>	<u>4</u>
2.1 ПРИМАРНЕ И СЕКУНДАРНЕ ФОТОЕКСИТАЦИЈЕ.....	5
2.2 ФОТОГЕНЕРАЦИЈА НОСИЛАЦА НАЕЛЕКТРИСАЊА.....	8
2.2.1 МЕХАНИЗМИ ФОРМИРАЊА НОСИЛАЦА НАЕЛЕКТРИСАЊА.....	9
2.2.2 ЗАВИСНОСТ КВАНТНЕ ЕФИКАСНОСТИ ФОТОГЕНЕРАЦИЈЕ НОСИЛАЦА НАЕЛЕКТРИСАЊА ОД СПОЉНИХ ВЕЛИЧИНА	15
2.3 ТРАНСПОРТ И РЕКОМБИНАЦИЈА НОСИЛАЦА НАЕЛЕКТРИСАЊА	21
2.3.1 ТРАНСПОРТ.....	22
2.3.2 РЕКОМБИНАЦИЈА.....	23
<u>3. МОДЕЛОВАЊЕ ПОЛИМЕРСКОГ ФОТОДЕТЕКТОРА</u>	<u>25</u>
3.1 ПРЕГЛЕД ПОСТОЈЕЋИХ МОДЕЛА	25
3.2 ЕКСИТОНСКО-ПОЛАРОНСКИ МОДЕЛ ПОЛИМЕРСКОГ ФОТОДЕТЕКТОРА.....	31
3.2.1 ЕКСИТОНСКИ МОДЕЛ	33
3.2.2 ПОЛАРОНСКИ МОДЕЛ	35
3.2.3 КВАНТНА ЕФИКАСНОСТ ФОТОГЕНЕРАЦИЈЕ ПОЛАРОНА.....	44
<u>4. ITO/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/AL ФОТОДЕТЕКТОР.....</u>	<u>45</u>
4.1 ФАБРИКАЦИЈА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА	45
4.2 МОДЕЛОВАЊЕ СПЕКТРА ФОТОСТРУЈЕ.....	47
<u>5. АНАЛИЗА СПЕКТРА ФОТОСТРУЈЕ ITO/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/AL ФОТОДЕТЕКТОРА</u>	<u>56</u>
5.1 ПОЗИЦИЈА МАКСИМУМА СПЕКТРА ФОТОСТРУЈЕ	56
5.2 ОБЛИК СПЕКТРА ФОТОСТРУЈЕ.....	64
5.3 ИНТЕНЗИТЕТ СПЕКТРА ФОТОСТРУЈЕ	71
<u>6. ЗАКЉУЧАК.....</u>	<u>76</u>
<u>ЛИТЕРАТУРА</u>	<u>81</u>

<u>ПРИЛОГ 1:.....</u>	<u>93</u>
<u>ПРИЛОГ 2:.....</u>	<u>109</u>
<u>СПИСАК СКРАЋЕНИЦА И ОЗНАКА.....</u>	<u>110</u>
<u>БИОГРАФИЈА АУТОРА.....</u>	<u>115</u>

1. Увод

Примена органских материјала у оптоелектроници представља један од доминантних праваца развоја ове области [1]. Изузетно велико интересовање за поменуте материјале потиче од низа предности које они нуде у односу на класичне полупроводнике. Флексибилност органских полупроводника (ОП), једноставност и мали трошкови њиховог процесирања, могућност производње танких филмова како на малим, тако и на великим површинама, као и њихова компатибилност са постојећим технологијама чине их скоро идеалним кандидатима за испуњавање захтева савременог тржишта. Са друге стране, по својим оптичким и проводним својствима ОП, у великој мери, парирају неорганским полупроводницима (НП). Зхваљујући разноврсности ових материјала, као и формирањем различитих мешавина и нанокмпозита са другим органским и неорганским супстанцама могуће је подесити њихове оптичке и проводне особина према конкретној намени. Иако су ОП одавно нашли примену у бројним оптоелектронским компонентама, LED диодама [2-6], ласерима [7-10], соларним ћелијама [11-14], фотодетекторима [15-18], физички процеси на којима је базиран рад ових направа још увек нису у потпуности расветљени. Модели класичних полупроводника нису применљиви на органске материјале. Велики број појава у ОП нема своју аналогију у НП, па је развој нових физичких концепата неминован. Без постојања одговарајућег теоријског модела, који би објаснио понашање ОП при оптичкој и/или електричној побуди, није могуће искористити сав потенцијал који ови материјали поседују.

У оквиру органске оптоелектронике у употреби су две врсте материјала: такозвани мали молекули и проводни полимери (ПП). Примена ПП отпочела је 1990. године открићем луминисцентних својстава код једне групе ових материјала [19]. Од тада интензиван истраживачки

рад уложен је у правцу реализације и унапређења перформанси полимерских оптоелектронских направа, као и разоткривања физике ПП. Битан успех постигнут је у погледу направа [20,21]. Међутим, због високог степена неуређености показало се да је физика ПП изузетно комплексна. Уз то, разноврсност ПП, различити услови њиховог процесирања и услови при којима су вршени експерименти, довели су до појаве мноштва неусаглашених резултата и отворили више спорних питања која до данас нису решена. Као први корак у решавању постојећег проблема неопходно је извршити детаљну анализу литературе и сумирати и систематизовати све остварене резултате према условима и претпоставкама под којима су добијени. Овакав свеобухватан преглед омогућио би правилно тумачење резултата будућих истраживања.

Полимерске PLED диоде, од самог почетка, привукле су велику пажњу научника, док су фотоволтаичне направе, соларне ћелије и фотодетектори, биле у другом плану због јако ниске ефикасности оптоелектронске конверзије првих направа које су користиле чисте полимере [22,23]. Нагли напредак остварен је 1995. године када је применом полимерских мешавина (*polymer blends*) постигнута за неколико редова величине већа екстерна квантна ефикасност [24]. У току протеклих петнаест година фотодетектори на бази ПП достигли су по својим перформансама конвенционалне направе [25]. Интересовање за полимерске фотодетекторе (ПФ) непрекидно расте [26-30]. Значајна остварења у виду широкопојасних компоненти (са спектралним опсегом од ултраљубичасте преко видљиве до инфрацрвене области) високе детективности недавно су објављена [26,29,30]. Међутим, највећи број радова је експерименталног карактера и недостатак одговарајућег теоријског модела и овде поставља ограничења у погледу даљег развоја. Разумевање фотогенерације, транспорта и рекомбинације носилаца наелектрисања у ПП неопходно је за описивање рада фотодетектора.

Фотогенерација носилаца наелектрисања представља један од најсложенијих процеса у ПП. Ова област полимерске физике обележена је контроверзним становиштима научника. У циљу разјашњења постојећих контроверзи, у овој дисертацији дат је исцрпан преглед литературе и спроведена је детаљна анализа и систематизација остварених резултата. Механизми транспорта и рекомбинације носилаца наелектрисања су такође разматрани. Полазећи од фотофизичке слике добијене прегледом и систематизацијом литературе развијен је модел ПФ и примењен на моделовање InSnO_2 (ITO)/poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)/poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) (МЕН-PPV)/Al фотодиоде. ITO/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/Al направе су фабриковане и измерен је спектар фотострује. Поређењем експериментално добијеног и прорачунатог спектра фотострује стечени су нови увиди у физику ПП. На основу изведених закључака извршена је корекција модела и остварено је одлично слагање експерименталних резултата са резултатима симулације. Предложени модел искоришћен је како за истраживање процеса унутар полимерског филма, тако и за оптимизацију саме направе. На овај начин дисертација представља битан допринос теорији ПП и, даље, моделовању полимерских фотодетектора.

2. Фотогенерација, транспорт и рекомбинација носилаца наелектрисања

Полимери су хемијска једињења која се састоје од великих молекула (макромолекула) изграђених од низа малих молекулских јединица. У случају проводних полимера угљеникови атоми унутар молекулских јединица су незасићени, односно, поседују по један неупарен π -електрон. Преклапањем суседних sp^2p_z орбитала у којима се π -електрони налазе остварује се њихова делокализација и уједно електрична проводност дуж ланца полимера. Захваљујући *Peierls*-овом прелазу, карактеристичном за једнодимензионе метале, који се испољава и код ПП, они су у електричном смислу полупроводници [31]. Степен неуређености ПП је изузетно велики. Полимерски ланци се разликују међусобно по молекулској тежини, облику и положају. Поред тога, ланци обилују хемијским (нпр. неконјуговани sp^3 - хибридизовани угљеникови атоми) и структурним дефектима (нпр. превоји и увртања ланца) и нечистоћама. Постојање дефеката и нечистоћа нарушава делокализацију π електрона, па ланац може бити представљен као низ конјугованих сегмената различитих дужина. Растојање између суседних ланаца и њихов међусобни положај такође варирају. Како величина енергетског процепа E_g директно зависи од дужине конјугације, закључујемо да су ПП могу окарактерисати расподелом E_g , а не јединственом вредношћу овог параметра. На основу свега претходног, ПП су полидисперзивни материјали који поседују значајну просторну и енергетску неуређеност и структурно су врло осетљиви на температуру и неке друге спољашње утицаје [32].

Први теоријски опис електронске структуре и елементарних екситација у ПП дат је SSH (*Su, Schrieffer, Heeger*) моделом [33-35], који третира кретање електрона дуж бесконачно дугачког ланца узимајући у обзир само електрон-фонон интеракцију. Иако изоставља бројне битне

ефекте, SSH теорија указује на природу елементарних екситација као аутолокализованих стања [31,36] и правилно дефинише носиоце наелектрисања као електронске и шупљинске полароне у материјалима са недегенерисаним и солитоне у материјалима са дегенерисаним основним стањем. Даљим истраживањима утврђено је да *Coulomb*-ова интеракција између честица на истом ланцу (*intrachain*), а такође и између честица на суседним ланцима (*interchain*) има важну улогу у формирању основних побуђених стања (ПС). Постојање много различитих ПС, синглетних и триплетних екситона, агрегата, ексимера, поларонских парова, поларона, у ПП је потврђено кроз литературу [37-67]. Међутим, начин настајања и особине наведених ПС представљају предмет дугогодишње расправе између различитих група истраживача.

Када је реч о понашању фотоекситованог ПП основна спорна питања су:

- 1) која су примарна, а која секундарна ПС,
- 2) како објаснити поклапање прага фотопроводности са границом апсорције и
- 3) како објаснити истовремено јаку зависност квантне ефикасности фотогенерације носилаца наелектрисања од електричног поља, а скоро никакву од температуре.

Наведена питања биће размотрена у оквиру ове главе.

2.1 Примарне и секундарне фотоекситације

Непосредно након осветљавања ПП велики број изузетно брзих процеса, у трајању од 0,1 ps до 100 ps, се истовремено одвија унутар материјала [68]. Установити постојање датих процеса, раздвојити њихове утицаје и сагледати међудејства представља изузетно тежак задатак. Разноликост ПП и њихова осетљивост на услове процесирања чине проблем још комплекснијим. Није ни чудо што се у литератури могу наћи

потпуно различита тумачења експерименталних резултата и на основу њих изведени опречни закључци.

Изучавање примарних и секундарних фотоекситованих стања у ПП базирано је, углавном, на примени ултрабрзе спектроскопије [68]. Анализом ТА (*Transient Absorption*), ПА (*Photoinduced Absorption*), PL (*Photoluminescence*) спектара, али и различитим мерењима фотострује, установљено је да се у ПП формирају бројна ПС која се могу сврстати у следеће групе:

- *on-chain* (синглетни и триплетни екситони),
- *off-chain* (агрегати, ексимери, поларонски парови),
- поларони.

On-chain стања су екситони, јако везани парови два поларона који се налазе на истом полимерском ланцу. Они могу имати различито спинско стање (за синглетне екситоне $s=0$, за триплетне екситоне $s=1$). *Off-chain* екситације такође представљају везано стање два поларона али код њих постоји већа раздвојеност наелектрисања. Таласна функција ових ПС се простира преко два или више полимерских ланаца. Поларони као слободни носиоци наелектрисања чине посебну групу фотоекситација.

Синглетни екситони су примарно фотогенерисана стања која настају директно, апсорпцијом фотона. Ова чињеница је потврђена општом сагласношћу научника [37-67]. Остала ПС се, такође, врло брзо (<10 ps) након фотоекситације могу детектовати у ПП и тешко је установити да ли су формирана директно или у одговарајућим секундарним процесима. Неколико група аутора има различита становишта. *McBranch* и његови сарадници сматрају да *off-chain* стања и поларони могу настати искључиво на рачун синглетних екситона трансфером наелектрисања (*charge transfer*) код допираних или фотодеградираних материјала, или екситон-екситон

аниhilацијом (E-EA) при јаким побудама код чистих полимера. Они даље утврђују да су у оба процеса секундарно генерисане честице поларони [37,38]. Сличне закључке изводи и *Friend* са својом групом истраживача уз тврдњу да се у нелинеарним секундарним процесима, попут E-EA, стварају поларонски парови, а не поларони [39,40]. *Bassler* и његова група, испитујући превасходно фотогенерацију носилаца наелектрисања у ПП, деле мишљење да су синглетни екситони једина примарна ПС [41-56]. Са друге стране група научника на челу са *Rothberg*-ом заступа становиште према коме *off-chain* стања могу бити примарно генерисана и то са великом квантном ефикасношћу. Директно настале *off-chain* екситације они означавају као ексимере [61] и поларонске парове [57,62]. У свом раду *Schwartz* и сарадници тврде да *off-chain* честице могу бити формиране директно, апсорпцијом фотона, али и као последица E-EA [64]. Ова група научника сматра да се као примарне *off-chain* фотоекситације могу јавити агрегати и ексимери, док су поларонски парови секундарна ПС настала кроз E-EA процес. Према истраживањима *Heeger*-а и његове групе осветљавање ПП доводи до тренутног (у току првих 100 fs) стварања поларона са квантном ефикасношћу од око 10% [65,66]. Директна генерација поларона потврђена је и радом *Vardeny*-ја и коаутора [67] којим се истиче утицај морфологије полимерског филма на однос броја примарно фотоекситованих синглетних екситона и поларона. Изложена мишљења различитих група научника сумирана су у табели 1.

Фотофизика ПП изузетно је зависна од њихове морфологије [58,63,67]. Поред тога што је морфологија различита за различите ПП, када је реч о производњи танког полимерског филма, она је одређена и параметрима фабрикације: типом и концентрацијом раствора из кога се полимер добија и брзином *spin-coating*-а. Без обзира на то да ли су *off-chain* стања примарна или секундарна по својој природи, она су знатно заступљенија у материјалима код којих је растојање између полимерских ланаца мање.

Међуланчана интеракција је пожељна код полимера у фотоволтаичним применама, пошто доприноси раздвајању носилаца наелектрисања, а самим тим и ефикасности оптоелектронске конверзије. Код PLED диода, чији рад је базиран на радијативној рекомбинацији синглетних екситона, ова интеракција није добродошла.

Табела 1 Примарне и секундарне фотоекситације у проводним полимерима према мишљењима различитих група научника.

	Примарне фотоекситације	Секундарне фотоекситације
McBranch група [37,38]	Синглетни екситони	Поларони
Friend група [39,40]	Синглетни екситони	Поларонски парови
Bassler група [41-56]	Синглетни екситони	Поларонски парови
Rothberg група [57-62]	Синглетни екситони, ексимери, поларонски парови	Поларонски парови, поларони
Schwartz група [63,64]	Синглетни екситони, агрегати, ексимери	Поларонски парови
Heeger група [65,66]	Синглетни екситони, поларони	×
Vardeny група [67]	Синглетни екситони, поларони	×

× - није разматрано

2.2 Фотогенерација носилаца наелектрисања

Ефикасна фотогенерација носилаца наелектрисања у ПП је од кључног значаја за примену ових материјала у соларним ћелијама и фотодетекторима. Познавање механизма настајања фотоносилаца, услова

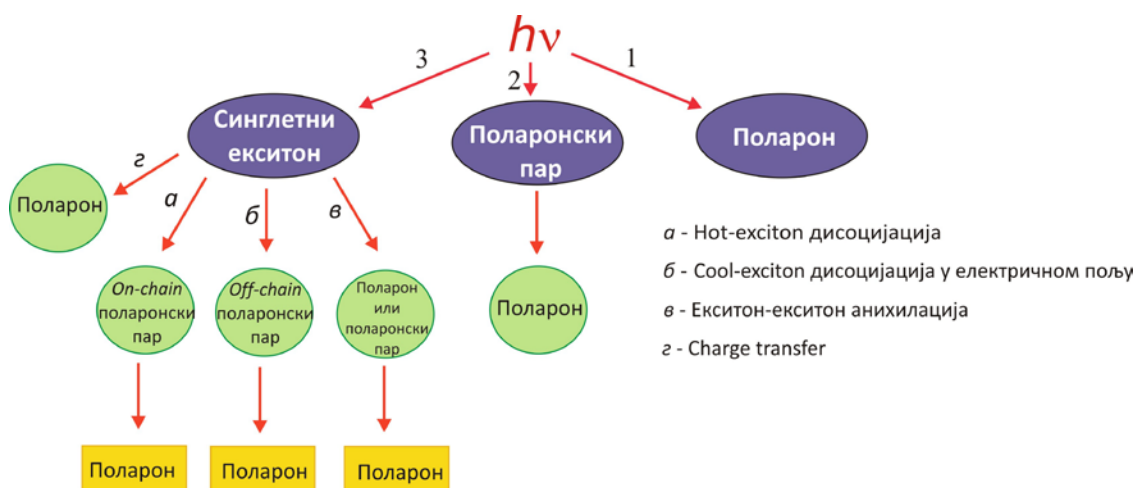
под којима се дати механизми јављају и како зависе од спољних величина је неопходно за пројектовање направа високих перформанси. На путу ка постизању овог циља у овом тренутку постоје бројне препреке. Наведене контроверзе везане за праг фотопроводности и зависност квантне ефикасности поларонске фотогенерације од јачине електричног поља и температуре указују да прави и целовит поглед на физику фотоекситованих стања у ПП није још увек постигнут. Даљи, интензиван истраживачки рад је неопходан да би се прикупили сви делићи сложеног фотофизичког мозаика. Као и у случају примарних и секундарних фотоекситација и у овом случају најбоље полазиште за будућа истраживања представља систематизовани преглед постојећих резултата.

2.2.1 Механизми формирања носилаца наелектрисања

Сагледавајући сва могућа примарна фотоекситована стања потребно је утврдити која од њих могу бити прекурсори фотопроводности. Ексимери и агрегати, у литератури, нису препознати као извори слободних носилаца наелектрисања [69]. Према томе, полазећи од табеле 1, наелектрисане честице у ПП (електронски и шупљински поларони) могу настати од синглетних екситона, поларонских парова или директном фотогенерацијом. На слици 1 дат је преглед механизма путем којих апсорбовани фотон може да произведе поларон. Шематским приказом сумирани су и систематизовани резултати досадашњих истраживања [37-67].

Са сл. 1 можемо уочити да се целокупни сценарио фотопроводности у ПП састоји од три основне гране. Прву и најједноставнију грану представља директна фотогенерација поларона. Ултрабрза појава наелектрисаних честица непосредно након осветљавања ПП објашњена је, од стране *Heeger*-а, директно насталим поларонима [65,66]. Иако механизам њиховог тренутног формирања није расветљен *Heeger* и његови сарадници тврде да се добијени експериментални резултати не могу

приписати ниједном индиректном процесу. Користећи спектроскопска мерења у THz домену *E. Hendry* у свом раду [70] показује да је фотогенерација поларона у првих ~ 200 fs конзистентна са концептом *hot-exciton* дисоцијације о коме ће касније бити више речи. Међутим, група истраживача на челу са *Vardeny*-јем сматра да THz спектроскопија и друге методе које се примењују код класичних полупроводника нису адекватне, када су у питању проводни полимери [67]. Према поменутој групи аутора, синглетни екситони и поларони настају истовремено у ПП, при чему однос броја ове две врсте ПС (број поларона/број екситона) зависи од степена међуланчане интеракције и варира између 1% и 30%.



Слика 1 Преглед механизма којима се формирају носиоци наелектрисања у проводним полимерима.

Нема пуно доказа за директну генерацију поларонских парова у ПП. *Rothberg*-ова група је једина која у неким од својих радова [57,62] заступа становиште да фотоекситација доводи до високо ефикасне продукцију поларонских парова. У овом случају слободни поларони формирају се дисоцијацијом у електричном пољу.

Синглетни екситони су доминантна примарно фотоекситована стања у ПП. Постоји више начина којима се, полазећи од њих, могу добити

слободни носиоци наелектрисања (сл. 1). Размотрићемо постојеће механизме.

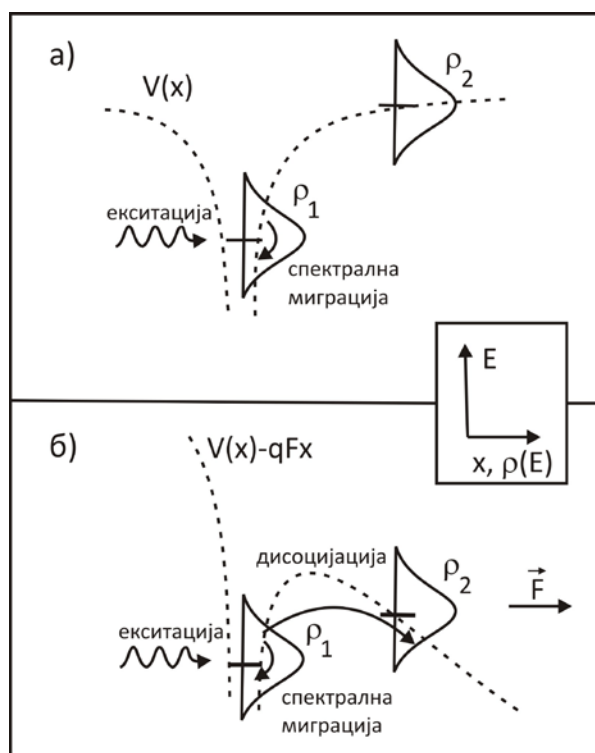
а) *hot-exciton* дисоцијација (Х-ЕД)

Мерењем стационарне фотопроводности MeLPPP (methyl-substituted ladder-type poly-para-phenylene) полимера *Bassler* и његови сарадници установили су да се фотоструја састоји од три компоненте [42]. Као спољашња (*extrinsic*) означена је компонента која потиче од дисоцијације синглетних екситона на електродама. Фотогенерација поларона у балку материјала, према ауторима, представља сопствени (*intrinsic*) допринос испитиваног ПП и она даје преостале две компоненте, једну која је производ дисоцијације основних синглетних стања S_1 и другу која настаје директно од виших побуђених синглетних стања S_n . Виша побуђена стања, такозвани *hot exciton*-и, настају приликом апсорпције фотона, чија енергија је већа од енергије основног $S_0 \rightarrow S_1$ прелаза. *Bassler* група даље показује да уколико је енергија упадног фотона довољно велика, вишак енергије $h\nu - E(S_1)$ може бити искоришћен за савладавање *Coulomb*-ове интеракције и разбијање екситона [43,44]. Постојећи вишак енергије (ВЕ) се расподељује на вибрације сегмената полимерског ланца и на тај начин подиже локалну температуру. Ослобађање наелектрисаних честица из *Coulomb*-ове потенцијалне јаме, користећи овакву представу, може се описати *Boltzman*-овом кинетиком [43]. На путу ослобађања честице пролазе кроз метастабилно стање, које је означено као *on-chain* поларонски пар. Квантна ефикасност описаног Х-ЕД процеса зависи од јачине примењеног електричног поља пошто оно умањује *Coulomb*-ову баријеру, као и од енергије упадних фотона, јер са њеним порастом расте и локална температура побуђених сегмената. Да би овај процес био значајан у ПП из групе *poly-phenylene-vinylene*-а (PPV), ВЕ мора бити већи од 1.1 eV [42]. Мали број *hot exciton*-а доживи дисоцијацију пре него што се побуђени сегмент охлади. Екситони настали хлађењем сегмента (термализована S_n стања)

или S_1 екситони који настају при побуди фотонима ниже енергије означени су као *cool exciton*-и.

б) *Cool-exciton* дисоцијација у електричном пољу (Ц-ЕД)

Претходно дефинисани *cool exciton*-и доприносе фотопроводности кроз дисоцијацију у примењеном електричном пољу. Процес Ц-ЕД може бити сагледан као у реф. 47. Посматрамо фотоекситовани ПП код кога се сегменти полимерских ланаца налазе у основном побуђеном S_1 стању. Како су сегменти различитих дужина, то се у енергетском домену јавља Гаусова расподела стања ρ_1 (сл. 2 а).



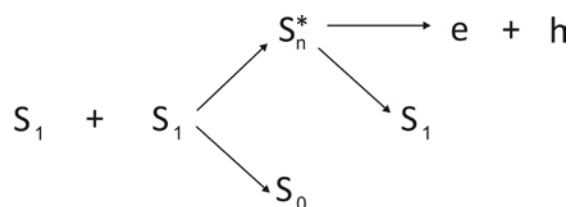
Слика 2 Шематски приказ процеса спектралне миграције и првог корака дисоцијације синглетних екситона када а) није примењено електрично поље и б) јесте примењено електрично поље F . Са ρ_1 и ρ_2 су означене густине расподеле по енергијама синглетних екситона и *off-chain* поларонских парова, респективно. Енергија ових стања означена је са E , а x је просторна координата.

Даља динамика насталих фотоекситација састоји се од четири истовремена процеса: 1) спектралне миграције, 2) дисоцијације на

дефектима и нечистоћама, 3) радијативне рекомбинације и 4) дисоцијације под дејством електричног поља. Спектрална миграција [68,71-73] представља природну релаксацију од виших ка нижим стањима унутар постојеће расподеле ρ_1 . Просторно посматрано, екситони са краћих сегмената (виша енергија) теже да прескоче на дуже сегменте (нижа енергија). Овај процес је изузетно брз и одвија се у току првих неколико пикосекунди [68]. Дисоцијација на дефектима и нечистоћама се одвија кроз *charge transfer* (ЦТ) механизам, који ће бити посебно разматран у наставку овог поглавља. Значај ЦТ-а је неупоредиво већи код допираних ПП, док се код чистих материјала може занемарити, нарочито при јаким електричним пољима. Путем радијативне рекомбинације S_1 се релаксира и враћа у основно непобуђено S_0 стање. Радијативно време живота износи пар стотина пикосекунди [68,74]. Доминантан механизам, знатно бржи од рекомбинације (~ 0.1 ps - 10 ps) [68], је управо дисоцијација екситона под дејством електричног поља. Процес дисоцијације се састоји у прескакању једног носиоца наелектрисања на суседни полимерски ланац и формирању *off-chain* поларонског пара. *Off-chain* поларонски парови такође подлежу Гаусовој расподели по енергијама са функцијом густине ρ_2 (сл. 2 а). Да би се остварио прелаз из ρ_1 у ρ_2 неопходно је уложити енергију тако да у одсуству поља овај процес има малу вероватноћу. Применом јаког електричног поља ρ_2 се спушта ка нижим енергијама и омогућава формирање поларонских парова (сл. 2 б). Спектрална миграција унутар расподеле ρ_1 смањује ефикасност дисоцијације (вероватноћу $\rho_1 \rightarrow \rho_2$ прелаза). Настала *off-chain* стања представљају прелазни корак на путу ка слободним поларонима. Још један степен дисоцијације, за који је такође неопходно електрично поље, је неминован да би се формирали слободни носиоци наелектрисања.

в) Екситон-екситон анихилација (Е-ЕА)

При великим густинама екситације (великом упадном фотонском флуксу) у ПП јављају се јаки нелинеарни процеси у којима долази до брзе депопулације примарно побуђених синглетних нивоа и стварања носилаца наелектрисања [37,38,40,63,64,68]. Присутни нелинеарни механизми су: резонантна секвенцијална екситација и екситон-екситон анихилација [40]. Секвенцијална екситација не игра битну улогу у генерацији фотоносилаца у ПП [40]. Доминантан нелинеарни механизам је Е-ЕА. Шематски приказ овог процеса дат је на слици 3. Када је концентрација фотоекситованих синглетних стања довољно велика $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [74] суседни екситони интерагују кроз *Auger*-ов процес.



Слика 3 Шематски приказ процеса екситон-екситон анихилације.

Као резултат интеракције долази до деструкције екситона и формирања поларона [38] или поларонских парова [40, 64].

