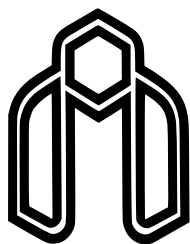


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

پایان نامه کارشناسی ارشد نانوفیزیک

بررسی واهلش و نابودی اکسیتون اسپین سه‌گانه در مواد نیم‌رسانای آلی بی‌نظم

نگارنده: محمد امیر بذرافشان

استاد راهنما

دکتر مهدی انصاری‌راد

استاد مشاور

دکتر سعید حسامی پیلهرود

تیرماه ۱۳۹۸

شماره:
تاریخ:

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

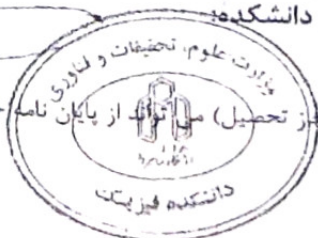
با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای محمد امیر بذرافشان با شماره دانشجویی ۹۵۳۳۹۲۴ رشته علوم و فناوری نانو گرایش نانوفیزیک تحت عنوان بررسی و اهلش و نابودی اکسیژن اسپین سه گانه در مواد نیم رسانای آلی بی نظم که در تاریخ ۱۳۹۸/۰۴/۲۵ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه: مردود) عملی نظری

امضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	استادیار	دکتر مهدی انصاری راد	۱- استاد راهنمای اول
			۲- استاد راهنمای دوم
	استادیار	دکتر سعید حسامی پيله رود	۳- استاد مشاور
	استادیار	دکتر احسان ابراهیمی	۴- نماینده تحصیلات تکمیلی
	دانشیار	دکتر محمد ابراهیم قاضی	۵- استاد ممتحن اول
	دانشیار	دکتر مرتضی ایزدی فرد	۶- استاد ممتحن دوم

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر سعید حسامی پيله رود

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:



نمبره در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

ج

سپاس گزارم

تقدیم به

محمد امیر بذرافشان
تیرماه ۱۳۹۸

تعهد نامه

اینجانب محمد امیر بذرافشان دانشجوی کارشناسی ارشد رشته نانوفیزیک دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای دانشگاه شاهرود، نویسنده پایان نامه با عنوان **بررسی واهلش و نابودی اکسیتون اسپین سه گانه در مواد نیم رسانای آلی بی نظم**، تحت راهنمایی دکتر مهدی انصاری راد متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های دیگر پژوهش‌گران، به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب این پایان نامه، تا کنون توسط خود، یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارایه نشده است.
- حقوق معنوی این اثر، به دانشگاه صنعتی شاهرود تعلق دارد، و مقالات مستخرج با نام “دانشگاه صنعتی شاهرود” یا “Shahrood University of Technology” به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آوردن نتایج اصلی پایان نامه تاثیرگذار بوده‌اند، در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در تمام مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آنها) استفاده شده است، ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در تمام مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته (یا استفاده شده است)، اصل رازداری و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

محمد امیر بذرافشان

تیرماه ۱۳۹۸

مالکیت نتایج و حق نشر

- تمام حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی، در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در این پایان نامه بدون ذکر منبع مجاز نمی باشد.

چکیده

مواد نیم‌رسانای آلی بی نظم به علت دارا بودن همزمان خواص اپتوالکترونیکی نیم‌رسانا از یک سو و خواص مکانیکی پلاستیک از سوی دیگر، اخیراً توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند. جذب نور در مواد نیم‌رسانای آلی سبب برانگیختگی واحدهای ساختاری (مولوکول‌ها یا مونومرها) و در نتیجه تشکیل اکسیتون در این مواد می‌شود. مواد نیم‌رسانای آلی کاربردهای گسترده‌ای به عنوان مثال در سلول‌های خورشیدی و دیودهای نورگسیل یافته‌اند که در همه آن‌ها اکسیتون‌ها نقش اصلی را بازی می‌کنند. بنابراین برای بهبود کارایی این ادوات اپتوالکترونیکی، فرآیندهای مرتبط با ترابرد اکسیتون باید به خوبی شناخته شوند. در مواد نیم‌رسانای معمولی، با کمک مفاهیم لبه‌ی نوار رسانش و ظرفیت بسیاری از خواص نیم‌رسانا مورد مطالعه قرار می‌گیرد. اما در مواد نیم‌رسانای آلی بی نظم به علت بی نظمی از مفهوم قراردادی سطح ترابرد که معادل لبه‌ی رسانش است استفاده می‌کنیم. در این مواد مولکول‌های ماده بستر و جایگاه‌های ترابرد را فراهم می‌کنند و فونون‌ها نقش بزرگی در جبران تفاوت انرژی جایگاه‌ها ایفا می‌کنند.

ضریب پخش مهم‌ترین کمیت در توصیف ترابرد اکسیتون است. در پایان‌نامه حاضر از شکل گاوسی چگالی حالت‌ها و نرخ میلر-آبراهامز برای محاسبه ضریب پخش اکسیتون‌های اسپین سه‌گانه استفاده شد و با تعمیم مدل‌های موجود برای ترابرد اکسیتون یگانه به اکسیتون سه‌گانه، مشخصه‌های مختلف دخیل در ترابرد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهند که ضریب پخش به دما، بی‌نظمی سیستم و طول جایگزیدگی اکسیتون‌ها وابستگی دارد. همچنین مشاهده شد که این کمیت وابستگی زمانی نیز داشته و به علت واهلش اکسیتون‌ها در فضای انرژی، در طول زمان افت پیدا می‌کند. در کارهای پیشین این وابستگی زمانی و تحول غیرتعادلی در نظر گرفته نشده است. در نهایت با استفاده از ضریب پخش وابسته به زمان، مسئله نابودی اکسیتون‌های سه‌گانه با استفاده از نظریه اسمولوکوفسکی مدل‌سازی شد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که این مدل به خوبی می‌تواند داده‌های تجربی و نتایج شبیه‌سازی‌های مونت کارلو را بازتولید کند.

کلمات کلیدی: نابودی و واهلش اکسیتون، اکسیتون اسپین سه‌گانه، برهمکنش سه‌گانه سه‌گانه، ترابرد اکسیتون، ماده نیم‌رسانای آلی بی نظم

فهرست مطالب

ف	فهرست تصاویر
ش	فهرست جداول
۱	۱ مقدمه
۴	۱.۱ اهمیت موضوع
۵	۲.۱ کاربرد در انرژی خورشیدی
۶	۳.۱ جمع‌بندی
۹	۲ تعاریف و مبانی نظری موضوع
۹	۱.۲ مقدمه
۹	۲.۲ دیدگاه انرژی
۱۰	۱.۲.۲ نظریه‌ی ساختار نواری
۱۱	۳.۲ حالت‌های جایگزیده و ناجایگزیده
۱۳	۴.۲ نیم‌رسانا
۱۴	۱.۴.۲ نیم‌رسانای آلی بی‌نظم
۱۶	۵.۲ اکسیتون
۱۹	۱.۵.۲ اسپین یگانه
۲۲	۲.۵.۲ اسپین سه‌گانه
۲۴	۳.۵.۲ اکسیمر و پلارون
۲۶	۶.۲ ترابرد
۲۸	۱.۶.۲ چگالی حالت‌ها
۲۹	۲.۶.۲ نرخ‌های انتقال اکسیتون
۳۰	۱.۲.۶.۲ انتقال فورستر
۳۱	۲.۲.۶.۲ انتقال دکستر
۳۲	۳.۲.۶.۲ نرخ میلر-آبراهامز

۳۳	نرخ مارکوس ۴.۲.۶.۲	
۳۴	خصوصیات ترابرد	۷.۲
۳۶	مفهوم انرژی ترابرد (TE)	۱.۷.۲
۴۳	نابودی	۸.۲
۴۴	مفهوم پیوستگی	۹.۲
۴۵	جمع بندی	۱۰.۲
۴۷		مروری بر مقالات گذشته	۳
۴۷	مقدمه	۱.۳
۴۸	مطالعه‌ی ترابرد بار در نیم‌رسانای آلی با مونت کارلو	۲.۳
۴۹	نابودی سه‌گانه-سه‌گانه و برهمکنش اکسیتون-اکسیتون	۳.۳
۴۹	مطالعه مونت کارلو حرکت بار و سه‌گانه در نیم‌رسانای آلی بی‌نظم	۴.۳
۵۱	مطالعه مونت کارلو نابودی سه‌گانه-سه‌گانه در گسیلنده‌های آلی	۵.۳
۵۳	بررسی نظری دینامیک اکسیتون در نیم‌رسانای آلی بی‌نظم	۶.۳
۵۵	نابودی در سیستم‌های بی‌نظم	۷.۳
۵۶	جمع‌بندی	۸.۳
۵۹		مدل‌سازی و نتایج	۴
۵۹	مقدمه	۱.۴
۵۹	محاسبات	۲.۴
۵۹	محاسبه انرژی ترابرد	۱.۲.۴
۶۱	انرژی مرزگون	۲.۲.۴
۶۸	ضریب پخش	۳.۲.۴
۷۴	ضریب نابودی	۳.۴
۸۴	نتیجه‌گیری و پیشنهادات	۴.۴
۸۷		مراجع	

فهرست تصاویر

۲	طرح‌واره‌ای از شبه‌ذره‌ی اکسیتون	۱.۱
۳	چند نمونه از کاربردهای نیم‌رساناهای آلی بی‌نظم	۲.۱
	سه‌م مصرف انرژی به تفکیک منابع مختلف تأمین انرژی در سال‌های	۳.۱
۴	۱۹۶۵-۲۰۱۷	
	داده‌نمایی مصرف انرژی از منابع مختلف و تولید و مصرف انرژی خورشیدی	۴.۱
۵	در کشورهای مختلف	
۶	فرآیند تبدیل انرژی در سلول خورشیدی با ساختار نامتجانس نانو مقیاس .	۵.۱
۱۱	طرح‌واره نوارهای انرژی در نیم‌رسانا	۱.۲
۱۴	نانو لوله‌ی کربنی با دو ساختار منظم و نامنظم	۲.۲
۱۵	طرح‌واره‌ی اوربیتالی مولکول آب	۳.۲
۱۷	اکسیتون فرنکل و مات-وانیه	۴.۲
۱۹	گذارهای الکترونی در مولکول‌ها	۵.۲
۲۱	مراحل فلورسانس	۶.۲
۲۵	مراحل فسفرسانس	۷.۲
۲۷	ترابرد بار با سازوکار جهش	۸.۲
۲۷	طرح‌واره توزیع حامل‌ها در DOSنمایی	۹.۲
۲۹	طرح‌واره‌ی رفتار حامل‌های بار در چگالی گاوسی حالت‌ها	۱۰.۲
۳۰	طرح‌واره انتقال انرژی طبق نظریه‌ی فورستر	۱۱.۲
۳۱	طرح‌واره‌ی انتقال انرژی طبق نظریه‌ی دکستر	۱۲.۲
۳۴	طرح‌واره گذار الکترونی با سازوکار مارکوس	۱۳.۲
۳۶	طرح‌واره مدل انتقال چند تله‌ای	۱۴.۲
۳۸	طرح‌واره‌ی واهلش بار در DOSگاوسی و نقش سطح ترابرد	۱۵.۲
	طرح‌واره‌ی تحول زمانی توزیع حامل‌ها با در نظر گرفتن انرژی ترابرد و	۱۶.۲
۳۹	شکل نمایی چگالی حالت‌ها	
۴۰	طرح‌واره توزیع حامل‌ها در DOSگاوسی	۱۷.۲

۴۲	محل انرژی فرمی وابسته به غلظت و انرژی تعادلی	۱۸.۲
	طرحواره‌ی وابستگی انرژی فرمی و تحرک حامل‌ها به غلظت حامل‌ها در	۱۹.۲
۴۳	یک DOS گاوسی	۴۳
	نتایج شبیه‌سازی مونت کارلو تحول زمانی توزیع حامل‌ها در نیم‌رسانای آلی	۱.۳
۴۸	بی‌نظم	۴۸
	نتایج مقاله مطالعه مونت کارلو حرکت بار و سه‌گانه در نیم‌رسانای آلی بی‌نظم	۲.۳
۵۰	شامل واهلش طیفی و ضریب پخش	۵۰
	سازوکار نابودی در نظر گرفته شده در مقاله مطالعه مونت کارلو نابودی	۳.۳
۵۱	سه‌گانه-سه‌گانه در گسیلنده‌های آلی	۵۱
	ضریب پخش به‌دست آمده در مقاله مطالعه مونت کارلو نابودی سه‌گانه-	۴.۳
۵۲	سه‌گانه در گسیلنده‌های آلی	۵۲
۵۴	نتایج مقاله بررسی نظری دینامیک اکسیتون در نیم‌رسانای آلی بی‌نظم	۵.۳
	تغییرات چگالی اکسیتون‌ها و نرخ نابودی بر حسب زمان، بازده نابودی در	۶.۳
۵۶	دما و زمان‌های مختلف	۵۶
	رفتار انرژی‌های مختلف بر حسب دما	۱.۴
۶۳	رفتار ϵ_{tr} , ϵ_t , ϵ_F و ϵ_{∞} بر حسب N در دمای‌های مختلف. چگالی اکسیتون‌ها	۲.۴
۶۴	ثابت فرض شده است.	۶۴
	رفتار ϵ_{tr} , ϵ_t , ϵ_F و ϵ_{∞} بر حسب N در دمای‌های مختلف، n/N ثابت فرض	۳.۴
۶۵	شده است.	۶۵
۶۶	رفتار ϵ_{tr} , ϵ_t , ϵ_F و ϵ_{∞} بر حسب α در دماهای مختلف	۴.۴
۶۷	رفتار ϵ_{tr} , ϵ_t , ϵ_F و ϵ_{∞} بر حسب σ در دمای‌های مختلف	۵.۴
۶۹	تغییرات ضریب پخش بر حسب زمان در دماهای مختلف	۶.۴
	ضریب پخش بر حسب زمان به ازای دما و N ‌های مختلف در چگالی ثابت	۷.۴
۷۱	اکسیتون‌ها	۷۱
۷۱	ضریب پخش بر حسب N در دماهای مختلف	۸.۴
۷۲	ضریب پخش بر حسب زمان به ازای دما و α ‌های مختلف	۹.۴
۷۲	ضریب پخش بر حسب α در دماهای مختلف	۱۰.۴
۷۳	ضریب پخش بر حسب زمان به ازای دما و σ ‌های مختلف	۱۱.۴
۷۳	ضریب پخش بر حسب σ در دماهای مختلف	۱۲.۴
۷۹	نمودار $\epsilon_{tr} - \epsilon_{\infty}$ بر حسب دما و در غلظت‌های مختلف اکسیتون	۱۳.۴
۷۹	الگوریتم مورد استفاده در مدل‌سازی	۱۴.۴
۸۰	تغییرات ضریب نابودی و بازده نابودی در دماهای مختلف بر حسب زمان	۱۵.۴

۱۶.۴	رفتار انرژی‌های تراپرد، تعادلی و فرمی با در نظر گرفتن نابودی بر حسب
۸۰ $k_B T / \sigma$
۱۷.۴	تغییرات ضریب نابودی بر حسب زمان به ازای N های متفاوت در دماهای
۸۱ مختلف
۱۸.۴	تغییرات بازده نابودی بر حسب زمان به ازای دما و N های مختلف
۸۱ مختلف
۱۹.۴	تغییرات بازده نابودی بر حسب N در دماهای مختلف
۸۲ مختلف
۲۰.۴	تغییرات ضریب نابودی بر حسب α به ازای دماهای مختلف
۸۲ مختلف
۲۱.۴	تغییرات بازده نابودی بر حسب زمان به ازای دما و α های مختلف
۸۳ مختلف
۲۲.۴	تغییرات بازده نابودی بر حسب α در دماهای مختلف
۸۴ مختلف
۲۳.۴	تغییرات بازده نابودی بر حسب زمان به ازای دما و σ های مختلف
۸۴ مختلف
۲۴.۴	تغییرات بازده نابودی بر حسب σ در دماهای مختلف
۸۴ مختلف
۲۵.۴	تغییرات ضریب نابودی بر حسب σ در دماهای مختلف
۲۶.۴	تغییرات چگالی اکسیتون‌ها و نرخ نابودی بر حسب زمان، بازده نابودی در
۸۵ دما و زمان های مختلف بر اساس مدل ارایه شده در پایان‌نامه

فهرست جداول

۱۷	انرژی بستگی اکسیتون بر حسب میلی الکترون ولت	۱.۲
۲۰	سازوکارهای شکل گیری و واپاشی حالت یگانه	۲.۲
۲۶	زمان رخداد فرآیندهای اپتوالکترونیکی مختلف	۳.۲

فصل ۱

مقدمه

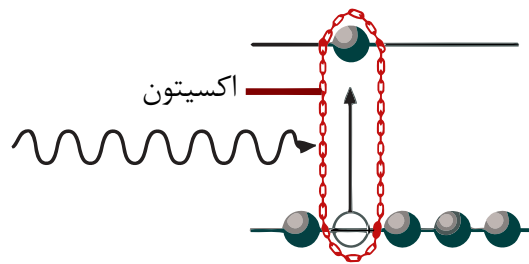
پیشرفت بشر از زمانی که تاریخ نگاری آغاز شده بصورت مستند قابل ردیابی است، اما تا کجا این پیشرفت می توانست ادامه پیدا کند؟ اختراع های بزرگ اعم از آتش، چرخ، ماشین، چراغ روشنایی و ... همه در دنیایی بود که بشر می توانست آن را ببیند و براحتی بیازماید. روزی رسید که بعضی از بزرگان فیزیک اعلام کردند جز حل چند مسئله ی کوچک تا بستن کتاب فیزیک باقی نمانده است. اما درست در همین روزهای به ظاهر پایانی بود که ماکس پلانک^۱ در بررسی تابش جسم سیاه و تصحیح نظریه ی منتهی به فاجعه فرابنفش^۲ به جای این که نور را جریانی پیوسته فرض کند، آنرا جریانی از بسته های انرژی در نظر گرفت و به این ترتیب مشکل را حل کرد. به هر بسته انرژی، فوتون گفته می شود که فوتون به عبارت دیگر، ذره ی نور است. این فرض تبعاتی داشت که هر چه زمان بیشتر گذشت، پیامدهای عجیب آن بیشتر نمایان شد.

پس از سال ها زندگی در دنیای بزرگ مقیاس یا ماکروسکوپی^۳، توجهات به دنیای ریز مقیاس یا میکروسکوپی جلب شد، آنجا که جریان به ظاهر پیوسته ی انرژی با بسته بسته شدن، دنیای دیگری در مقیاس ریز می آفریند. برای این که بدانیم دقیقاً در چه مورد حرف می زنیم، گندم را در حالت عادی در نظر می گیریم. وقتی در آسیاب آن را به ذرات ریزتر تبدیل می کنیم، می توانیم از آن خمیر تهیه کنیم و با آن نان بپزیم. ذرات ریزتر گندم در شرایطی تخمیر

¹Max Planck

²Ultraviolet Catastrophe

³Macroscopic



شکل ۱.۱: طرح‌واره‌ای از شبه‌ذره‌ی اکسیتون [۱].

می‌شوند. خمیر تهیه شده از آن ذرات، کش می‌آید و قابلیت طبخ و تبدیل شدن به نان، کیک و ... دارد. با گندم در مقیاس عادی اش نه می‌توان نان پخت و نه تخمیری از آن می‌بینیم. می‌توانیم به آرد، به چشم ذرات نانو و به دانه‌ی گندم بعنوان مواد در مقیاس عادی نگاه کنیم. ریچارد فاینمن^۱، در سخنرانی معروف خود در سال ۱۹۵۹، ایده‌های بنیادی در خصوص کوچک‌سازی کتب، ماشین‌ها و مدارها ارایه کرد که سهم بزرگی در جلب توجهات به دنیای ریز مقیاس داشت [۲].

اما از منظر دیگر، ادراک بشر از دنیای اطرافش نه از طریق بینش درونی که از طریق حواس است، و بینایی نقش بزرگی دارد. تصورات بشر معمولاً چکیده‌ای از دیده‌هایش است و بینایی بدون نور و به بیان دقیق‌تر، فوتون، معنایی ندارد. به این طریق برهمکنش فوتون با دنیای ریز، دنیای قابل دیدن را نتیجه می‌دهد. قبل از نظریه‌ی کوانتومی، بشر درکی ناقص از نور داشت، برخی آنرا ذره و برخی موج می‌پنداشتند. به لطف نظریه‌ی کوانتومی درک عمیق‌تری از نور پدید آمد. اگر بخواهیم به زیربنای بینایی برسیم باید از دنیای ریزمقیاس یا به تعبیر رایج، نانو کمک بگیریم.

فوتون یا به سمت ماده می‌رود یا از آن ساطع می‌شود، اگر به سمت ماده برود ممکن است با آن برهمکنش کند. همچنین در شرایط خاصی می‌توانیم از ماده تابش فوتونی داشته باشیم. اسم لامپ‌های فلورسنت به گوشمان خورده؛ مهتابی‌ها از جمله‌ی این چراغ‌ها هستند. داخل لامپ مهتابی تابش فرابنفش رخ می‌دهد، این تابش علاوه بر ضرری که به واسطه‌ی انرژی زیادش برای انسان دارد، قابل رؤیت هم نیست. بنابراین از پودری در جداره لامپ مهتابی استفاده می‌شود که خواص فلورسانس^۲ دارد. وقتی فوتون با انرژی بالا به ماده دارای خاصیت فلورسانس برخورد می‌کند، باعث تشکیل شبه ذره‌ای^۳ به نام اکسیتون^۴ می‌شود. طرح‌واره اکسیتون در تصویر ۱.۱ نمایش داده شده است.

نیم‌رساناها نقش بزرگی در تحولات اخیر بشر داشته‌اند و در این میان مواد نیم‌رسانای آلی بی‌نظم بعلاوه داشتن خواص مختلف از جمله خواص اپتوالکترونیکی نیم‌رسانا و خواص

¹Richard Feynman

²Fluorescence

³Quasiparticle

⁴Exciton



شکل ۲.۱: چند کاربرد از نیم‌رساناهای آلی بی‌نظم^۱ در زندگی روزمره. (آ) پنجره تابان (ب) چاپگر (د) سلول خورشیدی قابل انعطاف (د) تابلوهای الکترونیکی بسیار نازک (ه) صفحه‌های نمایش غیرتخت [۲].

مکانیکی پلاستیک مورد توجه ویژه قرار گرفته‌اند. هم‌اکنون صفحه‌های نمایش OLED^۲ و کتاب‌خوان‌های بسیار نازک و مستحکم وارد بازار شده و تحقیقات در خصوص ساخت وسائلی چون پنجره‌های تابان، کاغذ دیواری‌های درخشان و سلول‌های خورشیدی قابل انعطاف در مقیاس صنعتی در جریان است. نمونه‌ی این کاربردها در شکل ۲.۱ نمایش داده شده است. برای بهبود عملکرد این محصولات ابتدا باید تفاوت‌های بنیادی در فیزیک نیم‌رساناهای غیرآلی بلوری و نیم‌رساناهای آلی بی‌شکل^۳ را شناخت.

در نیم‌ساناهایی مانند سیلیکون بلوری، برهم‌کنش قوی میان اتم‌ها سبب جفت‌شدگی اوربیتال‌های اتمی شده که نتیجه آن ناجایگزیدگی نوارهای انرژی در سرتاسر بلور است. در مورد نوارهای انرژی در بخش ۱.۲.۲ بحث خواهیم کرد. در مقابل در مواد نیم‌رسانای آلی بی‌نظم، برهم‌کنش ضعیف واندروالسی^۴ حاکم بر جفت‌شدگی اوربیتال‌های مولکولی باعث جایگزیدگی اوربیتال‌های مولکولی شده که به نوبه خود فیزیک حاکم بر ترابرد^۵ بار و اکسیتون را بسیار تغییر می‌دهد [۴]. سیلیکون ماده‌ی سازگار با طبیعت نیست، همچنین تولید آن (چه به شکل خالص و یا بلوری) نیازمند صرف انرژی زیادی است. علاوه بر این، عدم بازیافت صحیح دستگاه‌هایی که در آن‌ها از سیلیکون استفاده شده برای محیط زیست و سلامت مضر است، از آنجا که کربن در جدول تناوبی در گروه V درست بالای سیلیکون قرار دارد، می‌توان انتظار

^۲Organic Light Emitting Diode

^۳Amorphous

^۴Van der Waals

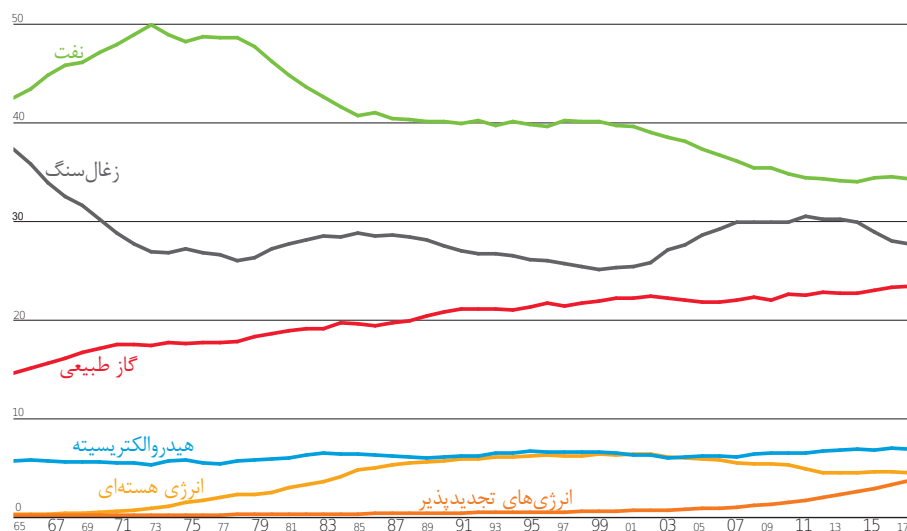
^۵Transport

داشت که خواص شیمیایی شبیه سیلیکون داشته باشد [۶]. به این ترتیب مواد آلی می‌توانند جایگزینی برای سیلیکون باشند.

۱.۱ اهمیت موضوع

برای مدت‌ها، منابع انرژی در دسترس بشر بسیار کم و محدود به سوزاندن چوب، چربی حیوانی و نفت پالایش نشده بود. تحول صنعتی نیاز به مصرف انرژی بیشتری داشت، به این ترتیب نفت پالایش شد و با بالاتر رفتن بازده سوختن نفت، عطش تأمین انرژی منجر به استفاده‌ی بی‌رویه از منبعی که طی میلیون‌ها سال بوجود آمده بود شد. پس از مدتی و با ارزیابی ذخایر نفتی، زنگ خطر به پایان رسیدن این منبع انرژی به صدا در آمد و توجه بشر به تأمین انرژی از منابع دیگر جلب شد. روند تولید و مصرف انرژی از منابع مختلف در شکل ۳.۱ نشان داده شده است. می‌بینیم روند استفاده از انرژی خورشیدی روند افزایشی دارد.

انرژی بادی، برق‌آبی، زیست توده^۱، زمین‌گرمایی^۲ و خورشیدی که به مجموع آن‌ها انرژی‌های نو یا تجدیدپذیر^۳ گفته می‌شود، در کنار انرژی هسته‌ای از منابع دیگر تأمین انرژی هستند. تولید انرژی با استفاده از انرژی خورشیدی طبق آمار منتشر شده توسط شرکت بریتیش پترولیوم^۴ در سال ۲۰۱۷ برابر با ۱۱۴ تراوات ساعت بوده است [۷]. وضعیت مصرف انرژی خورشیدی در سال‌های ۲۰۱۰ و ۲۰۱۶ مناطق مختلف جهان در شکل ۴.۱ نمایش داده شده است. در بین این منابع تأمین انرژی، انرژی خورشیدی مستقیماً با خواص اپتوالکترونیکی مواد سروکار دارد.



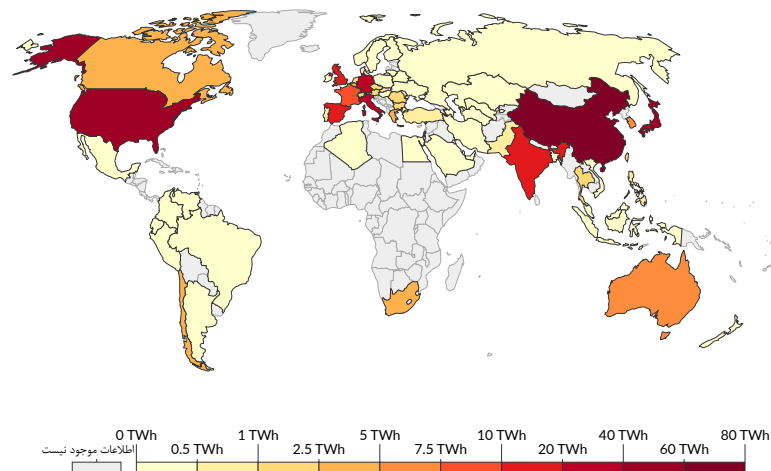
شکل ۳.۱: سهم مصرف انرژی به تفکیک منابع مختلف تأمین انرژی در سال‌های ۲۰۱۷-۱۹۶۵ [۷]

¹Biomass

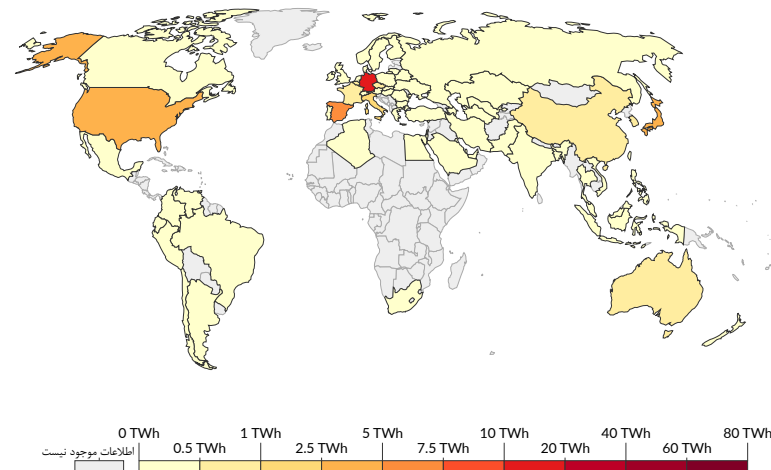
²Geo-thermal

³Renewable

⁴British petroleum



(آ) میزان مصرف انرژی خورشیدی، بر حسب تراوات ساعت در سال
۲۰۱۶



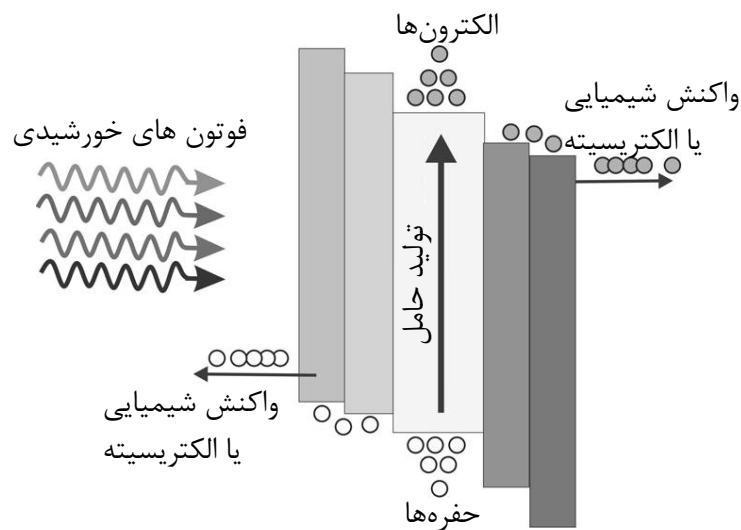
(ب) میزان مصرف انرژی خورشیدی، بر حسب تراوات ساعت در سال
۲۰۱۰

شکل ۴.۱: داده‌نمایی مصرف انرژی از منابع مختلف و تولید و مصرف انرژی خورشیدی در کشورهای مختلف [۷].

۲.۱ کاربرد در انرژی خورشیدی

چطور می‌توانیم از انرژی خورشیدی بهره ببریم؟ سلول خورشیدی، ساده‌ترین جواب است. اما سلول‌های خورشیدی چند نوع دارند که سلول‌های خورشیدی آلی بعلت ارتباط با موضوع پایان‌نامه، بیشتر مورد توجه ما هستند.

شکل ۵.۱ را ببینید. کارکرد سلول خورشیدی به‌طور خلاصه از این قرار است: یک فوتون به ماده برخورد می‌کند و باعث برانگیختگی در آن می‌شود. الکترون و حفره‌ی مقید آن گرچه جدا از هم هستند، اما رفتاری مانند یک ذره از خود بروز می‌دهند، اگر بتوانیم این دو را تا الکترودها برسانیم و از طریق الکترودها به سیم منتقل کنیم، می‌توانیم به جریان الکتریکی و به تبع آن انرژی الکتریکی دست پیدا کنیم. سلول خورشیدی که از ترکیب دو نیم‌رسانای آلی



شکل ۵.۱: فرآیند تبدیل انرژی در سلول خورشیدی با ساختار نامتجانس نانو مقیاس [۸].