г) Charge transfer (ЦТ)

Проводни полимери погодни за употребу у оптоелектроници углавном се понашају као електронски донори, што значи да имају малу енергију јонизације. Ако се ПП помеша са материјалом који има велики афинитет према електрону (електронски акцептор), оваква мешавина испољава знатно већу ефикасност фотогенерације поларона [75,76]. Објашњење лежи у ефикасном ЦТ процесу који се одвија на дозор/акцептор хетероспоју [77]. Молекул акцептора привлачи електрон из примарно екситованог синглетног пара. Разбијањем синглетног екситона електронски поларон остаје заробљен на акцепторској примеси док на ланцу полимера

добивамо слободан шупљински поларон. Према Bassler-у и његовим сарадницима и овај процес се састоји из два корака од којих је први стварање поларонског пара између заробљеног електрона и шупљине на суседном сегменту полимерског ланца [52,53]. ЦТ је присутан не само у допираним ПП, него и у чистим материјалима, пошто се дефекти и нечистоће такође понашају као електронски акцептори. Међутим, у чистим ПП овај процес није изражен.

2.2.2 Зависност квантне ефикасности фотогенерације носилаца наелектрисања од спољних величина

У оквиру претходних одељака сагледали смо основне путеве фотогенерације који почињу апсорпцијом фотона, а завршавају се слободним полароном. Механизми формирања фотоносилаца су описани. Преостаје нам да истражимо који су то параметри и величине који одређују конкретан фотогенерациони сценарио у некој оптоелектронској направи и да опишемо зависност квантне ефикасности поларонске генерације η_p од датих величина. Спољне величине које имају битан утицај на процес настајања носилаца наелектрисања у ПП су: интензитет I и таласна дужина λ упадне светлости, јачина електричног поља E и температура T .

Како су синглетни екситони већинска (или једина) примарно фотоекситована стања, они су уједно и доминантан извор фотопроводности. Уколико постоје директно настали поларони, њихов број у ПП је мали [65-67]. Уз то, механизам који би доводио до иницијалног гранања директно насталих ПС на неутралне екситоне и наелектрисане полароне није расветљен [66]. Такође, појава поларонских парова као примарних фотоекситација није значајно поткрепљена у литератури (табела 1). У даљем излагању сматраћемо да су сви фотоносиоци секундарне честице које потичу од синглетних екситона.

Различити процеси формирања носилаца наелектрисања (X-ЕД, Ц-ЕД, Е-ЕА и ЦТ) су истовремено присутни у осветљеном ПП. Ипак, могу се дефинисати услови под којима неки од њих постају битни. За сваки од постојећих механизма η_p зависи од спољних величина на другачији начин. Зависности од E , λ и T су спрегнуте и присутне код већине процеса. Једино је зависност од I карактеристична искључиво за Е-ЕА. Егзактни теоријски модели механизма поларонске фотогенерације нису развијени због изузетно комплексне физике која је у њиховој основи. Огроман истраживачки рад је уложен у откривање и разјашњавање ових појава, нарочито од стране *Bassler* групе, али и других истраживача [40-56, 78,79].

Прва теорија која је била предложена за описивање дисоцијације екситона на слободне носиоце наелектрисања у ПП је била *Onsager*-ова теорија [80,81]. Она је давала добре резултате када су у питању органски молекулски кристали попут антрацена (*anthracene*) [82,83]. Међутим, експериментални резултати у случају ПП нису били у сагласности са њеним предвиђањима. Основна одступања су се тичала прага фотопроводности и зависности η_p од електричног поља и температуре. Почетак фотопроводности код полимерских материјала коинцидира са почетком апсорпције [42,84-87]. Иако је η_p неколико редова величине мање од јединице, ово може бити узето као знак да је енергија везе фотогенерисаних екситона мала ($\sim kT$), односно, да су слободни носиоци наелектрисања директан производ фотоекситације [84,88-94]. Са друге стране, познато је да у диелектричним материјалима са малом вредношћу диелектричне константе (3-4), као што су ПП, *Coulomb*-ова интеракција има значајну улогу. Бројне особине ПП указују на то да су фотоекситована стања јако везани екситонски парови (енергија везе износи између 0,3 eV и 1 eV [74]). Примера ради, изузетно јака електрична поља ($\sim 10^6$ V/cm) су неопходна да би се постигло гашење фотолуминисценције која потиче од радијативне рекомбинације синглетних екситона [50]. Такође, велики

енергетски процеп ($\sim 0,7$ eV) дели синглетна и триплетна екситонска стања, што указује на јаку електрон-електрон интеракцију [95,96]. Друга контроверзна особина фотопроводности код ПП је постојање јаке зависности η_p од електричног поља, а изразито слабе зависности од температуре. Овакво понашање ПП није у складу са класичном екситонском сликом коју даје *Onsager*-ова теорија.

Bassler и његови сарадници покушали су да објасне постојеће парадоксе разматрајући различите механизме поларонске фотогенерације. Они су моделовали η_p зависност од E , λ и T у случају Ц-ЕД [47,48], X-ЕД [43,44] и ЦТ [52,53] процеса. Аналитички модел дисоцијације *cool exciton*-а под утицајем електричног поља, температуре и при различитим степенима неуређености материјала σ изложен је у реф. 48. Уведене су нове претпоставке у односу на оригинални *Onsager*-ов приступ [81] који дисоцијацију екситона третира као дрифт и дифузију једног носиоца у *Coulomb*-овом потенцијалу модификованом спољним пољем при чему се сматра да је време рекомбинације екситона τ_e бесконачно. Ц-ЕД се према *Bassler*-у одвија у два корака (поделељак 2.1.2 б) од којих су оба корака зависна од E , екситон има коначно време рекомбинације, а неуређеност система је узета у обзир кроз нехомогено ширење нивоа (*Gauss*-ова расподела густине стања по енергијама). Енергија везе екситона је варијабилни параметар модела. Као резултат прорачуна *Bassler* и коаутори показују да неуређеност доприноси дисоцијацији, односно, да квантна ефикасност поларонске генерације расте са σ . Такође, у раду се показује да неуређеност представља и узрок слабе зависности η_p од температуре. При високом степену неуређености $\eta_p(T)$ криве одступају од очекиваног *Arrhenius*-овог закона док у случају $\sigma=0$ важи $\ln(\eta_p) \sim -1/kT$ (*Arrhenius*). Са порастом електричног поља утицај неуређености на $\eta_p(T)$ зависност постаје све израженији, тако да се при високм пољима ($\sim 10^6$ V/cm) ова зависност скоро у потпуности губи. Упоредбујући резултате добијене

класичном *Onsager*-овом теоријом са предвиђањима свога модела *Bassler* и сарадници утврђују да се при мањим и средњим пољима ($<10^5$ V/cm) *Onsager*-ове $\eta_p(E)$ криве поклапају са кривама добијеним моделом, док при већим пољима одступања постају значајна. Са друге стране, када се *Bassler*-ове $\eta_p(E)$ криве упореде са експериментом уочава се да, у области мањих и средњих поља, предложени модел даје мање вредности квантне ефикасности него што оне стварно јесу. Према *Bassler*-у постојеће одступање потиче од чињенице да у фотострују није урачуната ЦТ компонента. ЦТ на дефектима и нечистоћама је означен као основни узрок појаве слободних носилаца наелектрисања при мањим пољима пошто за овај процес никакав спољни извор енергије није неопходан. Фотопроводност на граници апсорпције је такође објашњена овим процесом.

Poole-Frenkel-ов модел [97] је други модел који је коришћен за описивање Ц-ЕД у ПП [45,86]. У односу на *Onsager*-ов приступ *Poole-Frenkel*-ова теорија полази од поједностављене слике дисоцијације као процеса који се одвија у једном кораку. Раздвајање екситонског пара је последица термичке активације, при чему спољашње поље потпомаже ослобађање носилаца наелектрисања умањујући *Coulomb*-ову потенцијалну баријеру. Без обзира на једноставност модела добро слагање експеримента и теорије се постиже у погледу $\eta_p(E)$ зависности [45]. Основна величина која у ПП има велики утицај, а није узета у обзир нити *Onsager*-овим нити *Poole-Frenkel*-овим моделом, је неуређеност. Monte-Carlo симулације су се показале као добар приступ у третирању неуређености код полимерских материјала [47,79,98]. Аналитичко решење за вероватноћу дисоцијације екситонског пара у функцији електричног поља и температуре добијено је применом Monte-Carlo методе [79]. *Onsager*-ов и *Poole-Frenkel*-ов израз за исту величину представљају асимптотска решења под условом $\sigma \rightarrow 0$.

Иако је доказано да управо неуређеност код ПП доводи до слабљења $\eta_p(T)$ зависности, контроверза везана за ову зависност није у потпуности решена претходним разматрањима. И код уређених полимерских материјала квантна ефикасност поларонске генерације такође се слабо мења са температуром. *Bassler* група је истражујући X-ЕД процес [42-44] указала да постоји веза између енергије упадних фотона и $\eta_p(T)$ зависности. У раду [44], полазећи од теоријског описа X-ЕД, изведен је израз за η_p као функције E , T и λ . За разлику од *Onsager*-овог приступа код кога енергија упадних фотона дефинише иницијално растојање између наелектрисаних честица у екситонском пару у *Bassler*-овом моделу се вишак упадне енергије (погледати претходни одељак) троши на вибрације побуђеног сегмента, односно, локално загревање полимерског ланца. Уколико је средње време дисипације вишка енергије много краће од карактеристичног времена електрон-фонон интеракције, онда спољашња температура не утиче на процес раздвајања носилаца наелектрисања у битној мери. Заиста, модел показује да ВЕ упадних фотона код ПП смањује утицај температуре на η_p . Моделована квантна ефикасност расте са порастом ВЕ и при довољно великим енергијама упадних фотона ($VE > 1,1$ eV) она постаје приближно квадратна. Овакво понашање потврђује и експеримент. Када је ВЕ мали, и овде као и у случају Ц-ЕД процеса, израчунато $\eta_p(E)$ показује одступање у односу на измерене вредности у области мањих и средњих поља. При већим вредностима ВЕ постиже се одлично слагање са експерименталним резултатима. Такође, када се од измерене квантне ефикасности одузме део који потиче од дисоцијације екситона на ЦТ центрима, теоријске и експерименталне криве се поклапају и при малим ВЕ.

Процес дисоцијације екситона на ЦТ центрима теоријски је описан у реф. 52 и 53. Овај механизам формирања слободних носилаца наелектрисања је доминантан у високо допираним ПП. Међутим, и код

чистих полимера ЦТ су заступљени у виду дефеката и нечистоћа. У ПП са малим процентом акцепторских примеса (<5%) квантна ефикасност генерације поларона је и даље изразито мала ($\sim 10^{-3}$), док је у полимерским блендама које садрже знатно већи проценат примесних молекула могуће остварити $\eta_p \approx 0,6-0,7$ [52]. Механизам ЦТ при малим и великим концентрацијама акцептора је различит. Физика процеса је одређена и *on-chain* ефективном масом m_{eff} наелектрисаних честица. За полимерске материјале код којих је $m_{eff} < 0,1m_e$ (m_e маса слободног електрона), η_p је практично независно од E и T и приближно пропорционално концентрацији допаната. Код већег броја ПП који се користе у оптоелектронским применама је $m_{eff} = 0,03m_e-0,08m_e$.

Истраживањем динамике фотоекситација у ПП уочено је да при великим интензитетима побуде она постаје зависна од I [37]. Доминантан процес фотогенерације носилаца наелектрисања у овим условима је Е-ЕА [40]. *McBranch* и његови сарадници предложили су теоријски модел који укључује два различита механизма Е-ЕА и секвенцијалну екситацију [40]. Разматрани Е-ЕА механизми су анихилација ограничена дифузијом и Е-ЕА услед *Forster*-овог трансфера енергије. Експериментални резултати показују да је без обзира на тип процеса број насталих поларона сразмеран квадрату броја синглетних екситона [38]. Како су синглетни екситони у ПП генерисани са квантном ефикасношћу $\eta_e \approx 1$ [99,100], може се закључити да је η_p линеарно сразмерно интензитету упадне светлости. Екситони више енергије (*hot-exciton*-и) рекомбинују се већом брзином производећи слободне полароне па је Е-ЕА ефикаснија на мањим таласним дужинама [64].

Основни закључци везани за фотогенерацију поларона у ПП сумирани су у табели 2. Табела приказује услове под којима одговарајући механизми формирања носилаца наелектрисања постају значајни као и квалитативне зависности η_p од E , λ , T и I за сваки од постојећих механизма.

Табела 2 Услови под којима поједини механизми фотогенерације поларона у ПП постају значајни и одговарајуће квалитативне зависности η_p од E , λ , T и I .

Механизам генерације поларона	Постаје значајан при	$\eta_p(E)$	$\eta_p(\lambda)$	$\eta_p(T)$	$\eta_p(I)$
Hot-exciton дисоцијација	великим енергијама упадних фотона $\sim 1.1 \text{ eV}$ изнад S_1 стања	Комплексна [43,44]	$\sim 1/\lambda^2$ [43,44]	Јако слаба [43,44]	Не постоји [38]
Cool-exciton дисоцијација	јаким електричним пољима $\sim 10^6 \text{ V/cm}$	Комплексна [48,79]	Не постоји [48]	Јако слаба [48]	Не постоји [38]
Екситон - екситон анихилација	високим интензитетима светлости, концентрацији синглетних екситона $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	×	Инверзна [64]	×	Линеарна [38]
Charge transfer	Великим концентрацијама допаната $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	Јако слаба [53]	×	Јако слаба [53]	Не постоји [38]

× - није разматрано

2.3 Транспорт и рекомбинација носилаца наелектрисања

Након ефикасне фотогенерације поларона екстерна квантна ефикасност полимерског фотодетектора или соларне ћелије одређена је својствима транспорта и рекомбинације ових носилаца. Иако се комплексност ПП огледа и у свим процесима који се одвијају у њима

знатно већа сагласност резултата истраживања постоји када је реч о транспорту и рекомбинацији. Начин кретања поларона у полимерским материјалима као и могући механизми њихове рекомбинације су установљени. Ипак, адекватни теоријски модели нису у потпуности развијени и даљи напори ка постизању овог циља су неопходни. Кратак преглед остварених резултата у овој области биће дат у наредним одељцима.

2.3.1 Транспорт

Транспорт носилаца наелектрисања у ПП детаљно је проучен захваљујући изузетно великој примени коју су ови материјали нашли у електроници. Бројни модели који описују кретање наелектрисаних честица у органској неуређеној средини могу се наћи у литератури [101-108]. Према постојећим истраживањима транспорт поларона се одвија прескакањем (*hopping*) са једног конјугованог сегмента на други при чему је процес термички активиран. Покретљивост поларона μ , као основни параметар транспорта, је функција електричног поља и температуре. Велику улогу у транспорту игра морфологија полимерског филма [101,106,108].

Зависност μ од E се најчешће дефинише *Poole-Frenkel*-овим изразом:

$$\mu = \mu_0 e^{\sqrt{\frac{E}{E_0}}} \quad (1)$$

где су μ_0 и E_0 параметри материјала. Ови параметри су одређени степеном просторне и енергетске неуређености и зависе од температуре. Ако уведемо ознаку:

$$\gamma = \sqrt{\frac{1}{E_0}} \quad (2)$$

тада се покретљивост при нултом пољу μ_0 и параметар γ мењају са температуром као $-1/T^2$ према Bassler-овом GDM (*Gauss Disorder Model*) моделу [101,106,108], или као $-1/T$ према неким другим ауторима [102].

2.3.2 Рекомбинација

За испитивање типа рекомбинације носилаца наелектрисања у ПП коришћене су различите методе од којих су најзаступљеније анализа РА спектра [109-111] и праћење промене фотострује са снагом упадног зрачења [112]. Иако резултати истраживања нису били сасвим једнозначни, могао се извести закључак да се поларони у ПП рекомбинују бимолекуларно [109-111,113]. Због изражене неуређености код ових материјала коефицијент бимолекуларне рекомбинације β није јединствен. Као и у случају фотоекситованих стања полидисперзивност ПП и овде доводи до појаве расподеле β по енергијама. Овакав тип рекомбинације означен је као дисперзивна бимолекуларна рекомбинација [111,114]. Дефекти и нечистоће у чистим полимерима и молекули примеса у допираним материјалима понашају се као центри захвата. Услед њиховог постојања у ПП присутна је и индиректна рекомбинација носилаца наелектрисања [111,112].

Даљим проучавањем рекомбинационих процеса у ПП установљено је да су они контролисани дифузијом [115-117]. Ова појава карактеристична је за материјале са малом покретљивошћу носилаца у које спадају и полимери. Коефицијент бимолекуларне рекомбинације у овом случају зависи од μ и дефинисан је *Langevin*-овим изразом:

$$\beta_l = \frac{e(\mu_p + \mu_n)}{\varepsilon_0 \varepsilon} \quad (3)$$

где је e наелектрисање електрона, μ_p и μ_n покретљивости шупљинских и електронских поларона, а ε_0 и ε диелектрична пермитивност вакуума и релативна диелектрична пермитивност материјала, респективно.

Код полимерских мешавина β је 3-4 реда величине мање од вредности коју предвиђа *Langevin*-ов модел. Овакав резултат је сасвим очекиван због раздвојености носилаца наелектрисања и њиховог транспорта кроз независне фазе [118-120].

Утицај електричног поља на рекомбинациону динамику у ПП је такође испитиван [121]. Модел развијен у реф. 121 показује добро слагање са *Langevin*-овом теоријом при слабим пољима (~ 10 V/cm). У присуству јачих поља ($>10^3$ - 10^4 V/cm) β испољава значајну зависност од E али и од концентрације носилаца. Са порастом E коефицијент бимолекуларне рекомбинације опада.

3. Моделовање полимерског фотодетектора

Перформансе фотодетектора на бази ПП значајно су унапређене у току протеклих година. Направе са великом екстерном квантном ефикасношћу у видљивом делу спектра, малом струјом мрака, добром линеарношћу, брзим одзивом и дугим временом живота су реализоване [25]. Спектрална област ефикасне детекције проширена је на опсег ултраљубичастих и инфрацрвених таласних дужина [26], што одговара бројним индустријским и научним потребама. Када се претходном додају још и предности јефтине техника процесирања и могућности производње детектора велике површине, јасно је да ПФ испуњавају све предуслове за широк спектар комерцијалних примена.

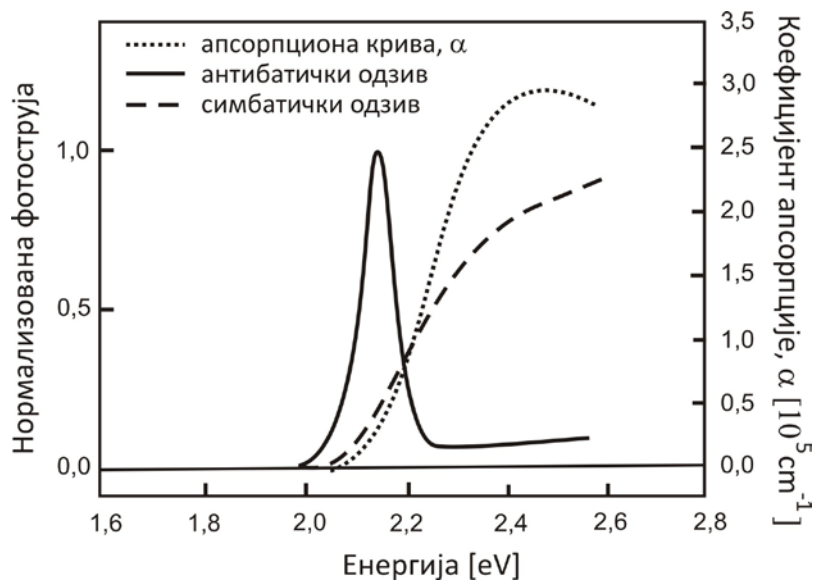
Са друге стране, у погледу развоја теоријских модела ПФ није остварен битан помак. Недостатак потпуног разумевања физике ПП представља основну препреку на путу ка успешном моделовању полимерских направа. Ипак, неки кораци су учињени. У оквиру ове главе дат је кратак преглед досадашњих резултата. Полазећи од поменутог прегледа и систематизације процеса фотогенерације, транспорта и рекомбинације носилаца наелектрисања у ПП, развијен је екситонско-поларонски модел ПФ који је такође изложен у овој глави.

3.1 Преглед постојећих модела

Различите методе и приступи коришћени су у настојању да се моделује спектар фотострује (СФС), струјно-напонска карактеристика и зависност фотострује од снаге упадног зрачења ПФ. Са циљем да се репродукују експериментални резултати развијени су модели који су у стању да објасне неке од карактеристика ПФ. Међутим, оваква парцијална решења, иако корисна, не дају у потпуности тачно тумачење одређених појава.

Сагледавањем и поређењем постојећих модела могу се установити њихови најбитнији недостаци и дефинисати правци даљих истраживања.

Анализирајући спектар фотострује ПФ уочено је да он под одређеним условима испољава антибатички (*antibatic*) карактер [32]. На слици 4 приказан је СФС ИТО/МЕН-PPV/Al направе при осветљавању кроз ИТО электроду заједно са апсорпционим спектром МЕН-PPV полимера. Под антибатичким одзивом подразумева се случај када је СФС слабо корелисан са кривом апсорпције. Фотоструја има максималну вредност у области малих вредности α , док при интензивној апсорпцији она драстично опада. Овакво понашање СФС није у складу са уобичајеном представом према којој са порастом броја апсорбованих фотона расте и број слободних носилаца, а самим тим и фотоструја. Много чешћи случај, који одговара поменутој престаји, је да фотоструја има симбатички (*symbatic*) одзив (сл. 4).



Слика 4 Спектар фотострује ИТО/МЕН-PPV/Al направе при осветљавању кроз ИТО электроду, при инверзној поларизацији (-12 V, антибатички одзив) и при директној поларизацији (+8 V, симбатички одзив). Ради поређења, приказан је и апсорпциони спектар (тачкаста линија) [32].

Појава антибатичког одзива је присутна и код неких неорганских направа, а нарочито код фотодетектора на бази органских материјала са малим молекулима. Два основна приступа у објашњењу слабе корелације СФС и апсорпционог спектра дали су *De Vore* [122] и *Ghosh* [123].

Оригинални *De Vore*-ов модел [122] односи се на класичан (неоргански) фотодетектор у коме су наелектрисане честице, електрони и шупљине, директан производ фотоекситације. Према *De Vore*-овом становишту антибатички одзив фотострује се јавља када је брзина површинске рекомбинације, на споју полупроводника и електроде кроз коју се врши осветљавање, много већа од брзине запреминске рекомбинације у балку. Користећи дрифт-дифузини модел уз одговарајуће граничне услове *De Vore* је показао да, при поменутом односу површинске и запреминске рекомбинације, фотоструја заиста има антибатички одзив [122].

Модел који су предложили *Ghosh* и његови сарадници [123] развијен је за органске соларне ћелије. Код органских фотоћелија са "сендвич" структуром уочено је да се спектар фотострује разликује у зависности од електроде кроз коју се врши осветљавање (исти ефекат уочен је и код ПФ). У раду *Ghosh et al.* [123] приликом осветљавања направе са стране Al електроде спектар фотострује био је симбатички, док је у случају осветљавања са стране Ag електроде струја имала антибатички одзив. Примењени модел је базиран на претпоставци да се асиметрија у систему јавља услед постојања такозване фотоосетљиве области уз једну од електрода. Према *Ghosh*-у и осталим коауторима, између органског материјала и Al електроде формира се *Schottky*-јев спој, док је спој са другом електродом (Ag) омски. На *Schottky*-јевом контакту делује јако електрично поље које врши ефикасно раздвајање носилаца наелектрисања и зато је уска област уз Al электроду означена као фотоосетљива област. У случају осветљавања фотодетектора са Ag стране светлост таласне дужине која се јако апсорбује већински ће бити апсорбована уз ту электроду. На

овом контакту не постоји јако поље које ефикасно раздваја фотоносиоце и они ће у највећој мери да се рекомбинују тако да фотоструја неће бити значајна. Светлост таласне дужине која се слабо апсорбује допреће до супротне електроде и доминантно ће бити апсорбована у фотоосетљивој области у којој се настали носиоци брзо раздвајају и формирају фотострују. Из овог разлога се максимум фотострује јавља у спектралној области у којој је апсорпција мала и спектри апсорпције и фотострује су скоро комплементарни. Описани механизам је означен као унутрашњи филтер ефекат (*internal filter effect*) [123].

Ghosh-ово објашњење антибатичког одзива могуће је применити без обзира да ли се апсорпцијом фотона у полупроводнику стварају слободни носиоци или екситони. У оба случаја фотоструја настаје од оних фотоекситација (екситона/парова електрон-шупљина) које су створене у фотоосетљивој области, или које могу дифузијом до ње да стигну. Међутим, *Ghosh*-ов модел даје грубу процену фотострује, па су извршена даља унапређења [124,125]. За разлику од почетног модела у каснијим радовима [124,125] претпоставља се да су екситони једина примарна фотогенерисана стања.

Код ПФ је уочено да се тип одзива фотострује мења, не само у зависности од стране са које је направа осветљена, већ и при промени смера напона поларизације (сл. 4). *Harrison* и његови сарадници симулирали су СФС ИТО/МЕН-PPV/Al направе користећи постојеће моделе [32]. Спектри прорачунати различитим моделима [122-125] се нису значајно разликовали. Јако добро слагање теорије и експеримента добијено је за директно поларисану направу (+8 V) при осветљавању кроз ИТО электроду. При директној поларизацији фотоструја је имала симбатички одзив. Међутим, када је направа поларисана инверзно (-12 V) одговарајући антибатички спектар се није поклапао са моделованим СФС. Интензитет измерене фотострује био је битно већи од интензитета

симулираних кривих. Као објашњење за овакво одступање *Harrison* и коаутори су навели спектрално зависну квантну ефикасност процеса генерације носилаца наелектрисања коју су приписали неуређености ПП.

Највећи недостатак анализе СФС, коју су у свом раду спровели *Harrison* и његова група, састоји се у занемаривању утицаја електричног поља. Наведени модели су, углавном, били развијени за соларне ћелије и електрично поље у њима не фигурише. Са друге стране фотоструја ИТО/МЕН-PPV/Al направе је мерена при великим директним или инверзним напонима поларизације, који су у МЕН-PPV филму формирали јака поља. Постојећа разлика у интензитету експериментално утврђеног и прорачунатог антибатичког одзива може бити управо последица утицаја поља на квантну ефикасност фотогенерације поларона (табела 2).

Поред СФС, група радова посвећена је и моделовању струјно-напонске карактеристике полимерских соларних ћелија при различитим интензитетима упадне светлости [126-131]. Приступ коришћен приликом моделовања усмерен је превасходно на описивање утицаја структуре уз укључивање појединих елемената физике ПП [126]. Рад направља симулиран је и применом еквивалентног електричног кола које урачунава неке специфичности полимерских материјала [127,128]. Истакнут је утицај просторног наелектрисања и рекомбинације фотоносилаца на ефикасност полимерских соларних ћелија [129]. Аналитички модел који даје зависност екстерне квантне ефикасности од примењеног поља и снаге упадног зрачења је развијен [130,131]. У већини поменутих радова опште полазиште представља систем једначина који се састоји од једначине континуитета за шупљинске и електронске полароне, једначина које описују дрифт и дифузију ових носилаца и *Poisson*-ове једначине. Међутим, због недостатка разумевања и познавања основних механизма, на првом месту фотогенерације, а затим и транспорта и рекомбинације

поларона, као и због сложености поменутог система једначина егзактан приступ је напуштен у потпуности [127,128], или су једначине поједностављене и крајње апроксимативно решаване [126,129-131].

Као резиме овога поглавља можемо истаћи основне претпоставке и карактеристике разматраних модела и извући корисне закључке о њиховим недостацима са становишта примене на ПФ. *De Vore* модел [122] који је оригинално намењен класичним, неорганским фотодетекторима третира искључиво слободне наелектрисане честице, шупљине и електроне. Модели развијени за соларне ћелије на бази органских материјала са малим молекулима су превасходно екситонски [123-125]. Прорачуни струјно-напонске карактеристике сконцентрисани су на поједине ефекте и немају егзактан приступ целокупном раду направе [126-131]. Са друге стране, код ПП фотогенерисана ПС су и екситони и поларони, који су било примарно или секундарно формирану у балку материјала (глава 2). Применом модела ПФ који узима у обзир само наелектрисане честице искључује се допринос екситона који дифузијом стижу до електрода и тамо се разлажу. Уколико се, пак, употреби екситонски модел онда је утицај носилаца наелектрисуња који настају у балку искључен. Очигледно је за моделовање рада ПФ неопходно пратити обе врсте фотоекситација. Такође, егзактно решавање система једначина које описују рад ПФ подразумева разумевање сопствене (*intrinsic*) фотофизике ПП уз урачунавање утицаја структуре кроз постојеће хетероспојеве и физику танких филмова. Сама по себи комплексна динамика елементарних фотоекситација додатно је усложњена ефектима структуре, па је тешко раздвојити доприносе. За развој адекватног модела неопходно је сагледати и раздвојити све постојеће утицаје и на основу комплетне слике увести одређена поједностављења и оправдане апроксимације.

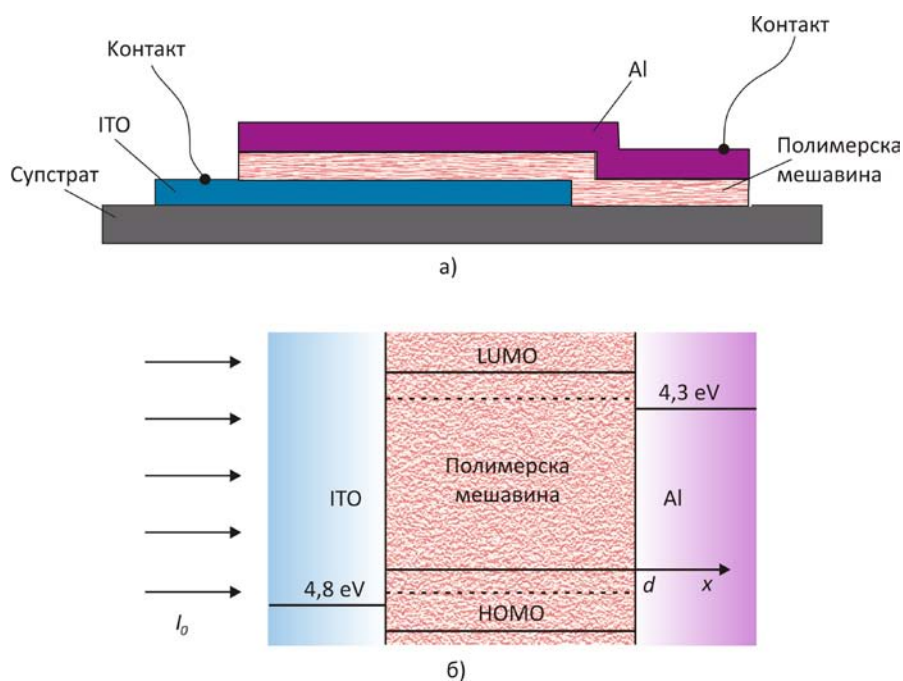
3.2 Екситонско-поларонски модел полимерског фотодетектора

Као фотодетектори на бази ПП углавном се користе полимерске фотодиоде. Уобичајена структура ПФ приказана је на слици 5 а. Полимерска мешавина смештена је између металних електрода од којих једна има велики (најчешће ИТО), а друга мали излазни рад (најчешће Al). Осветљавање детектора се врши кроз транспарентну ПО электроду. Уместо чистих ПП за фотодетектујући слој користе се полимерске мешавине због већег η_p , који се у њима остварује. Оба елемента мешавине (полимер и акцепторска примеса) имају своје карактеристичне енергетске нивое НОМО и LUMO (ако се ради о органском акцепторском материјалу). На слици 5 б ови нивои су скицирани и не одговарају ниједној одређеној полимерској мешавини, али је њихов међусобни однос, као и однос са *Fermi*-јевим нивоима електрода за већину реалних мешавина сличан приказаном.

Приликом осветљавања фотодетектора у полимерском слоју се генеришу синглетни екситони и у кратком временском року $\sim 0,1-10$ ps [68] слободни носиоци наелектрисања, поларони. Како време живота синглетних екситона износи неколико стотина пикосекунди [68,74] можемо сматрати да је време формирања поларона много краће од τ_c и да се један део примарно насталих екситона тренутно трансформише у полароне. Доминантан механизам ове конверзије одређен је условима који су присутни у направи (табела 2). Даље се кроз филм од ПП независно транспортују синглетни екситони и поларони па се њихови доприноси фотоструји могу одвојено прорачунавати.

Појединачни доприноси екситона и поларона раду ПФ могу се моделовати применом класичног дрифт-дифузионог модела [132,133]. Специфична физика фотоекситованих честица узима се у обзир кроз

фотогенерационе, транспортне и рекомбинационе чланове у одговарајућим једначинама. Као основу, треба развити модел ПФ базираног на чистом полимерском материјалу. Овај модел касније може бити проширен и прилагођен детекторима са полимерским мешавинама који се у пракси скоро искључиво користе. За моделовање ПФ на бази чистог ПП морају бити познате зависности битних параметара фотогенерације, транспорта и рекомбинације екситона и поларона, од спољних величина I , λ , E и T . У основне параметре спадају коефицијент дифузије екситона D_e , њихово време живота τ_e , коефицијент нелинеарне (квадратне) рекомбинације екситона β_e при Е-ЕА процесу, поларонска квантна ефикасност η_p , покретљивост поларона μ_p , коефицијент бимолекуларне рекомбинације поларона β_p и други. Интензиван истраживачки напор је неопходно уложити да би се до краја разјасниле и дефинисале поменуте зависности.



Слика 5 а) Шематски приказ полимерске фотодиоде, б) Битни енергетски нивои, *Fermi*-јев ниво ИТО и Аl електрода, НОМО (*Highest Occupied Molecular Orbital*) и LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) нивои полимера (—) и акцепторске примесе (-----).

3.2.1 Екситонски модел

Модел је базиран на једнодимензионој стационарној једначини континуитета и дифузионој једначини за синглетне екситоне:

$$0 = (1 - \eta_p) \alpha I_0 e^{-\alpha x} - \frac{n_e}{\tau_e} - \frac{dJ_e}{dx} \quad (4)$$

$$J_e = -D_e \frac{dn_e}{dx} \quad (5)$$

где је α коефицијент апсорпције ПП, I_0 упадни фотонски флуks, n_e концентрација екситона, J_e густина струје екситона у полимерском филму и D_e њихов коефицијент дифузије. Претпостављено је да сваки апсорбовани фотон производи синглетни екситон ($\eta_e \approx 1$). Први члан у ј-ни (4) представља број фотогенерисаних екситона који не учествују у секундарним процесима у којима настају поларони (табела 2). Ови екситони се дифузијом крећу кроз полимерски филм према електродама, при чему је њихова рекомбинација радијативна са временом живота τ_e . Координатни систем (x -оса) постављен је тако да му је почетак на ИТО/полимер контакту кроз који се врши осветљавање (сл. 5 б).

Синглетни екситони директно доприносе фотоструји кроз дисоцијацију на електродама. Слично као у унапређеном *Ghosh*-овом моделу [124] сматрамо да је поље формирано на ИТО/полимер контакту слабо да би разбило екситонски пар, па се екситони који доспевају до ове електроде рекомбинују и не учествују у фотоструји. Спој полимера и Al електроде је ефикасан у погледу екситонске дисоцијације. На њему постоји јако поље које раздваја носиоце, услед чега се формира екситонска компонента фотострује J_{phe} .

Екситонска компонента фотострује прорачунава се решавањем система ј-на (4) и (5) уз граничне услове:

$$\begin{aligned} n_e &= 0 \quad \text{за} \quad x = 0 \\ & \text{и} \\ n_e &= 0 \quad \text{за} \quad x = d \end{aligned} \tag{6}$$

где је d дебљина полимерског филма. Концентрација екситона у близини електрода једнака је нули без обзира да ли се они рекомбинују или дисосују [124].

Заменом ј-не (4) у ј-ну (5) добија се линеарна диференцијална једначина другог реда:

$$\frac{d^2 n_e}{dx^2} - \frac{n_e}{D_e \tau_e} = - \frac{(1 - \eta_p) \alpha I_0}{D_e} e^{-\alpha x} \tag{7}$$

на основу које се одређује профил концентрације екситона $n_e(x)$:

$$n_e(x) = A_e e^{r_1 x} + B_e e^{r_2 x} + C_e e^{-\alpha x} \tag{8}$$

У ј-ни (8) r_1 и r_2 су решења карактеристичне једначине:

$$r_{1,2} = \pm \frac{1}{\sqrt{D_e \tau_e}} \tag{9}$$

док последњи сабирак представља партикуларно решење ј-не (7). Најпре се израчунава константа C_e :

$$C_e = - \frac{(1 - \eta_p) \alpha I_0 \tau_e}{D_e \tau_e \alpha^2 - 1} \tag{10}$$

а затим и константе A_e и B_e из граничних услова:

$$A_e = C_e \frac{e^{r_2 d} - e^{-\alpha d}}{e^{r_1 d} - e^{r_2 d}} \quad \text{и} \quad B_e = C_e \frac{e^{-\alpha d} - e^{r_1 d}}{e^{r_1 d} - e^{r_2 d}} \quad (11)$$

Екситонска компонента фотострује добија се као:

$$J_{phe} = J_e(x = d) = -eD_e \left. \frac{dn_e}{dx} \right|_{x=d} \quad (12)$$

односно,

$$J_{phe} = eD_e (\alpha C_e e^{-\alpha d} - A_e r_1 e^{r_1 d} - B_e r_2 e^{r_2 d}) \quad (13)$$

У оквиру модела усвојено је да се сви екситони који доспеју до Al електроде разбијају на слободне носиоце и граде фотострују.

3.2.2 Поларонски модел

Код већине ПП шупљински поларони имају знатно већу покретљивост него електронски поларони. За полимерски материјал МЕН-PPV разлика у покретљивостима износи око два реда величине [134]. Разлог за постојећу асиметрију у транспорту наелектрисаних честица је постојање дефеката и нечистоћа који се понашају као центри захвата за електроне. Како често бивају заробљени, електронски поларони се отежано крећу кроз ПП. Самим тим, у ПФ на бази чистих материјала фотострују у највећој мери формирају шупљински поларони.

Поларонски модел се састоји од једнодимензионе стационарне једначине континуитета и дрифт-дифузионе једначине за шупљинске полароне као већинске носиоце у полимерском филму.

Систем једначина има облик:

$$0 = \eta_p \alpha I_0 e^{-\alpha x} - kp - \frac{1}{e} \frac{dJ_p}{dx} \quad (14)$$

$$J_p = -e\mu_p pE - eD_p \frac{dp}{dx} \quad (15)$$

где је p концентрација, k брзина рекомбинације, J_p густина струје, а D_p коефицијент дифузије шупљинских поларона. Покретљивост μ_p има *Poole-Frenkel*-ов карактер (j-на (1)).

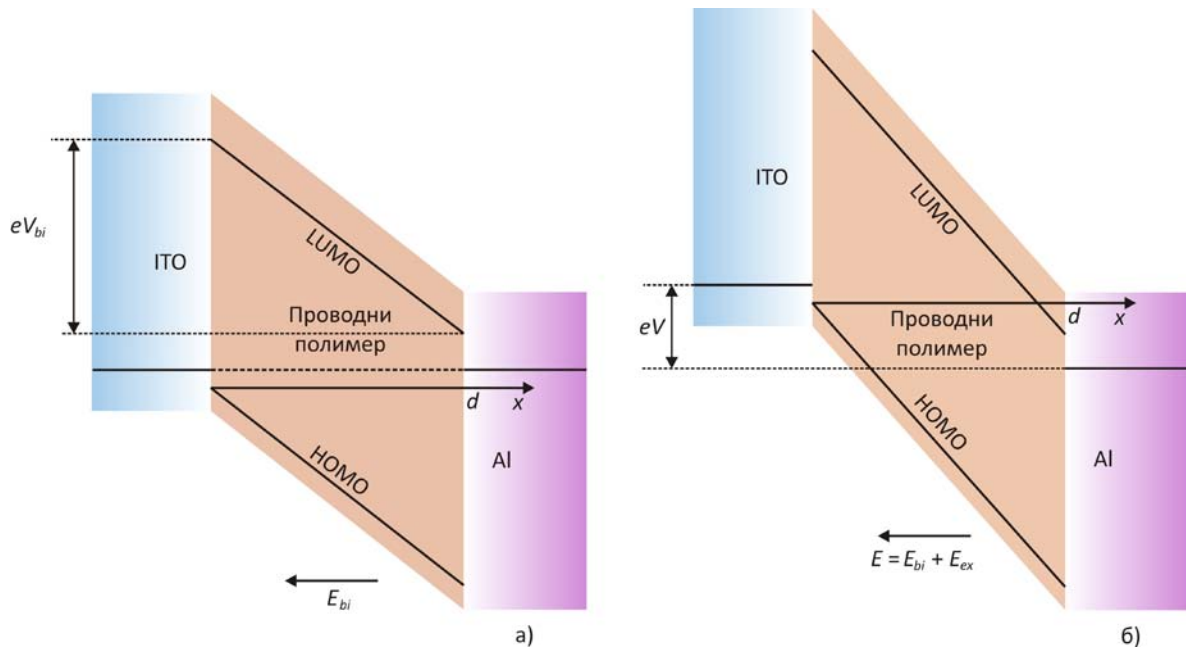
Електрично поље E присутно у направи представља збир уграђеног поља које потиче од разлике *Fermi*-јевих нивоа између електродних материјала (сл. 5 б) и спољашњег поља. На слици 6 а приказано је формирање уграђеног поља E_{bi} код неполарисане фотодиоде. Када је фотодиода инверзно поларисана Al електрода се налази на позитивном, а ITO електрода на негативном потенцијалу, па је вектор спољашњег поља оријентисан супротно у односу на позитиван смер x -осе (сл. 6 б). Укупно поље се може сматрати хомогеним [127, 135] и одређено је изразом:

$$E = \frac{V_{bi} + V}{d} \quad (16)$$

где је V_{bi} уграђени напон, а V инверзни напон поларизације фотодиоде. Уграђени напон се грубо може проценити као:

$$eV_{bi} = E_{fTO} - E_{fAl} \quad (17)$$

где су E_{fTO} и E_{fAl} *Fermi*-јеви нивои ITO и Al електрода, респективно.



Слика 6 Енергетски дијаграми а) неполарисане и б) инверзно поларисане полимерске фотодиоде.

Фотогенерисани шупљински поларони крећу се дрефтом и дифузијом ка електродама на којима се одвија њихова површинска рекомбинација [122]. Брзине површинске рекомбинације су различите на ИТО (S_{ITO}) и Al (S_{Al}) контакту, тако да $S_{ITO} \rightarrow \infty$ и $S_{Al} \rightarrow 0$ [136,137]. Према томе, одговарајући гранични услови за шупљинске полароне гласе:

$$\begin{aligned}
 p &= 0 \quad \text{за} \quad x = 0 \\
 & \quad \quad \quad \text{и} \\
 J_p &= 0 \quad \text{за} \quad x = d
 \end{aligned}
 \tag{18}$$

Иако је механизам запреминске рекомбинације поларона у ПП бимолекуларан, систем ј-на (14) и (15) решаван је у два случаја [138,139]:

а) $k = \frac{1}{\tau_p}$ и

б) $k = \beta_p p$.

Случај под а) односи се на мономолекуларну рекомбинацију (МР) шупљинских поларона са временом живота τ_p . Систем ј-на (14) и (15) под овим условом има једноставно аналитичко решење. У случају под б) претпостављена је бимолекуларна рекомбинација (БР) носилаца са коефицијентом β_p описаним *Langevin*-овим изразом (ј-на (3)). Под овим условом систем постаје нелинеаран и неопходно је нумеричко решавање.

а) Поларонски МР модел

Уврштавањем израза (15) у ј-ну (14) уз $k = 1/\tau_p$, добија се линеарна диференцијална једначина другог реда:

$$\frac{d^2 p}{dx^2} + \frac{\mu_p E}{D_p} \frac{dp}{dx} - \frac{p}{\tau_p D_p} = -\frac{\eta_p \alpha I_0}{D_p} e^{-\alpha x} \quad (19)$$

чије решење је:

$$p(x) = A_p e^{l_1 x} + B_p e^{l_2 x} + C_p e^{-\alpha x} \quad (20)$$

Горња једнакост представља збир хомогеног и партикуларног дела решења при чему се l_1 , l_2 , C_p , A_p и B_p одређују на исти начин као у случају екситонског модела.

Прорачунате вредности ових величина износе:

$$l_{1,2} = -\frac{\mu_p E}{2D_p} \pm \sqrt{\left(\frac{\mu_p E}{2D_p}\right)^2 + \frac{1}{\tau_p D_p}} \quad (21)$$

$$C_p = \frac{-\eta_p \alpha I_0 \tau_p}{D_p \tau_p \alpha^2 - \mu_p E \tau_p \alpha - 1} \quad (22)$$

$$A_p = C_p \frac{(\mu_p E + D_p l_2) e^{l_2 d} - (\mu_p E - D_p \alpha) e^{-\alpha d}}{(\mu_p E + D_p l_1) e^{l_1 d} - (\mu_p E + D_p l_2) e^{l_2 d}} \quad (23)$$

$$B_p = C_p \frac{(\mu_p E - D_p \alpha) e^{-\alpha d} - (\mu_p E + D_p l_1) e^{l_1 d}}{(\mu_p E + D_p l_1) e^{l_1 d} - (\mu_p E + D_p l_2) e^{l_2 d}} \quad (24)$$

На основу познатог профила концентрације шупљинских поларона $p(x)$ могуће је даље одредити (j-на (15)) густину струје ових носилаца $J_p(x)$ унутар полимерског филма. Међутим, крајњи циљ прорачуна је проналажење поларонске компоненте фотострује која представља струју у спољном колу. При константној светлосној побуди и константном напону поларизације густина фотострује се израчунава као [140]:

$$J_{ph} = \frac{1}{d} \int_0^d J_p(x) dx \quad (25)$$

Када се изврши горе наведена интеграција добија се коначан израз за поларонску компоненту фотострује у случају мономолекуларне рекомбинације носилаца:

$$J_{ph}^{MR} = \frac{e}{d} \left[A_p \left(1 - e^{l_1 d} \right) \left(\frac{\mu_p E}{l_1} + D_p \right) + B_p \left(1 - e^{l_2 d} \right) \left(\frac{\mu_p E}{l_2} + D_p \right) + C_p \left(1 - e^{-\alpha d} \right) \left(D_p - \frac{\mu_p E}{\alpha} \right) \right] \quad (26)$$

б) Поларонски БР модел

У случају бимолекуларне рекомбинације шупљинских поларона систем j-на (14) и (15) своди се на нелинеарну диференцијалну једначину другог реда:

$$\frac{d^2 p}{dx^2} + \frac{\mu_p E}{D_p} \frac{dp}{dx} - \frac{\beta_p p^2}{D_p} = -\frac{\eta_p \alpha I_0}{D_p} e^{-\alpha x} \quad (27)$$

Ради лакшег решавања увешћемо ознаке:

$$K = \frac{\mu_p E}{D_p}, \quad L = -\frac{\beta_p}{D_p} \quad \text{и} \quad M = -\frac{\eta_p \alpha I_0}{D_p} \quad (28)$$

Сада, ј-на (27) постаје:

$$\frac{d^2 p}{dx^2} + K \frac{dp}{dx} + Lp^2 = Me^{-\alpha x} \quad (29)$$

За граничне услове (ј-на (18)), уз употребу горе дефинисаних константи добијамо:

$$\begin{aligned} p &= 0 \quad \text{за} \quad x = 0 \\ &\text{и} \\ Kp + \frac{dp}{dx} &= 0 \quad \text{за} \quad x = d \end{aligned} \quad (30)$$

Једнакости (29) и (30) заједно представљају гранични задатак (*Boundary Value Problem*) који не може бити решен аналитички. Неопходно је применити одговарајућу нумеричку методу да би се дошло до расподеле шупљинских поларона $p(x)$.

Приликом нумеричког решавања постојећег граничног задатка диференцијална ј-на (29) је, најпре, на домену $x \in [0, d]$ сведена на систем нелинеарних алгебарских једначина. Коришћена је метода коначних разлика у оквиру које важи:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dp}{dx} \right)_i &= \frac{p_{i+1} - p_{i-1}}{2h} \\ \left(\frac{d^2 p}{dx^2} \right)_i &= \frac{p_{i+1} - 2p_i + p_{i-1}}{h^2} \end{aligned} \quad (31)$$

где је $h=d/n$, а n је број интервала на које је подељен домен $x \in [0, d]$. Такође, $(dp/dx)_i$ и $(d^2 p/dx^2)_i$ су први и други извод функције $p(x)$ у тачки $x_i=(i-1)h$.

Индекс i узима вредности из скупа $i \in [1, 2, \dots, n+1]$. Укључујући граничне услове (j -на (30)) добија се систем од $n+2$ једначине:

$$p_1 = 0, \text{ гранични услов у } x=0 \Leftrightarrow i=1$$

$$p_{i+1} \left(\frac{1}{h^2} + \frac{K}{2h} \right) + p_i \left(Lp_i - \frac{2}{h^2} \right) + p_{i-1} \left(\frac{1}{h^2} - \frac{K}{2h} \right) - Me^{-\alpha x_i} = 0, i \in [2, \dots, n+1] \quad (32)$$

$$\frac{p_{n+2}}{2h} - \frac{p_{n+1}}{2h} + p_n K = 0, \text{ гранични услов у } x=d \Leftrightarrow i=n+1$$

Последња и претпоследња j -на у систему одговарају истом индексу $i=n+1$ што значи да обе морају бити задовољене у тачки $x=d$. Користимо обе једначине за дату тачку пошто је неопходно да систем има $n+2$ једначине, односно, онолико колико има и дискретних вредности концентрације p .

Добијени систем нелинеарних алгебарских једначина (32) решавамо даље применом *Newton*-ове методе. Прикажимо, најпре, систем на следећи начин:

$$\begin{aligned} f_1(p_1, p_2, \dots, p_{n+2}) &= 0 \\ f_2(p_1, p_2, \dots, p_{n+2}) &= 0 \\ &\vdots \\ f_{n+2}(p_1, p_2, \dots, p_{n+2}) &= 0 \end{aligned} \quad (33)$$

где су са f_1, f_2, \dots, f_{n+2} означене појединачне једначине система. Нека су p_1, p_2, \dots, p_{n+2} елементи вектора \mathbf{p} онда су f_1, f_2, \dots, f_{n+2} елементи вектора \mathbf{f} који је функција вектора \mathbf{p} . Систем се сада једноставно може записати као:

$$\mathbf{f}(\mathbf{p}) = 0 \quad (34)$$

Проблем је на овај начин сведен на тражење нуле функције \mathbf{f} .

Као и у случају класичне *Newton*-ове методе која се користи код функција једне променљиве и овде први корак представља почетно

погађање. Дефинишемо вектор p_0 са којим почињемо итеративни поступак. Функцију f апроксимирамо линеарним развојем у околини вектора почетног погађања:

$$f(p) \approx f(p_0) + D f(p_0)(p - p_0) \quad (35)$$

Овде је Df матрица димензија $n+2 \times n+2$ чији елементи су одговарајући парцијални изводи:

$$D f = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial p_1} & \frac{\partial f_1}{\partial p_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial p_{n+2}} \\ \frac{\partial f_2}{\partial p_1} & \frac{\partial f_2}{\partial p_2} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial p_{n+2}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_{n+2}}{\partial p_1} & \frac{\partial f_{n+2}}{\partial p_2} & \dots & \frac{\partial f_{n+2}}{\partial p_{n+2}} \end{bmatrix} \quad (36)$$

Ова матрица представља Јакобијеву матрицу система J која има облик:

$$J = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \frac{1}{h^2} - \frac{K}{2h} & 2Lp_2 - \frac{2}{h^2} & \frac{1}{h^2} + \frac{K}{2h} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \frac{1}{h^2} - \frac{K}{2h} & 2Lp_3 - \frac{2}{h^2} & \frac{1}{h^2} + \frac{K}{2h} & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{h^2} - \frac{K}{2h} & 2Lp_4 - \frac{2}{h^2} & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \frac{1}{h^2} - \frac{K}{2h} & 2Lp_{n+1} - \frac{2}{h^2} & \frac{1}{h^2} + \frac{K}{2h} \\ 0 & \dots & 0 & -\frac{1}{2h} & K & \frac{1}{2h} \end{bmatrix} \quad (37)$$

У следећем кораку изједначавамо израз (35) са нулом и одређујемо вектор p' који задовољава ову једнакост:

$$f(p_0) + D f(p_0)(p' - p_0) = 0 \quad (38)$$

$$p' = p_0 - (J(p_0))^{-1} f(p_0) \quad (39)$$

Добијени вектор p' је нула апроксимативно изражене функције f (j-на(35)) и њега користимо као ново погађање:

$$p'_0 = p' \quad (40)$$

На крају поновљеног поступка одређујемо нову вредност вектора p' са којом се враћамо на почетак. При сваком проласку кроз описану процедуру рачунамо:

$$r = p' - p'_0 \quad (41)$$

Уколико вектор r опада из корака у корак и са порастом броја итерација тежи нули, процес конвергира ка решењу. Понављање се обавља све док се не постигне жељена тачност задата вредношћу r_{max} . Када се у оквиру прорачуна први пут оствари $r \leq r_{max}$, итерације се обустављају и последњи израчунати вектор p' се усваја као решење j-не (34).

Newton-ова метода има велику брзину конвергенције, али успешност ове методе јако зависи од изабраног почетног погађања. У оквиру описаног поларонског БР модела као почетно погађање за вектор p може се узети профил концентрације шушљинских поларона који под истим условима даје знатно једноставнији, аналитички, МР модел.

За рачунање фотострује даље се користи израз (25). Заменом једнакости (15) у овај израз добијамо:

$$J_{ph} = -\frac{e}{d} \left[\mu_p E \int_0^d p(x) dx + D_p (p(d) - p(0)) \right] \quad (42)$$

Како расподела шушљинских поларона $p(x)$ добијена изложеним нумеричким поступком нема аналитички облик већ је изражена вектором p приликом израчунавања првог сабирка j-не (42) неопходно је интеграцију извршити нумерички.

Дати интеграл замењен је сумом:

$$\int_0^d p(x)dx = \sum_{i=1}^n p_i h \quad (43)$$

Други сабирак ј-не (42) се једноставно рачуна узимајући $p(0)=p_1$ и $p(d)=p_{n+1}$. Коначан израз за фотострују, на основу претходног, гласи:

$$J_{php}^{BR} = -\frac{e}{d} \left[\mu_p E \sum_{i=1}^n p_i h + D_p (p_{n+1} - p_1) \right] \quad (44)$$

3.2.3 Квантна ефикасност фотогенерације поларона

У свим претходно описаним моделима заступљена је, као параметар, квантна ефикасност поларонске фотогенерације η_p . Ова величина је у општем случају функциј упадног фотонског флукса I_0 , јачине електричног поља E , таласне дужине упадне светлости λ и температуре T . Зависност $\eta_p(I_0, E, \lambda, T)$ битно утиче на фотострују као резултат прорачуна и из тог разлога је неопходно да она буде позната приликом моделовања ПФ.

Као што је раније показано (видети одељак 3.2), процес фотогенерације носилаца наелектрисања у ПП је изузетно комплексан. Да би утврдили од којих величина и на који начин зависи η_p треба установити механизме фотогенерације који су значајни у посматраној полимерској направи (табела 2). Најчешће се један од постојећих механизма издваја као доминантан. Сваком механизму фотогенерације одговара одређена зависност $\eta_p(I_0, E, \lambda, T)$. Међутим, модели за η_p наведени у табели 2 нису макроскопски. Они су базирани у највећој мери на Boltzmann-овој кинетици, сложени су и садрже бројне микроскопске параметре непогодне за примену у моделу ПФ. Неопходно је развити једноставније облике зависности $\eta_p(I_0, E, \lambda, T)$ који наглашавају битна својства процеса поларонске фотогенерације у фотодетекторским направама.

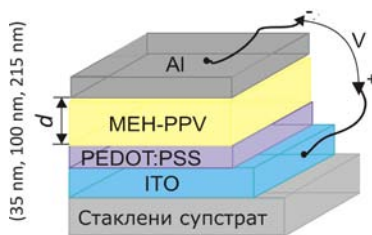
4. ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al фотодетектор

ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al направе фабриковане су у Department of Electrical Engineering and Institute for Micromanufacturing, Louisiana Tech University, Ruston 71272, Louisiana, USA. Опсежна карактеризација извршена је мерењем спектра фотострује у широком опсегу напона поларизације и снаге упадне светлости за фотодетекторе са три различите дебљине MEH-PPV филма [141,142]. Експериментални део истраживања ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al фотодетектора обавили су студенти Leon Pinto и Anil Thapa са Универзитета у Louisiana-и.