ساخته شود را در نظر بگیرید. فوتون توسط سلول خورشیدی جذب می‌شود و حالت برانگیخته در آن ایجاد می‌شود. فوتون در یک فاز یعنی جایی که حالت فیزیکی و ترکیب شیمیایی در همه نقاط آن بخش از ماده یکسان است، جذب می‌شود. اکسیژون تولید شده در آن فاز حرکت می‌کند تا به فصل مشترک^۱ دو فاز برسد، در این هنگام جدایی باید اتفاق بیفتد. برای انجام این فرآیند باید اندازه‌ی جدایی دو فاز مختلف ماده در مرتبه‌ی طول پخش^۲ اکسیژون باشد. گمان می‌رود که بیشتر شدن طول پخش اکسیژون برای سلول‌های خورشیدی مزیت‌هایی دارد چرا که وقتی طول پخش بیشتر باشد، فاصله‌ی جدایی فاز هم می‌تواند بیشتر باشد. افزایش طول پخش مستقیماً به طول عمر اکسیژون وابسته است، هر چه طول عمر بیشتر باشد، طول پخش هم افزایش می‌یابد. طول پخش اکسیژون اسپین یگانه در حدود ۲۰ نانومتر و برای اکسیژون اسپین سه‌گانه بین ۲۰ تا ۱۴۰ نانومتر گزارش شده است [۹]. برای مدت‌ها لامپ‌ها بازده اندکی داشتند. با پیشرفت علم، LED ساخته شد که بازده بالاتری دارد. برای بهبود عملکرد و بازده سلول‌های خورشیدی و LEDها که نحوه‌ی کارکردشان عکس هم است، نیاز به درک صحیحی از تراپرد^۳ و نابودی^۴ اکسیژون است.

۳.۱ جمع‌بندی

- وقتی فوتون به ماده برخورد می‌کند ممکن است باعث ایجاد شبه ذراتی به نام اکسیژون شود.
- اکسیژون‌ها در سلول‌های خورشیدی نقش اصلی در تبدیل انرژی خورشیدی به الکتریکی را دارند.

¹Interface

²Diffusion length

³Transport

⁴Annihilation

– درک صحیح فرآیندهای مرتبط با اکسیتون کلید افزایش بازده در سلول‌های خورشیدی و لامپ‌های OLED است.

موضوعی که در این پایان‌نامه به آن می‌پردازیم مربوط به فرآیندی است که پس از برخورد نور به ماده و برهم‌کنش آن با نیم‌رسانای آلی بی‌نظم است رخ می‌دهد و شامل ترابرد، واهلش^۱ و نابودی آن در شرایط تعادلی و غیر تعادلی می‌شود. در فصل دوم به آرایه‌ی تعاریف مورد نیاز نظریه‌های موجود برای درک صحیح از موضوع می‌پردازیم، در فصل سوم به مرور مقالات مرتبط می‌پردازیم. فصل چهارم به‌عنوان فصل پایانی شامل تحلیل ریاضی است که با بحث و بررسی نتایج مدل‌سازی به اتمام می‌رسد.

¹Relaxation

فصل ۲

تعاریف و مبانی نظری موضوع

۱.۲ مقدمه

همان‌طور که در فصل قبل گفته شد موضوع مورد بحث ما مربوط به فرآیندی است که پس از برخورد فوتون و برهم‌کنش آن با ماده رخ می‌دهد. در این فصل ابتدا تعاریف مورد نیاز ارائه می‌شوند و سپس به نظریه‌های موجود که به درک ترابرد، واهلش و نابودی اکسیتون کمک می‌کنند می‌پردازیم.

۲.۲ دیدگاه انرژی

تمایل بر داشتن چیزی که زبان مشترک می‌نامیم در بسیاری از عرصه‌ها وجود دارد، اما در زمینه‌ی اقتصادی که ملموس است، ارزش رایج بهترین مثال است؛ ارزش کالا یا خدمات وقتی با ارزش رایج برآورد می‌شود قابل مقایسه می‌شود. در علم فیزیک اما این زبان مشترک، دیدگاه انرژی است. جرم با رابطه‌ی

$$E = mc^2 \quad (1.2)$$

می‌تواند تبدیل به انرژی شود. فرآیندی که عکس آن هم از دیدگاه نظری ممکن است. انرژی برای ما در این بحث، اهمیت ویژه‌ای دارد. تفاوتی بین اشکال مختلف آن نیست چرا که در

نهایت اثراتشان در دنیای مورد بررسی ما یکی است. دمای معمولی اتاق را ۲۵ درجه سانتی‌گراد در نظر می‌گیرند. ثابت بولتزمن^۱ $k_b = ۱/۶۱۷۳۳۰۳ \times ۱۰^{-۵}$ میلی‌الکترون ولت است که با ضرب کردن آن در دمای اتاق بر حسب کلوین به عدد ۲۵ میلی‌الکترون ولت می‌رسیم (معمولاً انرژی میانگین ارتعاشات شبکه، فونون‌ها^۲، از این مرتبه است). این میزان انرژی در دنیای عادی چندان به چشم نمی‌آید اما وقتی رفتار ذرات در مقیاس نانو بررسی می‌شود، از مقدار آن به راحتی نمی‌توان چشم‌پوشی کرد، تا حدی که جایگاه ویژه‌ای برای آن در معادلات در نظر گرفته می‌شود. این دیدگاه تأثیر زیادی در درک صحیح از موضوع دارد چرا که سنجی ما در فرآیندهای ترابرد، واهلش و نابودی، انرژی و تفاوت انرژی جایگاه‌های^۳ شرکت کننده در فرآیند ترابرد است [۱۰].

۱.۲.۲ نظریه‌ی ساختار نواری

تنها یک اتم را در نظر می‌گیریم. الکترون در اتم، در مدارهای مجاز در اطراف هسته حضور دارد. هر مدار، انرژی ویژه‌ای دارد که به آن تراز انرژی^۴ گفته می‌شود. الکترون‌ها، ترازهای انرژی را از پایین به بالا پر می‌کنند. الکترون فرمیون^۵ است و فرمیون ذره‌ای است که اسپین‌اش نیم صحیح یعنی $\frac{1}{2}$ ، $\frac{3}{2}$ ، $\frac{5}{2}$ و ... است. طبق قواعد مکانیک کوانتومی، حداکثر دو فرمیون یکسان (تمیزناپذیر) می‌توانند در هر تراز انرژی حضور داشته باشند. اگر الکترون دیگری به تراز که دارای دو الکترون است اضافه شود، آن وقت دو الکترون دقیقاً شبیه هم خواهیم داشت اما اصل طرد^۶ بیان می‌دارد یک حالت کوانتومی نمی‌تواند پذیرای دو فرمیون کاملاً مشابه هم باشد، بنابراین آن الکترون از اشغال تراز انرژی طرد می‌شود. اگر مولکول یا بلور که مجموعه‌ای از اتم‌ها هستند داشته باشیم، تعداد زیادی تراز انرژی داریم. وقتی این ترازها بسیار به هم نزدیک باشند، به مجموعه آن ترازهای بسیار نزدیک به هم، نوار انرژی^۷ گفته می‌شود [۱۱].

بعضاً در طیف انرژی به منطقه‌ای بر می‌خوریم که بدون تراز انرژی است که به آن منطقه گاف نواری^۸ گفته می‌شود [۱۲]. در شکل ۱.۲ نوارهای انرژی نمایش داده شده‌اند. برای بررسی ساختار الکترونیکی جامدات، شناخت نوارهای انرژی ضروری است. این که یک ماده رسانا، نیم‌رسانا یا عایق است توسط ساختار نواری آن معین می‌شود. در نوارهای انرژی، اگر نوار انرژی پذیرش الکترون را نداشته باشد، نوار پر شده نام می‌گیرد. اگر نوار انرژی فاقد الکترون باشد به آن نوار، نوار خالی و اگر نیمی از نوار پر شده باشد، آن نوار را نوار نیمه پر

¹Boltzmann's constant

²Phonons

³Site

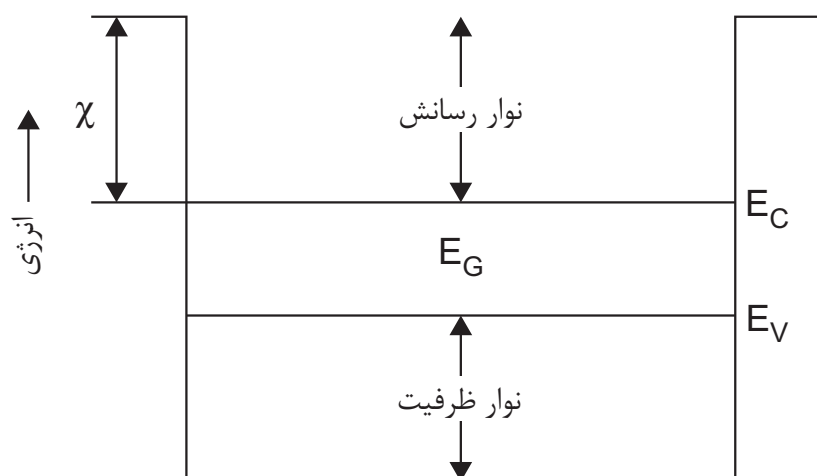
⁴Energy Level

⁵Fermion

⁶Exclusion principle

⁷Energy band

⁸Band Gap



شکل ۱.۲: طرح‌واره نوارهای انرژی در نیم‌رسانا بر حسب تابعیت مکان. E_C لبه‌ی نوار رسانش، E_V لبه‌ی نوار جذب و E_G گاف نواری می‌باشند. χ الکترون خواهی است [۱۳].

می‌گویند.

در فضای انرژی، نواری که دارای بیشترین انرژی است و کاملاً پر شده یعنی بالاترین نوار پر شده را نوار ظرفیت^۱ می‌گوییم. به نواری که دارای کمترین انرژی است و خالی یا قسمتی از آن پر است، یعنی پایین‌ترین نوار نیمه‌پر یا خالی را نوار رسانش^۲ می‌گوییم. فلز ماده‌ای است که قسمتی از نوار رسانش آن پر و عایق ماده‌ای است که نوار رسانش آن خالی است. عایقی که گاف انرژی کوچکی (در حدود ۲ تا ۳ الکترون ولت) دارد را نیم‌رسانا می‌گوییم [۱۱]. در بخش ۴.۲ در خصوص نیم‌رسانا صحبت خواهیم کرد.

۳.۲ حالت‌های جایگزیده^۳ و ناجایگزیده^۴

با مثال زیر بحث را دنبال می‌کنیم:

یک توپ را در نظر بگیرید، اگر توپ را در سطح کاملاً صافی قرار دهید می‌توان بر راحتی آن را به حرکت واداشت و انتظار هم نمی‌رود که ناگهان توپ در نقطه‌ای متوقف شود. حالا اگر این توپ را در سطحی متخلخل قرار دهید، حرکت آن با سختی بیشتری مواجه است. اگر توپ را با سرعت اولیه‌ای در چنین سطحی رها کنید انتظار ندارید مسافت طولانی را بپیماید، حتی

¹Valence Band

²Conduction Band

³Localized

⁴Delocalized

متوقف شدن ناگهانی توپ در یک نقطه دور از انتظار نیست. این مدل ساده را برای الکترون در نظر بگیرید، الکترون همان توپ و سطح همان ساختار ماده است، سطح صاف معادل با ساختار منظم یا بلور است و سطح متخلخل معادل ساختار نامنظم است. وقتی توپ در سطح صاف قرار دارد، اصطلاحاً ناجایگزیده است و وقتی در یک فرورفتگی گرفتار شود، جایگزیده شده است.

فرض کنید یک الکترون در نیم‌رسانای معمولی می‌خواهد حرکت کند، می‌دانیم اگر ناجایگزیده شود می‌تواند در رسانندگی شرکت کند. الکترون در مواد رسانا با انرژی بسیار پایینی به اتم مقید است، بنابراین با اعمال انرژی کمی می‌توان آنرا از تقید اتم خارج کرد و به این ترتیب امکان شرکت آن در رسانندگی را فراهم کرد. وقتی ساختار بلوری یا به عبارت دیگر منظم باشد، اگر الکترون از قید یک اتم رها شود، بعلت یکسان بودن شرایط، ناجایگزیده می‌شود. برای درک بهتر ناجایگزیدگی در جامدات، تصور کنید وقتی ساختار مدام تکرار شود، یعنی چیزی که در بلور شاهدش هستیم، یک الکترون نامقید به اتم در چنین ساختار تکرار شونده‌ای، متعلق به اتم خاصی نیست. در این شرایط اگر الکترون حرکت کند اتم‌های دیگر در حکم تله عمل نمی‌کنند و الکترون بدون مزاحمت برهمکنشی می‌تواند طی مسیر کند.

در نیم‌رسانا و در دمای صفر درجه کلوین، نوار ظرفیت با الکترون‌های ظرفیت پر شده و نوار رسانش بدون الکترون است. وقتی الکترون، بخاطر انرژی گرمایی یا جذب فوتون، نوار ظرفیت را ترک می‌کند، مجموعه‌ی^۱ باقی مانده از الکترون‌ها مانند ذرات دارای بار مثبت یا حفره رفتار می‌کنند. حفره‌های موجود در نوار ظرفیت، حامل‌های آزاد هستند. به عبارت دیگر حالت‌های ناجایگزیده که می‌توانند پخش شده یا تحت تأثیر میدان الکتریکی رانده^۲ شوند. همین وضعیت را برای الکترون‌های نوار رسانش داریم. آنها نیز حالت‌های ناجایگزیده‌ای هستند که می‌توانند پخش یا تحت تأثیر میدان الکتریکی رانده شوند.

در صورتی که نقص‌های ساختاری و پیوندی که به آن‌ها مرزدانه^۳ گفته می‌شود در ماده داشته باشیم، باعث ایجاد حالت‌های جایگزیده در این مناطق خواهد شد. انرژی حالت‌های جایگزیده ممکن است در محدوده‌ی نوارهای انرژی یا گاف انرژی باشد. حالتی که انرژی‌اش در محدوده‌ی گاف انرژی است از دیدگاه فن‌آورانه بسیار مهم است. حالت‌هایی که در این محدوده انرژی یعنی گاف انرژی هستند مورد توجه‌اند چرا که حامل‌ها در این حالت امکان حرکت ندارند مگر این‌که به شکلی به آن‌ها کمک شود تا تبدیل به حالت‌های ناجایگزیده شوند. به این حالت‌ها، حالت‌های جایگزیده‌ی گاف یا بعبارت ساده‌تر حالت‌های گاف گفته می‌شود. رانش یا پخش برای حالت‌های گاف به‌خاطر جایگزیدگی امکان‌پذیر نیست مگر این‌که چگالی این حالت‌ها بسیار بالا باشد. انتقال از طریق جهش در چگالی بالا برای این حالت‌ها امکان‌پذیر است. حالت‌های گاف می‌توانند بار را در خود ذخیره کنند که در این صورت از آن‌ها بعنوان تله^۴

¹Ensemble

²Drift

³Grain boundary

⁴Trap

یاد می‌شود. چنان‌که در ادامه خواهیم گفت، حالت گاف اصولاً یا مرکزی برای بازترکیب^۲ است یا تله است. تله بودن حالتی که در گاف انرژی است بستگی به محل انرژی آن و سطح مقطع^۳ ربایش برای الکترون‌ها و حفره‌ها دارد. حالت‌های گاف بعنوان چشمه‌ی بار برای نوارهای انرژی نقش ایفا می‌کنند. اگر تعداد حالت‌های گاف بسیار بالا باشد به نحوی که تشکیل یک نوار دهند، به آن نوار، نوار میانی^۴ گفته می‌شود.

حالت‌های جایگزیده در بلور، بس بلور، حالت بی شکل، نانو بلور و نانو ذره‌ی جامدات وجود دارند و به دسته‌های پذیرنده^۵، دهنده^۶ و دوخصلتی^۷ تقسیم می‌شوند. حالت‌های دهنده و پذیرنده حالت‌های تک الکترونی هستند که تعریف آن‌ها از قرار زیر است:

● **حالت پذیرنده:** وقتی توسط یک الکترون اشغال نشده باشد، یعنی امکان پذیرش یک الکترون را داشته باشد، خنثی و اگر اشغال شده باشد یعنی دو الکترون در آن حالت وجود داشته باشند، منفی است (یونیزه شده^۸).

● **حالت دهنده:** وقتی توسط الکترون اشغال شده باشد خنثی و وقتی اشغال نشده باشد مثبت است (یونیزه شده).

حالت دوخصلتی می‌تواند توسط یک، دو یا هیچ الکترون ظرفیتی اشغال شود و بار آن بستگی به میزان اشغال شدنش دارد. اگر یک الکترون آنرا اشغال کرده باشد خنثی است، اگر هیچ الکترونی نباشد بار آن مثبت و اگر توسط دو الکترون اشغال شده باشد، بار آن منفی است [۱۳].

۴.۲ نیم‌رسانا

به گروهی از مواد که خواص رسانایی آن‌ها بین فلزات و عایق‌ها است نیم‌رسانا گفته می‌شود که شامل دو گروه عمده می‌شود. گروه اول نیم‌رساناهای عنصری هستند که شامل عناصری در گروه IV جدول تناوبی می‌شود و گروه دوم نیم‌رساناهای ترکیبی هستند که اکثر آن‌ها از ترکیب عناصر گروه III و V بدست می‌آیند. شناخته شده‌ترین نیم‌رسانا سیلیکون^۹ است [۱۴]. در نیم‌رساناهای بلوری، بعلت جفت‌شدگی قوی اوربیتال‌های اتمی، نوار ناجایگزیدگی پهنی در تمام بلور ایجاد می‌شود [۴].

نیم‌رساناها در حالت عادی نارسانا هستند و با اعمال انرژی که معمولاً از نوع الکتریکی است، رسانایی خوبی از خود نشان می‌دهند. رسانندگی این مواد با تغییر دما، اعمال برانگیختگی

²Recombination

³Cross-section

⁴Intermediate band

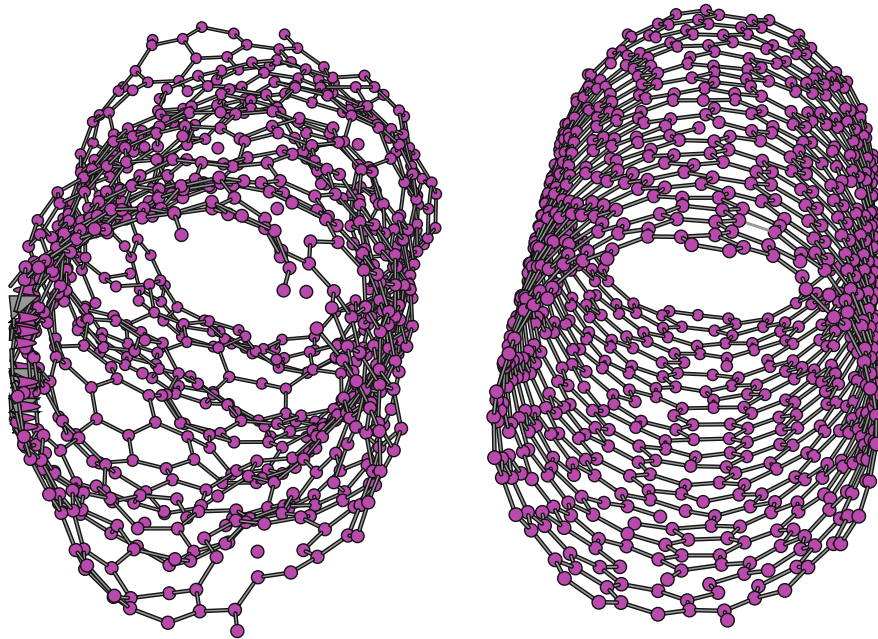
⁵Acceptor

⁶Donor

⁷Amphoteric

⁸Ionized

⁹Silicon



شکل ۲.۲: نانولوله‌ی کربنی. سمت راست یک نانولوله‌ی کربنی با ساختار منظم و سمت چپ یک نانولوله‌ی کربنی با ساختار نامنظم نشان داده شده است [۱۵].

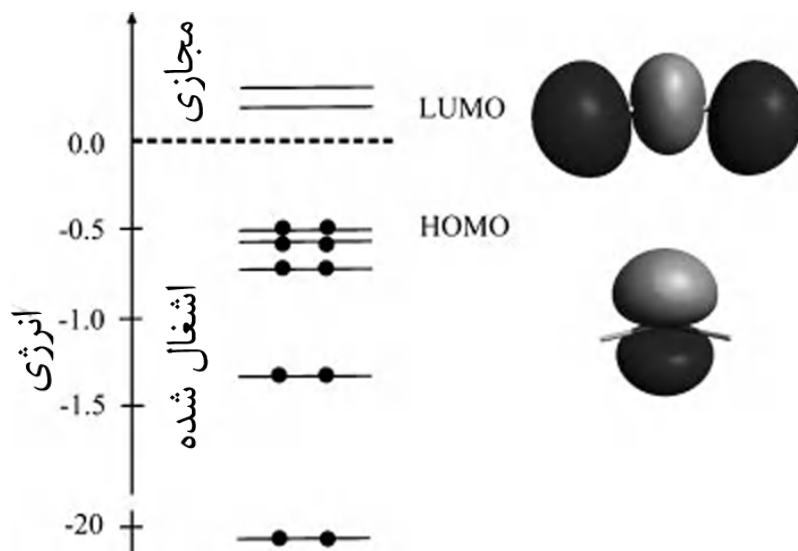
نوری، میزان ناخالصی و پتانسیل الکتریکی به مقدار قابل ملاحظه‌ای تغییر می‌کند و همین عاملی شده تا سهم بزرگی از پژوهش و تحقیق به آن‌ها اختصاص یابد. ترانزیستور و دیود از جمله قطعات الکترونیکی هستند که از مواد نیم‌رسانا ساخته می‌شوند. پیشرفت‌های اخیر بشر در زمینه‌ی ساخت رایانه‌ها، لامپ‌های کم مصرف LED، صفحه‌های نمایش و ... در سایه استفاده از مواد نیم‌رسانا حاصل شده است.

۱.۴.۲ نیم‌رسانای آلی بی‌نظم

وقتی صحبت از مواد آلی می‌شود، باید چشم انتظار حضور کربن و هیدروژن در ساختار آن‌ها باشیم. همه‌ی دستگاه‌های اپتوالکترونیکی از جمله LEDها، سلول‌های خورشیدی، ترانزیستورهای اثر میدان، حافظه‌های الکترونیکی و حسگرها از این نوع نیم‌رساناها بهره می‌برند. اهمیت ویژه‌ی این مواد در این است که با انجام تغییرات شیمیایی می‌توان خواص‌شان را تغییر داد. در نیم‌رساناهای آلی بجای نوار رسانش و ظرفیت، بالاترین تراز مولکولی اشغال شده یا HOMO¹ و پایین‌ترین تراز مولکولی اشغال نشده یا LUMO² داریم. الکترون‌ها، در حالت پایه پایین‌ترین تراز انرژی مولکول را پر می‌کنند، گفتیم در هر تراز حداکثر دو الکترون می‌توانند حضور داشته باشند. در نظریه‌ی ساختار نواری که برای نیم‌رساناهای معدنی کاربرد دارد اثری از اسپین ندیدیم. اما در نیم‌رساناهای آلی، اسپین نقش بزرگی ایفا می‌کند [۹، ۱۶].

¹Highest Occupied Molecular Orbital

²Lowest Unoccupied Molecular Orbital



شکل ۳.۲: دیاگرام مداری مولکول آب. ترازهای خالی را تراز مجازی می‌گویند. HOMO و LUMO نمایش داده شده‌اند. [۱۷].

HOMO و LUMO به ترتیب تراز π و π^* نامیده می‌شوند. در شکل ۳.۲ این ترازها نمایش داده شده‌اند. خواص نیم‌رسانایی در این مواد وقتی خود را نشان می‌دهند که HOMO و LUMO مولکول ناجایگزیده شوند [۹]. در شکل ۲.۲ تفاوت بین یک ساختار منظم و نامنظم برای نانولوله‌ی کربنی نشان داده شده است. به علت فرآیند ویژه‌ای که ساخت مواد منظم ایجاد می‌کند، این مواد گران‌تر و دارای محدودیت‌های بیشتری هستند. به این ترتیب اگر بتوان از مواد بی‌نظم استفاده لازم را برد، هزینه‌های ساخت و محدودیت‌های ساخت و کاربرد کاهش می‌یابد. نیم‌رساناهای آلی بی‌نظم به علت وجود بی‌نظمی ساختاری و کم بودن وابستگی خواص اپتوالکترونیکی آن‌ها به موقعیت فضایی عناصر سازنده‌شان خمش پذیری نسبتاً بالایی دارند. بلورها دارای ساختار منظم هستند و با چنین ساختار منظمی، خواص اپتوالکترونیکی خاصی از خود نشان می‌دهند. اگر این نظم از بین برود، خواص اپتوالکترونیکی‌شان هم دچار نقص می‌شود.

منظور از وابستگی فضایی عناصر سازنده به خواص اپتوالکترونیکی این است که بخاطر بی‌نظمی ذاتی این مواد، مانند بلورها نیستند که فقط در حالت بلوری رفتار اپتوالکترونیکی خاصی از خود نشان بدهند. بلور ساختار منظمی است که اگر نظم آن از بین برود بسیاری از خواصی که در حالت بلوری از خود نشان می‌دهد را از دست می‌دهد، اما نیم‌رسانای آلی بی‌نظم چنین نیست. همچنین می‌توان این مواد را به صورت شفاف در محدوده‌ی طیف مرئی نیز تولید کرد که کاربردهای خاص خود را دارد.

اگر الکترون را در نیم‌رسانای آلی بی‌نظم بگذاریم، به علت یکسان نبودن فواصل بین اتمی یا مولکولی، برای حرکت الکترون محدودیت ایجاد می‌شود. به این ترتیب تراز ناجایگزیدگی با میزان بی‌نظمی دچار محدودیت می‌شود [۴].

مواد نیم‌رسانای آلی بی‌نظم به سه دسته کلی تقسیم می‌شوند:

- گروه‌های مولکولی^۱: به شکل لایه‌های نازک بی‌شکل یا آمورف و با روش‌های تبخیر یا پوشش‌دهی چرخشی^۲ تولید می‌شوند. کاربرد آن‌ها در LEDها و لایه‌های نازک پلیمر آلیش^۳ یافته است و در مقایسه وسیعی در الکتروفوتوگرافی^۴ بکار می‌روند.
- بلورهای مولکولی^۵: بلوری که پایه‌هایش را مولکول‌ها تشکیل دهند تصور کنید، چنین بلوری را بلور مولکولی می‌گویند و مورد مطالعاتی خوبی برای بررسی تفاوت بین نیم‌رساناهای آلی و غیرآلی است.
- لایه‌های نازک پلیمر: بعضی اوقات آن‌ها را بعنوان زنجیره‌ی کوالانسی از واحدهای تکرار شونده‌ی مولکول‌های جفت شده در نظر می‌گیرند. از دیدگاه فن‌آورانه به علت این که محلول آن‌ها نیز قابلیت فرآوری دارد مورد توجه قرار گرفته است. این قابلیت باعث می‌شود تا از روش‌های مختلف لایه‌نشانی از قبیل پوشش‌دهی چرخشی، جوهر-افشان^۶، اسپری پاپرولیز^۷ و روش‌های صنعتی بتوان استفاده کرد. همچنین مناسب مخلوط^۸ کردن هم هستند، چرا که مخلوط‌های پلیمری از لحاظ ترمودینامیکی پایداری بیشتری دارند و در عین حال تمایل کمتری به بلوری شدن دارد. این دسته از نیم‌رساناهای آلی بی‌نظم از لحاظ علمی بخاطر پیچیدگی‌ای که دارند مورد توجه هستند [۹].

۵.۲ اکسیتون

اکسیتون در مواد نیم‌رسانای معدنی به زوج الکترون-حفره‌ی مقید گفته می‌شود. فرض کنید انرژی توسط فوتون به ماده منتقل شود، اگر الکترون انرژی فوتون را جذب و به تراز بالاتر برود، آن الکترون و جای خالی آن که بعنوان حفره^۹ در نظر گرفته می‌شود رفتاری شبیه به یک ذره از خود بروز می‌دهند و به همین دلیل به آن شبه ذره گفته می‌شود. اکسیتون می‌تواند در بلور عایق تشکیل شود، در آن حرکت کند و انتقال دهنده انرژی باشد. هر وقت انرژی فوتون جذب شده بیشتر از گاف نواری باشد، الکترون آزاد و حفره‌ی آزاد تشکیل می‌شوند.

انرژی بستگی اکسیتون برای مواد مختلف در جدول ۱.۲ ذکر شده است. انرژی بستگی یا تقید^{۱۰} اکسیتون به انرژی‌ای گفته می‌شود که برای شکستن اکسیتون در حالت پایه به

¹Molecular assemblies

²Spin coating

³Doped polymer films

⁴Xerography

⁵Molecular crystals

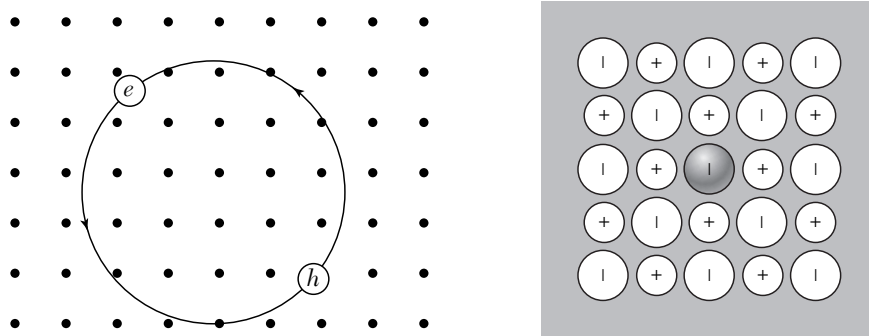
⁶Ink-jet

⁷Spray pyrolysis

⁸Blending

⁹Hole

¹⁰Binding energy



شکل ۴.۲: اکسیتون به زوج الکترون-حفره مقید گفته می‌شود که با یکدیگر و آزادانه در بلور حرکت می‌کنند. شکل سمت چپ طرح‌واره اکسیتون مات-وانیه و شکل سمت راست طرح‌واره اکسیتون فرنکل است [۱۸].

یک الکترون آزاد در نوار رسانش و یک حفره در نوار ظرفیت نیاز است. از آنجا که انرژی بستگی کاملاً توسط جاذبه‌ی کولنی و طبق رابطه‌ی (۲.۲) تعیین می‌شود، هر چه قطبیدگی مواد بالاتر باشد، انرژی بستگی‌شان پایین می‌آید. انرژی بستگی با ثابت دی‌الکتریک بصورت معکوس رابطه دارد [۱۸]:

$$U(r) = \frac{-e^2}{\epsilon r} \quad (2.2)$$

در این رابطه r فاصله‌ی بین الکترون-حفره و ϵ ثابت دی‌الکتریک است. همه‌ی اکسیتون‌ها با توجه به این که نهایتاً در فرآیند بازترکیب^۱، الکترون اصطلاحاً به حفره سقوط می‌کند، ناپایدارند. تا کنون دو دسته بندی کلی برای اکسیتون‌ها در نظر گرفته شده است. دسته‌ی اول شامل اکسیتون‌های فرنکل^۲ هستند که به لحاظ فضایی کوچک بوده و تقید قوی دارند. دسته‌ی دوم اکسیتون‌های مات-وانیه^۳ هستند که فاصله‌ی بین الکترون-حفره زیاد و از مرتبه‌ی چندین ثابت شبکه است. این فاصله‌ی زیاد باعث تضعیف تقید بین زوج الکترون-حفره می‌شود.

جدول ۱.۲: انرژی بستگی اکسیتون بر حسب میلی الکترون ولت [۱۸]

Si	۱۴/۷	BaO	۵۶	RbCl	۴۴۰
Ge	۴/۱۵	InP	۴	LiF	۱۰۰۰
GaAs	۴/۲	InSb	۰/۴	AgBr	۲۰
GaP	۳/۵	KI	۴۸۰	AgCl	۳۰
CdS	۲۹	KCl	۴۰۰	TlCl	۱۱
CdSe	۱۵	KBr	۴۰۰	TlBr	۶

^۱Recombination

^۲Frenkel exciton

^۳Mott-Wanier exciton

مشخصاً فاصله‌ی متقابل^۱ الکترون-حفره از یکدیگر بر هم‌پوشانی توابع موج‌شان تأثیرگذار است. فاصله‌ی متوسط زوج الکترون-حفره $\langle r_{eh} \rangle$ را معمولاً به‌عنوان اندازه‌ی اکسیتون در نظر می‌گیرند [۹]. طرح‌واره این دو نوع اکسیتون در شکل ۴.۲ نمایش داده شده است، در ادامه به معرفی آن‌ها می‌پردازیم.

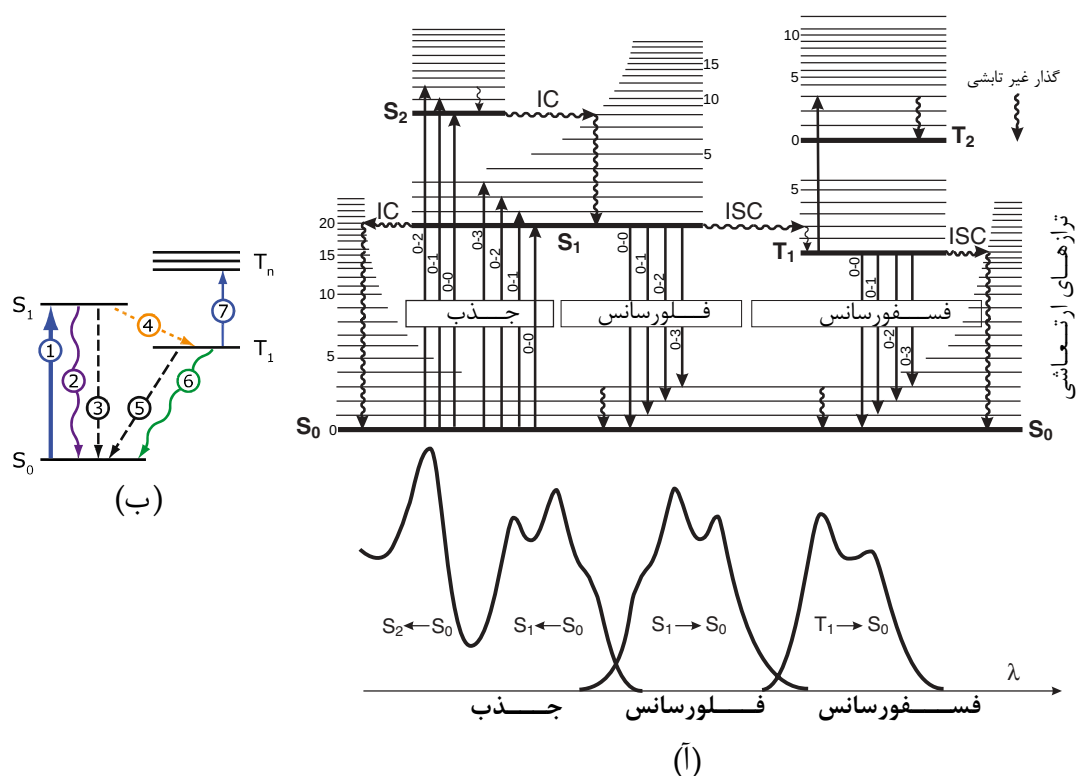
اکسیتون فرنکل: به الکترون-حفره‌ی برانگیخته و مقید به یکدیگر که روی یک اتم یا در نزدیکی آن جایگزیده‌اند اکسیتون فرنکل گفته می‌شود. روی همان اتمی که الکترون وجود دارد معمولاً حفره هم وجود دارد، اما اکسیتون می‌تواند در هر جای بلور باشد. اکسیتون فرنکل می‌تواند در اثر جفت شدگی بین همسایه‌هایش از یک اتم به اتم دیگر بجهد. اکسیتون فرنکل را اصولاً می‌توان یک اتم یا مولکول در حالت برانگیخته خودش در نظر گرفت. اگر بخواهیم طبق رابطه‌ی (۲.۲) این اکسیتون‌ها را بررسی کنیم باید بگوییم در موادی وجود خواهند داشت که ثابت دی‌الکتریک در آن‌ها کوچک باشد.

اکسیتون مات-وانیه: همان‌طور که اشاره شده این نوع اکسیتون تقید ضعیفی دارد. اگر الکترون در نوار رسانش و حفره‌ی ایجاد شده بواسطه‌ی برانگیختگی الکترون، در نوار ظرفیت باشد، آن‌گاه اکسیتون مات-وانیه داریم. طبق رابطه‌ی (۲.۲) این اکسیتون‌ها در موادی وجود دارند که ثابت دی‌الکتریک در آن‌ها زیاد است [۱۸]. در شکل ۴.۲ طرح‌واره این دو نوع اکسیتون نشان داده شده است.

در نیم‌رساناهای آلی بی‌نظم از آنجا که برهم‌کنش میان واحدهای تشکیل دهنده (مولکول‌ها و یا قطعات و بخش‌های پلیمرها) کم است، اکسیتون تولید شده در یک واحد بر روی آن واحد جایگزیده می‌ماند. بر این اساس اکسیتون تولید شده در نیم‌رسانای آلی بی‌نظم، عملاً اکسیتون فرنکل-گونه است و نیز به همین دلیل، اکسیتون فرنکل در مواد آلی بی‌نظم در حقیقت یک مولکول برانگیخته است و به جای عبارت الکترون-حفره مقید، از عبارت مولکول برانگیخته برای توصیف اکسیتون در آن‌ها استفاده می‌شود. ثابت دی‌الکتریک^۲ در نیم‌رساناهای آلی در حدود $\epsilon \approx 3$ است. انرژی بستگی اکسیتون‌ها در این مواد از 0.4 تا 1 الکترون ولت است [۴].

در شکل ۵.۲ فرآیندهایی که برای اکسیتون در نیم‌رسانای آلی بی‌نظم ممکن است رخ دهد نشان داده شده‌اند. وقتی طی فرآیند جذب اکسیتون شکل گرفت، چند فرآیند برای آن می‌توان متصور شد: ممکن است باز ترکیب الکترون و حفره بصورت تابشی رخ دهد که نتیجه‌اش تابش به شکل فلورسانس خواهد بود، این همان فرآیندی است که در OLED رخ می‌دهد. شاید باز ترکیب بصورت غیر تابشی رخ دهد و به این ترتیب اکسیتون انرژی خود را با گیر افتادن در تله‌ها از دست دهد. فرآیند دیگری که ممکن است رخ دهد باز ترکیب غیر تابشی و عبور بین سیستمی (ISC)^۳ است. اگر عبور بین سیستمی رخ دهد اکسیتونی خواهیم داشت که طول

¹Mutual²Dielectric constant³Intersystem crossing



شکل ۵.۲: گذارهای الکترونی در مولکول‌ها (آ) جذب در طول موج‌های کمتر اتفاق می‌افتد. حالت پایه S_0 ، اولین حالت برانگیخته یگانه با S_1 و دومین حالت برانگیخته یگانه با S_2 نمایش داده شده است. اولین حالت برانگیخته سه‌گانه با T_1 و به همین ترتیب حالت‌های بالاتر نمایش داده می‌شوند. وقتی نور جذب می‌شود اکسیتون اسپین یگانه تشکیل می‌شود که اگر بصورت تابشی انرژی‌اش را پس دهد، فلورسانس رخ می‌دهد. ممکن است طی فرآیند انتقال داخلی IC، انرژی بصورت غیر تابشی پس داده شود. اگر انرژی جذب شده آن قدر بالا باشد که سبب گذار به S_2 شود، ابتدا طی فرآیند IC به S_1 بصورت غیر تابشی گذار رخ می‌دهد و بعد مانند فرآیندهایی که برای S_1 گفته شد، گذار رخ می‌دهد. حالت یگانه ممکن است بر اثر ISC تبدیل به حالت سه‌گانه شود که این اتفاق طی گذاری غیر تابشی رخ می‌دهد. اگر حالت سه‌گانه انرژی‌اش را بصورت تابشی از دست بدهد، فسفرسانس رخ می‌دهد که فوتون تابش شده انرژی کمتری نسبت به فوتون‌های فلورسانس و جذب دارد. ممکن است حالت سه‌گانه بصورت غیر تابشی و طی فرآیند ISC به حالت پایه برگردد. (ب) خلاصه‌ی فرآیندهای ممکن پس از جذب نور که منجر به تشکیل حالت برانگیخته می‌شود ۱- جذب ۲- فلورسانس ۳ و ۵- گذار غیر تابشی ۴- عبور بین سیستمی ۶- فسفرسانس ۷- جذب نور القایی [۱۶، ۲۰]

عمر بالاتری دارد. در بخش ۲.۵.۲ در این مورد توضیح داده خواهد شد [۴، ۱۹].

۱.۵.۲ اسپین یگانه^۱

وقتی با جذب فوتون، اکسیتون شکل می‌گیرد، اسپین آن که از قواعد جفت‌شدگی اسپین-مدار در مکانیک کوانتومی پیروی می‌کند یگانه است، یعنی جمع اسپین‌ها در سیستم که این‌جا همان اکسیتون است، صفر است. اگر اسپین الکترون برانگیخته بالا باشد، اسپین

¹Spin Singlet

جدول ۲.۲: سازوکارهای شکل‌گیری و واپاشی حالت یگانه [۲۱]

$\nu_{\text{abs}} = I_{\text{abs}}$	$S + hv_i \rightarrow S^*$	جذب
$\nu_f = k_f[S^*]$	$S^* \rightarrow S + hv_f$	فلورسانس
$\nu_{\text{IC}} = k_{\text{IC}}[S^*]$	$S^* \rightarrow S$	تبدیل داخلی (Internal conversion)
$\nu_{\text{ISC}} = k_{\text{ISC}}[S^*]$	$S^* \rightarrow T^*$	عبور بین سیستمی

الکترون پایه، پایین است. بنابراین به راحتی می‌تواند با از دست دادن انرژی‌ای که منجر به برانگیختگی‌اش شده مثلاً به شکل تابشی، به حالت قبل از برانگیختگی برگردد. اگر این اتفاق رخ دهد فلورسانس رخ داده که شدت بالایی دارد و در زمان بسیار کوتاهی پس از جذب رخ می‌دهد، به عبارت دیگر فلورسانس فرآیندی بسیار سریع است. علاوه بر این اکسیتون‌های اسپین یگانه فراوانی بسیار بیشتر نسبت به اکسیتون اسپین سه‌گانه^۱ دارند [۱۶]. تحریک نوری اسپین را تغییر نمی‌دهد و به همین دلیل اکسیتون‌هایی که با تابش شکل می‌گیرند از نوع اسپین یگانه هستند در حالی که تحریک الکتریکی باعث شکل‌گیری هر دو نوع اکسیتون می‌شود [۹]. در مکانیک کوانتومی اسپین یگانه، با رابطه زیر نشان داده می‌شود [۲۲].

$$|\text{حالت یگانه}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (۳.۲)$$

سازوکارهای شکل‌گیری و واپاشی^۲ حالت یگانه در جدول ۲.۲ بررسی شده‌اند. اگر S مولکول جذب کننده باشد، آن گاه S^* حالت برانگیخته‌ی یگانه‌ی آن مولکول است. ν_i فرکانس فوتون ورودی و ν_f فرکانس فوتون فلورسانس شده است. T^* نشان‌دهنده‌ی حالت سه‌گانه است، ν_{IC} نرخ فرآیند تبدیل داخلی و به همین ترتیب ν_{ISC} نرخ فرآیند عبور بین سیستمی است. I_{abs} میزان جذب فوتون است. عبور بین سیستمی یا ISC وقتی اتفاق می‌افتد که گذار غیر تابشی الکترون برانگیخته به تراز دیگری رخ دهد به طوری که اسپین آن عوض شود. تبدیل داخلی یا IC وقتی اتفاق می‌افتد که گذار غیرتابشی الکترون برانگیخته به تراز دیگری رخ دهد به طوری که اسپین آن تغییر نکند. k نیز نرخ ثابتی است که بستگی به نوع فرآیند دارد و h ثابت پلانک^۳ است. در ادامه به توضیح فرآیند فلورسانس که به خاطر واهلش اکسیتون اسپین یگانه رخ می‌دهد می‌پردازیم. در فصل اول اشاره کردیم اساس کار لامپ‌های فلورسنت، پدیده‌ی فلورسانس است.

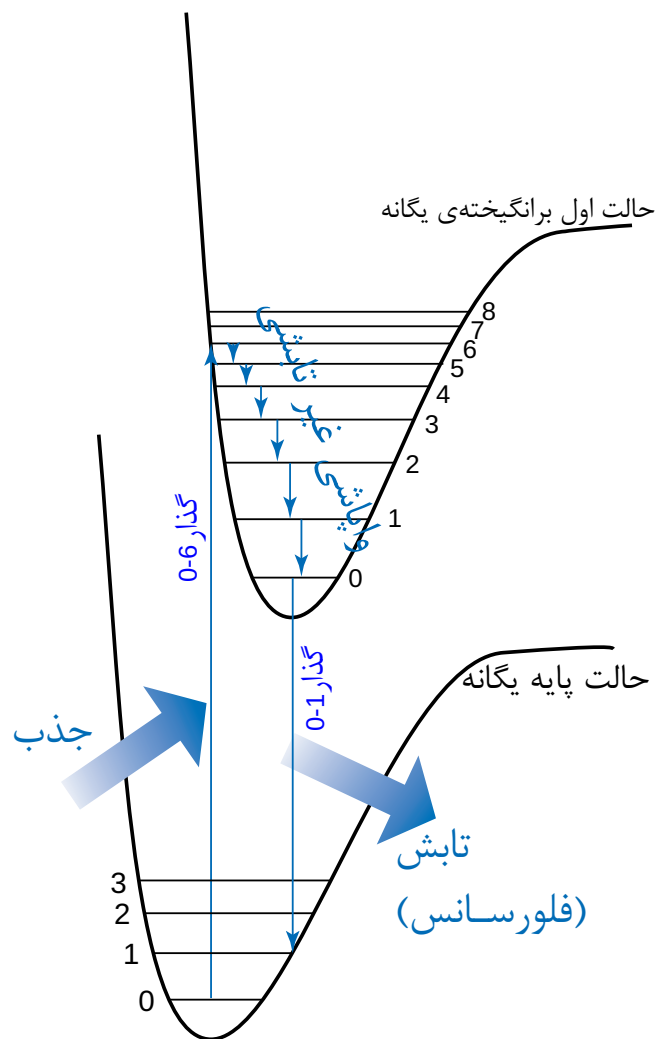
فلورسانس: مراحل فلورسانس در شکل ۶.۲ موسوم به نمودار پیرین-جابلونسکی^۴ نشان داده شده است. جذب تابش باعث می‌شود مولکول به حالت برانگیخته‌ی الکترونی برود. مولکول برانگیخته در معرض برخورد با همسایه‌هایش و از دست دادن انرژی‌اش به شکل غیرتابشی است. گفتیم فونون کوانتای ارتعاش شبکه است. از آن جا که فونون‌ها حامل انرژی

¹Spin Triplet

²Decay

³Plank's constant

⁴Perrin-Jablonski



شکل ۶.۲: مراحل اولیه که منجر به فلورسانس می‌شود. پس از جذب، حالت‌های ارتعاشی بالا تحت تأثیر واپاشی غیرتابشی به محیط، انرژی‌شان را از دست می‌دهند [۲۱].

هستند، می‌توانند باعث شوند تا بین ترازهای ارتعاشی^۱ گذار رخ دهد. ترازهای ارتعاشی به شکل نردبانی از ترازها ظاهر می‌شوند و انرژی ترازها پله پله کم می‌شود تا آنجا که به پایین‌ترین تراز ارتعاشی مولکول می‌رسد. ممکن است مولکول‌های همسایه‌ی مولکول برانگیخته دیگر نتوانند پذیرای اختلاف انرژی‌ای که نیاز است باز پس داده شود تا مولکول برانگیخته به حالت پایه‌اش برود باشند. این اختلاف انرژی نسبتاً میزان بالایی دارد، بنابراین ممکن است حالت برانگیخته آن قدر پایدار بماند تا انرژی باقیمانده را بصورت تابش خودبه‌خودی^۲ از دست بدهد [۲۱].

گذار به ترازهای پایین الکترونی بصورت عمودی است (در مطابقت با اصل فرانک-کاندن^۳). اصل فرانک-کاندن بیان می‌دارد برانگیختگی الکترونی بصورت عمودی رخ می‌دهد چرا که

^۱Vibrationla levels

^۲Spontaneous

^۳Franck-Condon principle

فرآیندهای مربوط به الکترون‌ها (به‌علت سبک‌تر بودن) بسیار سریع‌تر از هسته‌ها (به‌علت بسیار سنگین‌تر بودن) است و طی یک فرآیند جذب یا تابش، ابتدا فرآیندهای الکترونی (عمودی) رخ می‌دهند و سپس هسته‌ها به کندی خود را با آن وفق می‌دهند (فرآیندهای افقی). در شکل ۶.۲ گذارهای الکترونی منجر به فلورسانس نشان داده شده‌اند، اگر الکترون از تراز ۰ حالت پایه مولکول به تراز ۱ حالت برانگیخته مولکول گذار کند، می‌گوییم گذار 0-1 داریم. به این ترتیب جذب 0-0 و گذارهای فلورسانسی را می‌توان انتظار داشت. طیف جذب فلورسانس ناشی از گذارهای 0-0, 1-0, 2-0, ... است.

با توجه به توضیحاتی که دادیم و همان‌طور که در نمودار پیرین-جابلونسکی ۶.۲ نشان داده شده، گذار 1-0 دارای انرژی کمتری نسبت به گذار 0-0 است. دلیل کاهش فرکانس بخاطر این است که گذار تابشی، پس از انتقال انرژی به محیط در ترازهای ارتعاشی رخ می‌دهد [۲۱]. این پدیده به انتقال استوکس^۱ معروف است. اگر گذار 0-8 رخ دهد، ابتدا بصورت غیرتابشی گذار به 0 در حالت اول برانگیخته رخ می‌دهد و سپس گذار تابشی به حالت پایه یگانه رخ می‌دهد [۲۰].

۲.۵.۲ اسپین سه‌گانه

حالتی را در نظر می‌گیریم که اکسیتون اسپین یگانه توسط عبور بین سیستمی به اکسیتون سه‌گانه تبدیل می‌شود (فرآیند ۴ در شکل ۵.۲ ب). این تبدیل به خاطر جفت شدگی اسپین مدار انجام می‌شود. از نگاه کوانتومی یعنی سه حالت متناظر با یک انرژی داریم. جمع اسپین در حالت سه‌گانه یک است. نمایش کوانتومی اسپین سه‌گانه با رابطه‌ی زیر داده می‌شود [۲۲]:

$$| \text{حالت سه‌گانه} \rangle = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{3}}(|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle) \\ \frac{1}{\sqrt{3}}(|\uparrow\uparrow\rangle - |\downarrow\downarrow\rangle) \\ \frac{1}{\sqrt{3}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \end{cases} \quad (4.2)$$

بنا به قواعد انتخاب در مکانیک کوانتومی، این حالت به راحتی نمی‌تواند به حالت یگانه تبدیل شود و انرژی خود را گسیل کند [۱۹]. اسپین سه‌گانه دارای انرژی کمتر نسبت به اسپین یگانه است اما بخاطر محدودیتی که در مکانیک کوانتومی برای تبدیل حالت سه‌گانه به یگانه وجود دارد، طول عمر آن بیشتر از حالت یگانه است. در ماده‌ی نیم‌رسانای آلی بی‌نظم، اکسیتون اسپین سه‌گانه معمولاً دارای طول عمر ۶ برابری نسبت به اکسیتون اسپین یگانه است [۱۶]. اگر چگالی حالات اسپین سه‌گانه زیاد باشد، ممکن است تعدادی از آن‌ها به سمت هم یا بار پخش شوند و باعث شود تابش به اصطلاح خاموش^۲ شود. این خاموشی باعث کاهش بازده نوری می‌شود. هر فرآیندی که باعث شود طول عمر اکسیتون کم شود را خاموشی می‌گوییم.

¹Stocks Shift

²Quench

بنابراین کلید افزایش بازده، مشخصه‌ای است که بر پخش تأثیر می‌گذارد که در این پایان‌نامه به آن خواهیم پرداخت [۴].

ساعت‌های قدیمی نشانگرهای فسفری داشتند که وقتی در تاریکی قرار می‌گرفتند تا مدتی تابش می‌کردند. ذره‌ای که باعث تابش فسفرسانس می‌شود اکسیتون اسپین سه‌گانه است. متاسفانه در مواد نیم‌رسانای آلی بی‌نظم، انرژی ذخیره شده در حالت سه‌گانه، اغلب به شکل تابش نوری یعنی تابشی که در محدوده‌ی طیف مرئی باشد آزاد نمی‌شود و بصورت غیرتابشی واپاشی می‌کنند. وقتی از ترکیبات فلزات آلی^۱ استفاده شود از حالت‌های سه‌گانه هم می‌توان برای کاربردهای تابشی استفاده کرد، از جمله‌ی این کاربردها در ساخت LEDهای تک رنگ یا سفید است. همچنین گمانه‌هایی مبنی بر سودمندی حالت‌های سه‌گانه به علت طول پخش بیشتری که دارند، در افزایش بهره‌وری سلول‌های خورشیدی وجود دارد. در حالت سه‌گانه مانند حالت یگانه، حالت‌های برانگیخته‌ی T_4, T_3, T_2 و ... داریم که معمولاً به کمترین حالت برانگیخته یعنی T_1 واهلیده می‌شوند. باید توجه داشت این واهلش به معنی نابودی نیست. نردبان انرژی را در شکل ۵.۲ در نظر بگیرید، فرض کنید اکسیتون اسپین سه‌گانه به محض تشکیل در پله‌ی چهارم یا تراز چهارم این نردبان قرار گیرد، اگر آرام آرام به پله‌های پایین‌تر بیاید، این کاهش انرژی را واهلش انرژی می‌گوییم. بنابراین هنوز حالت سه‌گانه وجود دارد اما در کمترین انرژی ممکن، یعنی هنوز روی نردبان انرژی قرار دارد، اگر از نردبان انرژی خارج شود، دیگر اکسیتون اسپین سه‌گانه نیست و به حالت پایه برگشته است.

عبور بین سیستمی به جفت‌شدگی اسپین-مدار و هم‌پوشانی ارتعاشی بین سه‌گانه و یگانه بستگی دارد. این هم‌پوشانی توابع موج وقتی که حالت‌های یگانه و سه‌گانه از لحاظ انرژی به هم نزدیک باشند یعنی انرژی تبادل^۲ آن‌ها کم باشد، بصورت چشم‌گیری افزایش پیدا می‌کند. تفاوت انرژی بین حالت یگانه و سه‌گانه را انرژی تبادل می‌نامند. اگر تبدیل بصورت مؤثر از حالت یگانه به سه‌گانه رخ دهد، فلورسانس کاهش می‌یابد. جمعیت حالت‌های سه‌گانه در دمای پایین زیاد است، در دمای اتاق این جمعیت به سبب پخش به سایت‌های خاموش کننده^۳ کاهش می‌یابد. فرآیندهای ممکن برای ایجاد اکسیتون اسپین سه‌گانه به دو دسته فرآیندهای اپتیکی و الکتریکی تقسیم می‌شود که فرآیندهای اپتیکی از قرار زیر هستند:

۱- **فرآیند عبور بین سیستمی:** گفتیم وقتی نور جذب می‌شود حالت یگانه تولید می‌شود، فرض کنید این حالت را با S_1 یا $|\psi^0\rangle$ نشان دهیم. حالت سه‌گانه از طریق عبور بین سیستمی و طبق رابطه ذیل بوجود می‌آید:

$$k_{ISC} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle \psi^0 | H_{SO} | \psi^0 \rangle [FCWD] \quad (5.2)$$

که ψ^0 و ψ^0 به ترتیب تابع موج حالت‌های مختل نشده‌ی یگانه و سه‌گانه می‌باشند. [FCWD] چگالی حالت‌های وزن‌دهی شده‌ی فرانک-کاندن است.

¹Organometallic

²Exchange energy

³Quenching sites

۲- حساس سازی^۱: در هیدروکربن‌ها^۲ جفت شدگی اسپین-مدار ضعیف است که باعث می‌شود عبور بین سیستمی ضعیفی را شاهد باشیم. به این ترتیب به‌خاطر جمعیت پایین حالت‌های سه‌گانه، آشکارسازی فسفرسانس به‌سختی امکان‌پذیر است. یکی از راه‌حل‌ها استفاده از حساس‌ساز حالت سه‌گانه است. افزایش جمعیت حالت‌های سه‌گانه اتفاقی است که با استفاده از این حساس‌سازها رخ می‌دهد.

۳- تولید حالت سه‌گانه با استفاده از شکافت^۳: با شکافت یک حالت یگانه به دو حالت سه‌گانه که در مولکول‌های مجاور بصورت جایگزیده ایجاد می‌شوند انجام می‌پذیرد.

و اما روش الکتریکی از این قرار است: همانطور که گفته شد حالت‌های برانگیخته ممکن است با برانگیختگی الکتریکی یا نوری ایجاد شوند. اما در روش الکتریکی، بار از الکترودها تزریق می‌شود و الکترون را یا در زنجیره‌ی پلیمر قرار می‌دهد یا باعث حذف آن از حلقه‌ی پلیمری می‌شود. الکترون‌ها و حفره‌ها در لایه‌ی نازک نیم‌رسانا پخش می‌شوند و بر اثر نیروی کولنی جذب هم می‌شوند و S_1 یا T_1 را تشکیل می‌دهند. اگر حالت‌های سه‌گانه و یگانه با سطح مقطع‌های جذب یکسان تشکیل شوند، آنگاه ۷۵٪ حالت‌های تشکیل شده سه‌گانه و تنها ۲۵٪ حالت‌ها یگانه هستند. هنوز امکان انجام عبور بین سیستمی وجود دارد. با این نسبت‌ها می‌بینیم که بازده LED دارای محدودیت است [۹].

فسفرسانس: فسفرسانس نیز مانند فلورسانس تابش خودبه‌خودی است، با این تفاوت که در فلورسانس، تابش طی مدتی کوتاه و در حدود چند نانو ثانیه پس از جذب انجام می‌شود در حالی که در فسفرسانس تابش خودبخودی برای مدتی طولانی‌تر (بعضاً تا ساعت‌ها) پس از جذب رخ می‌دهد. به‌عبارت دیگر در فلورسانس، انرژی جذب شده به‌سرعت و با تابش مجدد از دست می‌رود در حالی که در فسفرسانس انرژی ذخیره می‌شود و کم‌کم به صورت تابشی نشت می‌کند [۲۱].

در جدول ۳.۲ زمان رخداد فرآیندهای جذب، واهلش ارتعاشی، عبور بین سیستمی، تبدیل داخلی و طول عمر اکسیتون‌های اسپین یگانه و سه‌گانه فهرست شده‌اند.

۳.۵.۲ اکسیمر^۴ و پلارون^۵

حالت‌های برانگیخته محدود به حالت‌های یگانه و سه‌گانه نمی‌شوند. حالت‌های دیگری هم وجود دارند که صرفاً و در حد آشنایی در مورد آن‌ها بیشتر می‌خوانیم.

اکسیمر یا اکسی‌پلکس^۶: تابع موج کلی حالت برانگیخته را می‌توان به شکل زیر نشان

¹Sensitization

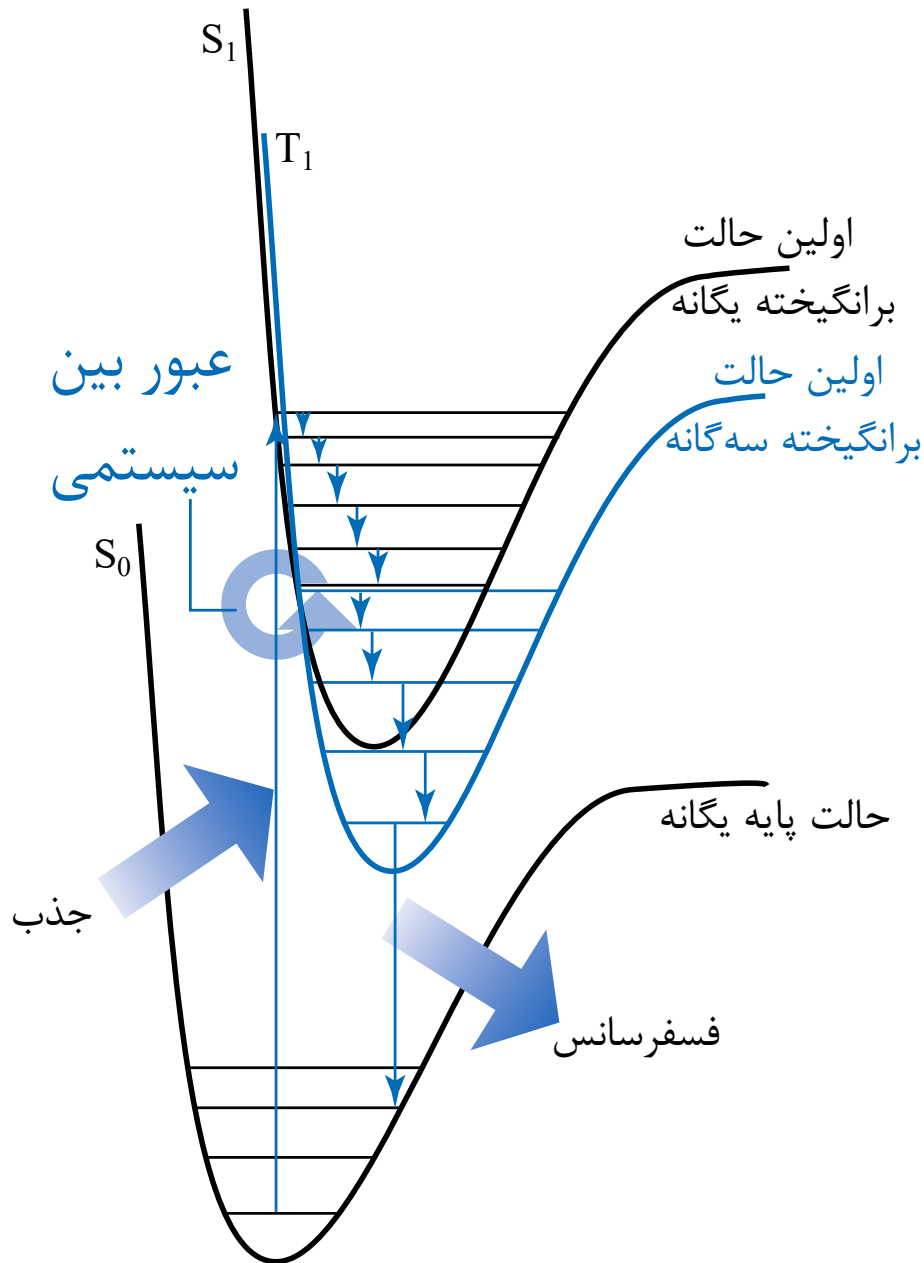
²Hydrocarbons

³Fission

⁴Excimer

⁵Polaron

⁶Exciplex



شکل ۷.۲: مراحلی که منجر به فسفرسانس می‌شود. مرحله‌ی مهم عبور بین سیستمی است که حالت یگانه به سه‌گانه تبدیل می‌شود [۲۱].

داد:

$$\psi = c_1\psi(A^*B) + c_2\psi(AB^*) + c_3\psi(A^-B^+) + c_4\psi(A^+B^-) \quad (۶.۲)$$

تابع موج اکسیمر روی دو مولکول در مجاورت هم یا پلیمر امتداد می‌یابد، برای اکسیمر دو مولکول از یک نوع هستند یعنی $A = B$ ، اما برای اکسی پلکس این‌طور نیست.

پلارون: وقتی عبارتهای مربوط به یون در معادله (۶.۲) بزرگ شوند، به حالت برانگیخته، اکسیتون انتقال دهنده بار می‌گوییم. وقتی بارهای مثبت و منفی روی دو زنجیره یا مولکول مقید شده با برهمکنش کولنی باشند، زوج پلارون داریم. معمولاً حالت انتقال دهنده‌ی بار را

جدول ۳.۲: زمان رخداد فرآیندهای اپتوالکترونیکی مختلف [۲۰]

فرآیند	زمان بر حسب ثانیه
جذب	۱۰-۱۵
واهلش در ترازهای ارتعاشی	۱۰-۱۲ - ۱۰-۱۰
طول عمر حالت یگانه - فلورسانس	۱۰-۱۵ - ۱۰-۷
عبور بین سیستمی	۱۰-۱۰ - ۱۰-۸
تبدیل داخلی	۱۰-۱۱ - ۱۰-۹
طول عمر حالت سه گانه - فسفرسانس	۱۰-۶ - ۱۰

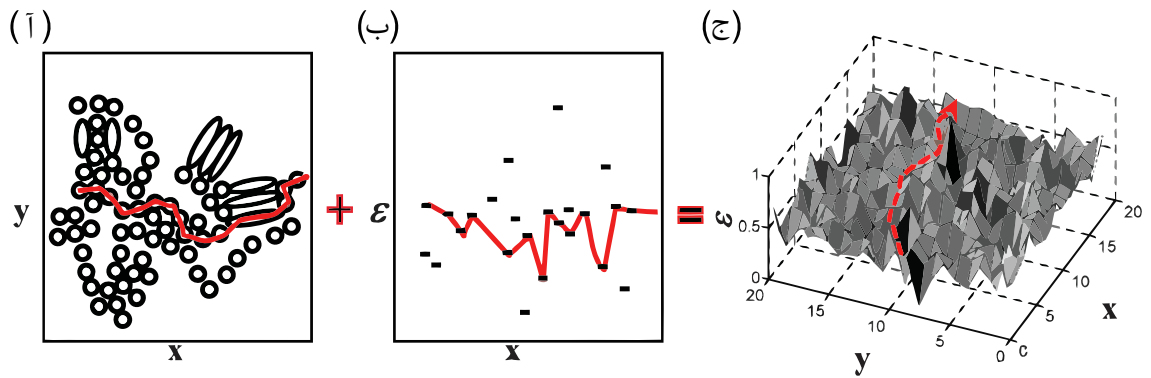
با پلارون هم معنی در نظر می‌گیریم [۹]. پلارون به عبارتی شبه‌ذره‌ای است که از اکسیتون و فونون مجازی مربوط به آن اکسیتون تشکیل شده است [۲۳]. در این پایان‌نامه به اکسیمر و پلارون نمی‌پردازیم.