Фотодетектори су моделовани применом екситонско-поларонског модела описаног у глави 3. Резултати добијени за СФС упоређени су са експериментом.

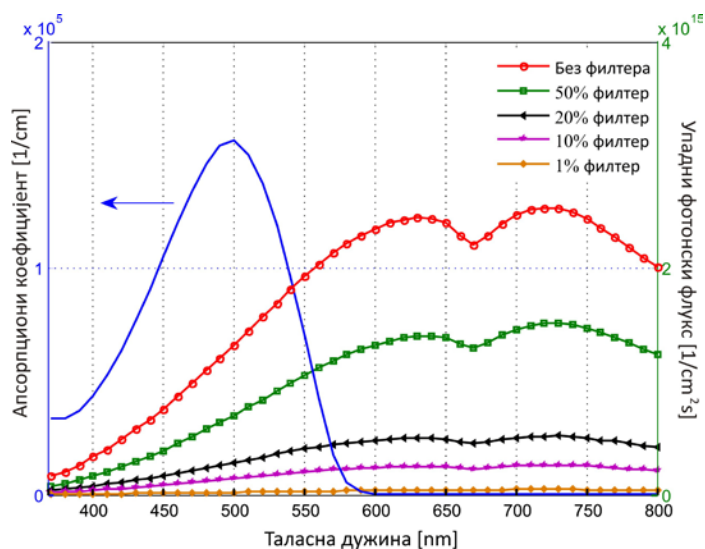
4.1 Фабрикација и карактеризација

При производњи фотодетектора стаклени супстрат превучен ITO слојем, укупне дебљине 150 nm и отпорности 5-15 Ω (*Delta Technologies*), коришћен је као анода. На ITO електроду нанесен је слој PEDOT:PSS-а као транспортни слој за шупљине. Танак филм MEH-PPV полимера добијен је употребом MEH-PPV праха молекуларне масе $M_n=260$ g/mol. Полимер је растворен у хлоробензену (концентрација раствора 10 mg/ml) и остављен да преноћи на температури од 90°C. Раствор је филтриран и техником *spin coating*-а формиран је танак филм. Направе са дебљинама полимерског филма 35 nm, 100 nm и 215 nm су произведене. За остваривање различитих дебљина коришћене су различите брзине *spin coating*-а. Након наношења MEH-PPV филма на PEDOT:PSS слој направе су остављене у вакуумској комори у току ноћи, на собној температури, да би остаци раствора били одстрањени. Термичком евапорацијом формиран је Al слој дебљине 300 nm као горња електрода (катода). Шематски приказ ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al фотодетектора дат је на слици 7.



Слика 7 Шематски приказ ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al фотодетектора на стакленом супстрату.

За осветљавање фотодетектора коришћена је монохроматска светлост Corner Stone® монохроматора који као улаз користи Oriel® кварц-волфрам халогену лампу снаге 100 W. Таласна дужина светлости мењана је у видљивом делу спектра од 370 nm до 800 nm са кораком 10 nm. Да би фотоструја била измерена при различитим интензитетима упадне светлости употребљени су филтри са трансмитивношћу 50%, 20%, 10% и 1%. На овај начин остварена је промена интензитета у опсегу 10^{-4} mW/cm^2 - 10^{-2} mW/cm^2 . Одговарајући упадни фотонски флуksеви који потичу од самог монохроматора и монохроматора са различитим филтрима приказани су на слици 8.



Слика 8 Апсорпциони коефицијент MEH-PPV полимера. Упадни фотонски флуks који потиче од самог монохроматора и монохроматора са примењеним различитим филтрима.

Оптичка снага је снимљена применом калибрисане ThermoOriel® силицијумске фотодиоде и Oriel® 70310 мерача снаге. Напон поларизације ITO/PEDOT:PSS/MEN-PPV/Al фотодиода мењан је у опсегу од -8 V до +1 V са кораком 0,1 V. Фотоструја је снимана помоћу Keithly® 6487 напонског извора/пикоамперметра. Апсорпциони коефицијент MEN-PPV полимера је такође измерен (сл. 8).

4.2 Моделовање спектра фотострује

Спектар фотострује ITO/PEDOT:PSS/MEN-PPV/Al фотодетектора моделован је применом екситонско-поларонског модела (видети одељак 3.2) у широком опсегу интензитета упадне светлости (10^{-4} mW/cm² - 10^{-2} mW/cm²) и напона поларизације (-8 V до +1 V) за три различите дебљине MEN-PPV филма (35 nm, 100 nm и 215 nm). СФС криве симулиране су коришћењем екситонског и МР и БР поларонских модела имплементираних у програмски пакет MATLAB R2009b (прилог 1). Вредности параметара коришћених у прорачунима дате су у табели 3.

Да би екситонско-поларонски модел био адекватно примењен извршена је анализа процеса фотогенерације. Најпре је размотрено који од постојећих механизма формирања носилаца наелектрисања (табела 2) имају главну улогу у раду ITO/PEDOT:PSS/MEN-PPV/Al фотодетектора.

Како се у нашој направи фотогенерација одвија у чистом MEN-PPV филму ЦТ процес није значајан у њој. Такође, осветљавање фотодетектора вршено је релативно ниским интензитетима, тако да су нелинеарни секундарни процеси искључени. Ипак, ради провере, израчуната је највећа вредност коју може достићи концентрација синглетних екситона унутар полимерског филма. Ова вредност n_e добијена је решавањем ј-не (7) при максималном упадном фотонском флуксу и услову $\eta_p=0$. Процењена концентрација износи $n_{e,max} \sim 10^9$ cm⁻³, што је далеко мање од прага потребног за активирање Е-ЕА механизма (табела 2), па ни овај процес

није изражен у направама. За опсег таласних дужина коришћен у експерименту енергија упадних фотона се мења од 1,58 eV до 3,38 eV. Вишак енергије који се остварује у односу на основно синглетно стање у MEH-PPV-у ($E(S_1) \approx 2,1$ eV) није довољан да би поларони интензивно били генерисани кроз X-ЕД. Због малих дебљина полимерског филма јачина електричног поља у фотоосетљивој MEH-PPV области је велика чак и при малим вредностима напона поларизације. Јако електрично поље (10^5 V/cm - 10^6 V/cm) доводи до ефикасног разбијања синглетних екситонских парова и стварања слободних носилаца наелектрисања кроз Ц-ЕД процес. На основу свега изложеног, можемо закључити да је управо Ц-ЕД доминантан механизам настајања поларона у ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al направама у условима нашег експеримента.

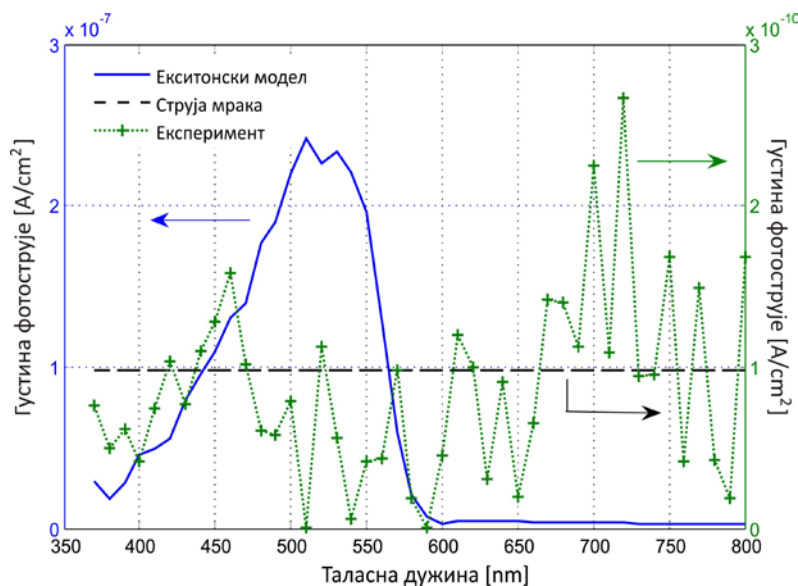
Табела 3 Параметри коришћени при симулацији спектра фотострује ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al фотодетектора.

Параметар	Вредност	Реф.
τ_e	140 ps	[74]
D_e	$3 \cdot 10^{-3}$ cm ² /s	[74]
τ_p	1 μ s	[118]
D_p	Рачунато на основу покретљивости μ_p према <i>Einstein</i> -овој релацији.	
ϵ_r	3	[143]
μ_0	$3,2 \cdot 10^{-7}$ cm ² /Vs	[103]
E_0	$38 \cdot 10^3$ V/cm	[103]
V_{bi}	0,8 V	Излазни рад PEDOT:PSS ≈ 5.1 eV Излазни рад Al ≈ 4.3 eV

Претходно разматрани механизми односе се на стварање поларона у балку МЕН-PPV слоја. Међутим, одређени број поларона настаје дисоцијацијом синглетних екситона на електродама. Према моделу (види пододељак 3.2.1) ови поларони формирају екситонску компоненту фотострује. У оквиру екситонског модела претпостављено је да сваки екситон који дође до електроде производи слободан поларон који даље учествује у фотоструји. У реалним направама ефикасност раздвајања носилаца наелектрисања на електродама и колекције насталих носилаца најчешће није једнака 1 [124]. Да бисмо проценили ову ефикасност у нашим направама извршили смо мерење фотострује при директној поларизацији од $V=0,8$ V. Директном поларизацијом ($V=0,8$ V) поништава се уграђена разлика потенцијала (сл. 6) и укида се електрично поље у направи. Када је укупно електрично поље $E=0$, доминантан балковски механизам генерације поларона (Ц-ЕД) је елиминисан и добијена фотоструја је у потпуности екситонска. На слици 9 приказан је експериментално добијен и симулиран СФС, као и густина струје мрака ITO/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/Al детектора за дебљину МЕН-PPV филма $d=35$ nm и примењени напон $V=+0,8$ V.

Симулирана СФС крива прорачуната је применом екситонског модела ($\eta_p=0$). Са сл. 9 се може видети да је теоријски одређена густина фотострује за три реда величине већа од измерене. Са друге стране, измерена фотоструја је на свим таласним дужинама упоредива са струјом мрака. Одступање предвиђања модела од експерименталних резултата може се приписати једино изузетно малој ефикасности екситонске дисоцијације на електродама. Упоредивост фотострује са струјом мрака указује на то да је вредност ове ефикасности приближно једнака нули. Очигледно да поље на споју МЕН-PPV/Al није довољно јако да савлада *Coulomb*-ову интеракцију између поларона у екситонском пару. Слични резултати добијају се и при већим упадним интензитетима светлости за направу са

$d=35$ nm као и за направе са $d=100$ nm и $d=215$ nm. Због неефикасног раздвајања носилаца наелектрисања на електродама екситонска компонента фотострује није заступљена у нашим фотодетекторима тако да се за симулацију СФС може користити само поларонски модел.



Слика 9 Симулиран (плава крива) и измерен (зелена тачкаста крива са крстићима) спектар фотострује и измерена густина струје мрака (црна испрекидана крива) ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al фотодетектора са полимерским филмом дебљине 35 nm, при напону поларизације $V=+0,8$ V и упадном фотонском флуксу $\sim 10^{-4}$ mW/cm² (1% филтер).

У оквиру поларонског модела (било МР или БР) фигурише параметар η_p . Како је утврђено да је доминантан механизам генерације поларона Ц-ЕД, и пошто је температура T константна у току нашег експеримента, овај параметар је искључиво функција електричног поља E (табела 2). У прорачунима СФС величина $\eta_p(E)$ је коришћена као варијабилни параметар који је подешаван тако да се постигне најбоље слагање са експериментом. Установљено је да $\eta_p(E)$, у случају оба поларонска модела, не утиче на позицију максимума или облик симулираних СФС кривих, већ просто скалира њихове интензитете. Приликом моделовања за сваку

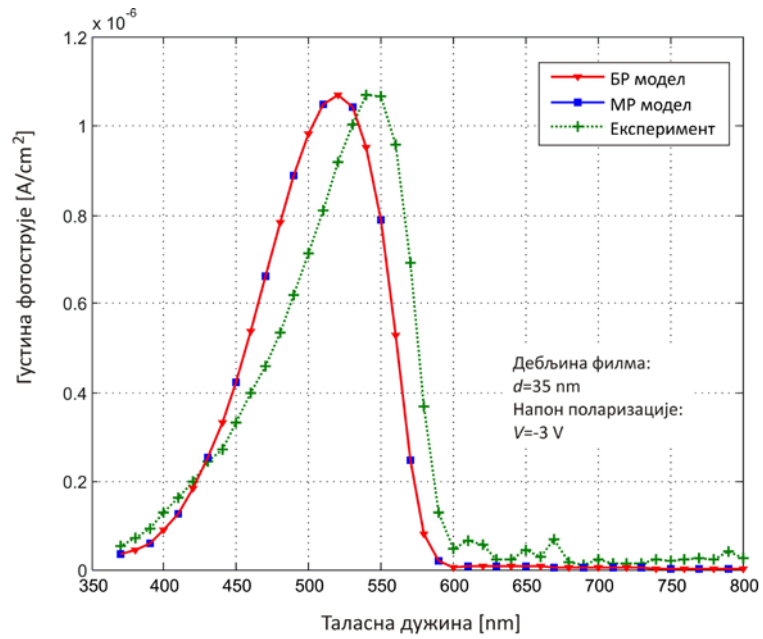
вредност примењеног напона поларизације η_p је одређено тако да интензитети максимума симулираног и измереног СФС буду једнаки.

На сликама 10, 11 и 12 приказани су теоријски и експериментално одређени СФС за направе са $d=35$ nm, $d=100$ nm и $d=215$ nm, респективно. Спектри су добијени за две различите вредности инверзног напона поларизације и при максималном упадном интензитету светлости. Теоријске криве представљају одговарајућа предвиђања која дају МР и БР поларонски модели.

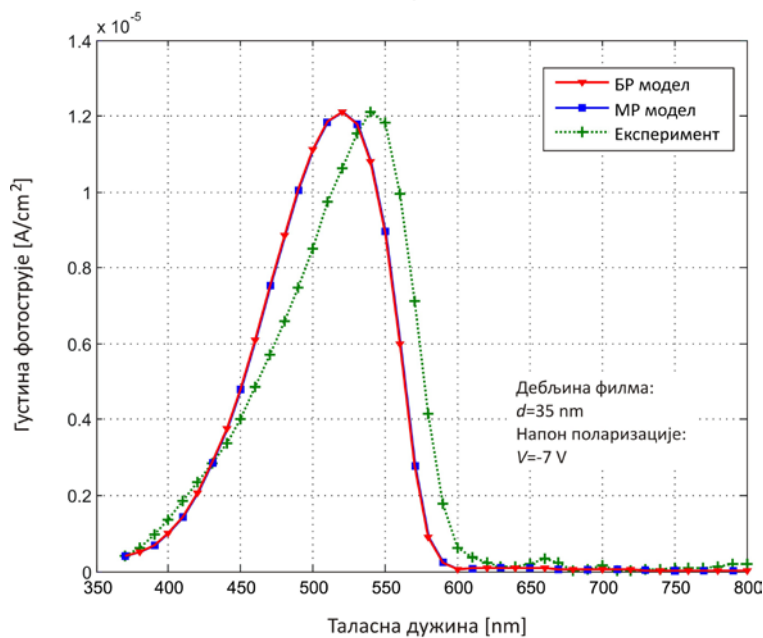
Са слика 10 и 11 може се уочити да су резултати оба модела (МР и БР) скоро идентични у читавом опсегу поларизационих напона за направе са $d=35$ nm и $d=100$ nm. Благо одступање између МР и БР спектра јавља се при нижим вредностима V код фотодетектора са $d=100$ nm (сл. 11 а). У случају направе са $d=215$ nm постоји значајна разлика у облику МР и БР кривих, међутим, максимуми ових кривих приближно коинцидирају (сл. 12).

Када се упореде са измереним спектрима резултати модела релативно добро репродукују облик СФС, али су теоријске криве померене ка нижим таласним дужинама. Највећа разлика у позицији максимума између прорачунатих и експериментално добијених СФС (≈ 30 nm) јавља се код детектора са $d=35$ nm (сл. 10). Одступање је нешто мање (≈ 20 nm) код направе са $d=100$ nm, и најмање (≈ 10 nm) за направу са $d=215$ nm (сл. 11 и 12). На основу сл. 10-12 могуће је установити да се максимуми како мереног тако и моделованих спектра померају ка вишим λ са порастом дебљине МЕН-PPV филма, с тим што је померање максимума симулираних кривих знатно израженије.

Одступање у позицијама максимума теоријски одређених и измерених СФС указује на постојање извесног физичког феномена, или више њих, који нису урачунати постојећим моделом.

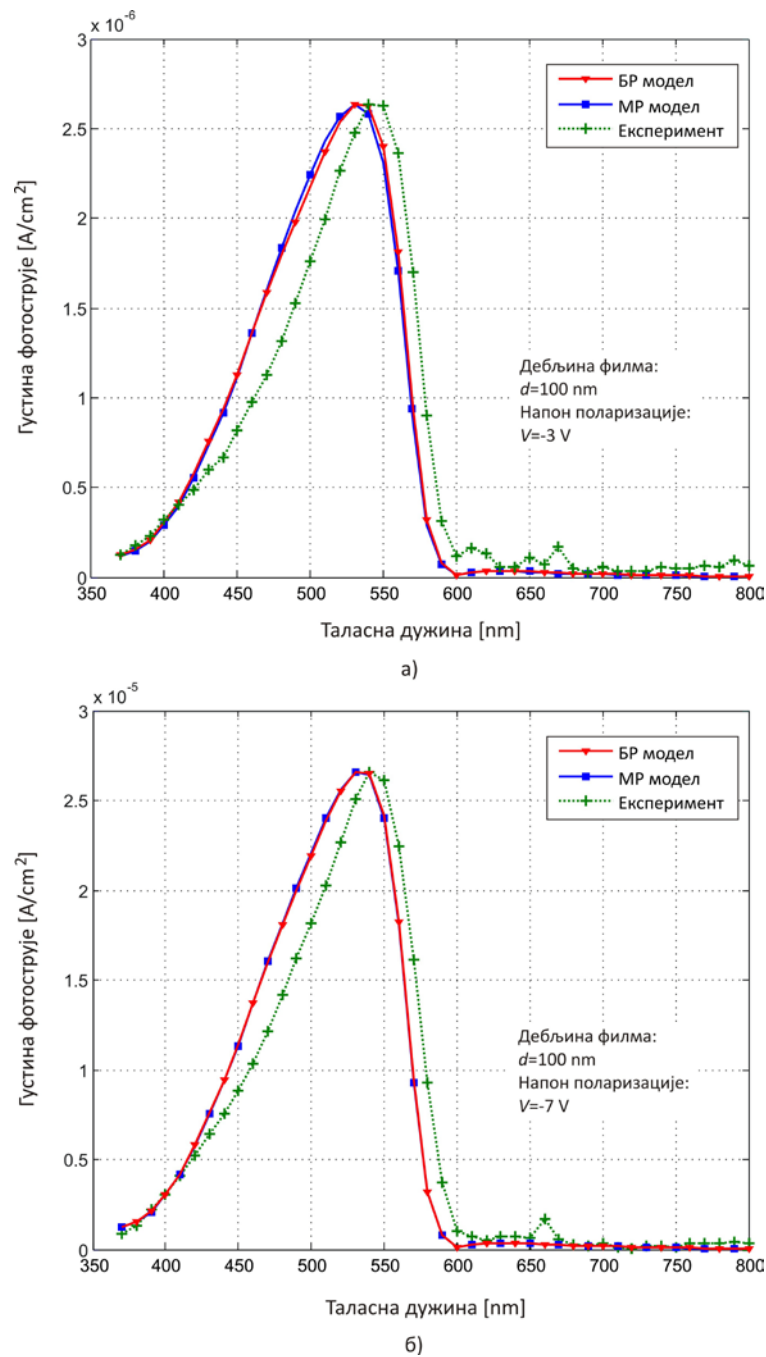


а)

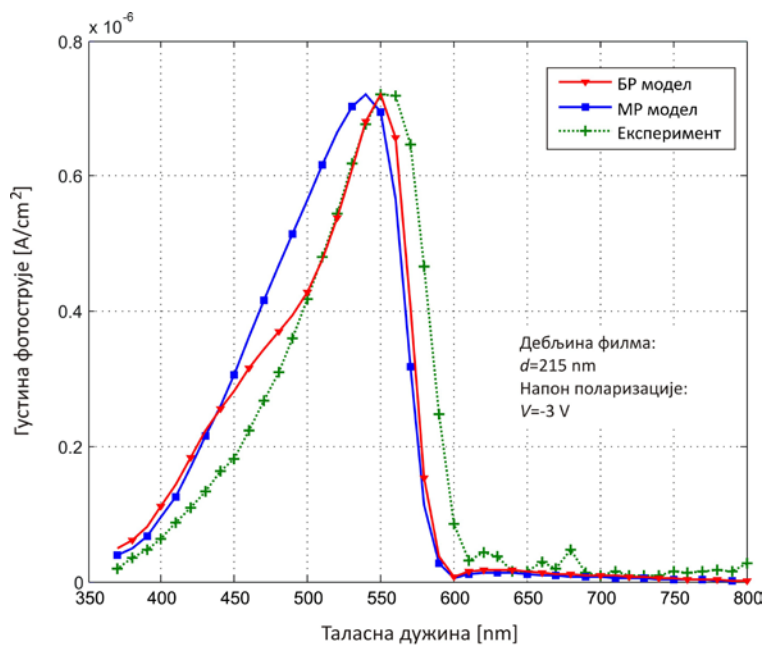


б)

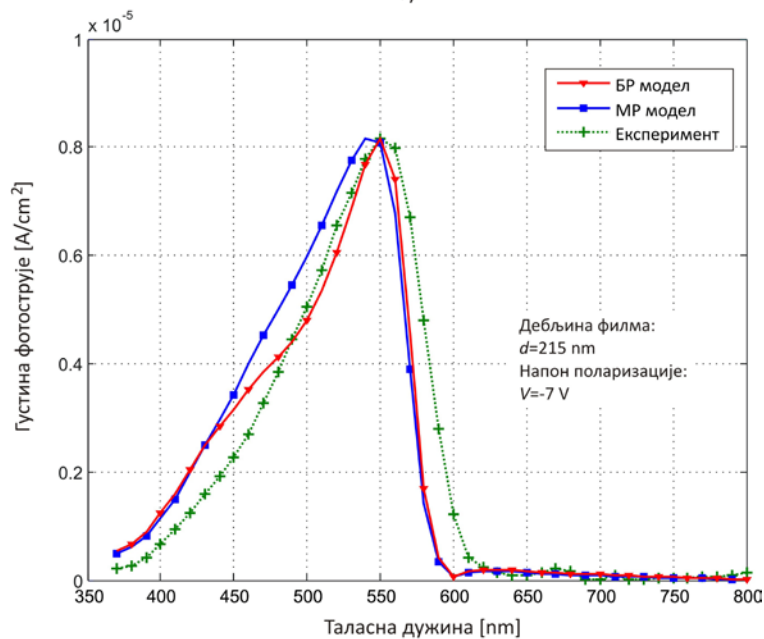
Слика 10 Симулиран БР (црвене криве са троуглићима), МР (плаве криве са квадратићима) и измерен (зелене криве са крстићима) спектар фотострује за ITO/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/Al фотодетектор са $d=35$ nm, при напону поларизације а) $V=-3$ V и б) $V=-7$ V и упадном фотонском флуксу $\sim 10^{-2}$ mW/cm² (без филтра).



Слика 11 Симулиран БР (црвене криве са троуглићима), МР (плаве криве са квадратићима) и измерен (зелене криве са крстићима) спектар фотострује за ITO/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/Al фотодетектор са $d=100$ nm, при напону поларизације а) $V=-3$ V и б) $V=-7$ V и упадном фотонском флуксу $\sim 10^{-2}$ mW/cm² (без филтра).



а)



б)

Слика 12 Симулиран БР (црвене криве са троуглићима), МР (плаве криве са квадратићима) и измерен (зелене криве са крстићима) спектар фотострује за ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al фотодетектор са $d=215 \text{ nm}$, при напону поларизације а) $V=-3 \text{ V}$ и б) $V=-7 \text{ V}$ и упадном фотонском флуксу $\sim 10^{-2} \text{ mW}/\text{cm}^2$ (без филтра).

Појаве које нису обухваћене моделом могу потицати од самог полимерског материјала (његове фотофизике) и/или од структуре направе. У наредној глави спроведена је детаљна анализа добијених резултата на основу које су стечени нови увиди у физику ПП и изведени закључци битни за унапређење предложеног модела полимерског фотодетектора.

5. Анализа спектра фотострује ITO/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/Al фотодетектора

Анализа спектра фотострује ITO/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/Al фотодетектора извршена је поређењем експериментално добијених резултата са резултатима симулације за све направе и услове обухваћене мерењем (одељак 4.1). Поређени су и резултати добијени применом различитих поларонских модела (MP и BR). Истраживање је спроведено у три корака. Најпре је разматрана позиција максимума СФС, а затим спектрални облик и интензитет фотострује.

5.1 Позиција максимума спектра фотострује

Када се развијени модел полимерског фотодетектора (одељак 3.2) примени на ITO/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/Al направу најзначајније одступање теоријски предвиђеног СФС у односу на експеримент огледа се у различитим позицијама максимума прорачунатих и измерених кривих (сл. 10-12). Одступање је израженије код тањих направа. Да бисмо испитали могуће узроке уоченог одступања прво су варирани параметри модела (табела 3), како би се установило да ли промена било кога од њих утиче на положај максимума моделованог СФС. Установљено је да се променом датих параметара не може остварити померање максимума. Са друге стране, на основу слика 10-12 положај максимума се драстично разликује за направе са различитим дебљинама МЕН-PPV филма. Очигледно, у примењеном моделу, дебљина представља кључну величину која је одговорна за позицију максимума фотострује. Математички посматрано, увођењем фиктивне дебљине d_{fik} уместо реалне дебљине d у модел могуће је остварити поклапање максимума симулираних и експерименталних СФС. Међутим, неопходно је пронаћи

физичко објашњење за овакав поступак. Из неког разлога, посматрани фотодетектори се понашају као да им је дебљина већа од стварне, при чему је ова појава знатно израженија код тањих него код дебљих направа. Целокупна анализа је иста било да се користи БР или МР поларонски модел.

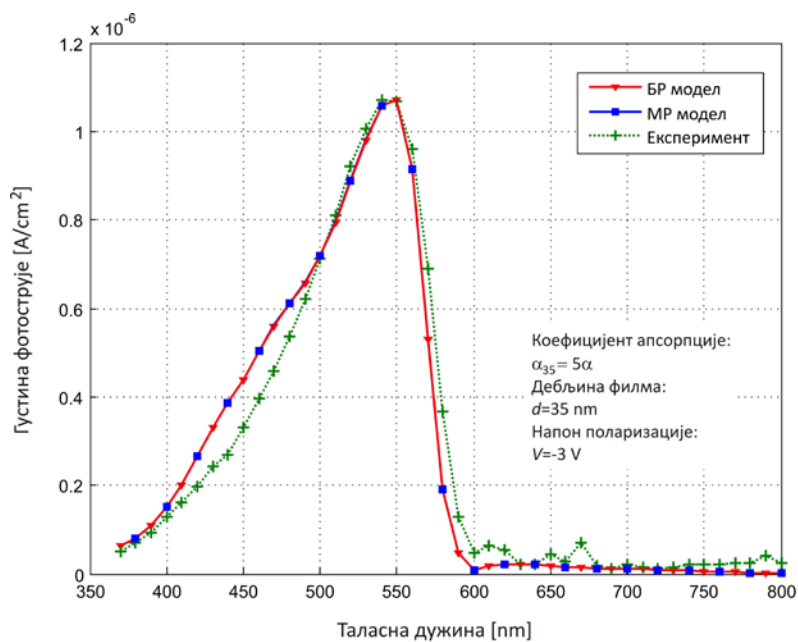
У оквиру модела (БР и МР) дебљина коришћеног МЕН-PPV филма дефинише јачину хомогеног електричног поља при одређеном напону поларизације (j-на 16). Параметар d осим у изразу за електрично поље фигурише у крајњем интегралу којим се прорачунава фотоструја у спољашњем пољу (j-на (25)), међутим, изведени изрази (26) и (44) су доминантно обележени апсорпцијом. Апсорпцијом се производи већина носилаца наелектрисања који учествују у фотоструји. Према томе други битан утицај d односи се на укупну количину апсорбованих фотона. Пошто се посматрани фотодетектори понашају као да им је дебљина већа од стварне можемо закључити да је реално поље у направи мање од оног претпостављеног моделом и/или да је права количина апсорбованих фотона већа од прорачунате. Да бисмо установили који од претходно наведених ефеката као последицу има неслагање максимума измерених и прорачунатих СФС за сваку од направа смо одредили величину d_{fik} за коју се максимуми поклапају. Добијене вредности d_{fik} смо затим селективно применили у моделу. Заменом величине d са d_{fik} само у изразу за електрично поље (j-на (16)) и израчунавањем фотострује применом БР и МР поларонског модела добили смо СФС који су имали идентичне позиције максимума као они на сликама 10-12. Овакав резултат био је очекиван пошто се са сл. 10-12, упоређујући графике под а и б, може видети да јачина електричног поља не утиче на положај максимума кривих. Дакле, преостала је само друга могућност, да је апсорпција у МЕН-PPV филму већа него она коју предвиђа модел. У циљу провере овог закључка уврстили смо реалне вредности дебљине d за одговарајуће

направе у модел, и допустили да се α , као једини параметар који квантификује апсорпцију, мења. Коефицијент апсорпције мењан је тако што је спектар α за МЕН-PPV полимер (сл. 8) скалиран [133]. Добијени резултати приказани су на сликама 13-15.