۶.۲ ترابرد

برای بررسی نظری اتفاقات مختلف معمولاً به مشخصه‌های کلیدی نگاه و بر اساس آن‌ها مدل ارائه می‌دهیم. در نظر بگیرید قرار است یک پرتابه را بررسی نظری کنیم، مشخصه‌های کلیدی عبارت‌اند از جهت نیروی اعمال شده، میزان نیروی اعمال شده و سرعت پرتابه. به همین ترتیب برای بررسی حالت‌های سه‌گانه و اتفاقات مرتبط به آن که در این پایان‌نامه واهلش و نابودی سه‌گانه-سه‌گانه است، باید مشخصه‌های اصلی و تعیین کننده را شناسایی و سپس به فرمول‌بندی و ارایه مدل پردازیم. با اکسیتون قبلاً آشنا شدیم. اگر بخواهیم از فرآیندهایی بهره ببریم که اکسیتون در آن‌ها نقش بازی می‌کند باید در اولین قدم بدانیم اکسیتون در ماده چطور حرکت می‌کند. ترابرد بار به‌خوبی شناخته شده است، می‌توانیم سازوکارهای ترابرد بار را برای اکسیتون بکار ببریم چرا که شباهت زیادی به هم دارند.

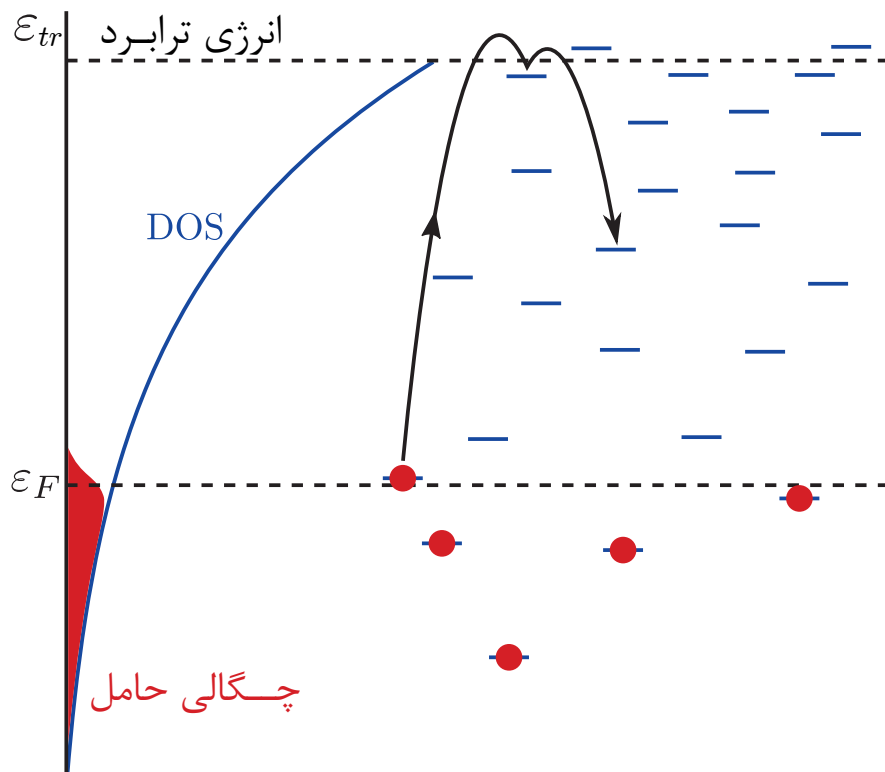
ترابرد بار در نیم‌رسانای آلی بی‌نظم به‌خاطر جهش‌های غیر همدوس بین حالت‌های جایگزیده است [۱۰]. بعد از این که اکسیتون شکل گرفت، می‌تواند در ماده جابجا شود، برای توضیح بیشتر توجه کنید که جفت شدگی بین مولکولی ضعیف باعث شده تا نوار ظرفیت و رسانش در بلورهای مولکولی باریک شود تا حدی که معمولاً کمتر از $1/\alpha$ الکترون ولت است. بنابراین فاصله‌ی آزاد میانگین یک حامل بار با احتساب پراکندگی‌های فونونی در دمای اتاق از مرتبه‌ی ثابت شبکه است. در شکل ۸.۲ سه نمایش مختلف برای ترابرد بار با استفاده از سازوکار جهش نمایش داده شده است.

با احتساب بی‌نظمی حاضر در جامدات غیربلوری آلی، به‌راحتی می‌توان ترابرد را در ساده‌ترین شکل، به‌صورت انتقال حامل بار بین مولکول‌هایی که منتقل کننده می‌نامیم‌شان و منظورمان جایگاه‌هایی است که بار از آن‌ها برای ترابرد استفاده می‌کند، در نظر بگیریم. با در نظر



شکل ۸.۲: ترابرد بار با سازوکار جهش. (آ) نمایش فضایی مولکول‌ها و زنجیره‌های مولکولی است و مسیر ترابرد با خط نشان داده شده است. (ب) معادل شکل (آ) در فضای انرژی است. مسیری که بار در (آ) می‌پیماید را در فضای انرژی نمایش می‌دهد. (ج) تلفیقی از (آ) و (ب) است [۲۴].

گرفتن میدان الکتریکی و دما، می‌بینیم انرژی برانگیختگی به خود مولکول و رخداد‌های بین مولکولی وابسته است و در حقیقت مجموع آن‌ها است. جایگاه‌های جهش بخاطر وضعیت ذاتی نیم‌رسانای آلی بی‌نظم از لحاظ فیزیکی نابرابر هستند، یعنی از دیدگاه انرژی، دارای انرژی‌های متفاوت هستند. توزیع این جایگاه‌ها در ترابرد نقش بزرگی دارد، بنابراین ابتدا به بررسی توزیع حالت‌ها در مواد نیم‌رسانای آلی بی‌نظم می‌پردازیم.



شکل ۹.۲: طرح‌واره توزیع حامل‌ها در DOS نامنظمی [۱۰].

۱.۶.۲ چگالی حالت‌ها

اگر در یک سیستم بخواهد ترابرد انجام بپذیرد، در قدم اول باید بدانیم کدام جایگاه‌ها به چه نحوی می‌توانند بستر ترابرد را فراهم کنند. توزیع حالت‌ها یا چگالی حالت‌ها (DOS^1) در این بخش مورد بحث قرار می‌گیرد. عبارت دیگر باید بدانیم توزیع انرژی جایگاه‌ها در ماده به چه شکل است چون همین جایگاه‌ها، بستر ترابرد را فراهم می‌کنند. اگر جایگاه فضایی حالت‌هایی که بستر ترابرد را فراهم می‌کنند همبستگی با انرژی حالت‌های جایگزیده نداشته باشد، با مدل بی‌نظم^۲ سر و کار داریم، اما اگر همبستگی بین جایگاه فضایی و انرژی حالت‌های جایگزیده برقرار باشد، آن‌گاه با مدل بی‌نظم همبسته^۳ CDM سر و کار داریم [۱۰].

اگر چه طیف انرژی در دسترس یا به عبارت دیگر شکل چگالی حالت‌ها برای حامل‌های بار مشخصه‌ای کلیدی برای یک سیستم است، چرا که نقش بزرگی در تعیین مشخصه‌های اپتوالکترونیکی از جمله ترابرد بار دارد، هنوز محققان روی شکل چگالی حالت‌ها در نیم‌رسانای آلی بی‌نظم توافق نظر ندارند. بر اساس شواهد تجربی، دو نوع چگالی حالت‌ها، نمایی و گاوسی بیشتر مورد توجه و استفاده محققان قرار گرفته است که در ادامه به بررسی آن‌ها می‌پردازیم.

چگالی نمایی حالت‌ها: طرح‌واره‌ی شکل نمایی چگالی حالت‌ها در شکل ۹.۲ نمایش داده شده است. بر اساس برخی شواهد تجربی، چگالی حالت‌ها در نیم‌رساناهای بی‌نظم به صورت نمایی است که به صورت زیر نمایش داده می‌شود:

$$g(\varepsilon) = \frac{N}{\sigma} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\sigma}\right) \quad (7.2)$$

در این رابطه N غلظت حالت‌های جایگزیده و σ مقیاس انرژی چگالی حالت‌ها و از مرتبه‌ی eV الکترون ولت است، البته به آن مشخصه‌ی بی‌نظمی هم می‌گویند. هر چه بی‌نظمی کم‌تر باشد، این مشخصه کوچک‌تر می‌شود. بعضی از پژوهشگران مدعی شده‌اند شکل نمایی چگالی حالت‌ها تخمین دقیقی برای ترانزیستورهای ساخته شده از مواد آلی است. اما همان پژوهشگران نشان داده‌اند که در غلظت‌های پایین، تحرک حامل μ به غلظت حامل‌ها n وابستگی ندارد و از آن مستقل است، یعنی چیزی که در OLEDها شاهد آن هستیم. این عدم وابستگی را شکل نمایی چگالی حالت‌ها نمی‌تواند توجیه کند [۱۰]. در این شکل چگالی حالت‌ها، ذرات حوالی سطح فرمی توزیع می‌شوند.

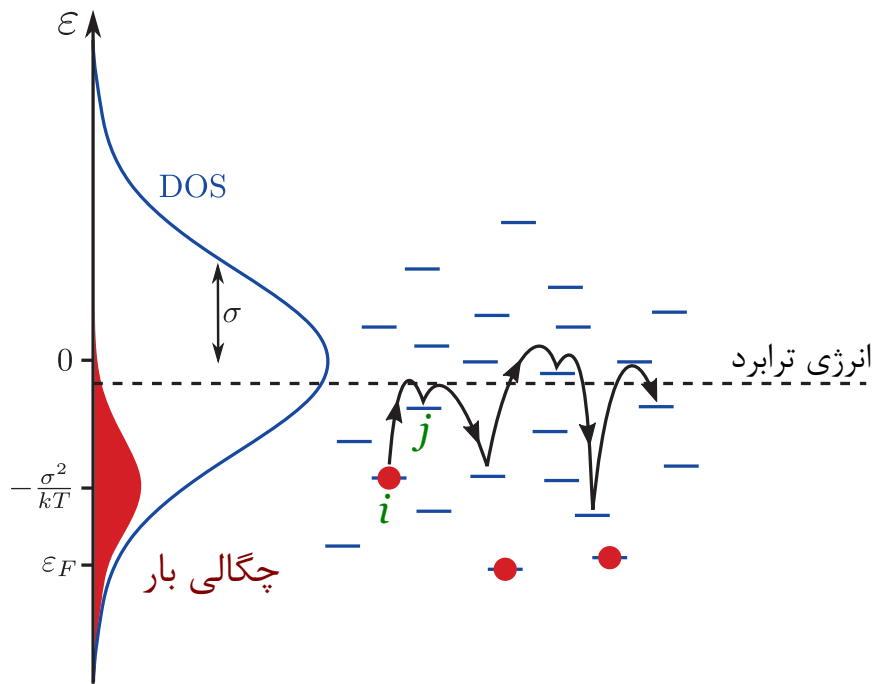
چگالی گاوسی حالت‌ها: نوع دیگری از چگالی حالت‌های جایگزیده انرژی که شواهد تجربی فراوانی بر تأیید آن وجود دارد، چگالی گاوسی حالت‌ها است که در شکل ۱۰.۲ بصورت طرح‌واره نشان داده شده است. طیف انرژی گاوسی با عبارت زیر توصیف می‌شود:

$$g(\varepsilon) = \frac{N}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\varepsilon^2}{2\sigma^2}\right) \quad (8.2)$$

¹Density Of States

²Disordered Model

³Correlated Disordered Model



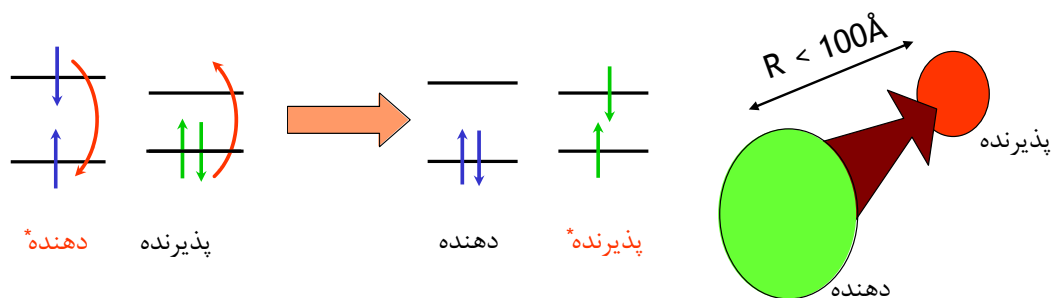
شکل ۱۰.۲: طرح‌واره‌ی رفتار حامل‌های بار در چگالی گاوسی حالت‌ها [۱۰].

این جایگاه‌ها، جاهایی هستند که بار می‌تواند از آن‌ها برای جهش استفاده کند. گفتیم N غلظت حالت‌های جایگزیده است که معمولاً بین $N \simeq 10^{20}$ و $N \simeq 10^{21}$ به ازای هر سانتیمتر مکعب تخمین زده می‌شود. σ مقیاس انرژی چگالی حالت‌ها است که معمولاً در نیم‌رسانای آلی بی‌نظم از مرتبه $\sigma \approx 0.1$ الکترون ولت تخمین زده می‌شود. روش‌های تجربی برای تعیین شکل چگالی حالت‌ها معمولاً دچار محدودیت است. برای مثال از اندازه‌گیری جریانی که به واسطه‌ی گرما تولید می‌شود و به آن جریان تحریک‌شده‌ی گرمایی^۱ (TSC) می‌گوییم برای تعیین شکل چگالی حالت‌ها استفاده می‌شود که اطلاعات قابل استنادی در طیف انرژی به‌خاطر گیر افتادن حامل‌ها در تله‌ها و اثرات متعاقب آن در حین ترابرد فراهم نمی‌کند [۱۰]. از آنجا که چگالی حالت‌های گاوسی موفقیت نسبی در توجیه و تفسیر داده‌های تجربی داشته است، ما در این پایان‌نامه از چگالی حالت‌های گاوسی برای مدل‌سازی استفاده خواهیم کرد.

۲.۶.۲ نرخ‌های انتقال اکسیتون

یک اکسیتون معمولاً با انتقال انرژی‌اش از یک جایگاه به جایگاه دیگر در نیم‌رسانای آلی حرکت می‌کند. اغلب با این انتقال بصورت فرآیند تک مرحله‌ای رفتار می‌شود. در این فرآیند حالت برانگیخته‌ی مولکول D^* که به‌عنوان دهنده شناخته می‌شود، انرژی که باعث برانگیختگی‌اش شده را به حالت پایه‌ی مولکول A منتقل و باعث برانگیختگی آن می‌شود. علامت ستاره برای مشخص کردن وضعیت برانگیختگی است. معمولاً انتقال فرآیندی چند مرحله‌ای و مشتمل

¹Thermally stimulated current



شکل ۱۱.۲: طرح‌واره انتقال انرژی طبق نظریه‌ی فورستر [۲۵].

بر حرکت تصادفی بین حالت‌های جایگزیده است که در نهایت به گذار دهنده-پذیرنده ختم می‌شود. در رابطه‌ی زیر این انتقال انرژی نمایش داده شده است:



در مدل ترابرد با سازوکار جهش، فرض می‌شود جفت شدگی حامل بار با حالت‌های داخل یا بین مولکولی ضعیف است [۱۹]. برای توصیف انتقال اکسیتون بین جایگاه‌های پذیرنده و دهنده نرخ‌های فورستر^۱ و دکستر^۲ داریم. اگر انتقال انرژی بر اثر جفت‌شدگی حامل‌های بار باشد انتقال از نوع فورستر و اگر به‌خاطر هم‌پوشانی توابع موج انتقال انرژی رخ دهد، انتقال دکستر رخ داده است. در ادامه با نرخ‌های مختلفی که برای انتقال بار وجود دارند آشنا می‌شویم.

۱.۲.۶.۲ انتقال فورستر

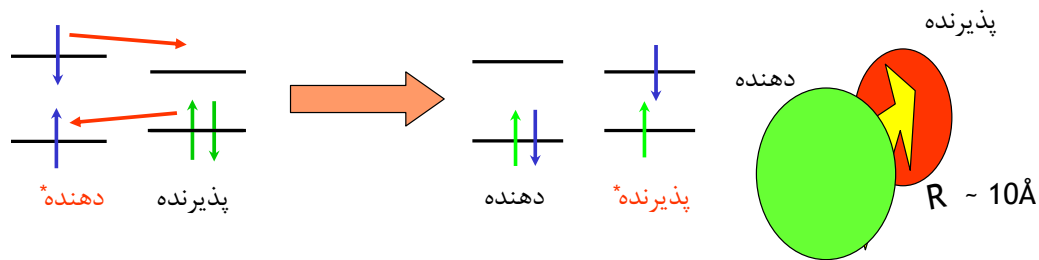
انتقال انرژی فورستر برای اکسیتون‌های اسپین یگانه که شامل برهکنش دوقطبی-دوقطبی است، به کار می‌رود. شکل ۱۱.۲ طرح‌واره‌ای از این انتقال انرژی است. وقتی در مولکول بارهای مثبت و منفی از یکدیگر دور و در بیشترین فاصله‌ی ممکن از یکدیگر در قرار بگیرند، مولکول قطبیده داریم. اگر دو مولکول قطبیده در فاصله‌ی مؤثر قطبیدگی داشته باشیم، یک جفت‌شدگی میان دو مولکول ایجاد می‌شود که سبب تبادل اکسیتون میان دو مولکول می‌شود. به این تابعیت رفتاری، جفت شدگی دوقطبی می‌گوییم.

نظریه‌ی کلاسیک فورستر بیان می‌دارد که فرآیند انتقال انرژی، فرآیندی تک مرحله‌ای است. اگر انرژی حالت برانگیخته‌ی یگانه‌ی یک مولکول به مولکول دیگری که در حالت پایه است منتقل و باعث برانگیختگی آن شود انتقال انرژی رزونانسی فورستر^۳ رخ داده است. انتقال انرژی فورستر فرآیندی دوربرد، با سازوکار برهمکنش دوقطبی-دوقطبی و بر اساس نظریه‌ی انتقال انرژی رزونانسی است یعنی مولکول پذیرنده باید دقیقاً پذیرای همان مقداری انرژی باشد که در حالت برانگیخته وجود دارد باشد. در فرآیند انتقال بر اساس نظریه‌ی فورستر، می‌توان فرض کرد یک اکسیتون یگانه روی یک مولکول، بصورت تابشی و با گسیل یک فوتون بازترکیب می‌شود. به این ترتیب، اکسیتون یگانه‌ی دیگری روی مولکول مجاور به وجود می‌آید.

¹Förster

²Dexter

³Förster resonant energy transfer (FRET)



شکل ۱۲.۲: طرح‌واره‌ی انتقال انرژی طبق نظریه‌ی دکستر [۲۵].

اگر واقعاً فوتون مبادله شود، انتقال انرژی رزونانسی فلورسانس رخ داده است. از تابش در سازوکار انتقال فورستر گفتیم، اما باید دقت داشت به دلیل این که انرژی بصورت فوتون از ماده خارج نمی‌شود و تنها باعث برانگیختگی مولکولی دیگر می‌شود، باز هم انتقال انرژی بصورت غیرتابشی است. اکسیتون روی یک مولکول معادل مولکول برانگیخته است که قبلاً در مورد آن در بخش ۵.۲ بحث شده است.

امکان انتقال انرژی بصورت غیر تابشی هم وجود دارد که در این صورت، انرژی از یک اکسیتون منتقل می‌شود و باعث می‌شود اکسیتون دیگری بوجود بیاید. نرخ انتقال فورستر بین پذیرنده و دهنده با عبارت زیر داده می‌شود [۲۶]:

$$k_f = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_f}{R} \right)^6 \quad (10.2)$$

در این رابطه τ طول عمر اکسیتون، R_f شعاع فورستر و R فاصله‌ی بین پذیرنده و دهنده است. اگر این فاصله با شعاع فورستر برابر شود، بازده انتقال فورستر ۵۰٪ خواهد بود.

۲.۲.۶.۲ انتقال دکستر

نظریه‌ی انتقال رزونانسی، بعدها توسط دیوید دکستر^۱ به انتقال با ساز و کار جهش که اکسیتون‌های سه‌گانه توسط آن منتقل می‌شوند تعمیم یافت. از آن جا که بازترکیب حالت سه‌گانه از جنبه‌ی اسپینی دارای ممنوعیت است، الکترون و حفره‌ی برانگیخته‌ی مربوط به آن به‌خاطر هم‌پوشانی توابع موجشان، به مولکولی در همسایگی مولکول مبدأ منتقل می‌شوند. از مقایسه‌ی شکل‌های ۱۱.۲ و ۱۲.۲ براحتی متوجه می‌شویم در انتقال فورستر، انتقال بار نداریم و انرژی از طریق برهم‌کنش دوقطبی-دوقطبی منتقل می‌شود. اما در انتقال دکستر، انتقال انرژی از طریق انتقال بار صورت می‌گیرد. به همین دلیل است که می‌توانیم از مدل‌های انتقال بار برای اکسیتون‌های اسپین سه‌گانه بهره ببریم. به این ترتیب و به‌خاطر ماهیت نوع انتقال، انتقال دکستر بسیار کوتاه برد و غیر تابشی است. نرخ دکستر با عبارت زیر توصیف می‌شود:

$$k_d = \frac{1}{\tau} \exp \left[\frac{2R_d}{\alpha} \left(1 - \frac{R}{R_d} \right) \right] \quad (11.2)$$

τ طول عمر اکسیتون، R_d شعاع دکستر، R فاصله‌ی بین دهنده و پذیرنده و α طول میانگین مدار مولکولی یا به عبارت دیگر، طول جایگزیدگی یا طول جایگزیده که اکسیتون می‌تواند

¹David Lawrence Dexter

در آن باشد است. اگر شعاع دکستر و فاصله‌ی بین مولکولی با هم برابر باشند، بازده انتقال %۵ خواهد بود. انتقال دکستر برای اکسیتون اسپین یگانه هم می‌تواند رخ دهد اگر انتقال آن به واسطه‌ی همپوشانی توابع موج باشد و نه جفت‌شدگی دوقطبی. باید توجه کرد همان‌طور که گفته شد، اکسیتون اسپین سه‌گانه به‌خاطر ماهیت‌اش با نرخ فورستر نمی‌تواند منتقل شود. گفتیم اکسیتون اسپین سه‌گانه از یک مولکول به مولکول دیگر می‌جهد. دو نرخ برای انتقال انرژی با سازوکار جهش داریم که در ادامه بررسی می‌شوند [۲۶].

۳.۲.۶.۲ نرخ پرش میلر-آبراهامز^۱

هنگامی که بر خلاف شکل‌های ۱۱.۲ و ۱۲.۲، انرژی برانگیختگی دهنده و گیرنده برابر نباشند، پایستگی انرژی در انتقال اکسیتون‌ها برقرار نخواهند ماند (توجه داریم که در نیم‌رساناهای آلی بی‌نظم، جایگاه‌ها، انرژی‌های متفاوتی دارند) به این ترتیب دیگر نرخ دکستر کارایی کافی را نخواهد داشت و باید از نرخ میلر-آبراهامز که فونون‌ها را نیز در نظر می‌گیرد بهره برد. نرخ گذار از جایگاه i با انرژی ε_i که آن را پر یا اشغال شده در نظر می‌گیریم به جایگاه خالی یا اشغال نشده‌ی j با انرژی ε_j که در فاصله‌ی r_{ij} از یکدیگر قرار دارند را می‌توان با عبارت میلر-آبراهامز و به شکل زیر توصیف کرد:

$$\nu_{ij} = \nu_0 \exp\left(-\frac{\gamma r_{ij}}{\alpha} - \frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i + |\varepsilon_i - \varepsilon_j|}{\gamma k_B T}\right) \quad (12.2)$$

در این رابطه، α طول جایگزیدگی است که معمولاً از مرتبه‌ی 10^{-8} سانتیمتر، $k_B T$ ثابت بولتزمن و T دما بر حسب کلوین است [۱۰]. نرخ پرش میلر-آبراهامز بصورت وسیعی برای تفسیر ترابرد جهشی در نیم‌رسانای آلی بی‌نظم مورد استفاده قرار می‌گیرد. نکته‌ی کلیدی در مدل میلر-آبراهامز این است که نرخ پرش بین جایگاه‌ها را برای یک حامل، بین جایگاه‌های i و j در تقریب تک-فونون توصیف می‌کند [۱۹]. به عبارت دیگر، این نرخ براساس سازوکار تونل‌زنی با کمک فونون^۲ است [۲۴]. برای این که انتقال رخ دهد تفاوت انرژی بین دو جایگاه انرژی j و i ، باید به شکلی جبران شود، این جبران بعنوان مثال می‌تواند با جذب یا گسیل فونون رخ دهد. ضریب ν_0 را معمولاً فرکانس تلاش برای فرار^۳ می‌نامند. این فرکانس به سازوکار برهمکنشی که منجر به گذار می‌شود بستگی دارد. اگر این سازوکار بر اساس جذب یا گسیل فونون باشد، آن‌گاه فرکانس تلاش برای فرار بسیار نزدیک به فرکانس فونون در نظر گرفته می‌شود یعنی $\nu_0 \approx 10^{12}$ تلاش برای فرار در هر ثانیه [۱۰]. از آن‌جا نرخ میلر-آبراهامز با تقریب تک-فونون است، در دماهای پایین که مشارکت فونون‌ها کمتر است کارایی بالایی دارد.

¹Miller-Abrahams

²Phonon-assisted

³Attempt to escape frequency

نرخ دیگر انتقال انرژی با سازوکار جهش، نرخ مارکوس است. برای درک بهتر شکل ۱۳.۲ را ببینید. وقتی یک الکترون بین دو مولکول در یک محیط قطبی^۲ منتقل می‌شود، تغییر حالتی که برای مولکول به واسطه‌ی انتقال الکترون رخ می‌دهد تأثیر بزرگی بر حالت داخلی مولکول و حالت قطبیدگی محیط دارد. این تغییر در پیکربندی داخلی مولکول و محیط اطرافش باعث تغییراتی در انرژی حامل می‌شود که مانع بزرگی برای انتقال الکترون است. توصیف این فرآیند با ایده‌ای که از طرف رودلف مارکوس^۳ پیشنهاد شد انجام می‌شود. در فرآیند پرش یک الکترون بین حالت‌های جایگزیده، پایستگی انرژی در گذار به بالا یا پایین با مداخله‌ی یک فونون برقرار می‌شود.

این اتفاق در نرخ پرش میلر-آبراهامز نیز می‌افتد، اما به‌خاطر حرکت کند حالت‌های قطبیده و ارتعاشی، اتلاف انرژی الکترون در یک حلال یا واسط قطبی را نمی‌توان براحتی توجیه کرد یا آن را نادیده گرفت. اصل فرانک-کاندن می‌گوید گذار کوانتومی الکترونی آن قدر سریع است که درجات آزادی هسته‌ای مولکول را در برابر آن می‌توان بدون تغییر در نظر گرفت. اگر اختلاف انرژی جایگاه‌های i و j زیاد باشد، پرش الکترون بین این جایگاه‌ها ممکن است با کمک یک فوتون انجام شود. در یک سیستم قطبیده یا مولکولی، پرش کردن باعث می‌شود تا سیستم برای رسیدن به وضعیت تعادلی‌اش و با وضعیت جدید که شامل وجود حالت برانگیخته در آن است، خود را باز آرایی کند. وقتی انرژی توسط فوتون به سیستم وارد نشود، گذار الکترون باید به نحوی اتفاق بیفتد که اصل پایستگی انرژی حفظ شود. نظریه‌ی مارکوس می‌گوید، پیش از آن که الکترون بتواند از مولکولی به مولکول دیگر بپرد، باید ابتدا مولکول‌های اطراف مولکول مورد نظر، باز آرایی شوند. در این مدل، برای مولکول‌های اطراف مولکول‌هایی که پذیرنده و دهنده‌ی الکترون هستند، رفتاری شبیه حلال در نظر گرفته می‌شود، که خود را در نبود منبع انرژی باز می‌آریند تا الکترون بتواند پرش بین مولکولی انجام دهد. نرخ مارکوس به قرار زیر است:

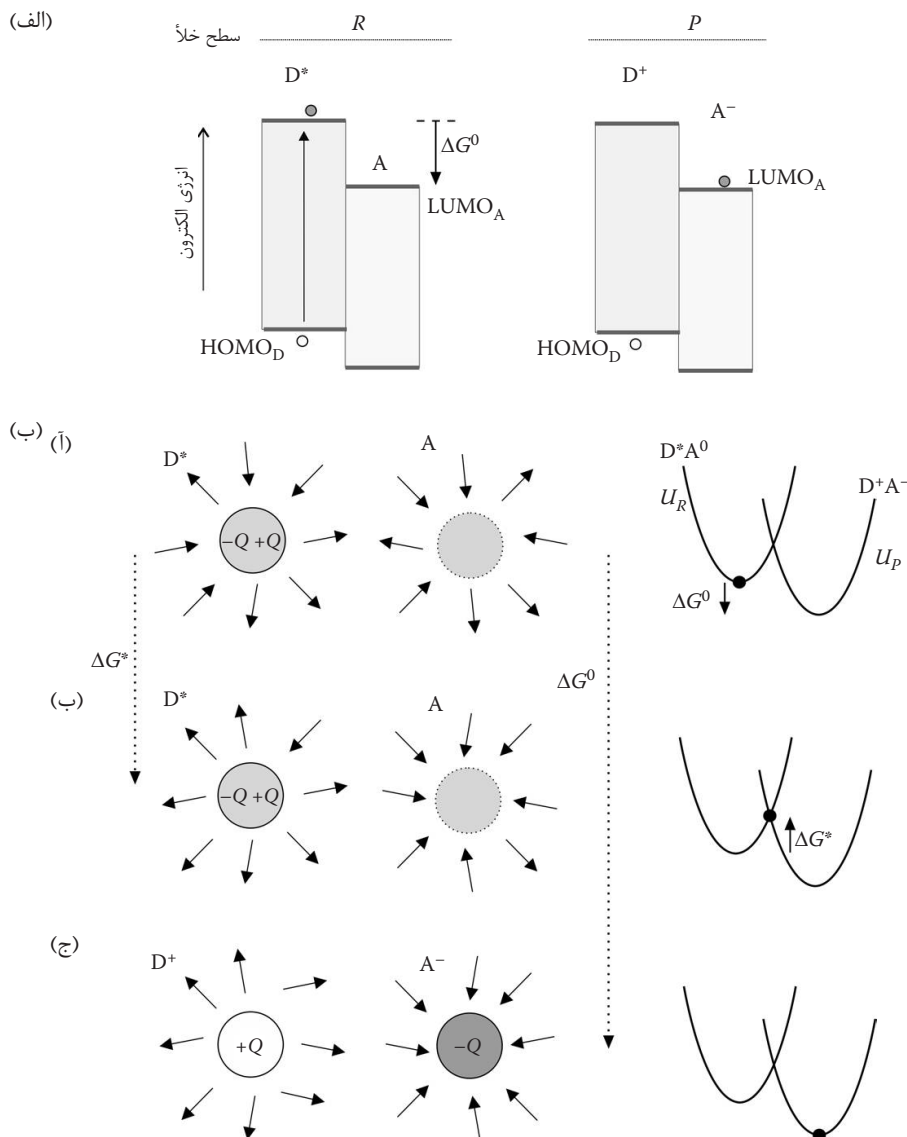
$$\nu_{ij} = \frac{J^2}{\hbar} \left(\frac{\pi}{\lambda k_B T} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{(E_j - E_i + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right] \quad (13.2)$$

در این رابطه، λ انرژی باز آرایی و J^2 جفت شدگی الکترونی است که با افزایش فاصله بصورت نمایی کاهش می‌یابد [۸].

¹Marcus

²Polar medium

³Rudolf A.Marcus



شکل ۱۳.۲: (الف) دیاگرام انرژی یک سیستم گیرنده-دهنده یا $A-D$ نمایش داده شده است. سمت چپ، واکنش دهنده که حالت واهلیده D^*A^0 است نمایش داده شده و در سمت راست، حالتی را می بینیم که در آن بار جدا شده است، D^+A^- محصول واکنش است. (ب) مراحل مختلف قطبیدگی سیستم دهنده-گیرنده یا $A-D$ ، داخل دایره ها وضعیت بار هر عنصر نمایش داده شده است. در سمت راست، انرژی پتانسیل واکنش دهنده (U_R) نشان داده شده، انرژی پتانسیل محصول با U_P بر حسب مختصات اتمی نمایش داده شده است. (آ) حلال با واکنش دهنده در حالت تعادل است. (ب) حالت گذار غیر تعادلی است که در آن حالت های واکنش دهنده و فرآورده با هم برابر هستند. (ج) حلال با فرآورده در تعادل قرار دارد [۸].

۷.۲ خصوصیات ترابرد

مدل انتقال پذیرفته شده در نیم رسانای آلی بی نظم، تونل زنی یا جهش غیر همدوس حامل ها بین حالت های جایگزیده است. در این بخش به بررسی خصوصیات ترابرد با استفاده از سازوکار جهش خواهیم پرداخت.

ضرایب ترابرد: ضرایب ترابرد به ما می‌گویند با چه سرعتی سیستمی که از تعادل خارج شده به حالت تعادل برمی‌گردد. در نیم‌رساناهای آلی بی‌نظم به علت بی‌نظمی حرکت ذرات بصورت تصادفی است، چون ترابرد بر اساس جهش است می‌توان با ولگشت ترابرد را توصیف کرد. برای چنین سیستمی که بر همکنش ذرات در آن با هم ضعیف است، حرکت یک حامل فقط بر اثر پخش صورت می‌گیرد [۲۷]. پخش در حالت عادی با رابطه‌ی زیر توصیف می‌شود [۱۶]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n - \frac{n}{\tau} \quad (14.2)$$

n غلظت ذرات، D ضریب پخش و τ طول عمر ذره است. رابطه‌ی انشتین، ضریب پخش و تحرک حامل را به هم مرتبط می‌سازد [۲۸] و از قرار زیر است:

$$\frac{D}{\mu} = \frac{k_B T}{q} \quad (15.2)$$

که در این رابطه μ تحرک حامل و q بار مثبت ابتدایی است.

بستگی ضرایب ترابرد به غلظت جایگاه‌ها (N): بر اساس پژوهش‌های انجام شده، در غلظت‌های پایین N وابستگی تحرک پذیری حامل‌ها به N به صورت غیر خطی است. این بستگی با عبارت زیر سازگار است:

$$\mu \propto r^2 \exp\left(-\frac{2r}{\alpha}\right) \quad (16.2)$$

این عبارت فرض را بر این می‌گذارد که نرخ جهش برای ترابرد بار به فاصله $r = N^{1/3}$ وابسته است که در هماهنگی با روابط (۱۲.۲) و (۱۳.۲) است.

بستگی ضرایب ترابرد به دما: اطلاعات تجربی برای تحرک حامل‌های بار در نیم‌رسانای آلی بی‌نظم و در غلظت پایین حامل‌های بار، وابستگی دمایی به شکل زیر را نشان می‌دهند:

$$\mu(T) \simeq \mu_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^2\right] \quad (17.2)$$

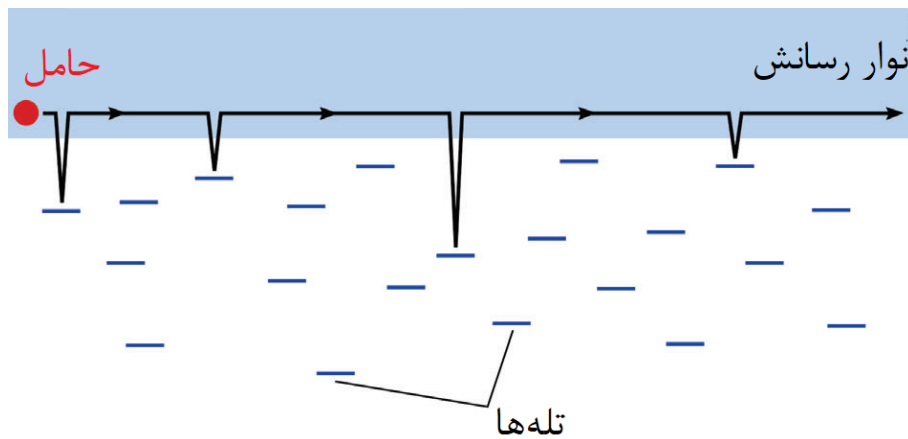
T_0 و μ_0 پارامترهای برازشی هستند. در غلظت‌های بالاتر، مخصوصاً در ترانزیستورهای اثر میدان آلی یا ترانزیستورهای اثر میدان آلی یا OFET^۱، تحرک حامل بار شکل آرنیوسی^۲ و تابعیت دمایی به قرار:

$$\mu(T) \simeq \mu' \exp\left[-\frac{\Delta}{k_B T}\right] \quad (18.2)$$

دارد. در بررسی ترابرد و در مواد نیم‌رسانای آلی بی‌نظم سطح ترابرد را معادل لبه‌ی رسانش در مواد نیم‌رسانا در نظر می‌گیریم. در بخش بعدی، این سطح را بررسی می‌کنیم.

^۱Organic Field Effect Transistors

^۲Arrhenius form



شکل ۱۴.۲: طرح‌واره مدل انتقال چند تله‌ای [۱۰].

۱.۷.۲ مفهوم انرژی ترابرد (TE)

یکی از ابزارهای تجربی قوی برای توصیف ترابرد بار با استفاده از ساز و کار جهش در سیستم‌های با چگالی حالت‌ها که وابستگی شدید به انرژی (مانند مواد نیم‌رسانای آلی بی‌نظم) دارند، مفهوم انرژی ترابرد است. در ابتدا از این مفهوم در DOS‌نمایی استفاده شد و بعداً به DOS گاوسی نیز تعمیم یافت. با استفاده از این مفهوم می‌توان ترابرد بار با سازوکار جهش را توصیف کرد. این توصیف در سازگاری کامل با مدل چند تله‌ای (MT^۱) است، با جایگزین کردن لبه‌ی تحرک با چند انرژی خاص می‌بینیم که این دو راهکار در توافق کامل با هم هستند. مدل چند تله‌ای برای توصیف ترابرد در مواد معدنی بکار می‌رود، همان‌طور که در شکل ۱۴.۲ نشان داده شده است، حامل بار حین حرکت در نوار رسانش ممکن است گرفتار تله‌هایی که در گاف انرژی هستند شود و اگر به طریقی بتواند از این تله‌ها خلاصی یابد مجدداً می‌تواند در رسانش شرکت کند. به علت گیر افتادن در تله‌ها بصورت متوالی به این مدل، مدل چند تله‌ای گفته می‌شود. گفتیم مفهوم انرژی ترابرد در نیم‌رسانای آلی بی‌نظم از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. برای بدست آوردن محل انرژی ترابرد در یک DOS گاوسی ابتدا نرخ جهش را بهینه‌سازی می‌کنیم. اکسیتونی را در یک حالت با انرژی ϵ_i در نظر بگیریم، بنا به رابطه‌ی (۱۲.۲)، نرخ جهش‌های به سمت پایین و حالت جایگزیده‌ی با انرژی کم، برای آن حامل از قرار زیر است:

$$\nu_{\downarrow} = \nu_0 \exp\left[-\frac{\gamma r(\epsilon_i)}{\alpha}\right] \quad (19.2)$$

که $r(\epsilon)$ با رابطه‌ی زیر توصیف می‌شود:

$$r(\epsilon) = \left[\frac{4\pi}{3} \int_{-\infty}^{\epsilon} g(\epsilon') [1 - f(\epsilon', \epsilon_F)] d\epsilon' \right]^{-1/3} \quad (20.2)$$

در این رابطه f توزیع فرمی^۲ است که با رابطه‌ی زیر داده می‌شود:

$$f(\epsilon) = \left[1 + \exp\left(\frac{\epsilon - \epsilon_F}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (21.2)$$

¹Multiple trapping

²Fermi distribution

نرخ جهش‌های به سمت بالا و حالت جایگزیده با انرژی $\varepsilon_x > \varepsilon_i$ از قرار زیر است:

$$\nu_{\uparrow}(\varepsilon_i, \varepsilon_x) = \nu_0 \exp\left[-\frac{\nu r(\varepsilon_x)}{\alpha} - \frac{\delta}{k_B T}\right] \quad (22.2)$$

که $\delta = \varepsilon_x - \varepsilon_i > 0$ است و انرژی متناظر ε_x از شرط زیر به دست می‌آید:

$$\frac{\partial \nu_{\uparrow}(\varepsilon_i, \varepsilon_x)}{\partial \varepsilon_x} = 0 \quad (23.2)$$

به راحتی می‌توان نشان داد انرژی ε_x که از رابطه‌ی (۲۳.۲) به دست می‌آید به انرژی اولیه‌ی ε_i بستگی ندارد و تنها به پارامترهای بدون بُعد $N\alpha^3$ و $\frac{k_B T}{\sigma}$ وابسته است. به عبارتی می‌توان آن را به عنوان انرژی ترابرد ε_{tr} به حساب آورد. توضیح دقیق‌تر آن این است که گذار حامل‌ها برای حالت‌هایی که پایین‌تر از انرژی ε_{tr} هستند، برای شرکت کردن در ترابرد، به حوالی ε_{tr} است. یعنی جهش‌ها به سمت بالا و حوالی ε_{tr} است. بنابراین این سطح انرژی، نقش لبه‌ی رسانش را مشابه آنچه در شکل ۱۴.۲ آمده است ایفا می‌کند. اما برای حالت‌هایی که بالاتر از ε_{tr} هستند، گذار در انرژی به سمت پایین است. می‌بینیم که ε_{tr} نقش خاصی دارد، حالت‌های با انرژی بالاتر به سمت انرژی‌های پایین‌تر می‌روند و حالت‌های با انرژی کم‌تر به سمت انرژی‌های بالاتر می‌روند. در هر دو وضعیت می‌بینیم گذار به انرژی‌ای که به آن انرژی ترابرد می‌گوییم رخ می‌دهد. پس از این که واهلش انرژی در حوالی ε_{tr} رخ داد، می‌توانیم این انرژی را معادل لبه‌ی تحرک در مدل MT در نظر بگیریم. در شکل ۱۵.۲، واهلش بار در DOS گاوسی به صورت طرح‌واره نشان داده شده است. انرژی ترابرد از رابطه‌ی زیر قابل محاسبه است:

$$\varepsilon_{tr} = \sigma x(N\alpha^3, \sigma/k_B T, \varepsilon_F/k_B T) \quad (24.2)$$

که $x(N\alpha^3, \sigma/k_B T, \varepsilon_F/k_B T)$ جواب معادله‌ی زیر است:

$$\left[1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_F - \sigma x}{k_B T}\right)\right] \left[\int_{-\infty}^{x/\sqrt{2}} \frac{e^{-t^2}}{1 + \exp(\varepsilon_F - \sqrt{2}\sigma t/k_B T)} dt\right]^{4/3} \quad (25.2)$$

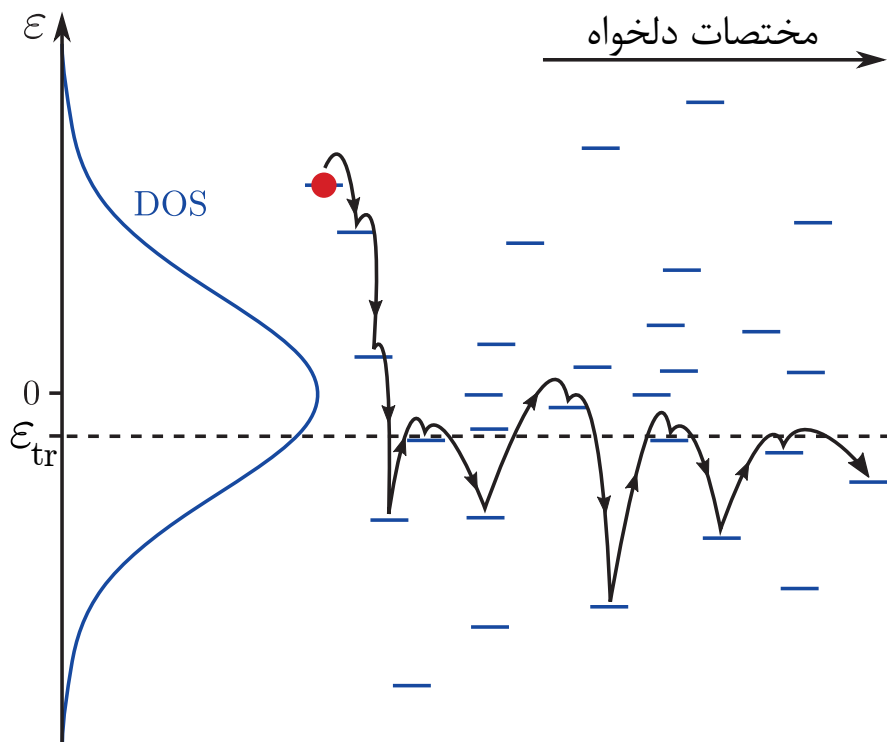
$$= (9\sqrt{2}\pi B_c^{-1} N\alpha^3)^{-1/3} \frac{k_B T}{\sigma} \exp\left(-\frac{x^2}{4}\right)$$

$B_c = 2/735$ ضریبی است که به خاطر ذات نشت‌گونه‌ی^۱ ترابرد با استفاده از ساز و کار جهش وجود دارد. به کار بردن این ضریب برای این است که باید مسیر پیوسته‌ای بین جایگاه‌های درگیر در فرآیند ترابرد وجود داشته باشد [۱۰].

با انرژی ترابرد آشنا شدیم. در ادامه به مقایسه‌ی شکل چگالی حالت‌ها و بررسی خصوصیات ترابرد در آن‌ها می‌پردازیم.

وقتی چگالی حالت‌ها نمایی باشد: اگر چگالی حالت‌ها را نمایی در نظر بگیریم، نتیجه‌اش از قرار زیر است:

^۱Percolate



شکل ۱۵.۲: طرح‌واره‌ی واهلش بار در DOS گاوسی و نقش سطح ترابرد [۱۰].

آ. سطح انرژی خاصی که آن را انرژی ترابرد ϵ_{tr} می‌نامیم، نقش اساسی در ترابرد تعادلی^۱ و غیرتعادلی^۲ دارد.

ب. در سیستم‌های اصطلاحاً رقیق یا سیستم‌های با غلظت پایین حامل n ، تحرک حامل μ به زمان وابسته است. همان‌طور که در شکل ۱۶.۲ نشان داده شده، در سیستم خالی که تقریبی از سیستم رقیق است، حامل‌های بار به سمت انرژی‌های کمتر شروع به فرو رفتن^۳ یا شیرجه‌زدن می‌کنند. در حین این فرو رفتن، اکثر حامل‌ها در حول و حوش انرژی مرزگونه‌ی^۴ $\epsilon_m(t)$ توزیع می‌شوند، این انرژی وابسته به زمان و دما است که با برآورده شدن شرط زیر تعیین می‌شود:

$$\nu[\epsilon_m(t) \rightarrow \epsilon_{tr}]t \approx 1 \quad (26.2)$$

و معنی آن، این است که در طی زمان t ، برانگیختگی^۵ یا پرش به انرژی ترابرد ϵ_{tr} از حالت‌هایی ممکن است که انرژی‌شان بیشتر از انرژی مرزگون $\epsilon_m(t)$ باشد. برای حالت‌هایی که انرژی‌شان کمتر از $\epsilon_m(t)$ باشد، این برانگیختگی غیرممکن است. به این ترتیب حالت‌های بالاتر از $\epsilon_m(t)$ را می‌توان در تعادل گرمایی در نظر گرفت. حالت‌هایی که پایین‌تر از انرژی مرزگون $\epsilon_m(t)$ هستند، توسط حامل‌ها اشغال شده می‌مانند.

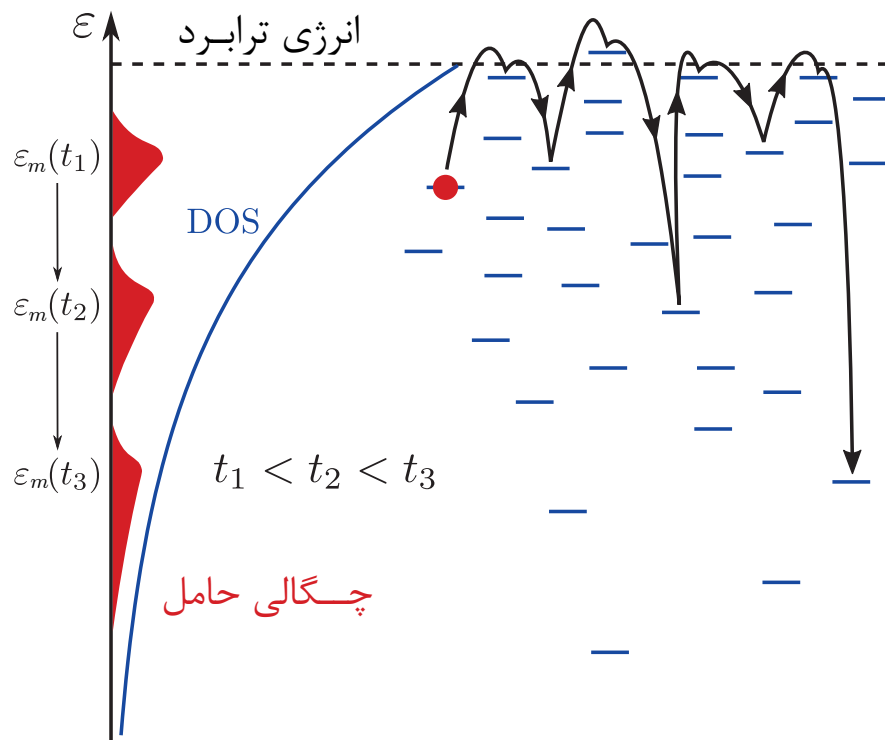
¹Equilibrium

²Non-equilibrium

³Dive

⁴Demarcation energy

⁵Activation



شکل ۱۶.۲: طرح‌واره‌ی تحول زمانی توزیع حامل‌ها با در نظر گرفتن انرژی ترابرد و شکل نمایی چگالی حالت‌ها [۱۰].

همان‌طور که در شکل ۱۶.۲ نشان داده شده، حداکثر توزیع حامل‌ها را در همسایگی $\varepsilon_m(t)$ می‌بینیم. با استفاده از رابطه (۱۲.۲) و با در نظر گرفتن $\varepsilon_j = \varepsilon_{tr}$ ، $\varepsilon_i = \varepsilon_m(t)$ و $r_{ij} = r(\varepsilon_{tr})$ که

$$r(\varepsilon) = \left[\frac{4\pi}{3} \int_{-\infty}^{\varepsilon} g(\varepsilon') d\varepsilon' \right]^{-1/3} \quad (27.2)$$

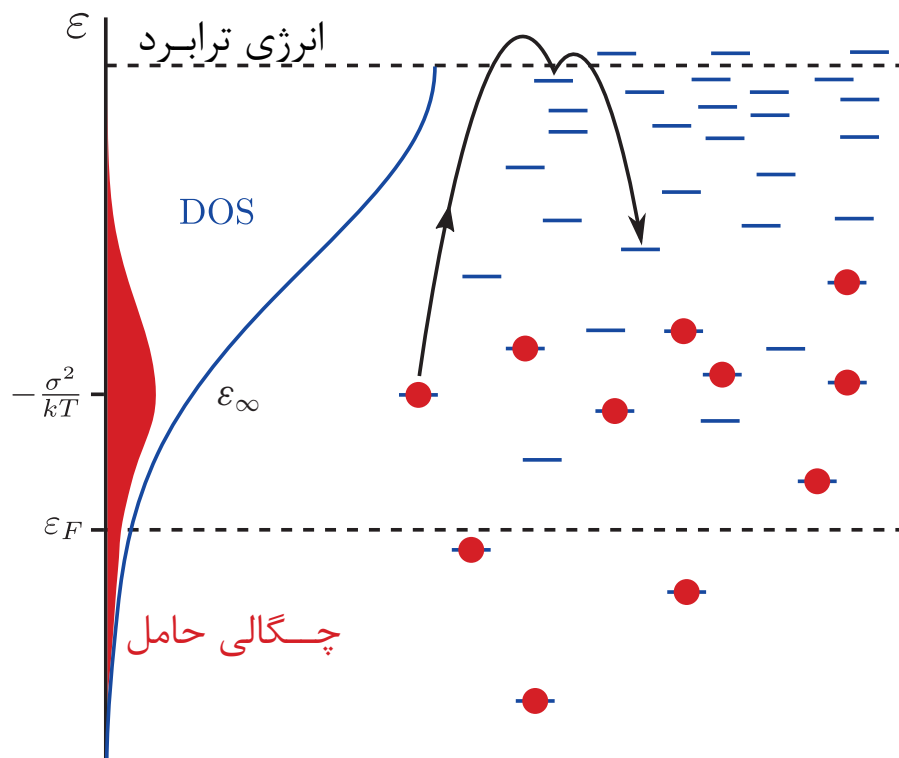
است، به رابطه‌ی زیر برای انرژی مرزگون $\varepsilon_m(t)$ می‌رسیم:

$$\varepsilon_m(t) \approx \varepsilon_{tr} - k_B T \ln(\nu_0 t) + \frac{k_B T \Upsilon r(\varepsilon_{tr})}{\alpha} \quad (28.2)$$

اگر ε_{tr} به صفر میل کند، رابطه (۲۸.۲) تبدیل می‌شود به:

$$\varepsilon_m(t) = -k_B T \ln(\nu_0 t) \quad (29.2)$$

با گذشت زمان، سطح مرزگون $\varepsilon_m(t)$ نیز پایین می‌رود و برانگیختگی به همسایگی انرژی ترابرد مشکل‌تر می‌شود. به این ترتیب سرعت فضایی حرکت حامل کاهش می‌یابد که باعث می‌شود ضرایب ترابرد، وابسته به زمان به نظر برسد. هر چه حامل، زمان بیشتری را در سیستم سپری کند، مقادیر کمتری در اندازه گیری تحرک بدست خواهد آمد. با گذشت زمان به نظر می‌رسد تحرک حامل کم شده است که به خاطر پایین رفتن سطح مرزگون و سخت‌تر شدن کار جهش به سطح ترابرد است. بنابراین مقادیر اندازه



شکل ۱۷.۲: طرح‌واره توزیع حامل‌ها در DOS گاوسی [۱۰].

گیری شده برای تحرک، به ضخامت نمونه و میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. می‌بینیم که تحرک برای DOS نمایی در سیستم‌های رقیق تعریف نمی‌شود. ادعا می‌شود شیرجه‌زدن نامتناهی در سیستم خالی یا به عبارت دیگر، سیستم بسیار رقیق، از خواص یکتای DOS نمایی است.

ج. در سیستمی با غلظت محدود حامل‌ها، تحرک در شرایط تعادلی همیشه به n وابسته است. شیرجه‌زدن در انرژی فقط وقتی که انرژی مرزگون $\varepsilon_m(t)$ به حوالی انرژی فرمی ε_F برسد متوقف می‌شود. در این شکل چگالی حالت‌ها، با فرض تعادل گرمایی و $k_B T < \sigma$ ، اغلب حامل‌ها، انرژی‌های نزدیک به ε_F را اشغال می‌کنند. در حالت تعادل دو انرژی مهم برای ترابرد حامل‌های بار در شکل نمایی چگالی حالت‌ها داریم، انرژی ترابرد ε_{tr} و انرژی فرمی ε_F . در تعادل گرمایی و در چگالی نمایی حالت‌ها، همان‌طور که در شکل ۹.۲ نشان داده شده، اغلب حامل‌ها انرژی‌های نزدیک به انرژی فرمی را اشغال می‌کنند.

چگالی حالت‌ها وقتی گاوسی باشد، DOS گاوسی با رابطه (۸.۲) توصیف می‌شود. مهمترین

نتایجی که با در نظر گرفتن این شکل چگالی حالت‌ها می‌توان نتیجه گرفت عبارت‌اند از

آ. درست مانند چگالی نمایی حالت‌ها، سطح انرژی ε_{tr} که سطح خاصی از انرژی است، مسئول ترابرد بار و واهلش انرژی است.

ب. برعکس DOS نمایی، در غلظت پایین حامل‌ها n ، اغلب حامل‌ها در تعادل گرمایی در اطراف انرژی فرمی نیستند، بلکه در نزدیکی انرژی‌ای که به آن انرژی تعادلی ε_{∞}

می‌گوییم هستند (شکل ۱۷.۲). این انرژی تعادلی معمولاً به‌عنوان انرژی میانگین شناخته می‌شود و از رابطه‌ی زیر به‌دست می‌آید:

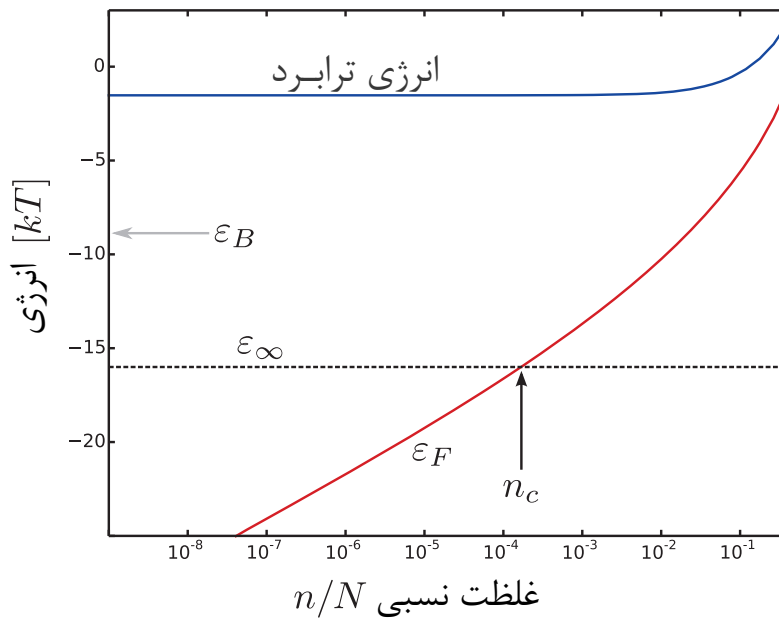
$$\varepsilon_{\infty} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon g(\varepsilon) \exp(-\varepsilon/k_B T) d\varepsilon}{\int_{-\infty}^{\infty} g(\varepsilon) \exp(-\varepsilon/k_B T) d\varepsilon} = -\frac{\sigma^2}{k_B T} \quad (30.2)$$

فرض کنید پس از گذشت زمان و در یک دمای مشخص، شاهد این هستیم که حامل‌ها در حول و حوش یک انرژی خاص حضور دارند، اگر بخواهیم این سطح انرژی را فرمول‌بندی کنیم، می‌شود جایی که چگالی حالت‌ها پذیرای بیشترین حامل‌ها هستند، بیشینه شدن عبارت $g(\varepsilon)f(\varepsilon)$ معادل رابطه‌ی (۳۰.۲) است. اگر غلظت حامل‌ها n آن قدر کم باشد که سطح فرمی ε_F بسیار پایین‌تر از انرژی تعادلی باشد، یعنی $\varepsilon_{\infty} - \varepsilon_F \gg k_B T$ ، اغلب حامل‌ها سطوح انرژی نزدیک ε_{∞} را اشغال می‌کنند، یعنی جایی غیر از حول و حوش انرژی فرمی. بنظر خلاف عقل سلیم است که اغلب حامل‌های بار جایی جمع شوند که احتمال پر شدن یا جمع شدن‌شان در آن‌جا بسیار پایین است، آن هم وقتی که احتمال تجمع‌شان در نزدیکی انرژی فرمی بسیار بیشتر است.

ج. برعکس DOS نمایی، در یک سیستم خالی، تحرک حامل‌ها در این شکل چگالی حالت‌ها تعریف دقیقی دارد. حتی اگر فقط یک حامل در سیستم داشته باشیم، تحرک حامل‌ها خوش تعریف و دارای معنی فیزیکی است. چرایی خوش تعریف بودن تحرک حامل‌ها به این دلیل است که وقتی واهلش انرژی از انرژی‌های بالاتر به انرژی تعادلی ε_{∞} در مدت زمان τ_{rel} رخ می‌دهد، رفتن (شیرجه زدن) به انرژی‌های کمتر از انرژی تعادلی ε_{∞} حتی اگر اشغال نشده باشند متوقف می‌شود. در این مدت زمان، یعنی τ_{rel} فرآیند ترابرد پراکنده است. به عبارت دیگر، تحرک حامل به زمان وابسته است که مشابه شکل نمایی چگالی حالت‌ها است. در زمان $t < \tau_{rel}$ توزیع حامل‌ها در حوالی انرژی وابسته به زمان $\varepsilon_{m(t)}$ که با رابطه (۲۸.۲) توصیف می‌شود، به مقدار بیشینه‌اش می‌رسد. در $t > \tau_{rel}$ تحرک حامل‌ها مقدار خوش تعریفی می‌گیرد که تابعیت زمانی دارد.

د. در DOS نمایی، تمام فرآیندهای فیزیک مهم و مورد نظر ما بین دو انرژی رخ می‌دهند. یکی از آن‌ها انرژی ترابرد یا ε_{tr} و دیگری، سطح فرمی وابسته به غلظت حامل‌ها $\varepsilon_F(n)$ است. بنابراین تحرک در حالت تعادل همیشه وابسته است به غلظت حامل‌ها. اما برای شکل گاوسی قضیه فرق دارد، همان‌طور که در شکل ۱۷.۲ نشان داده شده، سه انرژی مهم داریم که عبارت‌اند از ε_{tr} ، $\varepsilon_F(n)$ و $\varepsilon_{\infty} = -\sigma^2/k_B T$. علاوه بر این‌ها، انرژی‌های ε_{∞} و $\varepsilon_F(n)$ به‌خاطر این‌که به غلظت حامل‌ها بستگی دارند، با هم مرتبط‌اند. رابطه‌ی بین سطح فرمی و غلظت حامل‌ها از قرار زیر است.

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\varepsilon)f(\varepsilon, \varepsilon_F) d\varepsilon = n \quad (31.2)$$



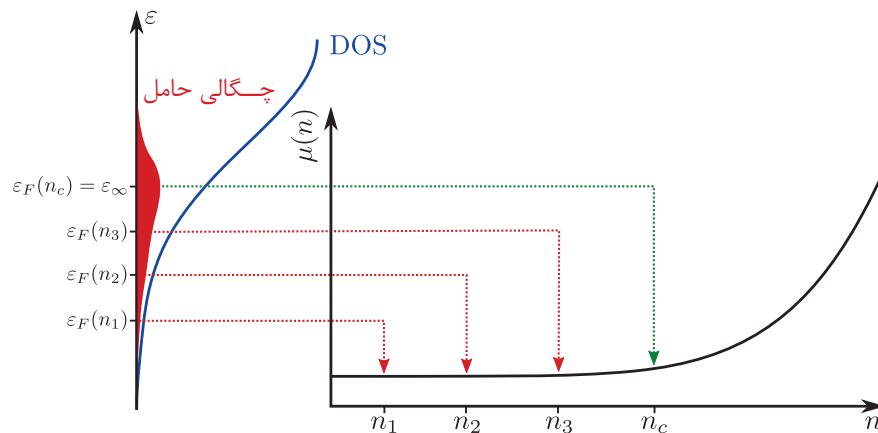
شکل ۱۸.۲: محل انرژی فرمی ε_F وابسته به غلظت $\varepsilon_F(n)$ و انرژی تعادلی ε_∞ در $\sigma/k_B T = 4$ ، محل ε_{tr} و ε_B نیز نمایش داده شده که در بخش ۱.۷.۲ به آن خواهیم پرداخت [۱۰].

ε_∞ و $\varepsilon_F(n)$ در جایی با هم تلاقی می‌کنند، به این محل تلاقی n_c می‌گوییم که با رابطه‌ی زیر تعیین می‌شود:

$$\varepsilon_F(n_c) = \varepsilon_\infty \quad (۳۲.۲)$$

برای توضیح بیشتر، باید دقت داشت که سطح انرژی تعادلی جایی است که حامل‌ها در اطراف آن تجمع می‌یابند و انرژی فرمی جایی است که پایین‌تر از آن پر شده و امکان رفتن حامل به پایین‌تر از سطح فرمی وجود ندارد، بنابراین برای سطح تعادلی حدی وجود دارد که رابطه‌ی فوق بیانگر آن است. در شکل ۱۸.۲، محل n_c نشان داده شده است.

۵. مستقل بودن تحرک حامل‌ها از غلظت حامل‌ها در $n < n_c$ و وابسته شدن تحرک حامل‌ها به غلظت در $n > n_c$ باعث وابسته شدن تحرک حامل‌ها به غلظت حامل‌ها یعنی $\mu(n)$ می‌شود که در شکل ۱۹.۲ به شکل طرح‌واره نمایش داده شده است و در آزمایشات وجود آن گزارش شده است. در شکل ۱۹.۲، می‌بینیم که برای n های کوچکتر از n_c ، نمودار تقریباً صاف می‌شود و تغییراتی ندارد. از آنجا که این رفتار در بسیاری از مواد نیم‌رساناهای آلی مشاهده شده است، می‌تواند شاهده‌ی بر وجود چگالی حالت‌های گاوسی در این نوع مواد باشد.



شکل ۱۹.۲: طرح‌واره‌ی وابستگی انرژی فرمی ϵ_F و تحرک حامل‌ها به غلظت حامل‌ها n در یک DOS گاوسی. غلظت n_c متناظر شرایطی است که در رابطه (۳۲.۲) داده شده [۱۰].

۸.۲ نابودی

نابودی و واهلش بحث اصلی این پایان‌نامه است. نابودی اکسیتون، آخرین اتفاقی است که برای اکسیتون می‌افتد، ممکن است نابودی با تابش فوتون رخ دهد یا در جایگاه‌های خاموشی اتفاق بیفتد که در این صورت نابودی غیرتابشی رخ داده است. امکان نابودی و واهلش اکسیتون در مواد نیم‌رسانای آلی بی‌نظم فقط به وضعیت اسپینی آن‌ها بستگی دارد، به این معنی که اگر قواعد انتخاب در مکانیک کوانتومی اجازه دهند، واهلش و نابودی انجام می‌شود. از آن‌جا که در بسیاری از موارد، انرژی یک جفت اکسیتون اسپین سه‌گانه با انرژی اولین حالت برانگیخته‌ی یگانه برابر است، وقتی دو اکسیتون سه‌گانه با اسپین غیر موازی به هم می‌رسند می‌توانند حالت یگانه تشکیل دهند. این اتفاق به کرات رخ می‌دهد، اگر چنین شود اصطلاحاً می‌گوییم فلورسانس با تأخیر^۱ رخ داده است. اگر یک حالت سه‌گانه یا یگانه بصورت تصادفی در چگالی حالت‌ها بوجود بیاید، در امتداد توزیع چگالی حالت‌ها واهلیده می‌شود. یک نتیجه‌ی مستقیم این نوع واهلش حالت برانگیخته، در طیف نوری خود را به شکل پخش‌شدگی طیف نشان می‌دهد.