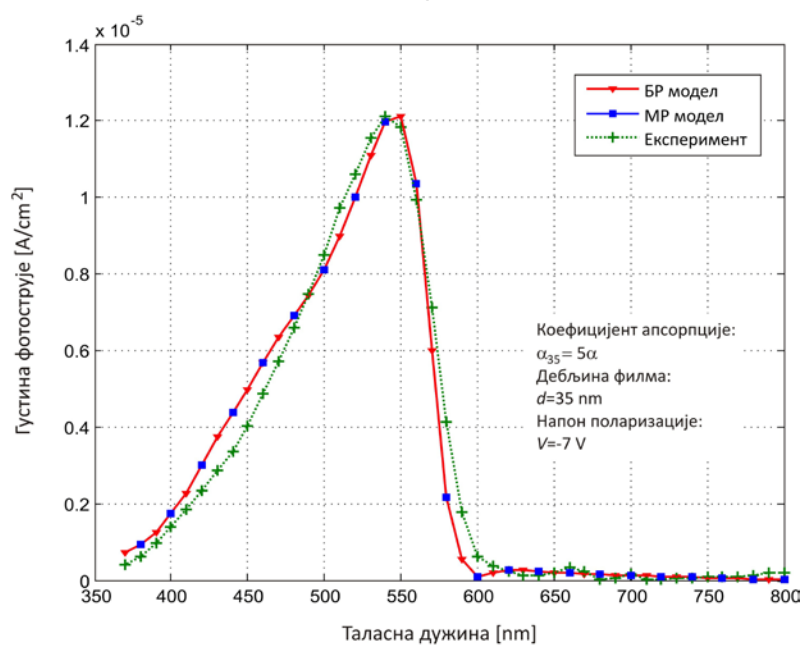
Када се α , за сваки од посматраних фотодетектора, довољно повећа постиже се идеално поклапање максимума симулираних и измерених спектра фотострује (сл. 13-15). На овај начин потврђено је да је апсорпција основни узрок одступања у позицији максимума између експериментално добијених и моделованих СФС кривих. Са друге стране откривена је неочекивана зависност коефицијента апсорпције МЕН-PPV-а од дебљине танког филма.

Коефицијент апсорпције је параметар материјала и не би требало да се мења са променом дебљине филма. Међутим, $\alpha = \alpha(d)$ је једини услов под којим развијени модел полимерског фотодетектора даје тачно предвиђање позиције максимума СФС. Како бисмо даље истражили и проверили ову појаву извршили смо мерење апсорпционог коефицијента при различитим дебљинама МЕН-PPV филма.

Раствор МЕН-PPV-а је нанесен на кварцне плочице површине 25 mm × 25 mm путем *spin coating* технике. Произведени су филмови дебљине 41 nm, 104 nm, 209 nm, 289 nm и 319 nm применом различитих брзина *spin coating*-а. Услови процесирања били су идентични као при фабрикацији ITO/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/Al фотодетектора (одељак 4.1). Трансмитања и апсорбанса танких филмова је мерена помоћу Ocean Optics USB 2000 спектрометра чији спектрални опсег износи 340 nm-1025 nm. Осветљавање је вршено применом LS-1 CAL волфрам халогене лампе која даје светлост у опсегу таласних дужина 360 nm - 2500 nm.

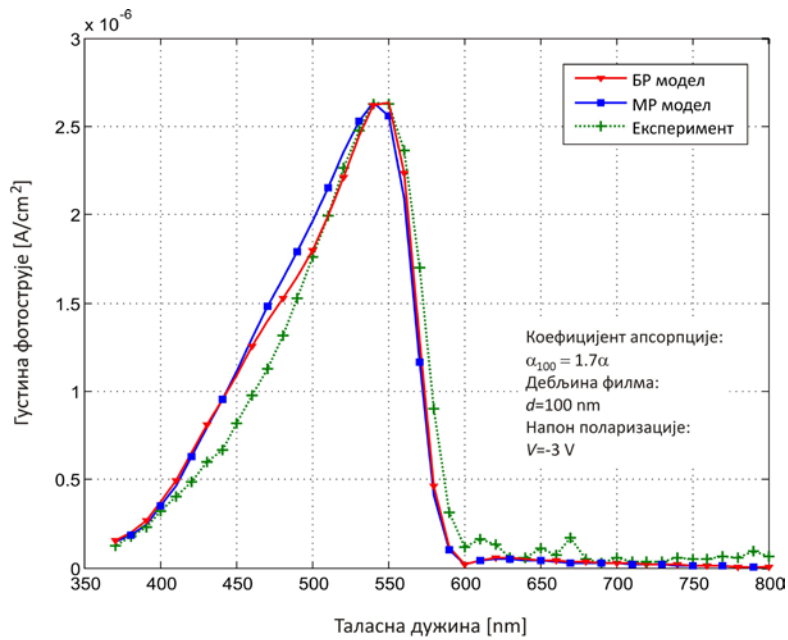


а)

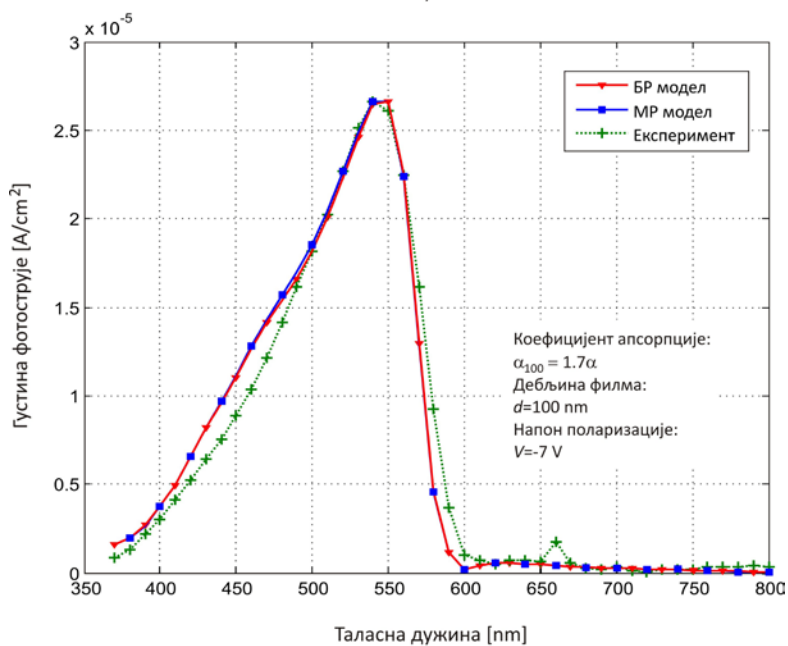


б)

Слика 13 Симулиран БР (црвене криве са троуглићима), МР (плаве криве са квадратићима) и измерен (зелене криве са крстићима) спектар фотострује за ИТО/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/Al фотодетектор са $d=35$ nm, при напону поларизације а) $V=-3$ V и б) $V=-7$ V и упадном фотонском флуксу $\sim 10^{-2}$ mW/cm² (без филтра). У прорачунима је коришћен коефицијент апсорпције α_{35} који је 5 пута већи од измереног апсорционог коефицијента за МЕН-PPV α приказаног на сл. 8.

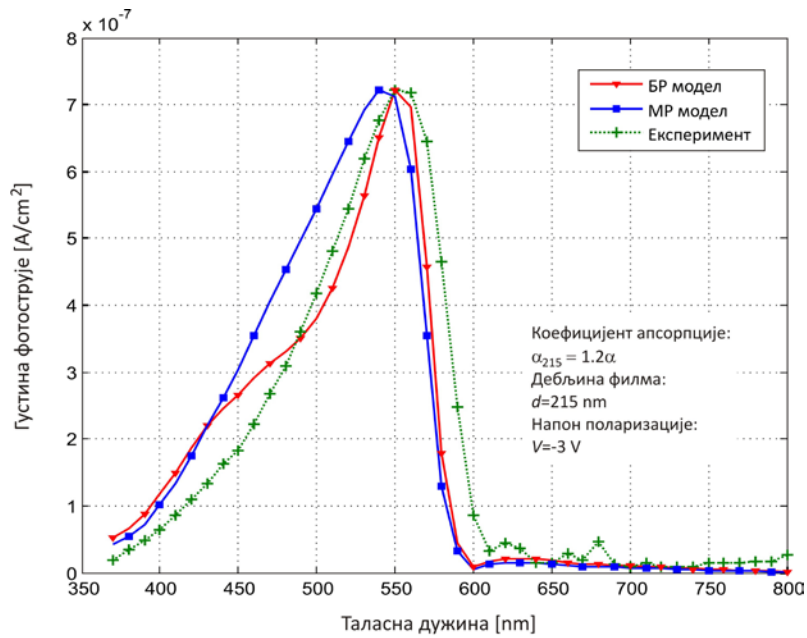


а)

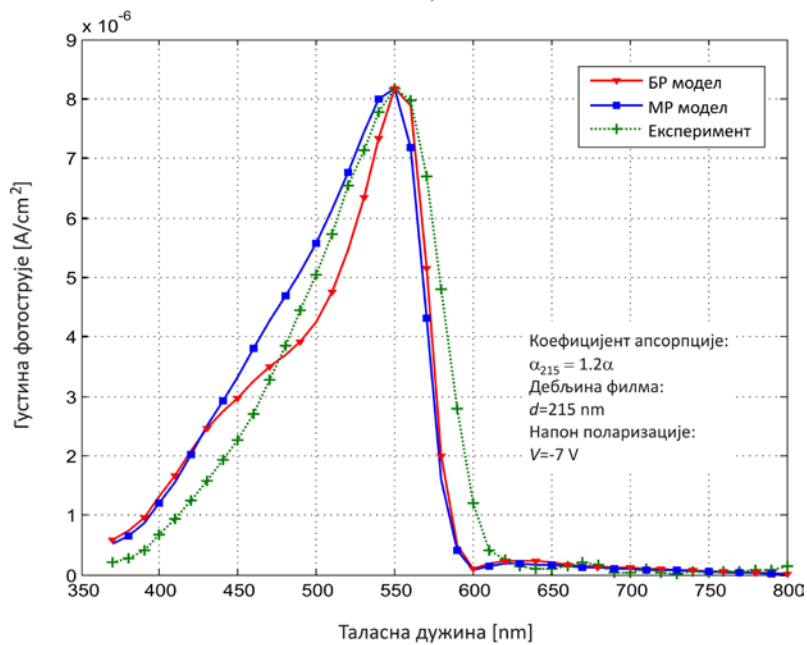


б)

Слика 14 Симулиран БР (црвене криве са троуглићима), МР (плаве криве са квадратићима) и измерен (зелене криве са крстићима) спектар фотострује за ИТО/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/Al фотодетектор са $d=100 \text{ nm}$, при напону поларизације а) $V=-3 \text{ V}$ и б) $V=-7 \text{ V}$ и упадном фотонском флуксу $\sim 10^{-2} \text{ mW/cm}^2$ (без филтра). У прорачунима је коришћен коефицијент апсорпције α_{100} који је 1,7 пута већи од измереног апсорпционог коефицијента за МЕН-PPV α приказаног на сл. 8.



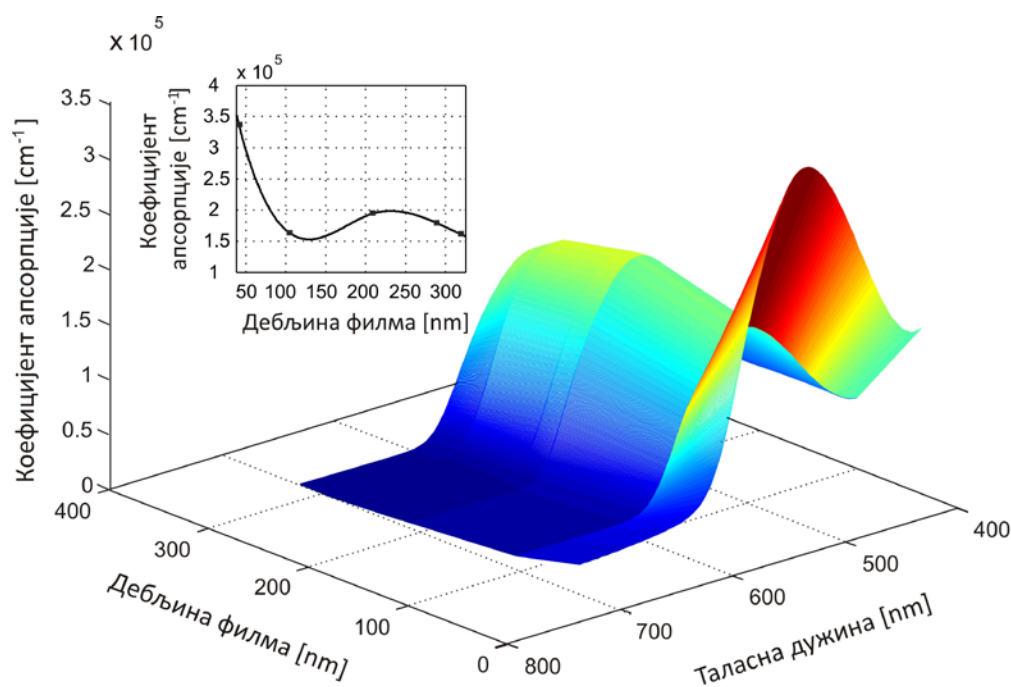
а)



б)

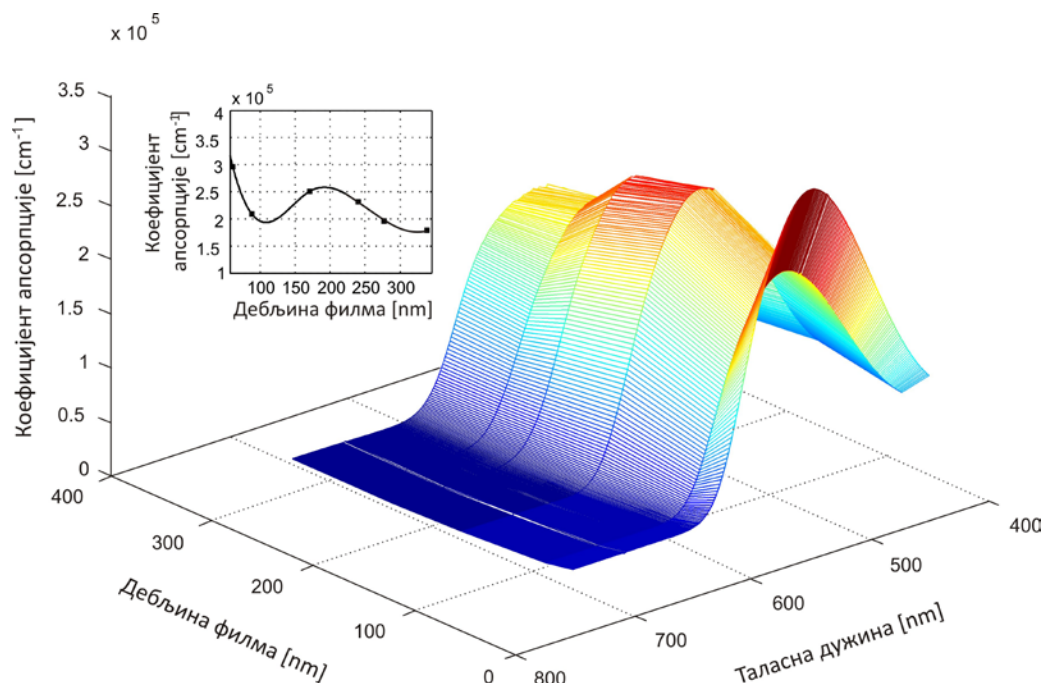
Слика 15 Симулиран БР (црвене криве са троуглићима), МР (плаве криве са квадратићима) и измерен (зелене криве са крстићима) спектар фотострује за ИТО/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/Al фотодетектор са $d=215$ nm, при напону поларизације а) $V=-3$ V и б) $V=-7$ V и упадном фотонском флуксу $\sim 10^{-2}$ mW/cm² (без филтра). У прорачунима је коришћен коефицијент апсорпције α_{215} који је 1,2 пута већи од измереног апсорционог коефицијента за МЕН-PPV α приказаног на сл. 8.

Дебљина сваког узорка је мерена профилометром одмах након мерења трансмитансе и апсорбансе. Коefицијент апсорпције је рачунат на основу Beer-Lambert-овог закона. Измерена зависност $\alpha = \alpha(\lambda, d)$ је дата на слици 16.



Слика 16 Коefицијент апсорпције МЕН-PPV-а у зависности од таласне дужине и дебљине филма снимљен Ocean Optics USB 2000 спектрометром. Профил зависности за $\lambda = 500$ nm - инсет.

Фабрикација узорака и мерења апсорпционог коefицијента су поновљени применом друге опреме. Нови МЕН-PPV филмови дебљине 61 nm, 88 nm, 171 nm, 240 nm, 277 nm и 338 nm произведени су на кварцним плочицама површине 12,5 mm \times 25 mm. Трансмитанса и апсорбанса филмова је, овога пута, мерена Agilent 8453 UV-Visible спектрометром који има спектрални опсег 190 nm - 1100 nm. Лампе на бази деутеријума и волфрама коришћене су као извори светлости. Остали детаљи експеримента и прорачуна били су исти као у првом мерењу. Добијени резултати су приказани на слици 17.



Слика 17 Коефицијент апсорпције МЕН-PPV-а у зависности од таласне дужине и дебљине филма снимљен Agilent 8453 UV-Visible спектрометром. Профил зависности за $\lambda=500$ nm - инсет.

Експериментално истраживање зависности коефицијента апсорпције од дебљине МЕН-PPV филма (сл. 16 и 17) потврдило је наша теоријска предвиђања. Испоставило се да је α заиста различито за филмове различитих дебљина. Оба мерења указују на осцилаторни карактер промене α са d . Такође, са инсета слика 16 и 17 може се уочити да се први минимум коефицијента апсорпције јавља за вредности d у околини 120 nm и да са даљим порастом d опада амплитуда промене α .

Бројни докази у прилог томе да су оптичка својстава ПП, у форми танких филмова, зависна од дебљине могу се наћи и у литератури [144]. Ова, изненађујућа, особина полимерских материјала приписана је промени морфологије ПП са дебљином филма [145] и интерференционим ефектима [146]. Морфологија полимерског филма, а самим тим и одговарајући оптички параметри, јако зависе од услова фабрикације:

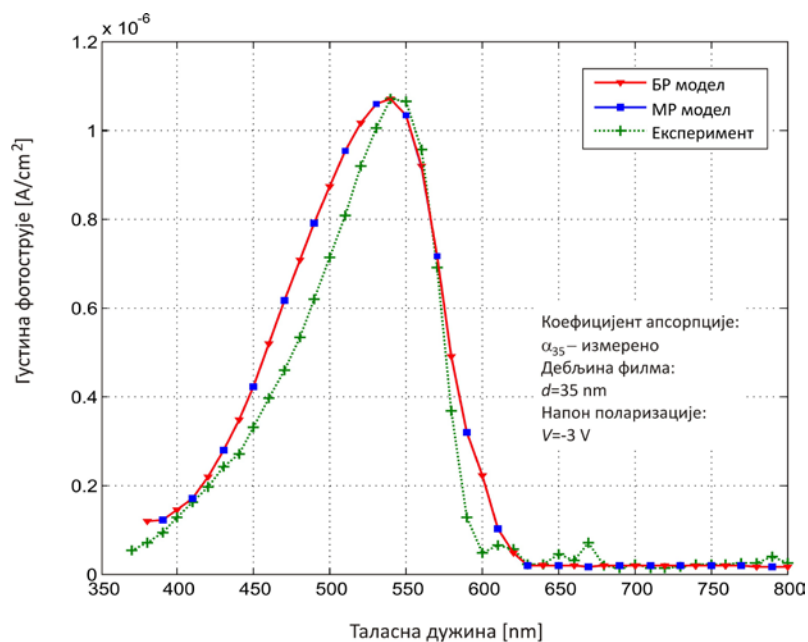
молекуларне тежине ПП [147], коришћеног растварача [67,148], концентрације раствора и брзине *spin coating*-а [141]. Барем један од набројаних фактора мора бити вариран, како би се произвели филмови различите дебљине. Са друге стране, више научника истакло је значај интерференционих ефеката у танким ПП филмовима [144,146,149]. Промена оптичких параметара са дебљином, према овим ауторима, представља погрешан закључак до кога се долази због занемаривања утицаја интерференције. Експериментално добијена зависност $\alpha(\lambda, d)$ је, недавно, успешно репродукована теоријским моделом који користи један сет оптичких константи и узима рефлексивне и интерференционе ефекте у обзир [146].

Осцилаторни карактер $\alpha(d)$ функције добијене у нашим мерењима (сл. 16 и 17) показује да је интерференција значајна у посматраним МЕН-PPV филмовима [149]. Међутим, постојање других узрока зависности α од d није искључено.

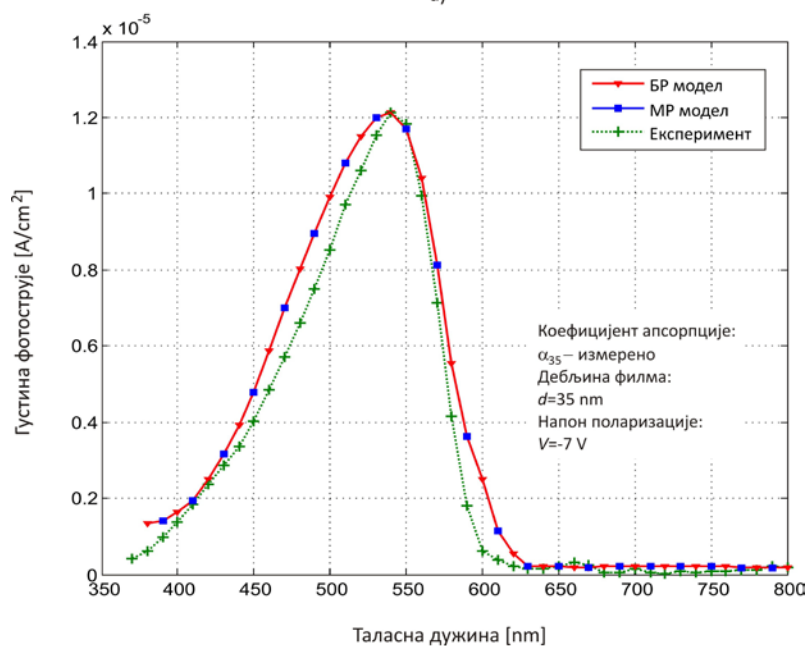
Експериментално одређени апсорпциони коефицијенти за филмове различитих дебљина уврштени су у прорачун. Приликом моделовања СФС фотодетектора са дебљинама МЕН-PPV филма 35 nm, 100 nm и 215 nm коришћене су $\alpha(\lambda)$ криве измерене помоћу Ocean Optics USB 2000 спектрометра за $d=41$ nm, $d=104$ nm и $d=209$ nm, респективно. Као што се може видети са слика 18-20, добро поклапање максимума мерених и симулираних СФС је остварено на овај начин.

5.2 Облик спектра фотострује

Пошто је откривен и отклоњен узрок који је стварао разлику у положају максимума теоријски и експериментално одређених СФС, можемо приступити анализи преосталих одступања. Поређење СФС кривих приказаних на сл. 18-20 означено је као анализа облика спектра СФС.

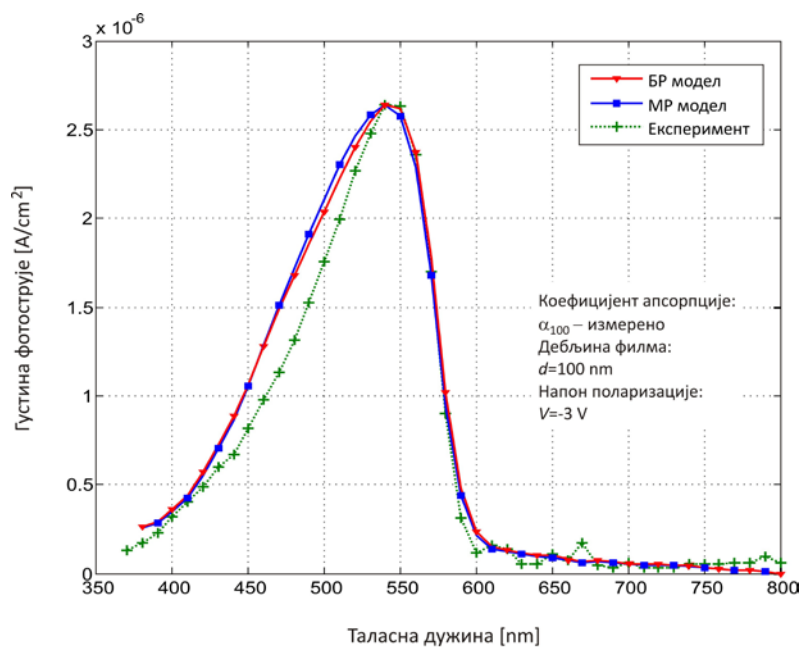


а)

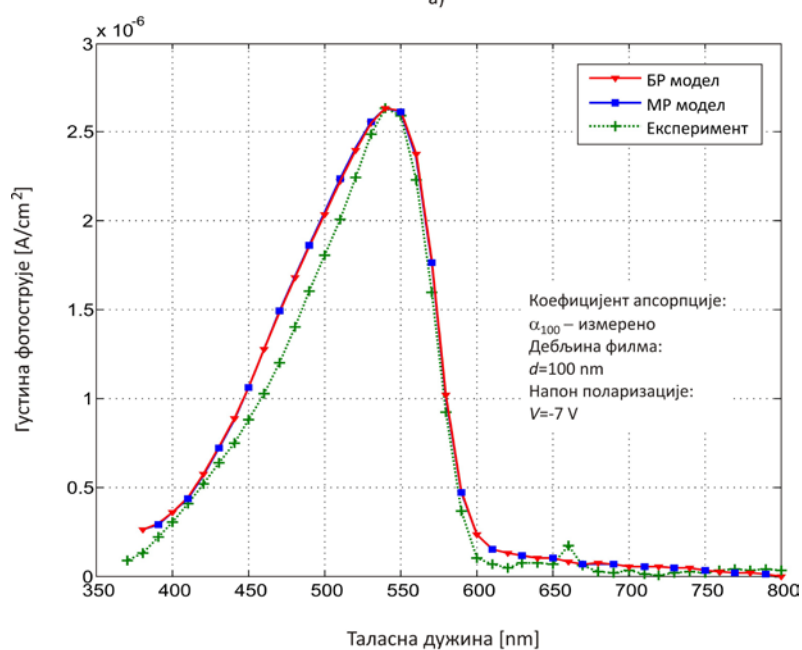


б)

Слика 18 Симулиран БР (црвене криве са троуглићима), МР (плаве криве са квадратићима) и измерен (зелене криве са крстићима) спектар фотострује за ИТО/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/Al фотодетектор са $d=35\text{nm}$, при напону поларизације а) $V=-3\text{ V}$ и б) $V=-7\text{ V}$ и упадном фотонском флуксу $\sim 10^{-2}\text{ mW/cm}^2$ (без филтра). У прорачунима је коришћен коефицијент апсорпције α_{35} који је измерен помоћу Ocean Optics USB 2000 спектрометра за дебљину МЕН-PPV филма $d=41\text{ nm}$.