نابودی حالت سه‌گانه فرآیندی است که تقریباً به‌طور کامل توسط پخش کنترل و محدود می‌شود. در یک سیستم غیر بلوری، حرکت حالت سه‌گانه نسبت به سیستم بلوری بسیار کند تر است. بنابراین، بازپراکندگی^۲ جفت سه‌گانه نقش بسیار کمی در پخش دارد. به‌خاطر طول عمر بیشتری که حالت سه‌گانه نسبت به یگانه دارد، احتمال واپاشی غیرتابشی برای آن بیشتر است. خاموش شدن غیرتابشی اکسیتون باعث کاهش بازده برای OLED در ولتاژ و جریان بالا می‌شود. ساز و کارهای ممکن خاموشی عبارت‌اند از (آ) جدایی تک مولکولی^۳ که بواسطه‌ی

^۱Delayed fluorescence (DF)

^۲Back scattering

^۳Monomolecular

القای میدان اتفاق می‌افتد ب) واهلش دو مولکولی حالت سه‌گانه ج) واکنش با حامل‌های بار که در سیستم از قبل ذخیره شدند [۹].
در OLEDها، بخاطر این که عبور بین سیستمی به سرعت رخ می‌دهد، تقریباً تمام اکسیتون‌های اسپین یگانه به سه‌گانه تبدیل می‌شوند. بنابراین تقریباً تمام تابش از نوع فسفرسانس است. وقتی جریان زیاد می‌شود بازدهی درونی کوانتومی (IQE^1) که در این دستگاه‌ها به ۱۰۰ درصد نزدیک می‌شود، کاهش چشم‌گیری نشان می‌دهد. گفتیم این کاهش به‌خاطر خاموشی غیرتابشی اکسیتون است. یکی از سازوکارهای دخیل در این کاهش، نابودی سه-گانه سه-گانه است [۲۹].

از این میان فقط واهلش دو مولکولی حالت سه‌گانه، مورد توجه ما در این پایان‌نامه است. خاموشی بیشتر با مکانیزم انتقال انرژی فورستر رخ می‌دهد تا انتقال انرژی به‌شکل تبدالی یا دکستر [۹]. نابودی و واپاشی تفاوت دارند، در واپاشی، انرژی ذره منتقل می‌شود. اما در نابودی، ذره از بین می‌رود. در این پایان‌نامه ما از نرخ‌های مربوط به ترابرد حالت سه‌گانه بهره می‌بریم و با استفاده از نظریه‌ی اسمولکوفسکی^۲ نرخ نابودی را برای حالت‌های سه‌گانه به‌دست خواهیم آورد.

۹.۲ مفهوم پیوستگی^۳

مفهوم پیوستگی ابزار قدرتمندی در بحث مورد بررسی ما است. مفهوم پیوستگی را می‌توانیم برای الکترون و حفره به‌کار ببریم، یک الکترون آزاد را در نظر بگیرید، چگالی جریان الکترون آزاد $J_n(x_1)$ را در نقطه‌ی x_1 در نظر بگیرید، در نقطه‌ی x_2 که $x_2 > x_1$ است، چگالی جریان الکترون آزاد نباید تغییری کند مگر این که (۱) الکترون با تابش نور بوجود بیاید (۲) یا الکترون بخاطر بازترکیب در ناحیه‌ی بین x_1 و x_2 از بین برود. شکل ریاضی آن از قرار زیر است:

$$\frac{J_n(x_1)}{e} = \frac{J_n(x_2)}{e} + \int_{x_1}^{x_2} \int_{\lambda} G_{ph}(\lambda, x) dx d\lambda - \int_{x_1}^{x_2} (\mathcal{R}^R + \mathcal{R}^L + \mathcal{R}^A) dx \quad (33.2)$$

که G_{ph} تابع تولید حامل بار بوجود آمده بواسطه‌ی تابش است. \mathcal{R}^R نرخ بازترکیب تابشی الکترون و حفره‌های آزاد است. \mathcal{R}^L نرخ بازترکیب حالت‌های گاف در انرژی E است. \mathcal{R}^A نرخ بازترکیب اوزه است، ساز و کار اوزه وقتی رخ می‌دهد که اکسیتون انرژی را از اکسیتون دیگری می‌گیرد یا به آن انرژی‌اش را می‌دهد [۱۳]. به زبان ساده، از مفهوم پیوستگی وقتی استفاده می‌شود که قسمتی از رفتار یک سیستم برای ما طبق مدلسازی ناشناخته است یا مدل موجود در آن قسمت پاسخ درستی نمی‌دهد اما در دیگر قسمت‌ها رفتار سیستم به‌خوبی مشخص است. از این مفهوم برای بررسی سیستم در قسمت مورد نظر بدون توجه به قسمت‌هایی که مدل جواب نمی‌دهد استفاده می‌شود.

¹Internal quantum efficiency

²Smoluchowski theory

³Continuity Concept

۱۰.۲ جمع بندی

- بررسی پدیده‌ها با استفاده از دیدگاه انرژی کاربرد بسیار در فیزیک دارد.
- نیم‌رسانا ماده‌ای است که در حالت عادی نارسانا و با اعمال تحریک معمولاً کوچک، رسانایی خوبی از خود نشان می‌دهد.
- نیم‌رسانای آلی بی‌نظم، به‌خاطر وجود بی‌نظمی ذاتی اش خواص مکانیکی شبیه پلاستیک از خود نشان می‌دهد. می‌تواند شفاف و خمش پذیر باشد.
- نظریه‌ی ساختار نواری با فرض وجود ترازهای انرژی، نظریه‌ای برای توجیه خواص اپتوالکترونیکی جامدات است.
- حالت‌های جایگزیده به حالت‌هایی گفته می‌شود که در تقید قوی گرفتار شدند و حالت‌های ناجایگزیده به حالت‌هایی گفته می‌شود که به‌خاطر عدم تقید، به آزادی می‌توانند حرکت کنند.
- اکسیتون شبه‌ذره‌ی خنثی‌ای است که از الکترون و حفره‌ی مقید به آن تشکیل می‌شود و اسپین آن می‌تواند یگانه یا سه‌گانه باشد.
- اکسیتون مات-وانیه به‌علت جفت شدگی دو قطبی اندازه بزرگتری نسبت به اکسیتون فرنکل دارد. به همین ترتیب دارای انرژی بستگی ضعیف‌تری است. اکسیتون فرنکل به‌خاطر هم‌پوشانی توابع موج از اکسیتون مات-وانیه کوچک‌تر است.
- فلورسانس و فسفرسانس از واهلش اکسیتون‌های اسپین یگانه و سه‌گانه نشأت می‌گیرند.
- ترابرد یا نحوه‌ی انتقال اکسیتون، نقش بزرگی در درک ما از خواص اپتوالکترونیکی نیم‌رساناهای آلی دارد، تفاوت نرخ‌های انتقال دکستر و فورستر در جدول زیر نشان داده شده است.

دکستر	فورستر	
کوتاه برد	دور برد	برد انتقال
هم‌پوشانی توابع موج	جفت شدگی دو قطبی	سازوکار انتقال

- از نرخ پرش میلر-آبراهامز برای توصیف نرخ پرش‌های اکسیتون اسپین سه‌گانه استفاده می‌شود.
- چگالی حالت‌ها یا توزیع جایگاه‌های انرژی نقش بزرگی در ترابرد اکسیتون دارد. نتایج آزمایش‌های تجربی مؤید شکل گاوسی توزیع حالت‌ها در نیم‌رساناهای آلی بی‌نظم است.

- برای بررسی نظری، از مفاهیم انرژی ترابرد که معادل انرژی پذیرنده است و انرژی مرزگون که معادل انرژی فرمی است در نیم‌رسانای آلی بی‌نظم‌ها استفاده می‌شود.
 - ضریب پخش نیز یکی دیگر از مشخصه‌های مهم در درک انتقال اکسیتون است.
 - نابودی وقتی رخ می‌دهد که دو اکسیتون به طور کامل از بین بروند و دیگر به عنوان ذره در سیستم هیچ نقشی نداشته باشند. به این سبب بررسی نرخ نابودی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.
 - از مفهوم پیوستگی برای بررسی نظری استفاده می‌شود، وقتی در میان داده‌هایی که یک روند کلی را نشان می‌دهند، قسمتی دچار کاستی است، از مفهوم پیوستگی برای پیش‌بینی رفتار سیستم در آن قسمت‌ها با توجه به رفتار کلی سیستم استفاده می‌شود.
- در فصل بعد به بررسی مقالات منتشر شده در این موضوع می‌پردازیم.

فصل ۳

مروری بر مقالات گذشته

۱.۳ مقدمه

پیشرفت‌های امروز مرهون اتفاقاتی است که در گذشته رخ داده است. در این فصل به مقالاتی که در گذشته و در موضوع اکسیتون و ترابرد آن منتشر شده می‌پردازیم. مقالات زیر مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۱ مطالعه‌ی ترابرد بار در نیم‌رسانای آلی با مونت کارلو [۳۱]

۲ نابودی سه‌گانه-سه‌گانه و برهمکنش اکسیتون-اکسیتون [۲۳]

۳ مطالعه مونت کارلو حرکت بار و سه‌گانه در نیم‌رسانای آلی بی‌نظم [۳۰]

۴ مطالعه مونت کارلو نابودی سه‌گانه-سه‌گانه در گسیلنده‌های آلی [۲۹]

۵ بررسی نظری دینامیک اکسیتون در نیم‌رسانای آلی بی‌نظم [۳۲]

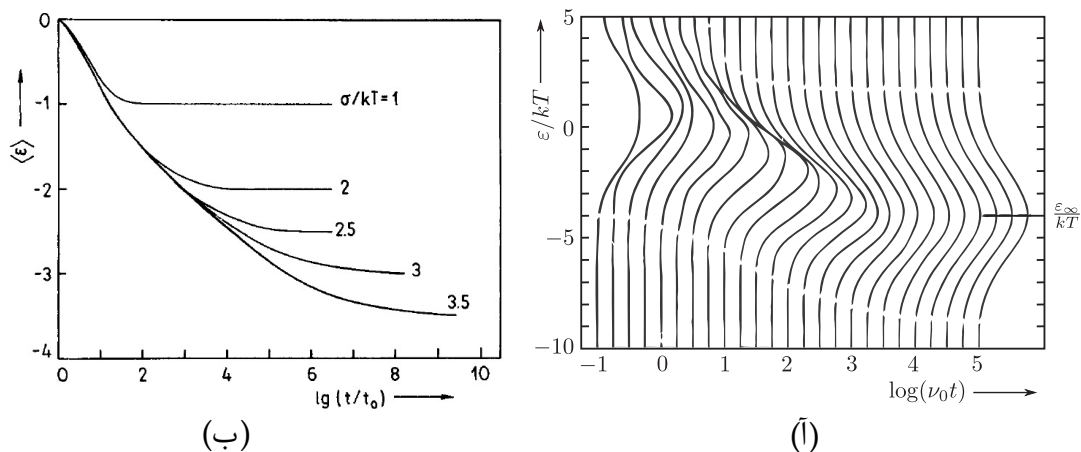
۶ نابودی در سیستم‌های بی‌نظم [۳۳]

۲.۳ مطالعه‌ی ترابرد بار در نیم‌رسانای آلی حساس به نور بی‌نظم با شبیه‌سازی مونت کارلو

باسلر^۱ در این مقاله برای اولین بار، از شبیه‌سازی مونت کارلو برای بررسی ترابرد بار بهره برده است [۳۱]. همچنین سیستم را تعادلی در نظر گرفت و شکل گاوسی چگالی حالت‌ها را معرفی کرد و نشان داد که این شکل چگالی حالت‌ها می‌تواند داده‌های تجربی در مورد خواص ترابرد را توجیه کند. از این جهات، این مقاله، مقاله‌ای پیشرو است. شبیه‌سازی بر اساس چگالی گاوسی حالت‌ها و نرخ میلر-آبراهامز انجام شده است. در شبیه‌سازی، ذرات با انرژی تصادفی در سیستمی با شکل گاوسی چگالی حالت‌ها قرار داده شدند. پس از گذشت زمان، دیده شد واهلش ذرات در حوالی انرژی‌ای متوقف می‌شود که با رابطه‌ی

$$-\frac{\sigma^2}{k_B T} \quad (۱.۳)$$

فصل قبل توصیف می‌شود که مؤید شکل گاوسی چگالی حالت‌ها است. در شکل ۱.۳ می‌بینیم که ذرات به سمت انرژی‌ای که برابر با انرژی تعادلی ε_∞ است واهلش می‌یابند. ما نیز در بررسی خود از شکل گاوسی حالت‌ها بهره برده‌ایم. در شکل ۱.۳ تغییرات انرژی تعادلی با σ رسم شده است.



شکل ۱.۳: (ا) تحول زمانی توزیع حامل‌ها در DOS گاوسی با $\sigma = 2k_B T$. ε_∞ نمایان‌گر انرژی میانگین طبق محاسبات نظری در زمان‌های طولانی است. (ب) واپاشی دمایی انرژی میانگین آنسامبل حامل‌ها در چگالی گاوسی حامل‌ها به ازای مقادیر مختلف σ [۳۱].

¹Bässler

۳.۳ نابودی سه گانه- سه گانه و برهمکنش اکسیتون- اکسیتون

در این مقاله که توسط پراساد^۱ در سال ۱۹۷۳ منتشر شده، بحث نظری در مورد برهمکنش‌های مستقیم و غیر مستقیم بین دو اکسیتون اسپین سه گانه انجام شده است [۲۳]. سازوکار برهمکنش بین دو اکسیتون در این بررسی به دو شکل کلی برهمکنش مستقیم بین اکسیتون‌ها که به خاطر برهمکنش‌های کولنی و تبادلی الکترون رخ می‌دهد و برهمکنش غیر مستقیم بین اکسیتون‌ها که به خاطر جفت‌شدگی اکسیتون- فونون رخ می‌دهد، در نظر گرفته شده است. پس از انجام محاسبات بر اساس هامیلتونی‌های اکسیتون و فونون برای این دو نوع برهمکنش، نویسنده با ادعای این که نشان داده اکسیتون‌های سه گانه موجوداتی بدون برهمکنش نیستند و برهمکنش‌های جذب کننده بین آن‌ها وجود دارد پیشنهاد کرده برای توصیف نابودی سه گانه- سه گانه نیاز به نظریه‌ای جنبشی که برهمکنش‌های جذبی را در نظر بگیرد هست [۲۳]. در این پایان‌نامه این نوع برهمکنش بررسی نشده است چرا که اولاً بدون در نظر گرفتن این نوع برهمکنش، می‌توان داده‌های تجربی را توجیه کرد و دوماً در سیستم‌های رقیق، عملاً اکسیتون‌ها یکدیگر را نمی‌بینند.

۴.۳ چطور بارها و سه گانه‌ها در نیم‌رسانای آلی بی‌نظم حرکت می‌کنند، مطالعه مونت کارلو شامل وضعیت‌های تعادلی و غیرتعادلی

در این مقاله که توسط هافمن^۲ و همکاران به انجام رسیده، گفته شده ترابرد بار و سه گانه ممکن است در شرایط تعادلی یا غیرتعادلی رخ دهد [۳۰]. ترابرد تعادلی به خوبی شناخته شده است. اما همان‌طور که در فصل قبل گزارش شد، درک کاملی از ترابرد غیرتعادلی وجود ندارد. به‌عنوان مثال در دمای کمتر از دمای اتاق ترابرد بار پخشی^۳ است که نشان‌گر عدم وجود تعادل گرمایی است. برای این که جهت پخش بررسی شود، بین حرکت بین^۴ و داخل^۵ مولکولی با تعریف دو ثابت متفاوت جایگزیدگی یا طول جایگزیدگی تمایز داده شده است. اگر جهش در امتداد زنجیره مولکولی رخ دهد $\alpha_{||}$ را طول جایگزیدگی متناظر آن و اگر جهش بین زنجیره‌های مولکولی انجام شود، α_{\perp} را طول جایگزیدگی متناظر با جهش بین مولکولی در

¹Paras N.Prasad

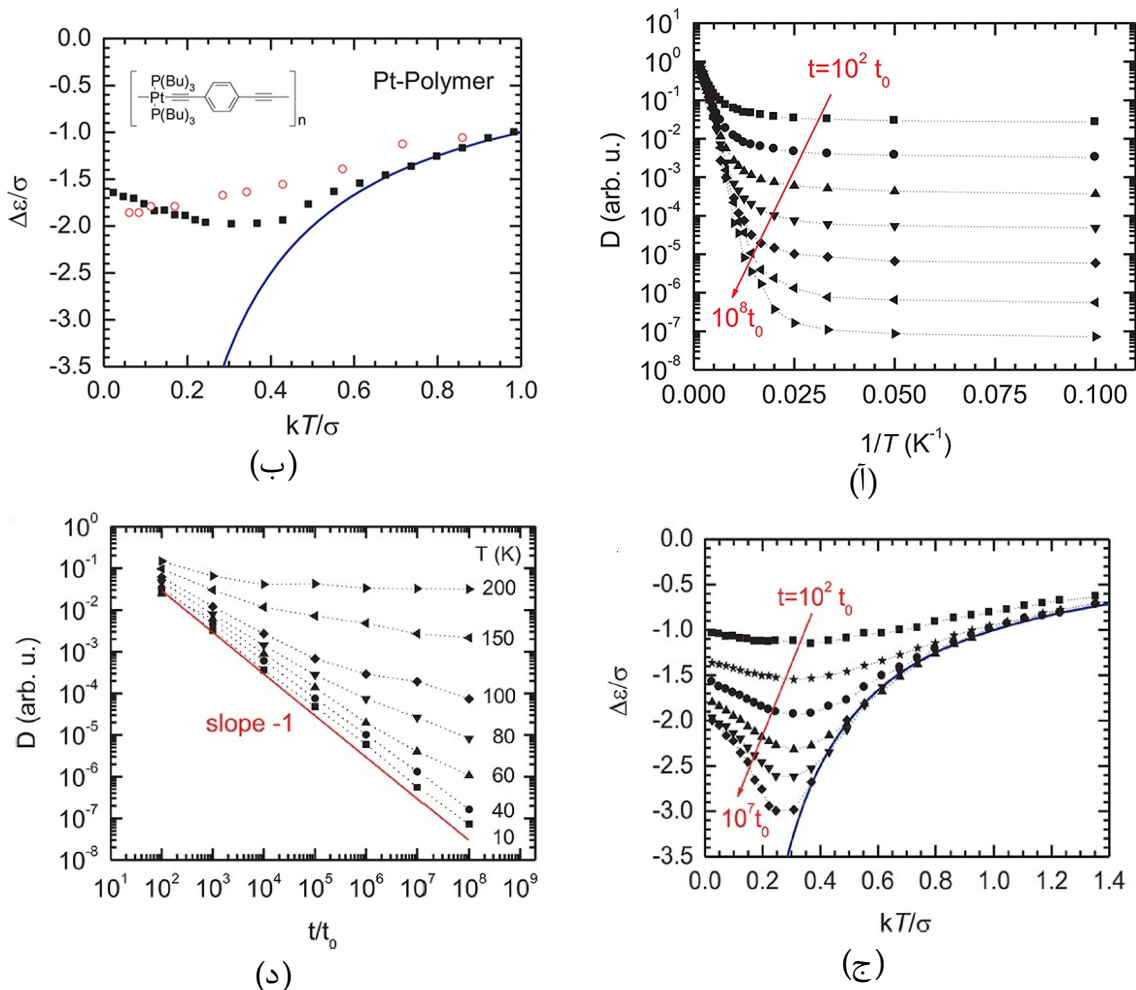
²Hoffmann

³Dispersive

⁴Inter

⁵Intra

نظر گرفته می‌شود. اگر نسبت $\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp}$ به حداکثر مقدار خود که یک است برسد به این معنی است که پخش در همه‌ی جهات رخ می‌دهد. شکل ۲.۳ با استفاده از شبیه‌سازی مونت کارلو به‌دست آمده است. در این شکل می‌بینیم که ضریب پخش که در دمای بسیار پایین از دما مستقل است، با افزایش دما وابستگی بیشتری به دما از خود نشان می‌دهد. با گذشت زمان ضریب پخش هم به‌علت وابستگی به زمان، دچار تغییر می‌شود که می‌بینیم با گذشت زمان، ضریب پخش کاهش بیشتری از خود نشان می‌دهد. در شکل ۲.۳ ب و اهلش طیفی اندازه‌گیری شده است. در این شکل، محور عمودی تفاوت انرژی بین حالت برانگیخته و انرژی تعادلی است که بر مشخصه‌ی بی‌نظمی تقسیم شده.



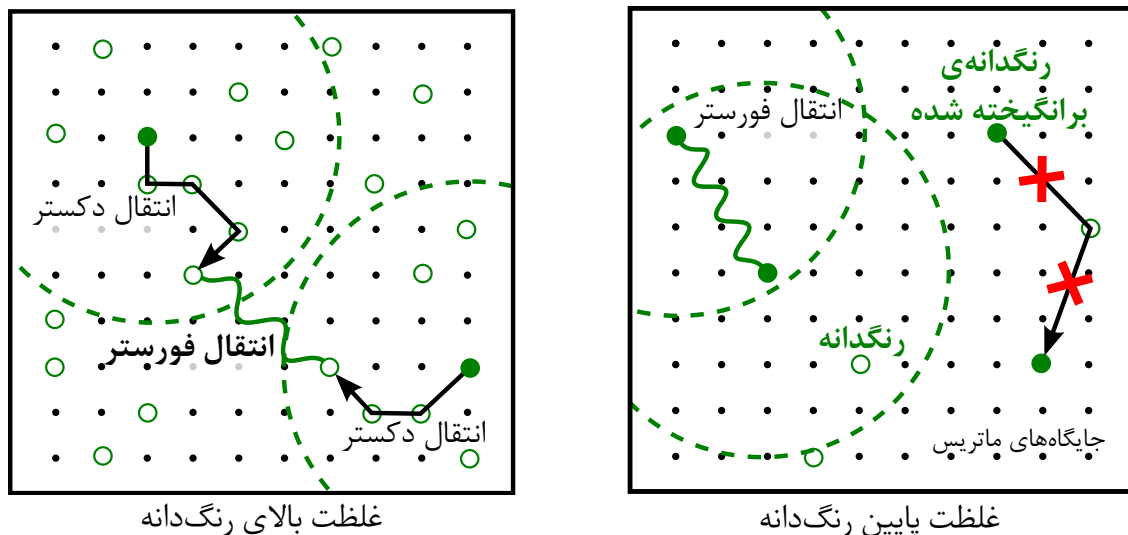
شکل ۲.۳: (ا) بستگی دمایی ضریب پخش سه‌گانه در زمان‌های مختلف با استفاده از نرخ میلر-آبراهامز و $\sigma = 35 meV$ (ب) مقایسه داده‌های تجربی (دایره‌های توخالی) و شبیه‌سازی (مربع‌های تو پر) با استفاده از نرخ میلر-آبراهامز و اهلش طیفی ماده Pt-Polymer با در نظر گرفتن $\alpha_{\parallel} = \alpha_{\perp} = \circ/\Delta nm^{-1}$ در $t = 10^4 t_0$ (ج) همان شکل قسمت (ب) است اما در زمان‌های مختلف (د) ضریب پخش بر حسب زمان در دماهای مختلف [۳۰].

با توجه به نتایج به‌دست آمده می‌بینیم نتایج شبیه‌سازی مونت کارلو که با استفاده از نرخ میلر-آبراهامز به‌دست آمده هم‌خوانی خوبی با داده‌های تجربی دارد. لازم به ذکر است که در این مقاله از نرخ مارکوس هم بهره برده شده، چرا که نرخ مارکوس در دمای بالا با دقت بالایی

داده‌های تجربی را توجیه می‌کند اما در دمای پایین نرخ میلر-آبراهامز به خوبی داده‌های تجربی را توجیه می‌کند. یکی از دلایل این هم‌خوانی بالا، وابسته بودن ضریب پخش به زمان است. مدل ارائه شده در این پایان‌نامه هم‌خوانی خوبی با شکل ۲.۳ دارد.

۵.۳ مطالعه نابودی سه‌گانه-سه‌گانه در گسیلنده‌های آلی با استفاده از شبیه‌سازی مونت کارلو جنبشی

وان اِرسِل^۱ و همکاران در این مقاله با استفاده از شبیه‌سازی مونت کارلو، نابودی سه‌گانه-سه‌گانه را به‌عنوان آخرین اتفاقی که برای اکسیتون اسپین سه‌گانه می‌تواند رخ دهد مورد مطالعه قرار داده‌اند [۲۹]. فرض شده تحت شرایط تعادلی، رابطه‌ی نرخ واهلش با در نظر



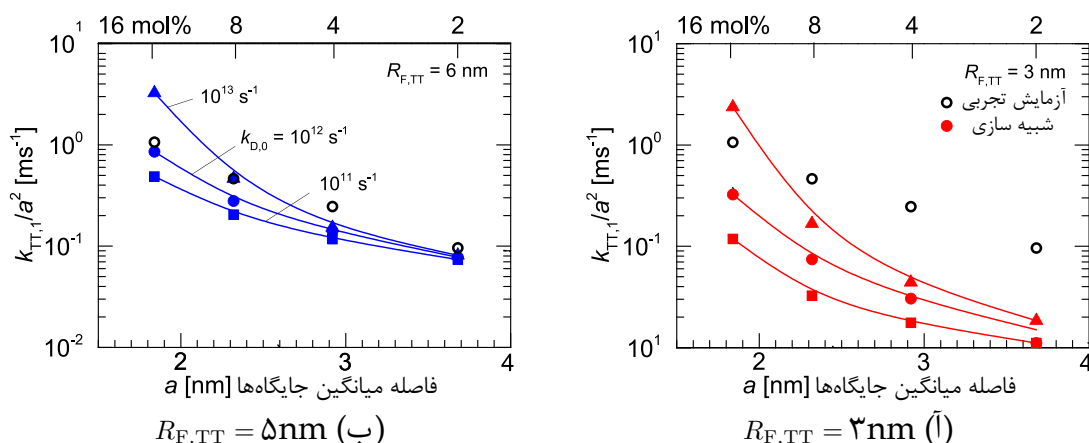
شکل ۳.۳: سازوکار نابودی اکسیتون اسپین سه‌گانه. در غلظت بالای رنگ‌دانه، اکسیتون‌ها با نرخ دکستر و در فرآیند چند مرحله‌ای پخش می‌شوند و در نهایت با نرخ فورستر نابود می‌شوند. رنگ‌دانه همان جایگاه جهش است که قبلاً با N آن را نشان دادیم. در غلظت پایین، بعلاوه فاصله‌ی زیاد، پخش با نرخ دکستر اثر چندانی ندارد. به این ترتیب در غلظت پایین نابودی را فرآیندی تک مرحله‌ای در نظر می‌گیرند که باز هم با نرخ فورستر این نابودی توصیف می‌شود [۲۹].

گرفتن واپاشی‌های تابشی از قرار زیر باشد:

$$\frac{dT}{dt} = G - \frac{T}{\tau} - f k_{TT} T^2 = 0 \quad (2.3)$$

که T چگالی حجمی سه‌گانه، G نرخ تولید سه‌گانه، τ طول عمر سه‌گانه و f مقدار نابود شدن دو حالت سه‌گانه در صورتی که با هم برهمکنش کنند است. در صورت برهمکنش ممکن است یکی یا هر دو حالت سه‌گانه نابود شوند، اگر هر دو نابود شوند مقدار f برابر یک و اگر یکی نابود شود، مقدار f $1/2$ است. k_{TT} نرخ ضریب برهمکنش سه‌گانه-سه‌گانه است. نرخ برهمکنش

¹H. van Eersel



شکل ۴.۳: نتایج شبیه‌سازی مونت کارلو با استفاده از رابطه‌ی (۲.۳)، با طول جایگزیدگی $\alpha = 3 \text{ nm}$ و شعاع‌های فورستر ۳ و ۵ نانومتر. نمادهای مثلث، مربع و دایره تو پر به ازای ضریب پخش‌های مختلف در نرخ دکستر هستند. دایره‌های تو خالی مربوط به داده‌های تجربی برای ماده Ir(ppy)_3 می‌باشند [۲۹].

دو اکسیتون سه‌گانه با فاصله‌ی R با نرخ فورستر و به قرار زیر محاسبه شده است:

$$r_{F,TT}(R) = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_{F,TT}}{R} \right)^6 \quad (3.3)$$

$R_{F,TT}$ شعاع فورستر است.

احتمال این‌که اکسیتون به‌خاطر نابودی سه‌گانه سه‌گانه از دست برود با رابطه‌ی زیر محاسبه شده:

$$p_{TTA} = \frac{fk_{TT}T}{1/\tau + fk_{TT}T} \quad (4.3)$$

بنابراین نرخ نابودی به قرار زیر به‌دست می‌آید:

$$k_{TT}(T, f) = \frac{1}{f\tau T} \left(\frac{1}{p_{TTA}} - 1 \right)^{-1} \quad (5.3)$$

تأکید شده که بررسی در شرایط تعادلی انجام شده است. بررسی نابودی با دو فرض وجود پخش و عدم پخش انجام شده است و نتایج حاصل از رابطه‌ی (۲.۳) با نتایج حاصل از شبیه‌سازی مونت کارلو مقایسه شده است. گفتیم اکسیتون اسپین سه‌گانه با نرخ دکستر منتقل می‌شود اما نابودی آن در این مقاله با نرخ فورستر در نظر گرفته شده (شکل ۳.۳ را ببینید).

در این شبیه‌سازی بی‌نظمی انرژی در نظر گرفته نشده، علاوه بر این ضریب پخش مستقل از زمان در نظر گرفته شده است. در مدل ارائه شده در این پایان‌نامه، بی‌نظمی انرژی و وابستگی ضریب پخش به زمان در نظر گرفته شده است.

۶.۳ مطالعه نظری دینامیک اکسیتون در شرایط تعادلی و غیرتعادلی در نیم‌رساناهای بی‌نظم

در این مقاله مدلی با استفاده از ایده‌های انرژی ترابرد، انرژی مرزگونه و چگالی حالت‌های گوسی ارایه شده که با نتایج شبیه‌سازی مونت کارلو و داده‌های تجربی هم‌خوانی خوبی دارد [۳۲]. درک نادرستی وجود دارد که در دمای اتاق، ترابرد بصورت تعادلی رخ می‌دهد یا دست‌کم ترابرد تعادلی غالب است، در مقاله قبل دیدیم که فرض بر تعادلی بودن ترابرد بود، بنابراین برای توصیف ترابرد، ضریب پخشی که ثابت در نظر گرفته می‌شود، کافی است. اما در این مقاله نشان داده شده که ترابرد اکسیتون اسپین یگانه در بسیاری از شرایط غیرتعادلی است. سازوکار انتقال اکسیتون اسپین یگانه انتقال فورستر است:

$$\nu(\varepsilon_m \rightarrow \varepsilon_a) = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_F}{R} \right)^6 \exp \left[-\frac{\Delta\varepsilon + |\Delta\varepsilon|}{\sqrt{2} k_B T} \right] \quad (6.3)$$

که $\Delta\varepsilon = \varepsilon_a - \varepsilon_m$ است انرژی جایگاه پذیرنده و ε_m انرژی جایگاه دهنده است. τ طول عمر ذاتی اکسیتون، R فاصله‌ی بین جایگاه‌ها و R_F شعاع فورستر است. چگالی حالت‌ها، گاوسی در نظر گرفته شده، یعنی $g(\varepsilon) = N/\sqrt{2\pi}\sigma^2 \exp(-\varepsilon^2/2\sigma^2)$ که N غلظت جایگاه‌ها و σ پهنای توزیع حالت‌ها است. اگر واهلش در طول عمر اکسیتون به طور کامل انجام شود، اکسیتون‌ها حالت‌های نزدیک به انرژی تعادل را اشغال می‌کنند، یعنی $g(\varepsilon)f(\varepsilon, \varepsilon_F)$ بیشینه می‌شود. $f(\varepsilon, \varepsilon_F) = 1/(1 + \exp((\varepsilon - \varepsilon_F)/k_B T))$ توزیع فرمی است. سطح فرمی با عدد چگالی اکسیتون‌ها که از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید، تعیین می‌شود:

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\varepsilon)f(\varepsilon, \varepsilon_F)d\varepsilon \quad (7.3)$$

اندازه‌ی میانگین پرش‌ها با عبارت زیر توصیف می‌شود:

$$R_{\varepsilon_{tr}} = \left[\frac{4\pi}{3} \int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon)f'(\varepsilon, \varepsilon_F)d\varepsilon \right]^{-1/3} \quad (8.3)$$

به این ترتیب رابطه‌ی زیر که بر انرژی ترابرد حاکم است به دست می‌آید:

$$g(\varepsilon)f'(\varepsilon, \varepsilon_F) = \frac{1}{\sqrt{2} k_B T} \int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon)f'(\varepsilon, \varepsilon_F)d\varepsilon \quad (9.3)$$

در این رابطه $f'(\varepsilon, \varepsilon_F) = 1 - f(\varepsilon, \varepsilon_F)$ است. در ترابرد غیر تعادلی انرژی مرزگون نقش بزرگی ایفا می‌کند. به این معنی که حالت‌هایی که انرژی‌شان بیشتر از این انرژی باشد، امکان شرکت در ترابرد را دارند. از نقطه نظر ریاضی یعنی $t\nu(\varepsilon_m \rightarrow \varepsilon_t) = \theta$

$$t \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_F}{R} \right)^6 \exp \left[-\frac{\varepsilon_{tr} - \varepsilon_m(t)}{k_B T} \right] = \theta \quad (10.3)$$

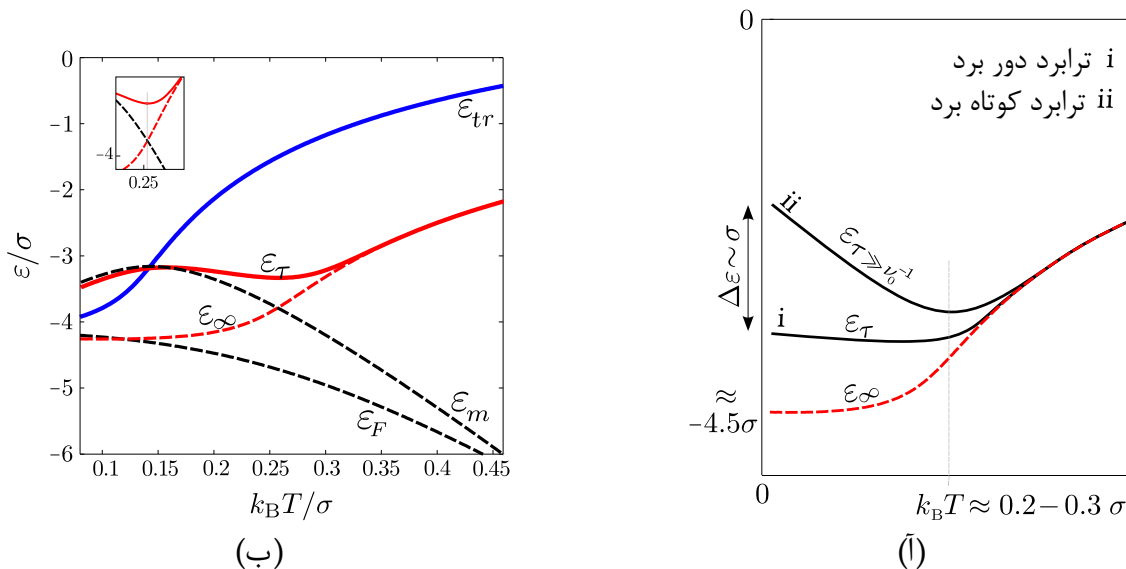
انرژی مرزگونه به این شکل به دست می‌آید:

$$\varepsilon_m(t) = \varepsilon_{tr} \left(1 + \frac{\varepsilon_{tr}}{\sigma^2 k_B T} \right) - k_B T \ln \left[\left(N_F \frac{k_B T}{\sigma} \right)^2 \frac{2t}{\pi \theta \tau} \right] \quad (11.3)$$

در این رابطه $N_F = (4\pi/3)R_F^3 N$ با گذشت زمان، انرژی مرزگون نیز به سطوح پایین‌تر می‌رود و به این ترتیب پخش به انرژی ترابرد سخت‌تر می‌شود. در نهایت، ضریب پخش به شکل زیر به دست آمده است:

$$D(t) = \frac{\theta}{t} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{-2/3} \left(\frac{(N' - n')^{1/3}}{n'} \right) \quad (12.3)$$

$\sigma = 65 \text{ meV}$ مدلسازی با فرض $N' = \int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) d\varepsilon$ و $n' = \int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) f(\varepsilon, \varepsilon_m) d\varepsilon$ است. در شکل ۵.۳ ب رفتار واهلش را برای فرآیندهای ترابرد کوتاه برد و دور برد می‌بینیم که در دماهای پایین همان‌طور که انتظار می‌رود رفتار غیرعادی از خود نشان می‌دهد. در شکل ۵.۳ آ انرژی‌های ترابرد، فرمی، تعادلی و مرزگون بر اساس این مدل نشان داده شده‌اند. همان‌طور که انتظار می‌رود انرژی مرزگون مانند انرژی فرمی وابستگی دمایی دارد و با افزایش دما به انرژی فرمی نزدیک می‌شود. انرژی ترابرد نیز با افزایش دما افزایش می‌یابد اما انرژی تعادلی هم افزایش می‌یابد، به این ترتیب می‌بینیم که با افزایش دما فاصله‌ی بین این دو سطح انرژی کم‌تر می‌شود که مؤید افزایش رسانایی با افزایش دما است.



شکل ۵.۳: (آ) وابستگی دمایی واهلش انرژی در فرآیند ترابرد کوتاه و دور برد. برای انتقال کوتاه برد، در دمای کم رفتار واهلش غیرعادی می‌شود. این رفتار غیرعادی واهلش از مرتبه‌ی σ است. (ب) نتایج محاسبه بر اساس روابط (۹.۳) و (۱۱.۳) به ازای $R_F = 5 \text{ nm}$ ، تغییرات انرژی‌های ε_{tr} ، ε_T ، ε_m ، ε_∞ ، ε_F با دما نشان داده شده است [۳۲].

مدل ارائه شده در این مقاله برای اکسیتون‌های اسپین یگانه بررسی شده است. در فصل بعد از این راهبرد برای اکسیتون‌های اسپین سه‌گانه بهره خواهیم برد.

۷.۳ نابودی در سیستم‌های بی‌نظم

فصل ششم پایان‌نامه دکتری خانم وایس^۱ به بررسی نابودی اکسیتون‌های اسپین سه‌گانه با استفاده از نظریه‌ی اسمولکوفسکی می‌پردازد. نرخ نابودی وابسته به زمان با رابطه زیر توصیف می‌شود [۲۳]:

$$\gamma_{SM}(t) = 4\pi RD \left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}} \right] \quad (13.3)$$

که R فاصله‌ای است که به آن فاصله‌ی مواجهه^۲ می‌گوییم. اگر دو اکسیتون به این فاصله از یکدیگر برسند، حتماً نابود می‌شوند. البته وضعیت‌های دیگر هم متصور می‌توان شد، این که دو اکسیتون به این فاصله برسند و بدون برهمکنش از یکدیگر دور شوند از جمله‌ی وضعیت‌های دیگر است.

در رابطه‌ی (۱۳.۳)، D ضریب پخش و t زمان است. اگر چگالی اولیه‌ی اکسیتون‌ها ρ_0 باشد، بنابراین تغییر در چگالی الکترون‌ها را در زمان با عبارت زیر می‌توان توصیف کرد:

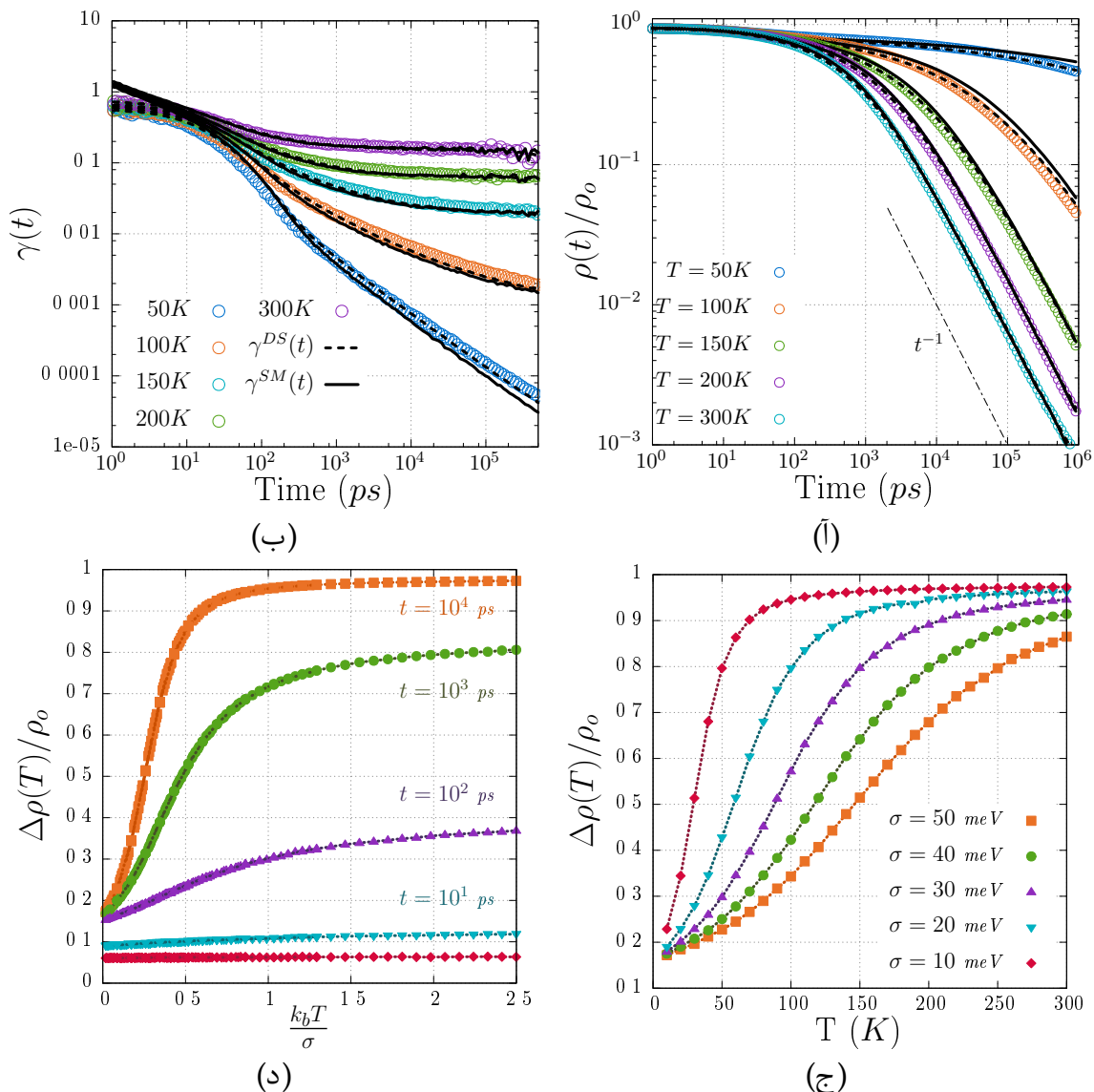
$$\rho(t) = \frac{\rho_0}{1 + \rho_0 \int_0^t \gamma(t) dt} \quad (14.3)$$

نتایج شبیه‌سازی با فرض گرفتن مقادیر زیر انجام پذیرفته است. ترابرد نیز فرض شده بین اولین همسایه انجام پذیرفته است، یعنی پرش به همسایه‌های دور تر در نظر گرفته نشده است. چگالی اولیه‌ی اکسیتون‌ها $\rho_0 = 0.1 \text{ nm}^{-3}$ ، فرکانس تلاش برای فرار $\nu_0 = 4 \times 10^{10} \text{ ps}^{-1}$ ، طول جایگزیدگی $\alpha = 0.2 \text{ nm}^{-1}$ ، فاصله‌ی تقابل $R_c = 1 \text{ nm}$ ، مشخصه‌ی بی‌نظمی $\sigma = 3 \text{ meV}$. در شکل ۶.۳ با گذشت زمان چگالی اکسیتون‌ها کاهش می‌یابد. هر چه دما بالاتر می‌رود چگالی اکسیتون‌ها کاهش شدیدتری را نشان می‌دهد. شکل ۶.۳ تغییرات نرخ نابودی را در طول زمان و به ازای دماهای مختلف نشان می‌دهد. طبق رابطه‌ی (۱۳.۳) می‌بینیم که نرخ نابودی تابعی از ضریب پخش است. با افزایش دما ضریب پخش نیز افزایش می‌یابد اما در طول زمان به خاطر به تعادل رسیدن ذرات، ضریب پخش مقدار تعادلی و مستقل از زمانی می‌گیرد. شکل ۶.۳ نشان‌دهنده‌ی بازده نابودی بر حسب دما است که به ازای مقادیر مختلف مشخصه‌ی بی‌نظمی رسم شده است. هر چه سیستم نامنظم‌تر باشد بازده نابودی کاهش می‌یابد یعنی نابودی سخت‌تر انجام می‌شود و سیستم کاهش بیشتری در بازده نابودی اکسیتون‌ها دارد. ماهیت شکل ۶.۳ و ۶.۳ یکی است. در شکل ۶.۳ بازده نابودی بر حسب دما تقسیم بر مشخصه‌ی بی‌نظمی بررسی شده که برای نشان دادند رفتار مقیاس‌پذیر^۳ انجام شده است. در مورد رفتار مقیاس‌پذیر در فصل بعد صحبت خواهیم کرد.

¹Leah Weiss

²Encounter distance

³Scaling behaviour



شکل ۶.۳: (آ) تغییرات چگالی به چگالی اولیه در زمان (ب) تغییرات نرخ نابودی در زمان (ج) بازده نابودی بر حسب تغییرات دما در زمان 10^4 ps و σ متغیر (د) بازده نابودی در بازه زمانی ۱ ps تا 10^5 ps برای $\sigma = 50$ meV [۳۳].

۸.۳ جمع بندی

مشکل اصلی که در اکثر مقالات دیدیم، این بود که ضریب پخش عملاً ثابت و مستقل از زمان در نظر گرفته می‌شود. ما در فصل بعد نتایج ارائه شده در شکل ۶.۳ در مورد که از شبیه‌سازی مونت کارلو به دست آمده را با تعمیم مدل ارائه شده در مقاله بررسی نظری دینامیک اکسیتون در نیم‌رسانای آلی بی‌نظم به اکسیتون اسپین سه‌گانه توجیه خواهیم کرد. بهترین شبیه‌سازی مربوط به مقاله نابودی سه‌گانه-سه‌گانه و برهمکنش اکسیتون-اکسیتون است که سعی خواهیم کرد نتایج مدل ارائه شده را با آن توجیه کنیم. برای اطلاعات بیشتر مطالعه‌ی مقالات زیر توصیه می‌شوند.

- توصیف نظری ترابرد بار در نیم‌رساناهای آلی بی‌نظم [۱۰]
- حالت‌های سه‌گانه در نیم‌رساناهای آلی [۹]
- اکسیتون‌های یگانه و سه‌گانه در نیم‌رساناها [۳۴]

فصل ۴

مدل سازی و نتایج

۱.۴ مقدمه

در این فصل قدم به قدم راهکار انجام پذیرفته در این پایان نامه دنبال خواهد شد. راهبرد کلی بر اساس مقاله پنجم فصل قبل با عنوان بررسی نظری دینامیک اکسیتون در نیم رسانای آلی بی نظم است، که در اینجا برای اکسیتون اسپین سه گانه به کار برده می شود. سپس ضریب پخش با استفاده از نظریه ی اسمولکوفسکی محاسبه و در نهایت نتایج شبیه سازی بر اساس محاسبات انجام شده در مدل مورد بحث، ارایه خواهند شد.

۲.۴ محاسبات

۱.۲.۴ محاسبه انرژی ترابرد

انرژی ترابرد اهمیت ویژه ای در درک حرکت اکسیتون در ماده دارد چرا که وقتی ذرات به آن انرژی برسند ناجایگزیده شده و امکان شرکت در ترابرد برای آن ها فراهم می شود. انرژی مرزگون نیز انرژی ای است که شبیه انرژی فرمی است و ذراتی که انرژی کمتری از آن داشته باشند امکان پرش به انرژی ترابرد را ندارند. برای محاسبه ی انرژی ترابرد ϵ_{tr} ، از نرخ میلر-آبراهامز برای پرش از جایگاه دهنده با سطح انرژی ϵ_d به جایگاه پذیرنده با سطح انرژی ϵ_a

استفاده می‌کنیم:

$$\nu(\varepsilon_d \rightarrow \varepsilon_a) = \nu_0 \exp\left(-\frac{\gamma r}{\alpha}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_a - \varepsilon_d}{k_B T}\right) \quad (1.4)$$

با در نظر گرفتن انرژی مرزگون که شبه انرژی فرمی است ε_m ، به‌عنوان انرژی جایگاه دهنده ε_d و انرژی ترابرد ε_{tr} به‌عنوان انرژی جایگاه پذیرنده ε_a پیش می‌رویم. r فاصله‌ی بین دو جایگاه پذیرنده و دهنده است. در ترابرد با نرخ میلر-آبراهامز گفتیم، ترابرد کوتاه برد و بین مولکول‌های در همسایگی هم اتفاق می‌افتد. بنابراین فاصله r میان دهنده و پذیرنده با فاصله‌ی میانگین جایگاه‌ها یکی است و با رابطه‌ی زیر توصیف می‌شود:

$$r = R_{\varepsilon_{tr}} = \left[\frac{4\pi}{3} \int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) f'(\varepsilon, \varepsilon_F) d\varepsilon \right]^{-1/3} \quad (2.4)$$

در این رابطه $f'(\varepsilon, \varepsilon_F) = 1 - f(\varepsilon, \varepsilon_F)$ و $f(\varepsilon, \varepsilon_F) = 1 / [1 + \exp((\varepsilon - \varepsilon_F)/k_B T)]$ است. براساس شواهد تجربی که در فصل قبل مورد بحث قرار گرفت، ما نیز در این فصل چگالی حالت‌ها را به صورت گاوسی در نظر می‌گیریم که با رابطه‌ی (۸.۲):

$$g(\varepsilon) = \frac{N}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\varepsilon^2}{2\sigma^2}\right)$$

توصیف می‌شود. اگر واهلش در طول عمر اکسیتون به طور کامل انجام شود، اکسیتون‌ها حالت‌های نزدیک به انرژی تعادلی را اشغال می‌کنند، که این سطح انرژی تعادلی ε_∞ با بیشینه شدن $g(\varepsilon)f(\varepsilon, \varepsilon_F)$ داده می‌شود. سطح فرمی با عدد چگالی اکسیتون‌ها که با رابطه‌ی (۷.۳):

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\varepsilon) f(\varepsilon, \varepsilon_F) d\varepsilon$$

تعیین می‌شود، مشخص می‌شود. اگر نرخ پرش‌های به بالا را با $\nu_\uparrow(\varepsilon_d, \varepsilon_a, R_{\varepsilon_a})$ نشان دهیم، فاصله‌ی پرش‌های به بالا طبق رابطه‌ی (۲.۴):

$$r = R_{\varepsilon_a} = \left[\frac{4\pi}{3} \int_{-\infty}^{\varepsilon_a} g(\varepsilon) f'(\varepsilon, \varepsilon_F) d\varepsilon \right]^{-1/3}$$

بدست می‌آید. طبق روال معمول برای محاسبه‌ی انرژی ترابرد، به دنبال سطح انرژی ترابرد، یعنی سطح انرژی‌ای که نرخ پرش‌های به بالا بیشینه شود. این سطح انرژی نباید به انرژی جایگاه دهنده بستگی داشته باشد، به عبارتی برای یافتن چنین سطح انرژی‌ای باید شرط زیر برقرار شود.

$$\frac{\partial \nu_\uparrow(\varepsilon_d, \varepsilon_a, R_{\varepsilon_a})}{\partial \varepsilon_a} = 0 \quad (3.4)$$

مراحل محاسبه به شرح زیر است.

$$\frac{\partial \nu_\uparrow(\varepsilon_d, \varepsilon_a, R_{\varepsilon_a})}{\partial \varepsilon_a} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon_a} \left[\nu_0 \exp\left(-\frac{\gamma r}{\alpha}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}\right) \right] \quad (4.4)$$

(۲.۴) را در (۴.۴) قرار می‌دهیم.

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \varepsilon_a} \left[\nu_0 \exp \left(- \frac{\gamma \left[\frac{4\pi}{3} \int_{-\infty}^{\varepsilon_a} g(\varepsilon) f'(\varepsilon, \varepsilon_F) d\varepsilon \right]^{-1/3}}{\alpha} \right) \exp \left(- \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T} \right) \right] \\ &= - \frac{1}{3} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{-1/3} g(\varepsilon_a) f'(\varepsilon_{tr}, \varepsilon_F) \left(- \frac{\gamma}{\alpha} \right) \left[\frac{4\pi}{3} \int_{-\infty}^{\varepsilon_a} g(\varepsilon) f'(\varepsilon, \varepsilon_F) d\varepsilon \right]^{-4/3} \times \\ & \exp \left(- \frac{\gamma r}{\alpha} \right) \nu_0 \exp \left(- \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T} \right) - \frac{\exp \left(- \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T} \right)}{k_B T} \exp \left(- \frac{\gamma r}{\alpha} \right) \nu_0 = 0 \end{aligned} \quad (5.4)$$

با ساده سازی به رابطه‌ی زیر می‌رسیم.

$$\boxed{g(\varepsilon_a) f'(\varepsilon_a, \varepsilon_F) = \frac{\gamma \alpha}{2 k_B T} \left[\frac{4\pi}{3} \right]^{1/3} \left(\int_{-\infty}^{\varepsilon_a} g(\varepsilon) f'(\varepsilon, \varepsilon_F) d\varepsilon \right)^{4/3}} \quad (6.4)$$

می‌بینیم که این رابطه از ε_d مستقل است، به همین دلیل از اهمیت ویژه‌ی برخوردار است و به آن انرژی ترابرد ε_{tr} می‌گوییم. انرژی ترابرد طبق این رابطه مستقل از جایگاه دهنده است و جایی است که بدون توجه به سطح انرژی جایگاه دهنده، پرش‌ها به این انرژی است. برای پیدا کردن r ابتدا باید $g(\varepsilon_{tr}) f'(\varepsilon_{tr}, \varepsilon_F)$ را به دست آوریم که به شکل زیر عمل می‌کنیم:

$$\begin{aligned} g(\varepsilon_{tr}) f'(\varepsilon_{tr}, \varepsilon_F) &= \frac{\gamma \alpha}{2 k_B T} \left[\frac{4\pi}{3} \right]^{1/3} \left(\int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) f'(\varepsilon, \varepsilon_F) d\varepsilon \right)^{4/3} \\ \Rightarrow \left(\int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) f'(\varepsilon, \varepsilon_F) d\varepsilon \right)^{4/3} &= g(\varepsilon_{tr}) f'(\varepsilon_{tr}, \varepsilon_F) \frac{2 k_B T}{\gamma \alpha} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \\ \Rightarrow \int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) f'(\varepsilon, \varepsilon_F) d\varepsilon &= \left(g(\varepsilon_{tr}) f'(\varepsilon_{tr}, \varepsilon_F) \frac{2 k_B T}{\gamma \alpha} \right)^{3/4} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/4} \end{aligned} \quad (7.4)$$

با استفاده از (۷.۴) و جای‌گذاری در رابطه‌ی (۲.۴)، به رابطه‌ی نهایی زیر برای فاصله‌ی میانگین پرش‌ها می‌رسیم.

$$\begin{aligned} r &= \left[\frac{4\pi}{3} \left(\left(g(\varepsilon_{tr}) f'(\varepsilon_{tr}, \varepsilon_F) \frac{2 k_B T}{\gamma \alpha} \right)^{3/4} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/4} \right) \right]^{-1/3} \\ \Rightarrow r &= \left(\frac{\lambda \pi k_B T g(\varepsilon_{tr}) f'(\varepsilon_{tr}, \varepsilon_F)}{9 \alpha} \right)^{-1/4} \end{aligned} \quad (8.4)$$

۲.۲.۴ انرژی مرزگون

گفتیم انرژی مرزگون، در نیم‌رسانای آلی بی‌نظم شبیه به انرژی فرمی است، یعنی جایی است که حامل‌های بار از آن‌جا به سمت انرژی ترابرد جهش انجام می‌دهند. اما با گذشت زمان

این انرژی هم تغییر می کند، چون تابعیت زمانی دارد. برای محاسبه ی این انرژی ابتدا فرض می کنیم $\theta = \nu(\varepsilon_m \rightarrow \varepsilon_{tr})$ که چیزی از مرتبه ی ۱ است. بنابراین داریم.

$$\nu_0 \exp\left(-\frac{\Upsilon r}{\alpha}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_{tr} - \varepsilon_m(t)}{k_B T}\right) = \theta \quad (9.4)$$

برای به دست آوردن ε_m ، از رابطه ی (۹.۴) داریم:

$$\begin{aligned} \ln(\nu_0) - \frac{\Upsilon r}{\alpha} - \frac{\varepsilon_{tr} - \varepsilon_m(t)}{k_B T} &= \ln(\theta) \\ \Rightarrow \ln(\nu_0) - \ln(\theta) - \frac{\Upsilon r}{\alpha} - \frac{\varepsilon_{tr} - \varepsilon_m(t)}{k_B T} &= 0 \\ \Rightarrow \ln\left(\frac{\nu_0}{\theta}\right) &= \frac{\Upsilon r k_B T - \alpha \varepsilon_{tr} + \varepsilon_m(t) \alpha}{\alpha k_B T} \\ \Rightarrow \ln\left(\frac{\nu_0}{\theta}\right) - \frac{\Upsilon r k_B T - \alpha \varepsilon_{tr}}{\alpha k_B T} &= -\frac{\varepsilon_m(t) \alpha}{\alpha k_B T} \\ \Rightarrow -\varepsilon_m(t) &= k_B T \ln\left(\frac{\nu_0}{\theta}\right) + k_B T \left(-\frac{\Upsilon r k_B T}{\alpha k_B T} - \frac{\alpha \varepsilon_{tr}}{\alpha k_B T}\right) \\ \Rightarrow \varepsilon_m(t) &= -k_B T \ln\left(\frac{\nu_0}{\theta}\right) + \frac{\Upsilon r k_B T}{\alpha} + \varepsilon_{tr} \end{aligned} \quad (10.4)$$

با جای گذاری (۸.۴) در (۱۰.۴) به نتیجه ی نهایی زیر برای انرژی مرزگون می رسیم:

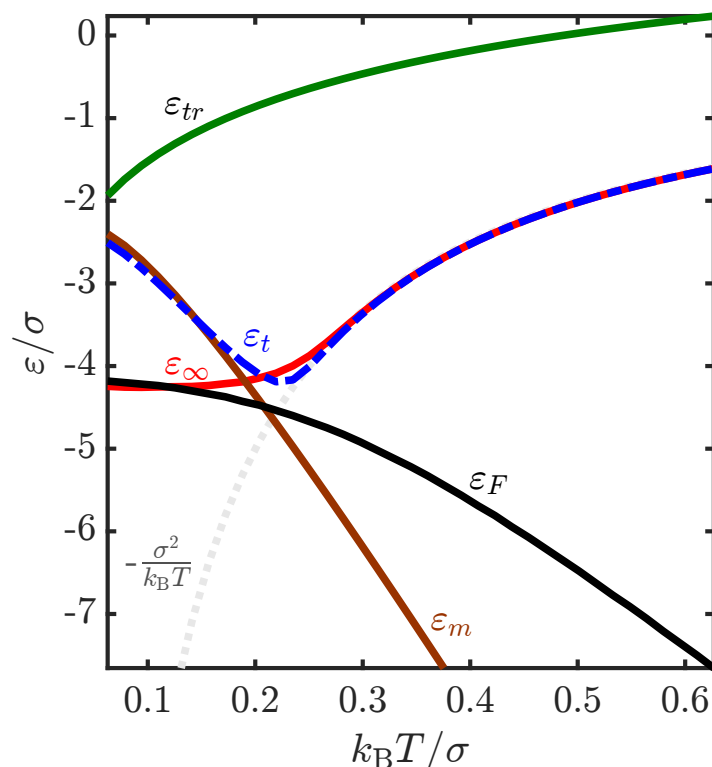
$$\varepsilon_m(t) = -k_B T \ln\left(\frac{\nu_0}{\theta}\right) + \frac{\Upsilon k_B T}{\alpha} \left(\frac{8\pi k_B T g(\varepsilon_{tr}) f'(\varepsilon_{tr}, \varepsilon_F)}{9\alpha}\right)^{-1/4} + \varepsilon_{tr} \quad (11.4)$$

با انرژی ترابرد ε_{tr} ، انرژی مرزگون ε_m ، انرژی فرمی ε_F و انرژی تعادلی ε_∞ و محاسبات مربوط به انرژی ترابرد و مرزگون آشنا شدیم. نتایج مدل سازی را برای این انرژی ها و انرژی ε_t که بیشینه عبارت $g(\varepsilon)f(\varepsilon, \varepsilon_m)$ است، بررسی می کنیم. مشخصه های مدل سازی از قرار: طول جایگزیدگی $\alpha = 0.2 \text{ nm}$ ، مشخصه ی بی نظمی $\sigma = 0.55 \text{ eV}$ ، تعداد جایگاه ها $N = 1 \text{ nm}^{-3}$ و چگالی اکسیتون ها $1/6 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-3}$ در نظر گرفته شد، مگر خلاف آن ذکر شود: در شکل ۱.۴ رفتار انرژی های مختلف بر حسب دما رسم شده است. می بینیم با افزایش دما انرژی ترابرد بالاتر و انرژی مرزگون پایین تر می رود. انرژی تعادلی نیز برای دماهای کم رفتار غیر عادی از خود نشان می دهد و بجای آن که از $\frac{-\sigma^2}{k_B T}$ پیروی کند، مطابق مطالب مطرح شده در فصل دو به علت غیرتعادلی بودن سیستم رفتار غیرعادی از خود نشان می دهد.

در قدم بعد، N را متغیر قرار می دهیم. شکل ۲.۴ وابستگی پارامترهای ترابرد به غلظت جایگاه ها را در دماهای مختلف نشان می دهد. توجه می کنیم وقتی N را متغیر قرار می دهیم بر اساس روابط (۸.۲) و (۷.۳) داریم:

$$\frac{n}{N} = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\varepsilon, \varepsilon_F) d\varepsilon \quad (12.4)$$

تعبیر دیگر این عبارت این است که در N متغیر، چگالی اکسیتون ها تغییر می کند. با توجه به تابعیت سمت راست عبارت، وقتی N بزرگ می شود، ε_F کوچک می شود که در شکل بوضوح

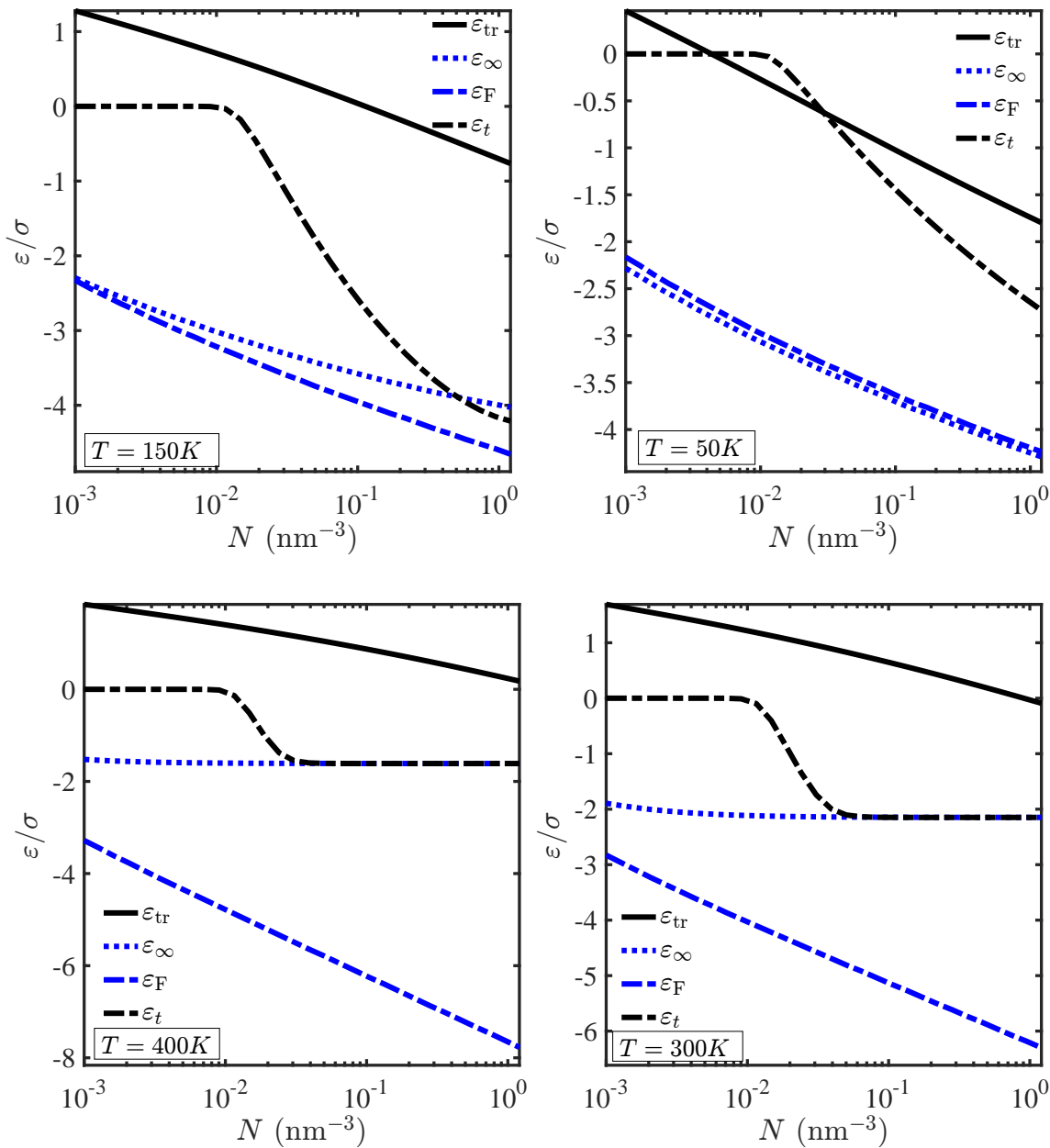


شکل ۱.۴: رفتار $\varepsilon_{tr}, \varepsilon_{\infty}, \varepsilon_t, \varepsilon_m$ و ε_F در محدوده‌ی دمایی ۴۰ تا ۴۰۰ کلوین.