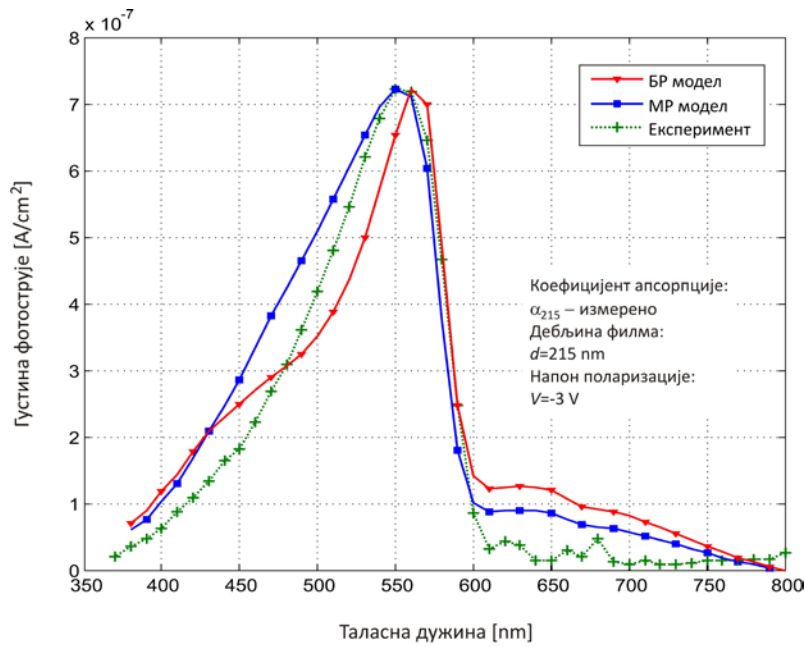


а)

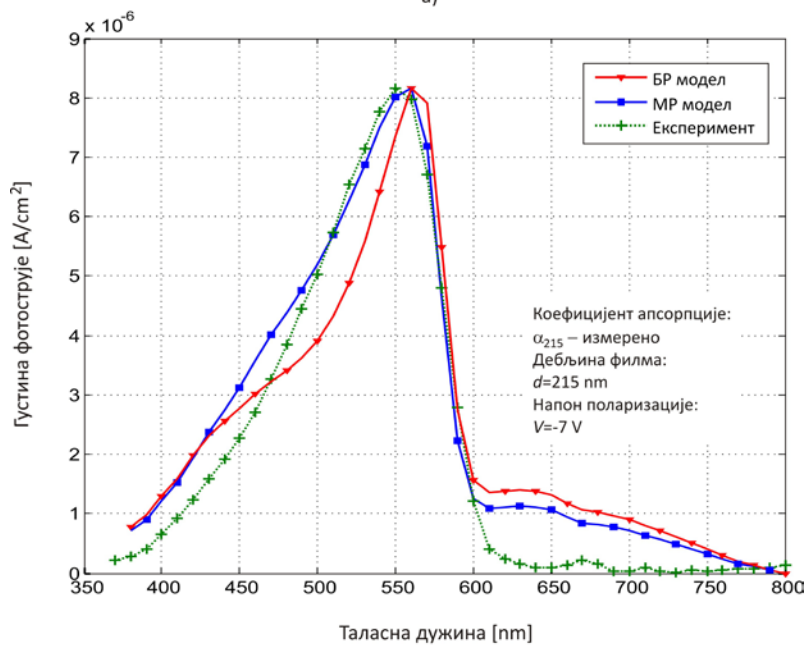


б)

Слика 19 Симулиран БР (црвене криве са троуглићима), МР (плаве криве са квадратићима) и измерен (зелене криве са крстићима) спектар фотострује за ИТО/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/Al фотодетектор са $d=100$ nm, при напону поларизације а) $V=-3$ V и б) $V=-7$ V и упадном фотонском флуксу $\sim 10^{-2}$ mW/cm² (без филтра). У прорачунима је коришћен коефицијент апсорпције α_{100} који је измерен помоћу Ocean Optics USB 2000 спектрометра за дебљину МЕН-PPV филма $d=104$ nm.



а)



б)

Слика 20 Симулиран БР (црвене криве са троуглићима), МР (плаве криве са квадратићима) и измерен (зелене криве са крстићима) спектар фотострује за ИТО/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/Al фотодетектор са $d=215$ nm, при напону поларизације а) $V=-3$ V и б) $V=-7$ V и упадном фотонском флуксу $\sim 10^{-2}$ mW/cm² (без филтра). У прорачунима је коришћен коефицијент апсорпције α_{215} који је измерен помоћу Ocean Optics USB 2000 спектрометра за дебљину МЕН-PPV филма $d=209$ nm.

Најпре ћемо упоредити криве фотострује добијене применом БР и МР поларонског модела за сваку од разматраних направа. Различити поларонски модели дају идентичан облик СФС када је у питању фотодетектор са дебљином МЕН-PPV филма $d=35\text{ nm}$ (сл. 18). За фотодетектор са $d=100\text{nm}$ благо неслагање БР и МР кривих уочава се при нижој вредности напона поларизације (сл. 19 а). При већем V предвиђања БР и МР модела се у потпуности поклапају (сл. 19 б). Код фотодетектора са филмом дебљине $d=215\text{ nm}$ ситуација је потпуно другачија. Велико одступање између БР и МР кривих јавља се у опсегу таласних дужина $430\text{ nm} - 550\text{ nm}$ (сл. 20). Одступање се смањује са порастом напона поларизације.

Очигледно, БР и МР поларонски модел дају сличније резултате уколико је МЕН-PPV филм тањи и напон поларизације већи. Овакво понашање се може једноставно објаснити. Како у тањим направама фотониоци имају кратак пут до електрода њихова рекомбинација није значајна. Такође, када је поларизациони напон висок носиоци наелектрисања се брзо раздвајају под дејством јаког електричног поља и не стижу да се рекомбинују у великој мери. Дакле, у направама у којима процес рекомбинације није изражен тип рекомбинационог механизма претпостављен моделом не утиче битно на прорачунату фотострују. Са друге стране ако се фотогенерисани носиоци значајно рекомбинују механизам њихове рекомбинације постаје важан за рад направе. На основу претходног, резултати коришћених модела указују на то да рекомбинација није изражена у фотодетекторима са дебљином МЕН-PPV филма $d=35\text{ nm}$ и $d=100\text{ nm}$, док она игра битну улогу у фотодетектору са $d=215\text{ nm}$.

Даља анализа облика спектра СФС биће подељена у два дела. Прво ћемо дискутовати однос симулираних и измерених СФС за направе са $d=35\text{ nm}$ и $d=100\text{ nm}$. Направа са $d=215\text{ nm}$ биће засебно разматрана.

Са слика 18 и 19 може се уочити да је израчуната фотоструја (било БР или МР) већа од експериментално добијене у опсегу таласних дужина 430 nm-530 nm. Ако бисмо ову појаву приписали фотогенерацији носилаца наелектрисања закључили би да је она, из неког разлога, мање ефикасна у наведеном опсегу λ него што то предвиђа модел. Међутим, овакав закључак је у супротности са претпоставком да је доминантан механизам формирања фотоносилаца у нашим направама Ц-ЕД (одељак 4.2) пошто η_p за овај процес не зависи од λ (табела 2). Дакле, фотогенерација не може бити одговорна за постојеће одступање. Такође, према претходним разматрањима, рекомбинациона динамика нема значајног утицаја на рад посматраних направа, па се ни у њој не може тражити решење.

Пошто спектрални опсег у коме је одступање изражено одговара области интензивне апсорпције, узрок одступања може бити везан управо за апсорпцију. Апсорпциони коефицијенти МЕН-PPV филмова који су коришћени у симулацијама мерени су под претпоставком да је рефлексивност филмова једнака нули. Ова претпоставка није у потпуности оправдана. Рефлексивност МЕН-PPV филмова може бити и до 25%, како је недавно показано у реф. 146. Веће вредности фотострује које даје модел потичу највероватније од чињенице да су рефлектовани фотони урачунати као да су апсорбовани и да доприносе фотоструји.

Уколико упоредимо експерименталне и теоријске СФС при различитим вредностима V установићемо да је слагање боље при вишим напонима (сл. 18 и 19). Објашњење се, поново, може наћи разматрајући апсорпционе појаве. Симулирани СФС добијени су уврштавањем измерених вредности $\alpha = \alpha(\lambda, d)$ у прорачун не узимајући у обзир физичку позадину ове зависности. Сматрајући да је интерференција у танком МЕН-PPV филму основни извор промене α са d , измерени коефицијент апсорпције одражава сумарни утицај интерференције на број апсорбованих фотона. Егзактно урачунавање интерференционих појава у

оквиру постојећег модела довело би до промене профила концентрације шупљинских поларона $p(x)$. Расподела шупљинских поларона у танком МЕН-PPV филму била би другачија што би даље изазвало и промену у фотоструји (одељак 3.2). Међутим, анализирајући израз за фотострују уочавамо да она зависи од дрифтовске и дифузионе компоненте струје шупљинских поларона у МЕН-PPV филму (j-не (15), (25) и (42)). При томе допринос дрифтовске компоненте је сразмеран интегралу $p(x)$ у границама од 0 до d , док је допринос дифузионе компоненте одређен разликом $p(d)-p(0)$ (j-на (42)). Дакле, интегрални утицај интерференције је битан за дрифтовску струју, а дифузиона струја је осетљива на промене у расподели $p(x)$. Када је напон поларизације ITO/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/Al детектора низак дифузиона струја је упоредива са дрифтовском струјом и њено учешће у фотоструји није занемарљиво. Самим тим грешка проузрокована узимањем у обзир само сумарног дејства интерференције кроз мерено α , садржана у прорачунатој дифузионој компоненти, видљива је и у крајњем резултату за фотострују. При високим поларизационим напонима дрифтовска струја у направи је доминантна и урачунавање интерференције кроз експериментално добијено $\alpha=\alpha(\lambda, d)$ не уноси грешку у симулирани СФС.

Сада ћемо посветити пажњу ITO/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/Al фотодетектору са дебљином МЕН-PPV филма $d=215\text{nm}$. Као што је већ поменуто у одељку 2.3.2, према доступној литератури, носиоци наелектрисања у ПП се претежно рекомбинују бимолекуларно [109-111,113]. Ослањајући се на ову чињеницу, адекватан модел посматраног полимерског фотодетектора требало би да буде БР поларонски модел. Међутим, СФС криве израчунате применом БР поларонског модела одступају од експеримента чак и више од оних које су добијене МР моделом (сл. 20). Разлог за уочено одступање може бити дисперзивност рекомбинационог механизма шупљинских поларона [111,114] која није

узета у обзир у моделу. Дисперзивност рекомбинације је последица постојања сегмената са различитим дужинама конјугације унутар ПП. Поларони се брже рекомбинују на краћим него на дужим сегментима. Од таласне дужине упадне светлости зависи који ће сегменти бити већински побуђени. Енергија екситације конјугованог сегмента обрнуто је сразмерна његовој дужини. Дакле, светлост таласне дужине λ побудиће сегменте одговарајуће дужине који су окарактерисани брзином рекомбинације β . На основу претходног можемо претпоставити да у полимерском материјалу важи $\beta=\beta(\lambda)$.

Са слике 20 се види да је при нижим таласним дужинама (370 nm - 470 nm) симулирана фотоструја већа од измерене док је при вишим таласним дужинама (470 nm-560 nm) ситуација обрнута. Као и раније, одступање је најизраженије за вредности λ које припадају апсорпционом опсегу МЕН-PPV-а. Однос прорачунате и експериментално добијене фотострује може се протумачити на следећи начин. Када је симулирана фотоструја већа од измерене, стварно β је веће од β_p коришћеног у моделу. Ако се приликом прорачуна добија мања фотоструја од оне коју даје мерење, реална вредност β је мања од β_p . Ово је у потпуној сагласности са дисперзивним типом рекомбинације. Узмимо да је β_p претпостављено моделом заправо средње β за МЕН-PPV. При нижим таласним дужинама доминантно су побуђени краћи сегменти, па је брзина рекомбинације већа од њене средње вредности. Светлост више таласне дужине већински побуђује дуже сегменте и брзина рекомбинације је тада мања од просечне.

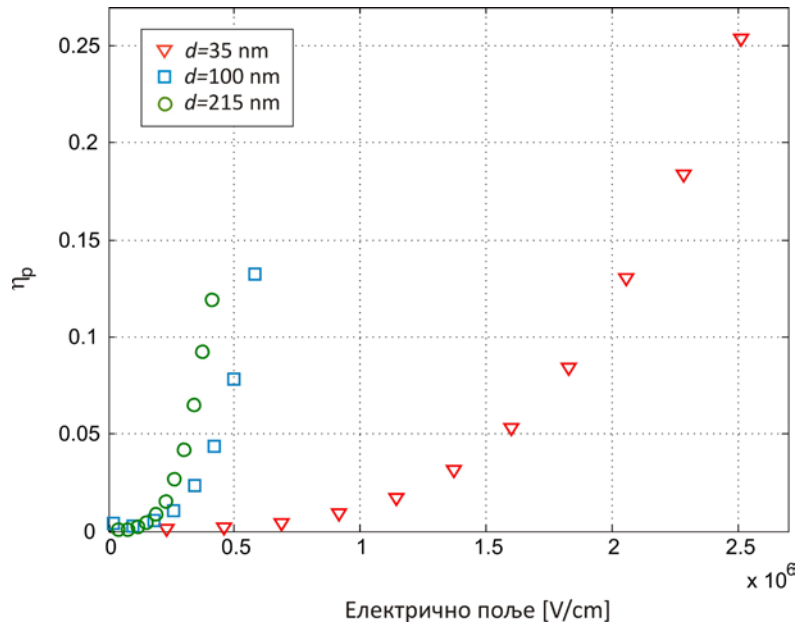
5.3 Интензитет спектра фотострује

У претходно спроведеној анализи теоријски добијени СФС нормирани су на интензитет максимума експериментално одређене фотострује за сваку вредност напона поларизације (сл. 10-15 и 18-20). Нормирање је

извршено подешавањем параметра η_p . Као што је раније напоменуто (одељак 4.2) овај параметар не утиче на позицију максимума спектралних кривих нити на њихов облик већ искључиво скалира интензитет СФС. Како функција $\eta_p(E)$ обезбеђује поклапање интензитета максимума симулираних и измерених кривих у целом опсегу напона поларизације (-8 V до +1 V), разматрање интензитета СФС своди се на анализу зависности η_p од примењеног електричног поља. Усвајајући да БР поларонски модел који користи измерено $\alpha = \alpha(\lambda, d)$ најприближније описује рад ITO/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/Al направа дискутоваћемо само $\eta_p(E)$ добијено применом овог модела.

На слици 21 графички су приказане вредности параметара η_p добијене при напонима поларизације у опсегу од 0 V до -8 V (инверзна поларизација) са кораком од 1 V за фотодетекторе са три различите дебљине МЕН-PPV филма. Параметар η_p је представљен у функцији укупног електричног поља у филму (j-на 16). Остварени резултати су поново изненађујући. Слика 21 указује на зависност $\eta_p(d)$. Изгледа да се, из неког разлога, у дебљим филмовима поларони ефикасније производе. Још једном у оквиру овог рада долазимо до неочекиваног закључка да параметар материјала (ПП) испољава зависност од дебљине.

Да бисмо испитали уочену појаву морамо се вратити на процес формирања фотоносилаца у нашим направама. Као доминантан механизам фотогенерације поларона у посматраним ITO/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/Al детекторима претпостављен је Ц-ЕД процес (одељак 4.2). Различити модели који третирају настајање поларона у ПП путем овог механизма предложени су у литератури (поодељак 2.2.2). Најједноставнији приступ за описивање дисоцијације екситона у присуству електричног поља дат је *Poole-Frenkel*-овим моделом [97].



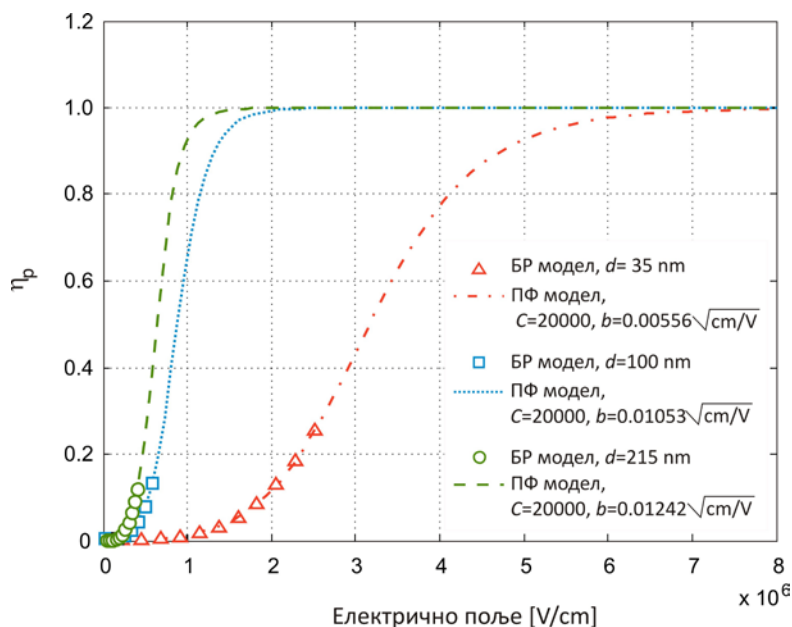
Слика 21 Зависност квантне ефикасности генерације поларона η_p од електричног поља добијена применом БР модела који користи измерено $\alpha = \alpha(\lambda, d)$ за ITO/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/Al фотодетектор са $d=35$ nm (црвени троуглићи), $d=100$ nm (плави квадратићи) и $d=215$ nm (зелени кружићи).

Израз за квантну ефикасност фотогенерације носилаца наелектрисања развијен у оквиру *Poole-Frenkel*-ове теорије:

$$\eta_{PF}(E) = [C \exp(-bE^{1/2}) + 1]^{-1} \quad (45)$$

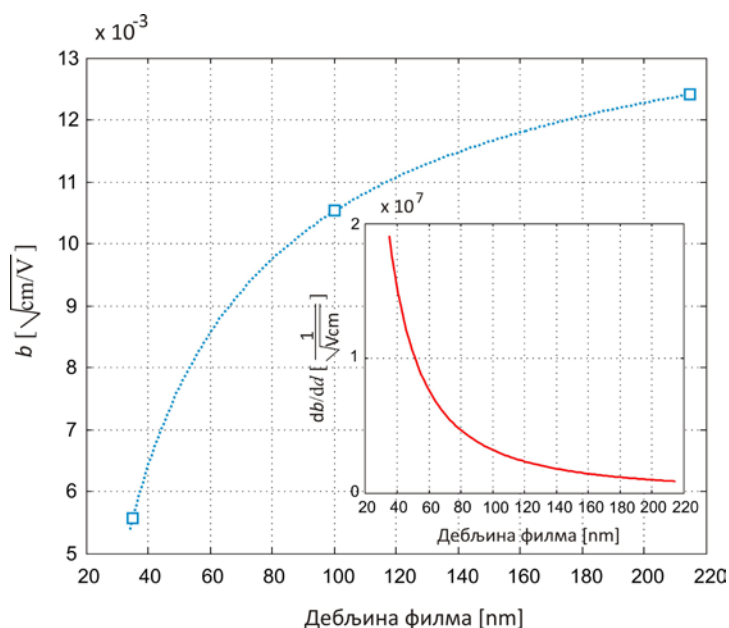
где су C и b параметри материјала, искоришћен је за моделовање резултата приказаних на сл. 21. Зависности $\eta_p(E)$ добијене у оквиру наших прорачуна показују одлично слагање са предвиђањем *Poole-Frenkel*-овог модела (сл. 22). Набоље поклапање између нашег η_p и η_{PF} постиже се коришћењем исте вредности параметра C за све три *Poole-Frenkel*-ове криве док се b мења.

Уочена промена квантне ефикасности фотогенерације поларона са дебљином МЕН-PPV филма описана је добијеном зависношћу $b=b(d)$. Ова зависност представљена је на слици 23.



Слика 22 Зависност квантне ефикасности генерације поларона η_p од електричног поља добијена *Poole-Frenkel*-овим моделом тако да најбоље фитује резултате са сл. 21.

Предвиђање које даје БР модел приказано је црвеним троуглићима ($d=35\text{ nm}$), плавим квадратићима ($d=100\text{ nm}$) и зеленим кружићима ($d=215\text{ nm}$), док су *Poole-Frenkel*-ове криве представљене црвеном тачка-црта-тачка линијом ($d=35\text{ nm}$), плавом тачкастом линијом ($d=100\text{ nm}$) и зеленом испрекиданом линијом ($d=215\text{ nm}$).



Слика 23 Зависност параметра *Poole-Frenkel*-овог модела b од дебљине МЕН-PPV филма.

Први извод функције $b(d)$ - инсет.

Детаљна анализа и физичко објашњење утицаја дебљине танког полимерског филма на процес фотогенерације поларона у њему остављени су за даља истраживања. За сада, можемо установити да се ради о ефекту чије дејство опада са порастом d и испољава сатурациони карактер (сл. 23 - инсет). Постојећа појава је, очигледно, ексклузивно својство јако танких ПП филмова.

6. Закључак

Проводни полимери, као синтетички органски материјали са проводним и оптичким особинама полупроводника и метала, већ дуго година, представљају предмет изразитог интересовања, како научника, тако и модерне електронске и оптоелектронске индустрије. Ови материјали нуде драстично смањење трошкова производње електронских и оптоелектронских компоненти. Специфичност физике ПП и мноштво ефеката и феномена који нису заступљени у класичним полупроводницима прави су изазов за науку са једне стране и основ за развој нових примена са друге стране. Велики напредак у физичком разумевању ПП и развоју полимерских направа постигнут је до данас.

У области полимерске оптоелектронике реализоване су бројне LED диоде, ласери, соларне ћелије и фотодетектори који по својим перформансама достижу неорганске полупроводничке компоненте [150-153]. Неке од њих су и комерцијално доступне. Највећи прогрес остварен је кроз побољшање проводних и оптичких својстава ПП њиховим мешањем са другим органским или неорганским материјалима, као и унапређењем структуре направа. Са друге стране бројна сазнања остварена су у области физике ПП. Почетна теоријска представа (*SSH* теорија) је допуњена и проширена. Поред јаке електрон-фонон интеракције која битно утиче на природу основних стања у ПП, доказано је да је и електрон-електрон интеракција у овим материјалима подједнако значајна. Као важан фактор физике ПП, који полимере издваја у односу на НП, али и у односу на органске материјале са малим молекулима, означена је њихова неуређеност.

И поред изузетно великог истраживачког напора који је уложен и постигнутих значајних резултата, многа практична и теоријска питања остала су нерешена. Један од најбитнијих проблема код полимерских

направа је њихово кратко време живота које је последица деградације ПП. Нестабилност и слаба поновљивост (јачко је тешко више пута направити исти материјал са истим карактеристикама) су лоше особине ПП. Међутим, најозбиљније су препреке које постоје на путу формирања теоријског модела ових материјала. Разноврсност материјала који су коришћени у експериментима, различити услови при производњи материјала (ПП су изузетно осетљиви на процес производње), као и различити услови под којим су вршена испитивања, довели су до низа контроверзних закључака и становишта. Неусаглашености постојећих научних резултата доприноси сложена физика ПП, мноштво процеса и појава који се истовремено одвијају унутар материјала. Оваква комплексност потиче од високог степена неуређености ПП.

Фотодетектори на бази ПП доживели су велики успон полазећи од првих направа које су имале изузетно малу екстерну квантну ефикасност [22,23] до направа са високом ефикасношћу у видљивој области, добром линеарношћу, малом струјом мрака и брзим одзивом [25]. И данас ПФ настављају да се развијају проширујући свој спектрални опсег и на ултраљубичасте и инфрацрвене таласне дужине [18,27,29,30]. За даљи напредак ПФ од пресудног значаја је осветљавање физичке позадине рада направа. Да би потенцијал ПП, са становишта примене у ПФ био искоришћен у потпуности, неопходно је детаљно познавање процесе фотогенерације, транспорта и рекомбинације носилаца наелектрисања у овим материјалима.

У оквиру ове докторске дисертације извршена је опсежна анализа процеса фотогенерације носилаца наелектрисања у ПП. Анализа је спроведена кроз преглед и систематизацију постојеће литературе. Како су резултати заступљени у литератури у извесној мери контроверзни, систематизација је заснована на сумирању становишта различитих група научника. Формирана је свеобухватна слика фотогенерације која

приказује могуће начине путем којих, у ПП, од апсорбованог фотона настају слободни поларони (прилог 2). Полазећи од дате слике разматрана је зависност квантне ефикасности генерације поларона од спољашних величина: интензитета и таласне дужине упадне светлости, јачине електричног поља и температуре. Такође, кратак преглед транспорта и рекомбинације носилаца наелектрисања у ПП изложен је у тези.

Екситонско-поларонски модел полимерског фотодетектора је развијен у склопу дисертације. Модел третира синглетне екситоне као једина примарна фотоекситована стања. Поларони настају дисоцијацијом екситона у кратком временском интервалу (скоро тренутно) након фотоекситаације. Систем једначина који се састоји од једначине континуитета и дифузионе једначине за екситоне и једначине континуитета и дрифт-дифузионе једначине за шупљинске полароне коришћен је, даље, за израчунавање фотострује [132,133]. Квантна ефикасност поларонске фотогенерације зависи од доминантног механизма којим се формирају поларони у конкретном ПФ. Претпостављен је *Poole-Frenkel*-ов транспорт поларона. Два различита механизма њихове рекомбинације су разматрана засебно у оквиру модела: мономолекуларна и бимолекуларна рекомбинација *Langevin*-овог типа [138,139].

Ради експерименталне провере теоријског приступа изложеног у тези извршена је фабрикација и карактеризација ITO/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/Al фотодиода [141,142]. Спектар фотострује диода измерен је при различитим интензитетима упадне светлости (10^{-4} mW/cm^2 - 10^{-2} mW/cm^2) и у широком опсегу напона поларизације (-8 V - +1 V). Мерење је спроведено за направе са три различите дебљине МЕН-PPV филма (35 nm, 100 nm и 215 nm). Модел полимерског фотодетектора примењен је на ITO/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/Al структуру. Предвиђања СФС које даје модел за два различита типа рекомбинације поларона (МР и БР)

упоређена су међусобно и са експерименталним резултатима. Добро слагање измерених и симулираних СФС за све разматране направе у целом опсегу напона поларизације и за све коришћене интензитете упадне светлости постиже се уз претпоставку да је коефицијент апсорпције МЕН-PPV-а различит за различите дебљине филма.

Неочекивана зависност α од дебљине МЕН-PPV филма, на коју је указао модел, експериментално је истражена у дисертацији. Спектар коефицијента апсорпције снимљен је за танке МЕН-PPV филмове различитих дебљина применом две различите мерне поставке. Добијене зависности $\alpha = \alpha(\lambda, d)$ потврдиле су предвиђање модела. За разлику од резултата објављених у реф. 146 према којима коефицијент апсорпције монотонно опада са повећањем дебљине све до $d \approx 125$ nm када престаје да се мења са даљим порастом d , наша функција $\alpha(d)$ испољава осцилаторни карактер. У наведеној референци необично понашање α објашњено је утицајем интерференционих ефеката. Осциловање вредности α са променом d , добијено у нашем експерименту, још је више знак изражене интерференције унутар танких МЕН-PPV филмова [149]. Међутим, остале могуће узроке који доводе до појаве зависности $\alpha = \alpha(d)$ не треба у потпуности искључити. Промена морфологије материјала са дебљином, такође, може изазвати одговарајућу промену α . Чак и квантно механички ефекти могу бити од утицаја с обзиром да је најмања дебљина филма коришћена у нашим направама (35 nm) упоредива са ефективном дужином конјугације у МЕН-PPV-у [154].

Упоређивањем теоријски и експериментално добијених СФС одређена је зависност квантне ефикасности фотогенерације поларона од јачине електричног поља. Добијено $\eta_p(E)$ односи се на Ц-ЕД процес, за који сматрамо да преовлађује у нашим направама. Слично као за α , и у случају η_p модел указује на зависност овог параметра од дебљине МЕН-PPV филма. Према предвиђањима модела процес настајања поларона је ефикаснији у

дебљим филмовима. Разјашњење овог изненађујућег резултата остављено је за даља истраживања. Функција $\eta_p(E, d)$ добијена у тези може се, скоро идеално, математички описати *Poole-Frenkel*-овим изразом [97], ако се узме да је параметар b зависан од d . Очигледно, при великим пољима ($\geq 10^5$ V/cm) као што су она присутна у нашим направама, *Poole-Frenkel*-ов модел даје добру процену квантне ефикасности фотогенерације носилаца наелектрисања. Изведени закључак је у сагласности са литературом [45,79] и од великог је значаја за моделовање ПФ с обзиром да је *Poole-Frenkel*-ова зависност $\eta_{PF}(E)$ једноставна и лако се може применити у склопу класичног дрифт-дифузионог модела.

Теоријски приступ и поступак моделовања ПФ спроведен у оквиру ове дисертације потврђен је добрим слагањем резултата прорачуна са експериментом, али и предвиђеном зависношћу $\alpha(d)$, као и добијеним *Poole-Frenkel*-овим карактером поларонске фотогенерације. Даље унапређење модела подразумева урачунавање интерференционих ефеката и дисперзивне природе рекомбинационог процеса поларона. Овакав модел би био у стању да с још више веродостојности опише рад ПФ. Са друге стране он би отворио простор новим истраживањима физике ПП и допринео расветљавању значајне улоге коју у њој игра дебљина танког филма.

Литература

- [1] J. Clark, G. Lanyani, *Nature Photonics*, **4**, 438 (2010).
- [2] Y. Fukuda, T. Watanabe, T. Wakimoto, S. Miyaguchi, M. Tsuchida, *Synth. Met.*, **111-112**, 1 (2000).
- [3] R. Pinna, F. Jamme, F. J. M. Rutten, E. F. Smith, M. R. Willis, D. Briggs, M. R. S. McCoustra, *Applied Surface Science*, **252**, 6672 (2006).
- [4] H. Wang, P. He, H. Yan, M. Gong, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **156**, 6 (2011).
- [5] Y. Yang, E. Westerweele, C. Zhang, P. Smith, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, **77**, 694 (1995).
- [6] Y. Shi, J. Liu, Y. Yang, *J. Appl. Phys.*, **87**, 4254 (2000).
- [7] M. Fukuda, K. Kodama, H. Yamamoto, K. Mito, *Dyes and Pigments*, **63**, 115 (2004).
- [8] F. Carpi, D. D. Rossi, *Optics & Laser Technology*, **38**, 292 (2006).
- [9] A. Costela, I. Garcia-Moreno, J. Barroso, R. Sastre, *J. Appl. Phys.*, **83**, 650 (1998).
- [10] S. Riechel, C. Kallinger, U. Lemmer, J. Feldmann, A. Gombert, V. Wittwer, U. Scherf, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2310 (2000).
- [11] F. Zhang, X. Xu, W. Tang, J. Zhang, Z. Zhuo, Jian Wang, Jin Wang, Z. Xu, Y. Wang, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **95**, 1785 (2011).
- [12] Y. H. Kim, L. M. Meskamp, A. A. Zakhidov, C. Sachse, J. Meiss, J. Bikova, A. Cook, A. A. Zakhidov, K. Leo, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **96**, 244 (2012).

- [13] J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T-Q. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger, *Science*, **317**, 222 (2007).
- [14] J-S. Kim, W-S Chung, K. Kim, D. Y. Kim, K-J Paeng, S. M. Jo, S-Y. Jang, *Adv. Func. Mater.*, **20**, 3538 (2010).
- [15] Y. Cui, L. Liu, C. Liu, Q. Wang, W. Li, G. Che, C. Xu, M. Liu, *Synth. Met.*, **160**, 373 (2010).
- [16] D. Baierl, B. Fabel, P. Lugli, G. Scarpa, *Organic Electronics*, **12**, 1669 (2011).
- [17] G. Yu, K. Pakbaz, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 3422 (1994).
- [18] X. Gong, M. Tong, Y. Xia, W. Cai, J. S. Moon, Y. Cao, G. Yu, C-L. Shieh, B. Nilsson, A. J. Heeger, *Science*, **325**, 1665 (2009).
- [19] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
- [20] G. Yu, A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **85**, 1183 (1997).
- [21] R-Q. Png, P-J. Chia, J-C. Tang, B. Liu, S. Sivaramakrishnan, M. Zhou, S-H. Khong, H. S. O. Chan, J. H. Burroughes, L-L. Chua, R. H. Friend, P. K. H. Ho, *Nature Materials*, **9**, 152 (2010).
- [22] S. Glenis, G. Tourillon, F. Garnier, *Thin Solid Films*, **111**, 93 (1993).
- [23] H. Antoniadis, B. R. Hsieh, M. A. Abkowitz, S. A. Jenekhe, M. Stolka, *Synth. Met.*, **62**, 265 (1994).
- [24] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, **270**, 1789 (1995).
- [25] P. Schilinsky, C. Waldauf, J. Hauch, C. J. Brabec, *Thin Solid Films*, **451-452**, 105 (2004).

- [26] X. Gong, M. Tong, Y. Xia, W. Cai, J. S. Moon, Y. Cao, G. Yu, C.-L. Shieh, B. Nilsson, A. J. Heeger, *Science*, **325**, 1665 (2009).
- [27] M. Binda, A. Lacchetti, D. Natali, L. Beverina, M. Sassi, M. Sampietro, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 073303 (2011).
- [28] A. G. Macedo, F. Zanetti, A. Mikowski, J. C. Hummelen, C. M. Lepienski, M. G. E. da Luz, L. S. Roman, *J. Appl. Phys.*, **104**, 033714 (2008).
- [29] E.-C. Chen, C.-Y. Chang, J.-T. Shieh, S.-R. Tseng, H.-F. Meng, C.-S. Hsu, S.-F. Horng, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 043507 (2010).
- [30] X. Gong, M.-H. Tong, S. H. Park, M. Liu, A. Jen, A. J. Heeger, *Sensors*, **10**, 6488 (2010).
- [31] J. Петровић, “Моделовање фотодетектора на бази проводних полимера”, Магистарски рад, Електротехнички факултет у Београду (2007).
- [32] M.G. Harrison, J. Gruner, G.C.W. Spencer, *Phys. Rev. B.*, **55**, 7831 (1997).
- [33] W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1698 (1979).
- [34] W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B*, **22**, 2099 (1980).
- [35] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W. P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, **60**, 781 (1988).
- [36] Г. Кековић, “Биполаронска теорија суперпроводности”, семинарски рад, Електротехнички факултет у Београду (1999).
- [37] E. S. Maniloff, V. I. Klimov, D. W. McBranch, *Phys. Rev. B*, **56**, 1876 (1997).
- [38] B. Kraabel, V. I. Klimov, R. Kohlman, S. Xu, H.-L. Wang, D. W. McBranch, *Phys. Rev. B*, **61**, 8501 (2000).

- [39] G. J. Denton, N. Tessler, M. A. Stevens, R. H. Friend, *Synth. Met.*, **102**, 1008 (1999).
- [40] M. A. Stevens, C. Silva, D. M. Russell, R. H. Friend, *Phys. Rev. B*, **63**, 165213 (2001).
- [41] C. Im, E. V. Emelianova, H. Bassler, H. Spreitzer, H. Becker, *J. Chem. Phys.*, **117**, 2961 (2002).
- [42] S. Barth, H. Bassler, U. Scherf, K. Mullen, *Chem. Phys. Lett.*, **288**, 147 (1998).
- [43] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, H. Bassler, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 1321 (1999).
- [44] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, S. Barth, H. Bassler, *Phys. Rev. B*, **61**, 8207 (2000).
- [45] V. Gulbinas, Y. Zaushitsyn, V. Sundstrom, D. Hertel, H. Bassler, A. Yartsev, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 107401 (2002).
- [46] U. Lemmer, S. Karg, M. Scheidler, M. Deussen, W. Rieb, B. Cleve, P. Thomas, H. Bassler, M. Schwoerer, E. O. Gobel, *Synth. Met.*, **67**, 169 (1994).
- [47] M. Scheidler, U. Lemmer, R. Kersting, S. Karg, W. Riess, B. Cleve, R. F. Mahrt, H. Kurz, H. Bassler, E. O. Gobel, P. Thomas, *Phys. Rev. B*, **54**, 5536 (1996).
- [48] E. V. Emelianova, M. van der Auweraer, H. Bassler, *J. Chem. Phys.*, **128**, 224709 (2008).
- [49] R. Kersting, U. Lemmer, M. Deussen, H. J. Bakker, R. F. Mahrt, H. Kurz, V. I. Arkhipov, H. Bassler, E. O. Gobel, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 1440 (1994).
- [50] V. I. Arkhipov, H. Bassler, M. Deussen, E. O. Gobel, *Phys. Rev. B*, **52**, 4932 (1995).
- [51] S. Barth, H. Bassler, H. Rost, H. H. Horhold, *Phys. Rev. B*, **56**, 3844 (1997).

- [52] V. I. Arkhipov, P. Heremans, H. Bassler, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4605 (2003).
- [53] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, H. Bassler, *Chem. Phys. Lett.*, **372**, 886 (2003).
- [54] M. Weiter, H. Bassler, V. Gulbinas, U. Scherf, *Chem. Phys. Lett.*, **379**, 177 (2003).
- [55] Y. Zhou, Y. Wang, W. Wu, H. Wang, L. Han, W. Tian, H. Bassler, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **91**, 1842 (2007).
- [56] Y-H. Zhou, Z-F. Yang, W-C. Wu, H-J. Xia, S-P. Wen, W-J. Tian, *Chinese Physics*, **16**, 2136 (2007).
- [57] J. W. P. Hsu, M. Yan, T. M. Jedju, L. J. Rothberg, B. R. Hsieh, *Phys. Rev. B*, **49**, 712 (1994).
- [58] M. Yan, L. J. Rothberg, E. W. Kwock, , T. M. Miller, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 1992 (1995).
- [59] L. J. Rothberg, M. Yan, F. Papadimitrakopoulos, M. E. Galvin, E. W. Kwock, T. M. Miller, *Synth. Met.*, **80**, 41 (1996).
- [60] L. J. Rothberg, M. Yan, A. W. P. Fung, T. M. Jedju, E. W. Kwock, M. E. Galvin, *Synth. Met.*, **84**, 537 (1997).
- [61] R. Jakubiak, C. J. Collison, W. C. Wan, L. J. Rothberg, B. R. Hsieh, *J. Chem. Phys. A*, **103**, 2394 (1999).
- [62] P. Wang, C. J. Collison, L. J. Rothberg, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **144** 63 (2001).
- [63] T-Q. Nguyen, I. B. Martini, J. Liu, B. J. Schwartz, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 237 (2000).
- [64] I. B. Martini, A. D. Smith, B. J. Schwartz, *Phys. Rev. B*, **69**, 035204 (2004).

- [65] D. Moses, A. Dogariu, A. J. Heeger, *Chem. Phys. Lett.*, **316**, 356 (2000).
- [66] P. B. Miranda, D. Moses, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B*, **64**, 081201 (2001).
- [67] C-X. Sheng, M. Tong, S. Singh, Z. V. Vardeny, *Phys. Rev. B*, **75**, 085206 (2007).
- [68] C. Gadermaier, G. Lanzani, *J. Phys.:Condens. Matter.*, **14**, 9785 (2002).
- [69] A. Haugeneder, U. Lemmer, U. Scherf, *Chem. Phys. Lett.*, **351**, 354 (2002).
- [70] E. Hendry, M. Koeberg, J. M. Schins, L. D. A. Siebbeles, M. Bonn, *Phys. Rev. B*, **70**, 033202 (2004).
- [71] S. Westenhoff, C. Daniel, R. H. Friend, C. Silva, V. Sundstorm, A. Yartsev, *J. Chem. Phys.*, **122**, 094903 (2005).
- [72] Y-Y. Lin, C-W. Chen, J. Chang, T. Y. Lin, I. S. Liu, W-F. Su, *Nanotechnology*, **17**, 1260 (2006).
- [73] A. Rose, J. D. Tovar, S. Yamaguchi, E. E. Nesterov, Z. Zhu, T. M. Swager, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **365**, 1589 (2007).
- [74] A. J. Lewis, A. Ruseckas, O. P. M. Gaudin, G. R. Webster, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, *Organic Electronics*, **7**, 452 (2006).
- [75] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, **270**, 1789 (1995).
- [76] M. Granstrom, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend, *Nature*, **395**, 257 (1998).
- [77] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, **258**, 1474 (1992).
- [78] Z. D. Popovic, *Chem. Phys.*, **86**, 311 (1984).

- [79] O. Rubel, S. D. Baranovskii, W. Stolz, F. Gebhard, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 196602 (2008).
- [80] L. Onsager, *J. Chem. Phys.*, **2**, 599 (1934).
- [81] L. Onsager, *Phys. Rev.*, **54**, 554 (1938).
- [82] R. R. Chance, C. L. Braun, *J. Chem. Phys.*, **59**, 2269 (1973).
- [83] K. Kato, C. L. Braun, *J. Chem. Phys.*, **72**, 172 (1980).
- [84] J. Opfermann, H. H. Horhold, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **259**, 1089 (1978).
- [85] M. Chandross, S. Mazumdar, S. Jeghinski, X. Wei, Z. V. Vardeny, E. W. Kwock, T. Miller, *Phys. Rev. B*, **50**, 14702 (1994).
- [86] T. K. Daubler, V. Cimrova, V. Pfeiffer, H. H. Horhold, D. Neka, *Adv. Mater.*, **11**, 1274 (1999).
- [87] D. Hertel, H. Bassler, S. Moller, H. Tilmann, H. H. Horhold, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **355**, 175 (2001).
- [88] S. Tokito, T. Tsutsui, R. Tanaka, S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, L680 (1986).
- [89] H. H. Horhold, M. Helbig, *Makromol. Chem.*, **12**, 229 (1987).
- [90] J. Obrzut, M. J. Obrzut, F. E. Karasz, *Synth. Met.*, **29**, E105 (1989).
- [91] M. Gailberger, H. Bassler, *Phys. Rev. B*, **44**, 8643 (1991).
- [92] C. H. Lee, G. Yu, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B*, **47**, 15 543 (1993).
- [93] H. Antoniadis, L. J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M. Yan, M. E. Galvin, and M. A. Abkowitz, *Phys. Rev. B*, **50**, 14 911 (1994).
- [94] K. Pakbaz, C. H. Lee, A. J. Heeger, T. W. Hagler, D. McBranch, *Synth. Met.*, **64**, 295 (1994).

- [95] A. P. Monkman, H. D. Burrow, I. Hamblett, S. Navaratnam, U. Scherf, C. Schmitt, *Chem. Phys. Lett.*, **327**, 111 (2000).
- [96] H. Bassler, D. Hertel, S. Setayash, H. G. Nothofer, U. Scherf, and K. Mullen, *Adv. Mater.*, **13**, 65 (2001).
- [97] J. Frenkel, *Phys. Rev.* **54**, 647 (1938).
- [98] U. Albrecht, H. Bassler, *Chem. Phys. Lett.*, **235**, 389 (1995).
- [99] U. Rauscher, H. Bassler, D.D.C. Bradley, and M. Mennecke, *Phys. Rev. B*, **42**, 9830 (1990).
- [100] N. Greenham, I. D. W. Samuel, G. R. Hayes, Y. Kessener, S. C. Moratti, A. B. Holmes, and R. H. Friend, *Chem. Phys. Lett.*, **241**, 89 (1995).
- [101] H. Bassler, *phys. stat. sol. (b)*, **175**, 15 (1993).
- [102] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, M. G. van Munster, *Phys. Rev. B*, **55**, R656 (1997).
- [103] G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, C. Scott, *Phys. Rev. B*, **58**, R13411 (1998).
- [104] G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliunas, K. Genevičius, *Phys. Rev. B*, **62**, R16235 (2000).
- [105] H. Cordes, S. D. Baranovskii, K. Kohary, P. Thomas, S. Yamasaki, F. Hensel, J-H. Wendorff, *Phys. Rev. B*, **63**, 094201 (2001).
- [106] A. R. Inigo, H-C. Chiu, W. Fann, Y-S. Huang, U-S. Jeng, T-L. Lin, C-H. Hsu, K-Y. Peng, S-A. Chen, *Phys. Rev. B*, **69**, 075201 (2004).
- [107] T-H. Ku, J-H. Hsu, H-N. Lin, H-F. Meng, M-C. Chen, S-A. Chen, *Nanotechnology*, **17**, 2279 (2006).

- [108] A. R. Ingo, Y. F. Huang, J. D. White, Y. S. Huang, W. S. Fann, K. Y. Peng, S. A. Chen, *J. Chin. Chem. Soc.*, **57**, 459 (2010).
- [109] M. Westerling, R. Osterbacka, H. Stubb, *Thin Solid Films*, **403-404**, 510 (2002).
- [110] M. Westerling, C. Vijila, R. Osterbacka, H. Stubb, *Chemical Physics*, **286**, 315 (2003).
- [111] O. Ephstein, Y. Eichen, E. Ehrenfreund, M. Wohlgenannt, Z. V. Vardeny, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 046804 (2003).
- [112] S. Kazim, V. Ali, M. Zulfequar, M. M. Haq, M. Husain, *Physica B*, **393**, 310 (2007).
- [113] M. Wohlgenannt, Z. V. Vardeny, *Synth. Met*, **125**, 55 (2002).
- [114] E. Gershman, T. Drori, C. Herzog, Y. Eichen, E. Ehrenfreund, *Synth. Met.*, **154**, 237 (2005).
- [115] A. Pivrikas, G. Juška, R. Osterbacka, M. Westerling, M. Viliunas, K. Arlauskas, H. Stubb, *Phys. Rev. B*, **71**, 125205 (2005).
- [116] A. Pivrikas, G. Juška, A. J. Mozer, M. Scharber, K. Arlauskas, N. S. Sariciftci, H. Stubb, R Osterbacka, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 176806 (2005).
- [117] A. Pivrikas, R. Osterbacka, G. Juška, K. Arlauskas, H. Stubb, *Synth. Met.*, **155**, 242 (2005).
- [118] H. Aarnio, M. Westerling, R. Osterbacka, M. Svensson, M. R. Andersson, T. Pascher, J. Pan, V. Sundstrom, H. Stubb, *Synth. Met.*, **155**, 299 (2005).
- [119] G. Juška, K. Arlauskas, J. Stuchlik, R. Osterbacka, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352**, 1167 (2006).
- [120] G. Sliaužys, G. Juška, K. Arlauskas, A. Pivrikas, R. Osterbacka, M. Scharber, A. Mozer, N. S. Sariciftci, *Thin Solid Films*, **511-512**, 224 (2006).

- [121] M. Obarowska, J. Godlewski, *Synth. Met.*, **109**, 219 (2000).
- [122] H. E. De Vore, *Phys. Rev.*, **102**, No. 1, 86 (1956).
- [123] A. K. Ghosh, D. L. Morel, T. Feng, R. F. Shaw, C. A. Rowe Jr., *J. Appl. Phys.*, **45**, No. 1, 231 (1974).
- [124] A. K. Ghosh, T. Feng, *J. Appl. Phys.*, **49**, 5982 (1978).
- [125] A. Desormeaux, J.J. Max, R.M. Leblanc, *J. Phys. Chem.*, **97**, 6670 (1993).
- [126] J. A. Barker, C. M. Ramsdale, N. C. Greenham, *Phys. Rev. B*, **67**, 075205 (2003).
- [127] P. Schilinsky, C. Waldauf, J. Hauch, C. J. Brabec, *J. Appl. Phys.*, **95**, 2816 (2004).
- [128] C. Waldauf, P. Schilinsky, J. Hauch, C. J. Brabec, *Thin Solid Films*, **451-452**, 503 (2004).
- [129] N. Rappaport, O. Solomesch, N. Tessler, *J. Appl. Phys.*, **98**, 033714 (2005).
- [130] J. Szmytkowski, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 3352 (2007).
- [131] J. Szmytkowski, *Semicond. Sci. Technol.*, **22**, 1329 (2007).
- [132] J. Petrović, P. Matavulj, L. Pinto, S. Živanović Šelmić, *Acta Physica Polonica A*, **116**, 595 (2009).
- [133] J. P. Petrović, P. S. Matavulj, L. R. Pinto, S. R. Živanović, *J. Nanophoton.*, **5**, 051808 (2011)
- [134] A. J. Breeze, Z. Schlesinger, S. A. Carter, *Phys. Rev. B*, **64**, 125205 (2001).
- [135] M. G. Harrison, J. Gruner, G. C. W. Spencer, *Synth. Met.*, **76**, 71 (1996).
- [136] J. Petrović, P. Matavulj, D. Qi, D. K. Chambers, S. Šelmić, *IEEE Photonics Technology Letters*, **20**, 348 (2008).

- [137] J. Petrović, P. Matavulj, S. Šelmić, Zbornik 51. Konferencije ETRAN-a, sekcija MO, Herceg Novi-Igalo, 4-8. juna 2007.
- [138] J. Petrović, P. Matavulj, L. Pinto, S. Šelmić, Zbornik 53. Konferencije ETRAN-a, sekcija MO, Vrnjačka Banja, 15-18. juna 2009.
- [139] J. P. Petrović, P. S. Matavulj, D. Qi, S. R. Šelmić, *Chemical Industry*, **63**, 177 (2009).
- [140] K. J. Williams, R. D. Esman, M. Dagenais, *Journal of Lightwave Technology*, **14**, 84 (1996).
- [141] L. R. Pinto, J. Petrovic, P. Matavulj, D. K. Chambers, F. Khatkhatay, S. Zivanovic Selmic, *Solar 2009- ASES (American Solar Energy Society) National Solar Conference*, Buffalo, NY, May 12-16, 2009.
- [142] L. R. Pinto, J. Petrovic, P. Matavulj, D. K. Chambers, S. Zivanovic Selmic, 2009 MRS (Materials Research Society) Spring Meeting , Symposium NN Active Polymers, San Francisco, CA, April 13-17, 2009.
- [143] J. H. Park, H. Y. Yu, J. G. Park, B. Kim, S. H. Lee, L. Olofsson, S. H. M. Persson, Y. W. Park, *Thin Solid Films*, **393**, 129 (2001).
- [144] J. M. Leger, S. A. Carter, B. Ruhstaller, H.-G. Nothofer, U. Scherf, H. Tillman, H.-H. Hothold, *Phys. Rev. B*, **68**, 054209 (2003).
- [145] Y. Shi, J. Liu, Y. Yang, *J. Appl. Phys.*, **87**, 4254 (2000).
- [146] O. P. M. Gaudin, I. D. W. Samuel, S. Amriou, P. L. Burn, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 053305 (2010).
- [147] K. Koynov, A. Bahtiar, T. Ahn, C. Bubeck, H.-H. Horhold, *App. Phys. Lett.*, **84**, 3792 (2004).
- [148] S. R. Amrutha, M. Jayakannan, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 1119 (2008).
- [149] L. A. A. Pettersson, L. S. Roman, O. Inganäs, *J. Appl. Phys.*, **86**, 487 (1999).

- [150] X. Ma, F. Xu, S. G. Cloutier, Group IV Photonics (GFP), 2010 7th IEEE International Conference on, Beijing, 1-3 Sept. 2010.
- [151] <http://www.opticsjournal.com/polymerlasers.htm>
- [152] E. Wang, L. Wang, L. Lan, C. Luo, W. Zhuang, J. Peng, Y. Cao, Appl. Phys. Lett., **92**, 033307 (2008).
- [153] G. Yu, G. Srdanov, J. Wang, H. Wang, Y. Cao, A. J. Hegeer, Synth. Met., **111-112**, 133 (2000).
- [154] M. O. Osotov, V. V. Bruevich, D. Y. Paraschuk, J. Chem. Phys., **131**, 094906 (2009).

Прилог 1:

Имплементација екситонско-поларонског модела полимерског фотодетектора у програмски пакет MATLAB R2009b

Улазни подаци (unosnm35.m)

```
alfa =[55.033 68.207 82.042 97.435 115.439 135.184 155.948 179.391
206.279 233.423 264.666 297.246 333.096 372.307 413.393 455.408
497.552 529.668 534.813 436.122 206.047 1210.892 5353.314 17722.898
42150.062 70844.276 96641.181 118978.45 137435.326 150431.197 156282
154150.699 146051.975 134001.183 119981.485 105291.825 90683.485
76686.803 63779.726 52488.219 43391.7 37061.564 33844.865
33794.314]*10^(-7);
кофицијент апсорпције за МЕН-PPV [1/nm](сл.8).

load a41cor0 када је установљена зависност  $\alpha(d)$ , унос коефицијента
апсорпције за МЕН-PPV филм дебљине 41nm

alfa = a41cor0*10^(-7); коефицијент апсорпције [1/nm]

lambda = [800 790 780 770 760 750 740 730 720 710 700 690 680 670 660
650 640 630 620 610 600 590 580 570 560 550 540 530 520 510 500 490
480 470 460 450 440 430 420 410 400 390 380 370]; таласна дужина [nm]

e = 1.6*10^(-19); наелектрисање електрона [C]

T = 300; температура [K]

k = 1.38*10^(-5); Boltzmann-ова константа [nm2kg/s2K]

teta = 1; квантна ефикасност фотогенерације шупљинских поларона

d = 35; дебљина МЕН-PPV филма [nm]
```

`dfik = 180;` фиктивна дебљина [nm] за коју се при првобитно коришћеном $\alpha \neq \alpha(d)$ остварује добро поклапање позиција максимума измереног и прорачунатог спектра фотострује

`n = 400;` број интервала на које је подељен домен $x \in [0, d]$ приликом нумеричких прорачуна

`V=(1:-0.1:-8)*10^18;` поларизациони напон [$\text{nm}^2\text{kg}/\text{s}^3\text{A}$]

`tau = 10^(-6);` време живота шупљинских поларона [s]

`mi0 = 3.2*10^(-11);` *Poole-Frenkel*-ов параметар који дефинише промену покретљивости шупљинских поларона са јачином електричног поља [$\text{s}^2\text{A}/\text{kg}$].

`E0 = 38*10^(14);` *Poole-Frenkel*-ов параметар који дефинише промену покретљивости шупљинских поларона са јачином електричног поља [$\text{s}^2\text{A}/\text{kg}$] [$\text{nmkg}/\text{s}^3\text{A}$].

`Vbi = 0.8*10^18;` уграђени напон [$\text{nm}^2\text{kg}/\text{s}^3\text{A}$]

Напомена: Све јединице су изражене у nm јер бројеви изражени у СИ јединицама у току прорачуна превазилазе ограничење MATLAB-а.

Екситонски модел (eksitonski_model35.m)

load novo35nmnofilter; унос измерене фотострује за неко од 5 мерења при различитим упадним фотонским флуксевима (овде су унесени подаци за мерење без филтера).

Jm=novo35nmnofilter(:,1:44); вектор измерене фотострује димензије 1×44, 44 вредности таласне дужине [A/cm²s].

load fluks; унос упадног фотонског флукса [1/m²s].

I0 = fluks; матрица упадног фотонског флукса, димензије 5×44, 5 упадних интензитета (различити филтри), 44 вредности таласне дужине.

Io=I0(5,:); вектор упадног фотонског флукса, димензије 1×44 (изабрано је мерења без филтера).

alfa =[55.033 68.207 82.042 97.435 115.439 135.184 155.948 179.391
206.279 233.423 264.666 297.246 333.096 372.307 413.393 455.408
497.552 529.668 534.813 436.122 206.047 1210.892 5353.314 17722.898
42150.062 70844.276 96641.181 118978.45 137435.326 150431.197 156282
154150.699 146051.975 134001.183 119981.485 105291.825 90683.485
76686.803 63779.726 52488.219 43391.7 37061.564 33844.865
33794.314]*10²;

коефицијент апсорпције за МЕН-PPV [1/m](сл.8).

load a41cor0 када је установљена зависност $\alpha(d)$, унос коефицијента апсорпције за МЕН-PPV филм дебљине 41nm

alfa = a41cor0*10²; коефицијент апсорпције [1/m]

lambda = [800 790 780 770 760 750 740 730 720 710 700 690 680 670 660
650 640 630 620 610 600 590 580 570 560 550 540 530 520 510 500 490
480 470 460 450 440 430 420 410 400 390 380 370]; таласна дужина [nm]

e = 1.6*10⁽⁻¹⁹⁾; наелектрисање електрона [C]

`T = 300;` температура [K]

`k = 1.38*10^(-23);` Boltzmann-ова константа [$\text{m}^2\text{kg}/\text{s}^2\text{K}$]

`taue = 140*10^(-12);` време живота синглетних екситона [s]

`De = 3*10^(-7);` дифузиона константа [m^2/s]

`Le = (De*taue)^(1/2);` дифузиона дужина

`d = 35*10^(-9);` дебљина МЕН-PPV филма [m]

`x = linspace(0,d,43);` вектор вредности x-координате за $x \in [0, d]$.
Дискретизација домена тако да се добију 43
еквидистантне тачке урачунавајући $x=0$ и $x=d$.

`Ne = [];` почетна вредност (празна матрица) матрице концентрације
синглетних екситона унутар МЕН-PPV филма. Крајња димензија
матрице је 44×43 , 44 вредности таласне дужине и 43 вредности
x-координате.

`JAL = [];` почетна вредност (празна матрица) матрице густине струје
синглетних екситона унутар МЕН-PPV филма. Крајња димензија
матрице је 44×43 , 44 вредности таласне дужине и 43 вредности
x-координате.

Израчунавање:

`for i = 1:44` петља по опсегу таласних дужина

`Ce(1,i) = -(alfa(1,i)*Io(1,i))/(De*((alfa(1,i)^2)-(1/Le^2)));`

`Ae(1,i) = Ce(1,i)*((exp(-d/Le)-exp(-alfa(1,i)*d))/(exp(d/Le)-exp(-
d/Le)));`

`Be(1,i) = -Ae(1,i)-Ce(1,i);`

`ne = [];` почетна вредност (празан вектор) вектора концентрације
синглетних екситона унутар МЕН-PPV филма. Крајња димензија
вектора је 1×43 .

Jal = []; почетна вредност (празан вектор) вектора густине струје
синглетних екситона унутар МЕН-РРV филма. Крајња
димензија вектора је 1×43.

for j = 1:43 петља по вредностима x

```
neodx = Ae(1,i)*exp(x(1,j)/Le) + Be(1,i)*exp(-x(1,j)/Le) +  
Ce(1,i)*exp(-alfa(1,i)*x(1,j));
```

```
Jalodx = -e*De*((Ae(1,i)/Le)*exp(x(1,j)/Le) -  
(Be(1,i)/Le)*exp(-x(1,j)/Le) - alfa(1,i)*Ce(1,i)*exp(-  
alfa(1,i)*x(1,j)));
```

```
ne = [ne,neodx];
```

```
Jal = [Jal,Jalodx];
```

end

```
Ne = [Ne;ne]*10^(-6);
```

```
JAL = [JAL;Jal];
```

```
Jph = (JAL(:,43)*10^(-4))'; вектор густине фотострује [A/cm2s],  
димензије 1×44
```

end

Аналитички поларонски модел (p_od_x35Io.m)

unosnm35 позивање улазних података

pj=[];Jrj=[]; почетне вредности (празне матрице) за матрицу концентрације и матрицу густине струје шупљинских поларона унутар МЕН-PPV филма, респективно. Крајња димензија ових матрица биће $91 \times 44 \cdot n + 1$, 91 вредност поларизационог напона, 44 вредности таласне дужине и $n + 1$ вредност по x -координати за $x \in [0, d]$.

За сваки упадни интензитет светлости ($m=1,2,3,4,5$) уноси се одговарајућа измерена фотоструја J_m [A/cm^2s]. Димензија матрице је 91×44 , 91 вредност поларизационог напона и 44 вредности за упадну таласну дужину:

```
if m==1
    load novo35nm1filter;
    Jm= novo35nm1filter(:,1:44);
elseif m==2
    load novo35nm10filter;
    Jm= novo35nm10filter(:,1:44);
elseif m==3
    load novo35nm20filter;
    Jm= novo35nm20filter(:,1:44);
elseif m==4
    load novo35nm50filter;
    Jm= novo35nm50filter(:,1:44);
else
    load novo35nmnofilter;
    Jm= novo35nmnofilter(:,1:44);
end
```

S1 = 10^{100} ; површинска брзина рекомбинације на ITO електроди [nm/s]

S2 = $10^{(-100)}$; површинска брзина рекомбинације на Al електроди [nm/s]

Израчунавање:

```
for j=1:91 петља по опсегу напона
```

```
E = (-V(j)+Vbi)/d; укупно поље у направи  
mi = mi0*exp(sqrt(E/E0)); Poole-Frenkel-ова покретљивост  
Dp = k*T*mi/e; дифузиона константа, Einstein-ова релација  
temp = mi*E/(2*Dp);  
r1 = -temp + sqrt(temp^2 + 1./(Dp.*tau));  
r2 = -temp - sqrt(temp^2 + 1./(Dp.*tau));  
a = S1 - mi*E;  
b1 = S2 - mi*E;  
b2 = -(mi*E + S2);
```

```
pi=[]; Jpi=[]; почетне вредности (празни вектори) за векторе  
концентрације и густине струје шупљинских поларона  
унутар МЕН-PPV филма, респективно. Крајња димензија  
вектора је 1×44·n+1, за сваку од 44 вредности  
таласне дужине добија се профил по x-координати који  
се састоји од n+1 вредности.
```

```
for i=1:length(alfa(1,:)) петља по опсегу таласних дужина
```

```
C(j,i) = -((teta*alfa(1,i).*Io(1,i)*tau)/(Dp*tau*(alfa(1,i))^2  
- mi*E*tau*alfa(1,i) - 1));  
temp1 = (Dp*r2-a)*(b2+Dp*alfa(1,i))*exp(-alfa(1,i)*d);  
temp2 = (Dp*r2-b2)*(a+Dp*alfa(1,i))*exp(r2*d);  
temp3 = (Dp*r1-b2)*(Dp*r2-a)*exp(r1*d);  
temp4 = (Dp*r1-a)*(Dp*r2-b2)*exp(r2*d);  
A(j,i) = C(j,i)*((temp1-temp2)/(temp3-temp4));  
temp5 = a+Dp*alfa(1,i);  
temp6 = Dp*r1-a;  
temp7 = Dp*r2-a;  
B(j,i) = (temp5.*C(j,i)-temp6*A(j,i))/temp7;
```

Провера претпостављеног знака у другом граничном услову:

```
Jp0(i) = -A(j,i)*(e*mi*E + e*Dp*r1) - B(j,i)*(e*mi*E +
e*Dp*r2) - C(j,i)*(e*mi*E - e*Dp*alfa(1,i));
Jpd(i) = -A(j,i)*exp(r1*d)*(e*mi*E + e*Dp*r1) -
B(j,i)*exp(r2*d)*(e*mi*E + e*Dp*r2) - C(j,i)*exp(-alfa(1,i)*d)*(e*mi*E
-e*Dp*alfa(1,i));
if Jpd(i) > 0
    b = b2;
else
    b = b1;
end
```

Рачунање са тачно одређеним знаком:

```
C(j,i) = -((teta*alfa(1,i).*Io(1,i)*tau)/(Dp*tau*(alfa(1,i))^2
- mi*E*tau*alfa(1,i) - 1));
temp1 = (Dp*r2-a)*(b+Dp*alfa(1,i))*exp(-alfa(1,i)*d);
temp2 = (Dp*r2-b)*(a+Dp*alfa(1,i))*exp(r2*d);
temp3 = (Dp*r1-b)*(Dp*r2-a)*exp(r1*d);
temp4 = (Dp*r1-a)*(Dp*r2-b)*exp(r2*d);
A(j,i) = C(j,i)*((temp1-temp2)/(temp3-temp4));
temp5 = a+Dp*alfa(1,i);
temp6 = Dp*r1-a;
temp7 = Dp*r2-a;
B(j,i) = (temp5.*C(j,i)-temp6*A(j,i))/temp7;
parceA(j,i) = A(j,i)*(1 - exp(r1*d))*((e*mi*E)/(r1*d) +
(e*Dp)/(d));
parceB(j,i) = B(j,i)*(1 - exp(r2*d))*((e*mi*E)/(r2*d) +
(e*Dp)/(d));
parceC(j,i) = C(j,i)*(1 - exp(-alfa(1,i)*d))*((e*Dp)/(d) -
(e*mi*E)/(alfa(1,i)*d));
Jr(j,i) = parceA(j,i) + parceB(j,i) + parceC(j,i);
Jpdrift(j,i) = A(j,i)*(1 - exp(r1*d))*((e*mi*E)/(r1*d) +
B(j,i)*(1 - exp(r2*d))*((e*mi*E)/(r2*d) + C(j,i)*(1 - exp(-
alfa(1,i)*d))*(-(e*mi*E)/(alfa(1,i)*d)));
Jpdifuzija(j,i) = A(j,i)*(1 - exp(r1*d))*((e*Dp)/(d) +
B(j,i)*(1 - exp(r2*d))*((e*Dp)/(d) + C(j,i)*(1 - exp(-
alfa(1,i)*d))*((e*Dp)/(d));
```

```
x = linspace(0,d,n+1); вектор вредности x-координате за
                        x ∈ [0, d]. Дискретизација домена тако да
                        се добије n+1 еквидистантна тачка,
                        урачунавајући x=0 и x=d.
```

```
for l=1:n+1 петља по вредностима x
```

```
    pl(l)=(A(j,i)*exp(r1*x(l))+B(j,i)*exp(r2*x(l))+ C(j,i)*exp((-
alfa(1,i))*x(l)));
```

```
    Jp(l) = -A(j,i)*exp(r1*x(l))*(e*mi*E + e*Dp*r1) -
B(j,i)*exp(r2*x(l))*(e*mi*E + e*Dp*r2) - C(j,i)*exp(-
alfa(1,i)*x(l))*(e*mi*E -e*Dp*alfa(1,i));
```

```
end
```

```
    pi=[pi,pl];
```

```
    Jpi=[Jpi,Jp];
```

```
end
```

```
Jpj=[Jpj;Jpi];
```

```
pj=[pj;pi];
```

```
end
```

Нумерички поларонски модел (numeric_model35.m)

`p_od_x35Io` позивање претходног програма (аналитичког модела).

Концентрација шупљинских поларона p_j добијена у оквиру `p_od_x35Io` користи се као почетно погађање за нумерички прорачун.

`PJново = []`; почетна вредност (празна матрица) матрице концентрације шупљинских поларона у МЕН-PPV филму. Крајња димензија матрице је $91 \times 44 \cdot n + 2$, 91 вредност напона поларизације, 44 вредности таласне дужине и $n + 2$ вредности x -координате за $x \in [0, d]$.

`POЛЈЕ = []`; почетна вредност (празан вектор) вектора укупног електричног поља. У оквиру овог вектора се памте вредности укупног електричног поља у МЕН-PPV филму за сваку вредност примењеног напона поларизације. Крајња димензија вектора је 1×91 .

`ТЕТАЕ = []`; почетна вредност (празан вектор) вектора квантне ефикасности фотогенерације поларона, за случај нумеричког прорачуна. Крајња димензија матрице је 1×91 .

`ТЕТАЕ1 = []`; почетна вредност (празан вектор) вектора квантне ефикасности фотогенерације поларона, за случај аналитичког прорачуна. Крајња димензија матрице је 1×91 .

Израчунавање:

`for j=1:91` петља по опсегу напона

$$E = (-V(j) + Vbi) / d;$$

$$mi = mi0 * \exp(\sqrt{E/E0});$$

$$Dp = k * T * mi / e;$$

$$\gamma = e * mi / (2.65 * 10^{(-38)});$$
 коефицијент бимолекуларне рекомбинације *Langevin*-овог типа

$$A = (mi * E) / Dp;$$


```
B = -gama/Dp;
h = d/n;
jot1 = [1,zeros(1,n+1)];
jotn2 = [zeros(1,n-1),(-1)/(2*h),A,1/(2*h)];
pjnov0 = []; почетна вредност (празан вектор) вектора
концентрације шупљинских поларона унутар МЕН-PPV
филма. Крајња димензија вектора је  $1 \times 44 \cdot n + 2$ , за сваку
од 44 вредности таласне дужине добија се профил по x-
координати који се састоји од  $n+2$  вредности.
```

```
for k=1:44 петља по опсегу таласних дужина
```

```
C = -(teta*alfa(1,k)*Io(1,k))/Dp;
pn1 = pj(j,(((k-1)*(n+1))+1):(k*(n+1))); почетно погађање за
вектор расподеле
шупљинских поларона по x-
координати се извлачи из
матрице pj добијене у
оквиру аналитичког
модела. Овај вектор је
димензије  $1 \times n+1$ 
```

```
p = [pn1,pn1(n+1)]; проширујемо вектор pn1 преписујући вредност
n+1-ог члана на n+2-го место. Димензија
вектора је сада  $1 \times n+2$ .
```

```
r = (p')*10000; вектор разлике вредности p добијених у узастопним
нумеричким итерацијама. Почетна вредност је
подешена тако да се покрене нумерички прорачун
(while петља).
```

Нумерички прорачун:

```
while (max(abs(r))/max(abs(p')))>10^(-3) прорачун траје све док
релативна разлика између
узастопно прорачунатих p
не постане мања од  $10^{-3}$ .
```

$F_i = []$; почетна вредности помоћног вектора система нелинеарних алгебарских једначина (празан вектор). Крајња димензија F_i је $n \times 1$.

$J_i = []$; почетна вредности помоћне Јакобијеве матрице система (празна матрица). Крајња димензија J_i је $n \times n + 2$.

Формирање помоћног вектора система нелинеарних алгебарских једначина по методи коначних разлика:

```
for i = 2:n+1
    x(i) = (i-1)*h;
    f(1) = p(1);
    f(i) = p(i+1)*((1/(h^2))+A/(2*h))+p(i)*((B*p(i))-
(2/(h^2)))+p(i-1)*((1/(h^2))-A/(2*h))-C*exp(-alfa(1,k)*x(i));
    f(n+2) = p(n+2)*(1/(2*h))+p(n+1)*A-p(n)*(1/(2*h));
    Fi=[Fi;f(i)];
end
```

Формирање помоћне Јакобијеве матрице система:

```
df(i-1) = (1/(h^2))-A/(2*h);
df(i) = 2*B*p(i)-(2/(h^2));
df(i+1) = (1/(h^2))+A/(2*h);
```

```
for z = 1:n+2
    if z==i-1
        jot(z) = df(z);
    elseif z==i
        jot(z) = df(z);
    elseif z==i+1
        jot(z) = df(z);
    else
        jot(z) = 0;
    end
end
Ji = [Ji;jot];
end
```

Њутнов метод:

$F = (-1) * [f(1); F_i; f(n+2)];$ вектор система нелинеарних алгебарских једначина, димензије $1 \times n+2$.

$J = [jot1; J_i; jotn2];$ Јакобијева матрица система, димензије $n+2 \times n+2$.

$r = (J^{(-1)}) * F;$

$p = p + r';$

$\max(\text{abs}(r)) / \max(\text{abs}(p'))$

end

$p_{j\text{ново}} = [p_{j\text{ново}}, p];$

$JPH_d(j, k) = (1/d) * e * D_p * (p(401) - p(1));$ дифузиона компонента густине фотострује за дати напон поларизације (j) и одговарајућу таласну дужину (k).

$JPH_e(j, k) = ((e * m_i * E) / d) * \text{sum}(p(1:401) * h);$ дрифтовска компонента густине фотострује за дати напон поларизације (j) и одговарајућу таласну дужину (k).

end

$PJ_{\text{ново}} = [PJ_{\text{ново}}; p_{j\text{ново}}];$

$JPH(j, :) = (JPH_d(j, :) + JPH_e(j, :)) * 10^{14};$ укупна густина фотострује $[A/cm^2s]$. Вектор димензије 1×44 се формира за сваку вредност напона поларизације (j).

$[MAXJ_r, \text{index}] = \max(\text{abs}(J_r(j, :) * 10^{14}));$

$[MAXJPH, \text{index}] = \max(JPH(j, :));$

```
[MAXJm, index] = max(abs(Jm(j, :)));
```

```
POLJE = [POLJE, E*10^(-11)]; вектор укупног поља [V/cm]
```

```
TETAЕ = [TETAЕ, MAXJm/MAXJPH];
```

```
TETAЕ1 = [TETAЕ1, MAXJm/MAXJr];
```

```
end
```

Главни програм (ProracunJPH_od_Io35.m)

```
load fluks унос упадног фотонског флуksа [1/m2s].

I0 = fluks; матрица упадног фотонског флуksа, димензије 5×44, 5
упадних интензитета (различити филтри), 44 вредности
таласне дужине.

JPHI = []; почетна вредност (празна матрица) матрице фотострује.
Крајња димензија матрице је 91×5·44, 91 вредност
поларизационог напона, 5 упадних интензитета (различити
филтри), 44 вредности таласне дужине.

JPHI450 = []; почетна вредност (празна матрица) матрице фотострује на
таласној дужини λ=450nm. Крајња димензија матрице је
91×5, за сваку вредност напона поларизације одређена је
фотоструја при различитим упадним фотонским флуksевима.

JPHI550 = []; почетна вредност (празна матрица) матрице фотострује на
таласној дужини λ=550nm. Крајња димензија матрице је
91×5.

JPHI500 = []; почетна вредност (празна матрица) матрице фотострује на
таласној дужини λ=500nm. Крајња димензија матрице је
91×5.

for m = 5:5 петља по опсегу упадног фотонског флуksа

    Io = I0(m,:)*10(-18); вектор упадног фотонског флуksа [1/nm2s],
    димензије 1×44.

    numericki_model35 позивање нумеричког поларонског модела

    JPHI = [JPHI,JPH];
    JPHI550 = [JPHI550,JPH(:,26)];
```

```
ЈРНИ500 = [ЈРНИ500,ЈРН(:,31)];
```

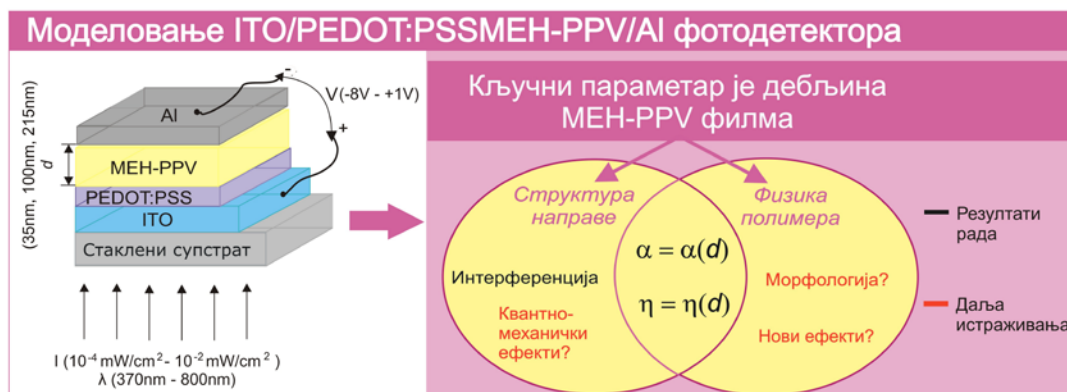
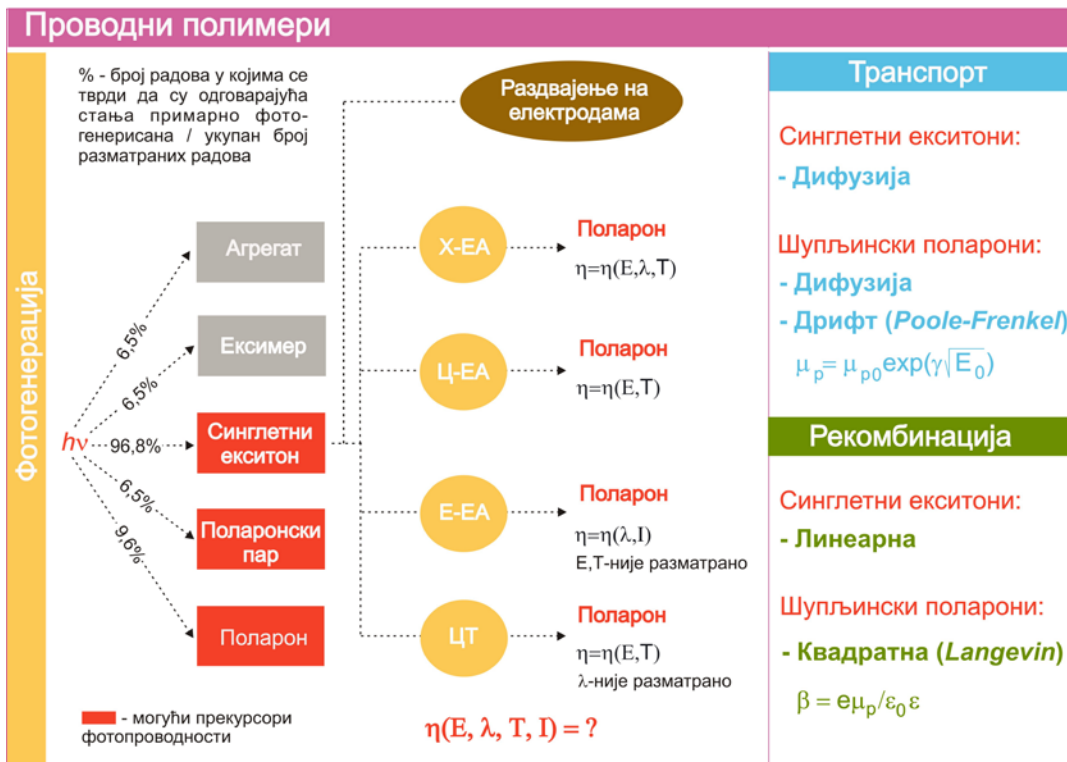
```
ЈРНИ450 = [ЈРНИ450,ЈРН(:,36)];
```

end

Напомена: Сви прорачуни се односе на ITO/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/Al направу са дебљином МЕН-PPV филма $d=35$ nm. Прорачун је у потпуности исти за преостале две направе ($d=100$ nm и $d=215$ nm), с тим што се разликују улазни подаци и унос за измерену фотострују.

Прилог 2:

Графички приказ екситонско-поларонског модела полимерског фотодетектора са применом на ITO/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/Al структуру



Списак скраћеница и ознака

Скраћенице:

БР - бимолекуларна рекомбинација

ВЕ - вишак енергије

GDM - Gauss Disorder Model

Е-ЕА - екситон-екситон анихилација

ИТО - InSnO₂

LUMO - Lowest Unoccupied Molecular Orbital

МЕН-PPV - poly (2-methoxy - 5-(2'-ethylhexyloxy) - 1,4-phenylenevinylene)

МР - мономолекуларна рекомбинација

НП - неоргански полупроводници

ОП - органски полупроводници

РА - Photoinduced Absorption

PEDOT:PSS - poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)

PL - Photoluminiscence

PLED - полимерска LED

ПП - проводни полимери

ПС - побуђена стања

ПФ - полимерски фотодетектор

СФС - спектар фотострује

SSH теорија - теорија коју су развили научници Su, Schrieffer и Heeger

ТА - Transient Absorption

Х-ЕД - hot-exciton дисоцијација

НОМО - Highest Occupied Molecular Orbital

Ц- ЕД - Cool-exciton дисоцијација у електричном пољу

ЦТ - charge transfer

Ознаке:

S_0 - основно стање

S_1 - прво побуђено стање (основно синглетно стање)

S_n - виша побуђена стања (побуђена синглетна стања)

σ - степен неуређености

ρ_1 - густина расподеле синглетних екситона по енергијама

ρ_2 - густина расподеле *off-chain* поларонских парова по енергијама

m_{eff} - *on-chain* ефективна маса поларона

m_e - маса слободног електрона

I - интензитет светлости

λ - таласна дужина

E - јачина електричног поља

T - температура

η_e - квантна ефикасност фотогенерације синглетних екситона

η_p - квантна ефикасност фотогенерације поларона

μ - покретљивост наелектрисане честице

μ_0 - *Poole-Frenkel*-ов параметар материјала који дефинише промену покретљивости са јачином електричног поља

μ_p - покретљивост шупљинских поларона

μ_n - покретљивост електронских поларона

E_0 - *Poole-Frenkel*-ов параметар материјала који дефинише промену покретљивости са јачином електричног поља

\mathcal{U} *Poole-Frenkel*-ов параметар материјала који дефинише промену покретљивости са јачином електричног поља

β - коефицијент бимолекуларне рекомбинације

β_p - коефицијент бимолекуларне рекомбинације поларона

β_e - коефицијент бимолекуларне рекомбинације екситона

e - наелектрисање електрона

ϵ_0 - диелектрична пермитивност вакуума

ϵ - релативна диелектрична пермитивност

α - коефицијент апсорпције

I_0 - фотонски флуks

d - дебљина полимерског филма

n_e - концентрација екситона

J_e - густина струје екситона

D_e - коефицијент дифузије екситона

τ_e - време живота екситона

J_{phe} - екситонска компонента густине фотострује

p - концентрација шупљинских поларона

J_p - густина струје шупљинских поларона

D_p - коефицијент дифузије шупљинских поларона

V_{bi} - уграђени напон

V - напон поларизације

E_{fITO} - *Fermi*-јев ниво ИТО електроде

E_{fAl} - *Fermi*-јев ниво Al електроде

S_{ITO} - брзина површинске рекомбинације поларона на ИТО контакту

S_{Al} - брзина површинске рекомбинације поларона на Al контакту

J_{ph} - густина фотострује

J_{php} - поларонска компонента густине фотострује

C - *Poole-Frenkel*-ов параметар материјала који дефинише промену квантне ефикасности фотогенерације носилаца наелектрисања са јачином електричног поља

b - *Poole-Frenkel*-ов параметар материјала који дефинише промену квантне ефикасности фотогенерације носилаца наелектрисања са јачином електричног поља

Биографија аутора

Јована Петровић је рођена је 18. августа 1978. године у Београду. Основну школу и гимназију завршила је у Београду. Електротехнички факултет у Београду уписала је 1997. године. Дипломирала је у фебруару 2003. године на Смеру за оптоелектронику и ласерску технику са просечном оценом 9,30. У јулу 2003. године изабрана је у звање асистента-приправника на Катедри за микроелектронику и техничку физику Електротехничког факултета у Београду. Магистарски рад под насловом "Моделовање фотодетектора на бази проводних полимера" одбранила је у децембру 2007. године. Унапређена је у звање асистента у јуну 2008. године. Током своје досадашње каријере Јована Петровић је била аутор или коаутор 4 рада у часописима од међународног значаја (са *impact* фактором), 2 рада у часописима од националног значаја, 3 рада на међународним конференцијама и 2 рада на домаћим конференцијама.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Јована Петровић

број уписа _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

АНАЛИЗА ФОТОГЕНЕРАЦИЈЕ И РЕКОМБИНАЦИЈЕ НОСИЛАЦА
НАЕЛЕКТРИСАЊА У ПРОВОДНИМ ПОЛИМЕРИМА СА ПРИЦЕНОМ
НА ФОТОДЕТЕКТОРЕ

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 04.06.2012.

Јована Петровић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора ЈОВАНА ПЕТРОВИЋ

Број уписа _____

Студијски програм _____

Наслов рада АНАЛИЗА ФОТОГЕНЕРАЦИЈЕ И РЕКОМБИНАЦИЈЕ НОСИЛАЦА
НА ЕЛЕКТРИСАЉА У ПРОВОДНИМ ПОЛИМЕРИМА СА ПРИМЕНОМ НА ФОТОДЕ-
ТЕКТОРЕ

Ментор ВАШРЕДНИ ПРОФЕСОР, ДР ПЕТАР МАТАВИЋ, УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРА-
ДУ, ЕЛЕКТРОТЕХНИЧКИ ФАКУЛТЕТ

Потписани ЈОВАН ПЕТРОВИЋ

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 04.06.2012.

Јован Петровић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

АНАЛИЗА ФОТОГЕНЕРАЦИЈЕ И РЕКОМБИНАЦИЈЕ НОСИЛАЦА
НА ЕЛЕКТРИСАЦА У ПРОВОДНИМ ПОЛИМЕРИМА СА ПРИМЕНОМ НА
ФОТОДЕТЕКТОРЕ
која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 04.06.2012.

Јоване Пенџабит