دید می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش تعداد کل جایگاه‌ها، انرژی ترابرد کاهش می‌یابد چرا که افزایش تعداد کل جایگاه‌ها باعث افزایش احتمال پرش به سطح انرژی ترابرد می‌شود زیرا جایگاه‌های بیشتری با انرژی‌های متفاوت بیشتری وجود دارند و می‌توانند بستر ترابرد را فراهم کنند. انرژی تعادلی ε_{∞} در دمای پایین بسیار نزدیک به انرژی فرمی است که مؤید صحیح بودن فرض وجود چنین انرژی‌ای است. با افزایش دما این انرژی نیز بالاتر می‌آید، جالب این‌جاست که در دماهای بالا انرژی تعادلی ε_{∞} از N مستقل می‌شود و فقط وابستگی دمایی دارد. با افزایش N ، انرژی ترابرد ε_{tr} واکنش کمتری به تغییرات دمایی نشان می‌دهد و افت کمتری پیدا می‌کند. در دماهای بالا انرژی ترابرد ε_{tr} و انرژی تعادلی ε_{∞} با افزایش N به هم نزدیک می‌شوند که گویای ساده‌تر شدن جهش به انرژی ترابرد است.

برای بررسی کامل، شکل ۲.۴ را این‌بار با (ثابت $\frac{n}{N} =$) رسم کردیم که طبق رابطه (۱۲.۴) معنی آن ثابت شدن ε_F است، نتایج در شکل ۳.۴ رسم شده است. می‌بینیم که با افزایش دما، انرژی تعادلی و ترابرد به هم نزدیک می‌شوند. انرژی تعادلی دیگر تابعیتی از غلظت جایگاه‌ها ندارد زیرا تغییرات چگالی اکسیتون‌ها بر چگالی جایگاه‌ها همواره عددی ثابت است. انرژی ترابرد به دلیلی که توضیح دادیم کاهش می‌یابد. در مقایسه با شکل ۲.۴ انرژی ترابرد تغییرات بسیار کمی در دماهای بالا دارد. در دماهای پایین و در غلظت‌های پایین جایگاه‌ها، ترابرد بعلاوه فاصله‌ی زیاد انرژی‌های تعادلی و ترابرد سخت‌تر است.

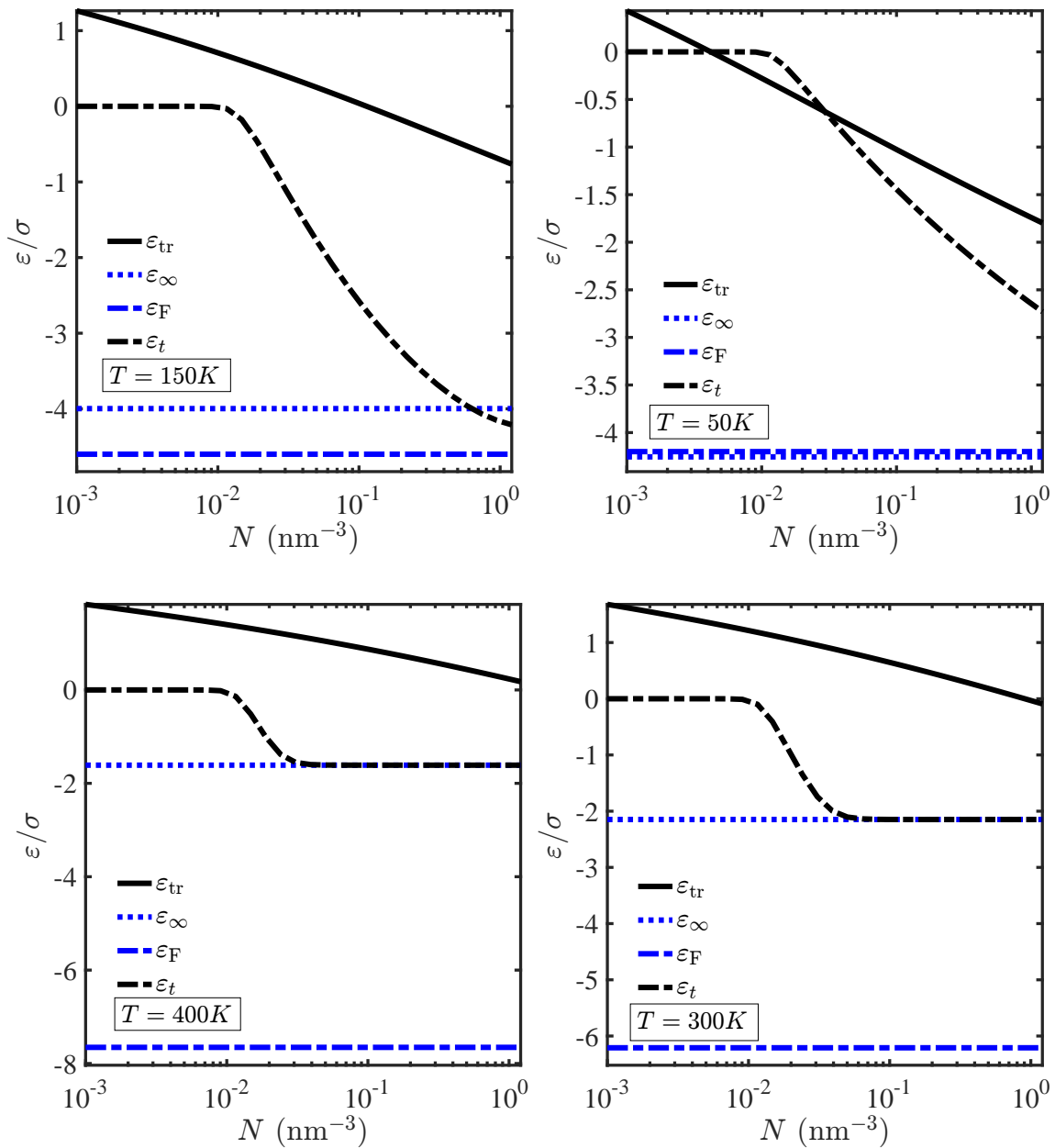
در ادامه به بررسی اثر طول جایگزیدگی بر روی کمیت‌های مؤثر در ترابرد خواهیم پرداخت.



شکل ۲.۴: رفتار ϵ_{∞} و ϵ_{tr} , ϵ_t , ϵ_F بر حسب N در دمای‌های مختلف. چگالی اکسیتون‌ها ثابت فرض شده است.

شکل ۴.۴ رفتار کمیت‌های مذکور ($\epsilon_{tr}, \epsilon_{\infty}, \epsilon_t, \epsilon_F$) را بر حسب طول جایگزیدگی α را در چهار دمای متفاوت نشان می‌دهد. همان‌طور که نشان داده شده، با افزایش طول جایگزیدگی انرژی ترابرد کاهش می‌یابد.

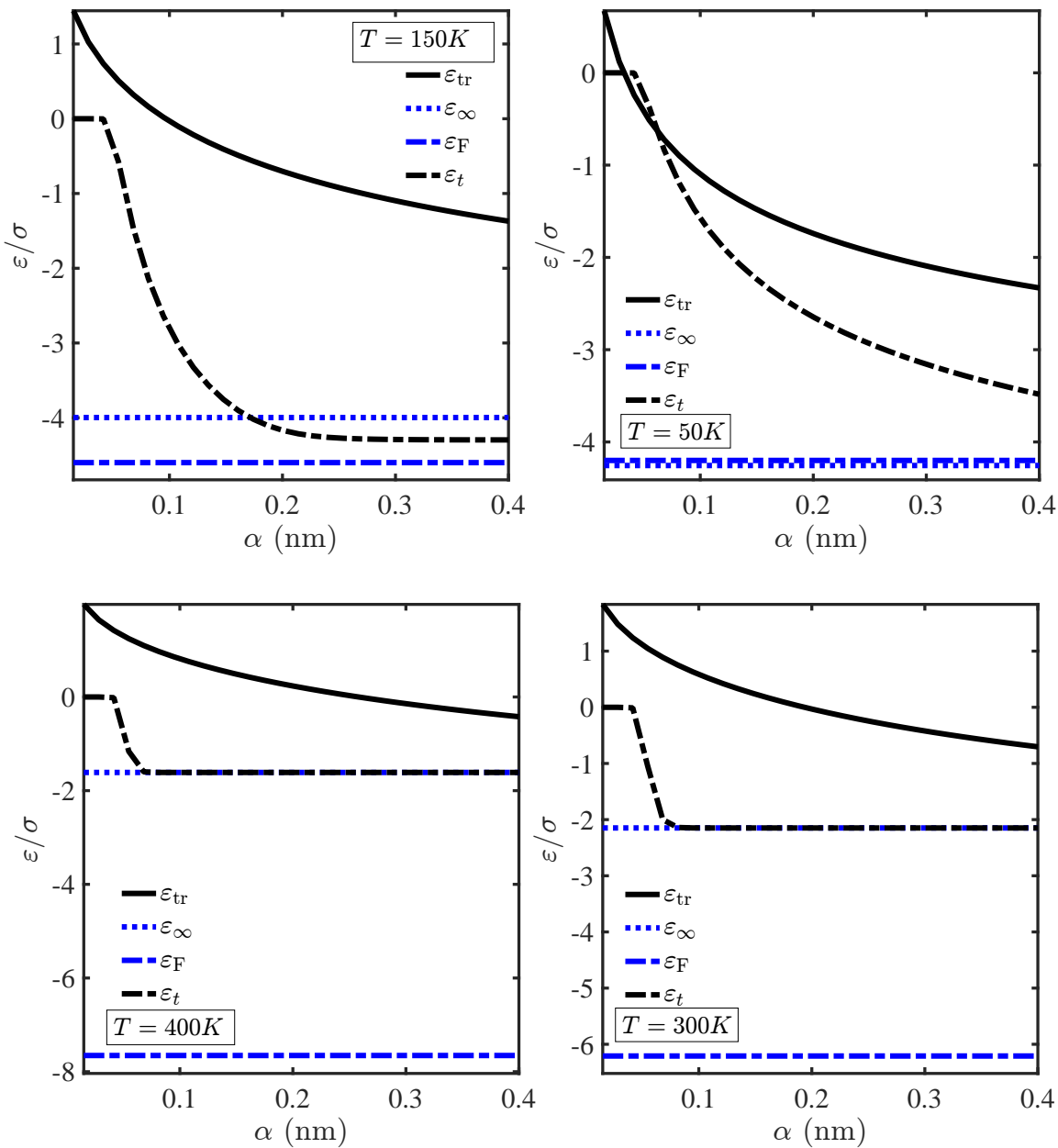
سازوکار ترابرد در مواد نیم‌رسانای آلی بی‌نظم بر اساس جهش یا به عبارت دیگر تونل زنی است، وقتی طول جایگزیدگی افزایش می‌یابد، امکان هم‌پوشانی توابع موج بالاتر می‌رود و وقتی هم‌پوشانی توابع موج بالاتر می‌رود امکان تونل زنی افزایش می‌یابد. انرژی ترابرد ϵ_{tr} به ما در تفسیر این نکته که در دماهای بالاتر و طول جایگزیدگی بزرگتر، ترابرد آسان‌تر است کمک



شکل ۳.۴: رفتار ϵ_{∞} و ϵ_{tr} ، ϵ_t ، ϵ_F بر حسب N در دمای‌های مختلف، n/N ثابت فرض شده است.

می‌کند. انرژی فرمی ϵ_F و انرژی تعادلی ϵ_{∞} وابستگی به تغییرات طول جایگزیدگی ندارند چرا که α تنها در نرخ رسیدن به تعادل از طریق تغییر در ϵ_{tr} تأثیر گذار است. انرژی تعادلی ϵ_{∞} و انرژی فرمی ϵ_F تابعیتی از طول جایگزیدگی ندارند. با افزایش دما، انرژی تعادلی ϵ_{∞} به سمت انرژی‌های بالاتر جابه‌جا می‌شود و از طرف دیگر با افزایش طول جایگزیدگی، انرژی ترابرد ϵ_{tr} به سمت انرژی‌های پایین‌تر جابه‌جا می‌شود و در نتیجه با ترکیب این دو رفتار $\epsilon_{tr} - \epsilon_{\infty}$ کاهش یافته و ترابرد بهبود می‌یابد.

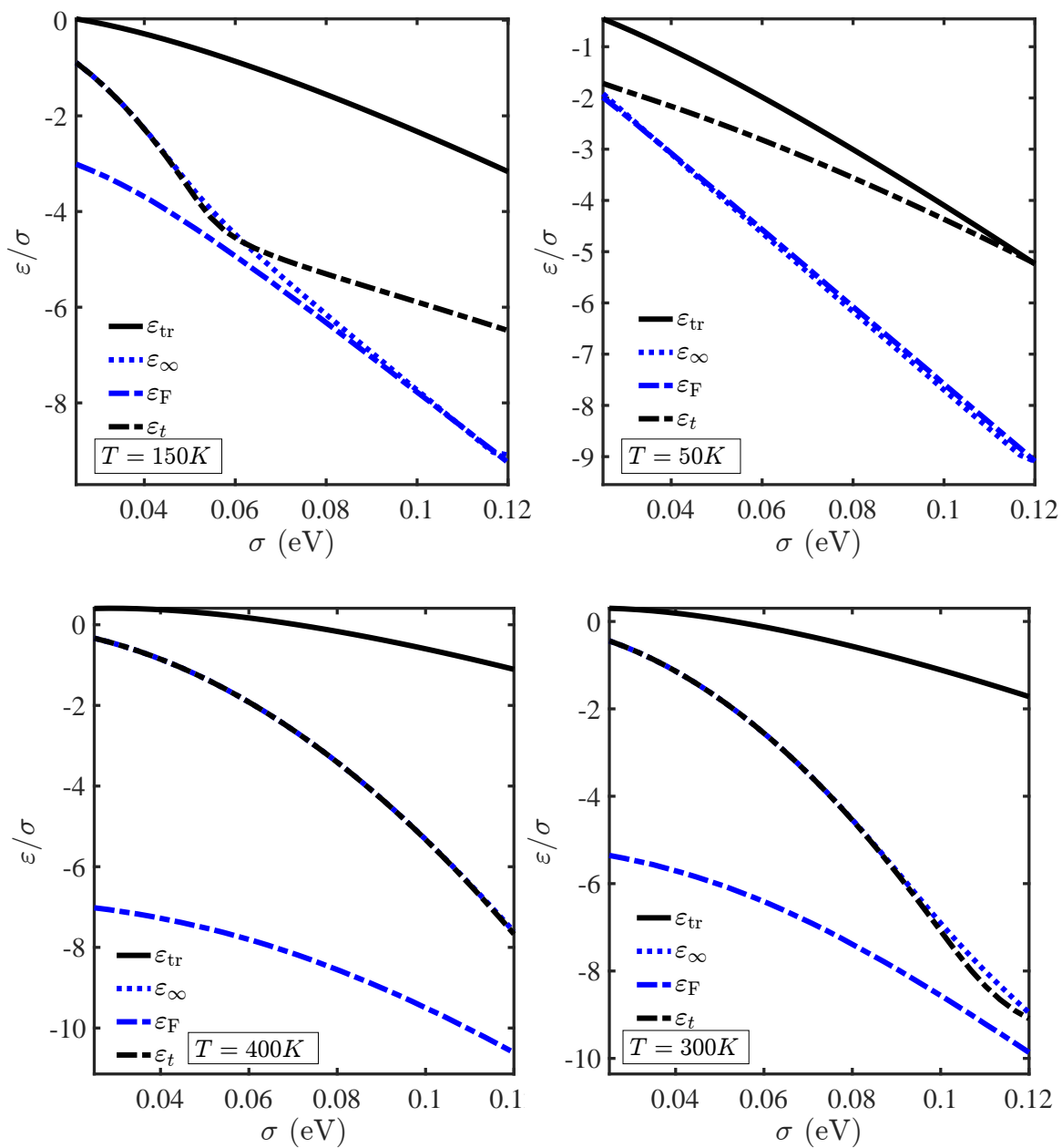
همچنین در دماهای پایین، سطح ترابرد فاصله‌ی زیادی با انرژی تعادلی ϵ_{∞} دارد که بیان‌گر این است که این دماها، امکان جهش به سطح ترابرد سخت‌تر است. با افزایش دما



شکل ۴.۴: رفتار ϵ_{tr} , ϵ_t , ϵ_F و ϵ_{∞} بر حسب α در دماهای مختلف

انرژی تعادلی ϵ_{∞} بالاتر می آید، به این ترتیب با افزایش دما امکان شرکت در ترابرد با افزایش طول جایگزیدگی افزایش می یابد.

یکی از مهم ترین مشخصه های یک سیستم بی نظم، شدت بی نظمی آن است که همان طور که در فصل قبل مورد بحث قرار گرفت با کمیت σ تعیین می شود. شکل ۵.۴ اثر این کمیت بر روی کمیت های ترابرد را نشان می دهد. توجه شود که $\sigma \rightarrow 0$ بیانگر یک سیستم منظم است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش σ انرژی ترابرد ϵ_{tr} کاهش می یابد اما باید توجه کرد که انرژی تعادلی ϵ_{∞} نیز افت پیدا می کند که نسبت به افت انرژی ترابرد، افت بیشتری دارد و بیان گر سخت تر شدن امکان پرش به سطح ترابرد است. به بیان دیگر، با افزایش بی نظمی، خواص



شکل ۵.۴: رفتار ε_{tr} , ε_t , ε_F و ε_{∞} بر حسب σ در دمای‌های مختلف

ترابرد افت پیدا می‌کند و این افت با استفاده از مفهوم سطح انرژی ترابرد به سادگی قابل توضیح است. باید توجه شود که بدون استفاده از این ابزار، گرچه افت خواص ترابرد با افزایش بی‌نظمی به طور شهودی و کیفی قابل توضیح است اما توضیح کمی رفتار سیستم ممکن نیست. با افزایش دما شاهد کاهش تغییرات انرژی ترابرد ε_{tr} و بالاتر رفتن انرژی تعادلی ε_{∞} هستیم که نشان‌گر ساده‌تر شدن شرکت در ترابرد است. با افزایش دما فونون‌ها اثر گذاری بیشتری دارند و می‌توانند کار جهش به سطح ترابرد را ساده‌تر کنند. به همین دلیل است که در نیم‌رساناها بر عکس فلزات که در دمای پایین معمولاً رسانایی بهتری دارند، در دماهای پایین به علت حضور کم‌رنگ فونون‌ها، رسانایی کمتری از خود نشان می‌دهند اما با افزایش

دما رفته رفته مقاومت کاهش یافته و رسانایی بیشتری را شاهد هستیم. از آن جا که σ معیاری از پراکندگی انرژی حول $\varepsilon = 0$ است، هنگامی که $\sigma \rightarrow 0$ می شود، انرژی های قابل حصول $(\varepsilon_{tr}, \varepsilon_{\infty}, \varepsilon_t)$ نیز به سمت $\varepsilon = 0$ میل می کنند که قابل انتظار است و باز هم درستی فرمول بندی و مدل ارایه شده را نشان می دهد.

۳.۲.۴ ضریب پخش

ضریب پخش مهمترین مشخصه ترابرد اکسیتون است. از سطح ترابرد و سطح مرزگون استفاده می کنیم و با راه کار ارایه شده در مرجع [۲۲] ضریب پخش را برای حالت سه گانه به دست می آوریم. مطابق تعریف ارائه شده در فصل ۲، ضریب پخش با عبارت زیر داده می شود:

$$D \approx \frac{r^2}{\langle t \rangle} \quad (13.4)$$

که $\langle t \rangle$ زمانی است که اکسیتون قبل از پرش در یک جایگاه انرژی به سر می برد و r فاصله بین جایگاه های انرژی است. مقدار میانگین هر کمیتی در زمان t با عبارت زیر داده می شود:

$$\langle F \rangle = \frac{\int F g f'(\varepsilon_m(t)) d\varepsilon}{\int g f'(\varepsilon_m(t)) d\varepsilon} \quad (14.4)$$

بنابراین، این زمان با رابطه ی زیر توصیف می شود:

$$\langle t \rangle = \left\langle \frac{1}{\nu(\varepsilon \rightarrow \varepsilon_{tr})} \right\rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} \frac{1}{\nu_0 \exp\left(-\frac{\gamma r}{\alpha}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_{tr} - \varepsilon}{k_B T}\right)} g(\varepsilon) f'(\varepsilon, \varepsilon_m(t)) d\varepsilon}{\int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) f'(\varepsilon, \varepsilon_m(t)) d\varepsilon} \quad (15.4)$$

که $f'(\varepsilon, \varepsilon_m(t)) = 1 - f(\varepsilon, \varepsilon_m(t))$ است. بنابراین رابطه ی (۱۵.۴) می شود:

$$\begin{aligned} \langle t \rangle &= \left(\nu_0 \exp\left(-\frac{\gamma r}{\alpha}\right) \right)^{-1} \frac{\int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} \left(\exp\left(-\frac{\varepsilon_{tr} - \varepsilon}{k_B T}\right) \right)^{-1} g(\varepsilon) f'(\varepsilon, \varepsilon_m(t)) d\varepsilon}{\int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) (1 - f(\varepsilon, \varepsilon_m(t))) d\varepsilon} \\ &= \frac{1}{\nu_0} \exp\left(\frac{\gamma r}{\alpha}\right) \frac{\int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} \exp\left(\frac{\varepsilon_{tr} - \varepsilon}{k_B T}\right) g(\varepsilon) f'(\varepsilon, \varepsilon_m(t)) d\varepsilon}{\int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) d\varepsilon - \int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) f(\varepsilon, \varepsilon_m(t)) d\varepsilon} \end{aligned} \quad (16.4)$$

می توانیم $\varepsilon_{tr} - \varepsilon$ را $\varepsilon_{tr} - \varepsilon_m(t) + \varepsilon_m(t) - \varepsilon$ بنویسیم. با جای گذاری این عبارت در رابطه ی

(۱۶.۴) محاسبات را ادامه می دهیم:

$$\langle t \rangle = \frac{1}{\nu_0} \exp\left(\frac{\gamma r}{\alpha}\right) \exp\left(\frac{\varepsilon_{tr} - \varepsilon_m}{k_B T}\right) \frac{\int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} \exp\left(\frac{\varepsilon_m(t) - \varepsilon}{k_B T}\right) g(\varepsilon) f'(\varepsilon, \varepsilon_m(t)) d\varepsilon}{\int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) d\varepsilon - \int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) f(\varepsilon, \varepsilon_m(t)) d\varepsilon} \quad (17.4)$$

از رابطه‌ی (۹.۴) ، $\exp\left(\frac{\varepsilon_{tr}-\varepsilon_m(t)}{k_B T}\right) = t\nu_0 \frac{\exp\left(-\frac{\gamma r}{\alpha}\right)}{\theta}$ ، است که با جای‌گذاری آن در رابطه‌ی (۱۷.۴) به نتیجه‌ی نهایی زیر برای $\langle t \rangle$ می‌رسیم:

$$t\nu_0 \frac{\exp\left(-\frac{\gamma r}{\alpha}\right)}{\theta} \frac{1}{\nu_0} \exp\left(\frac{\gamma r}{\alpha}\right) \exp\left(\frac{\varepsilon_{tr}-\varepsilon_m}{k_B T}\right) \frac{\int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) f'(\varepsilon, \varepsilon_m(t)) d\varepsilon}{\int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) d\varepsilon - \int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) f(\varepsilon, \varepsilon_m(t)) d\varepsilon} \quad (18.4)$$

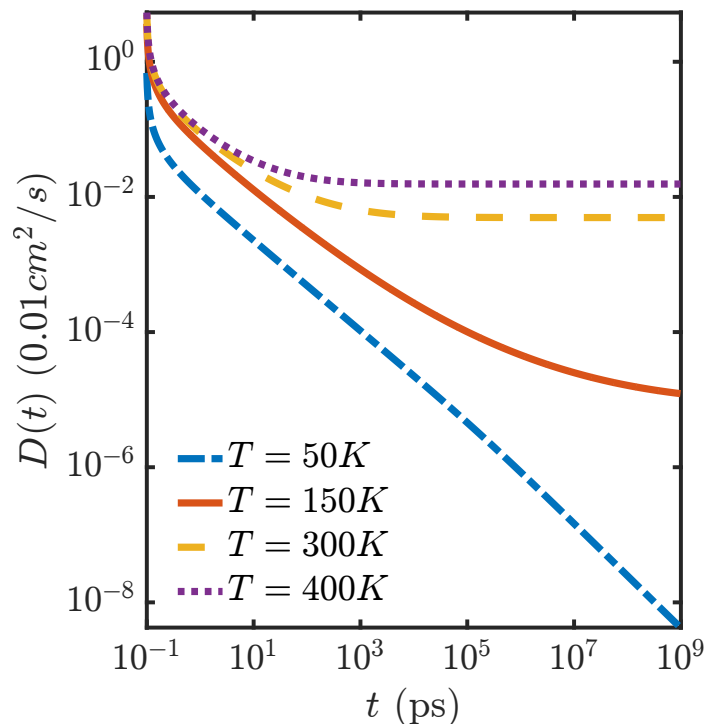
$$\Rightarrow \langle t \rangle = \frac{t}{\theta} \frac{\int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) f'(\varepsilon, \varepsilon_m(t)) d\varepsilon}{\int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) d\varepsilon - \int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) f(\varepsilon, \varepsilon_m(t)) d\varepsilon}$$

رابطه‌ی (۱۸.۴) را در (۱۳.۴) جای‌گذاری می‌کنیم:

$$D(t) = \frac{r^2}{\langle t \rangle} = \frac{t}{\theta} r^2 \frac{\int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) f'(\varepsilon, \varepsilon_m(t)) d\varepsilon}{\int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) d\varepsilon - \int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) f(\varepsilon, \varepsilon_m(t)) d\varepsilon} \quad (19.4)$$

$$= \frac{\theta}{t} r^2 \frac{\int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) d\varepsilon - \int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) f(\varepsilon, \varepsilon_m(t)) d\varepsilon}{\int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) f(\varepsilon, \varepsilon_m(t)) d\varepsilon}$$

برای ساده‌نویسی $n' = \int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) f(\varepsilon, \varepsilon_m(t)) d\varepsilon$ و $N' = \int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) d\varepsilon$ را در نظر می‌گیریم. رابطه‌ی (۱۹.۴) می‌شود:



شکل ۶.۴: تغییرات ضریب پخش بر حسب زمان در دماهای مختلف

$$D(t) = \frac{\theta}{t} r^2 \frac{N' - n'}{n'} \quad (20.4)$$

این رابطه مشابه رابطه‌ای است که برای اکسیژن اسپین یگانه (که توسط نرخ فورستر انتقال می‌یابد) در مرجع [۳۲] به دست آمده می‌باشد و نشان می‌دهد عبارت یکسانی برای اکسیژن‌های اسپین یگانه و سه‌گانه وجود دارد. با جایگذاری (۸.۴) در (۱۹.۴) به نتیجه‌ی نهایی برای ضریب پخش به قرار زیر می‌رسیم:

$$D(t) = \frac{\theta}{t} \left(\frac{4\pi k_B T g(\varepsilon) f'(\varepsilon_{tr}, \varepsilon_F)}{9\alpha} \right)^{-1/2} \frac{N' - n'}{n'} \quad (21.4)$$

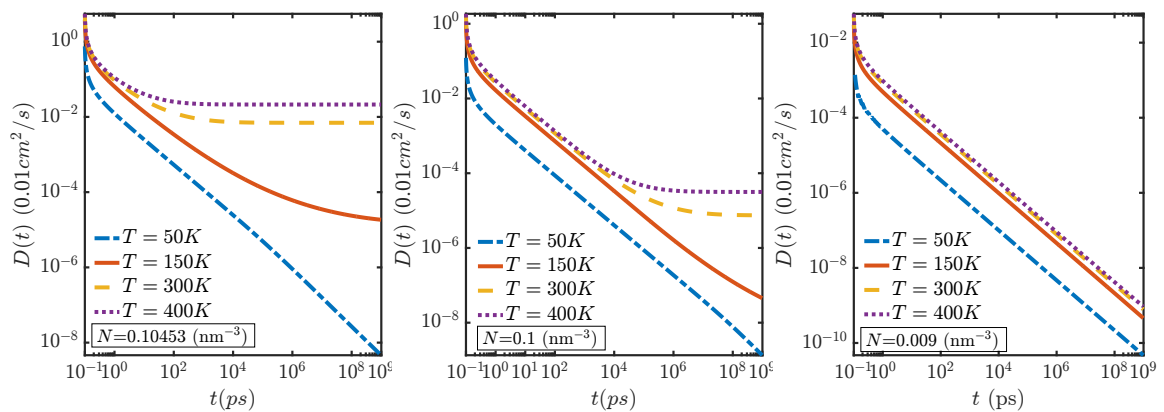
رابطه‌ی فوق، ضریب پخش وابسته به زمان است که می‌توان از آن برای محاسبه ضریب پخش در حالت تعادلی و غیر تعادلی استفاده کرد. از این رابطه استفاده می‌کنیم و با استفاده از نظریه‌ی اسمولکوفسکی ضریب نابودی را در بخش بعد محاسبه خواهیم کرد اما ابتدا نتایج به دست آمده بر اساس مدل را بررسی می‌کنیم.

ضریب پخش وابسته زمان در شکل ۶.۴ رسم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ضریب پخش ابتدا رفتاری گذرا داشته و با سپری شدن زمان به سمت مقادیر تعادلی میل می‌کند.

با افزایش دما، انرژی در دسترس اکسیژن‌ها بیشتر می‌شود و باعث می‌شود ضریب پخش افت کمتری پیدا کند. چنان‌که مشاهده می‌شود ضریب پخش در زمان‌های کوتاه به ازای دماهای مختلف رفتار مشابهی دارد، وقتی اکسیژن اسپین سه‌گانه به وجود می‌آید، به دلیل این‌که سازوکار ترابرد آن‌ها بر اساس تونل زنی کوانتومی است جایگزیدگی بیشتری از خود نشان می‌دهند. گذار تابشی هم برای این نوع اکسیژن بر اساس قواعد مکانیک کوانتومی در حالات خاصی مجاز است بنابراین مبینیم در لحظات اولیه ضریب پخش افت شدیدی دارد که نشان‌گر جایگزیدگی شدید این نوع اکسیژن است. با گذشت زمان احتمال گذار تابشی و تونل زنی بالاتر می‌رود که با کاهش و میل کردن ضریب پخش به مقادیر ثابت خود را نشان می‌دهد.

همچنین با گذشت زمان، اکسیژن‌ها واهلش می‌یابند و انرژی خود را از دست می‌دهند اما کاهش نیافتن بیشتر ضریب پخش با افزایش دما مؤید این است که اکسیژن‌ها به خاطر بالا رفتن دما انرژی دریافت می‌کنند و به این ترتیب امکان یافتن جایگاه‌هایی که بتوانند پذیرای اکسیژن باشند بالاتر می‌رود، بنابراین پخش بیشتری پیدا می‌کنند. اگر به نتایج مرجع [۳۰] مراجعه کنیم، می‌بینیم که شکل ۶.۴ هم‌خوانی خوبی با شکل ۵۲.۳ دارد که با شبیه‌سازی مونت کارلو به دست آمده است و مؤید درستی مدل ارائه شده است.

تغییرات ضریب پخش بر حسب N در شکل ۷.۴ رسم شده است. می‌بینیم که در N های کوچک، ضریب پخش وابستگی بزرگی به دما ندارد. تغییرات ضریب پخش در غلظت پایین جایگاه‌ها برای دماهای مختلف شیب یکسان دارد. اما با افزایش N وابستگی ضریب پخش

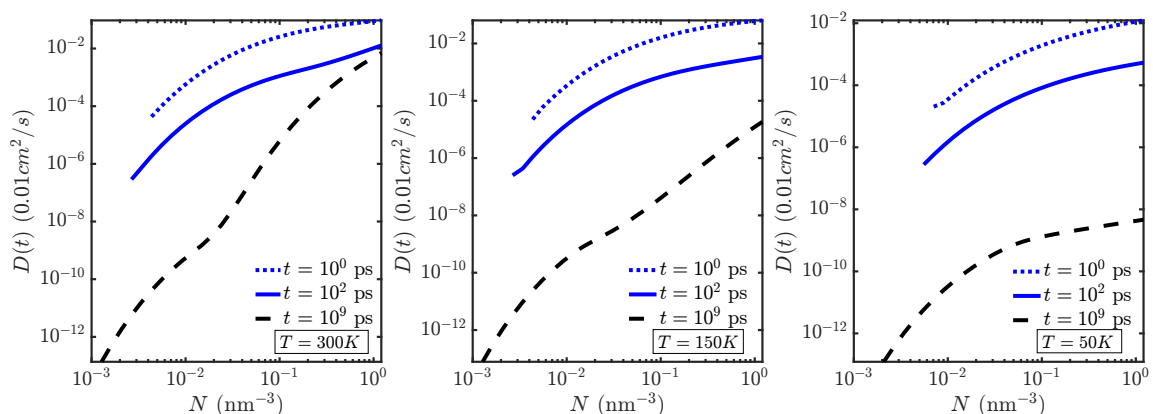


شکل ۷.۴: ضریب پخش بر حسب زمان به ازای دما و N های مختلف در چگالی ثابت اکسیتون‌ها

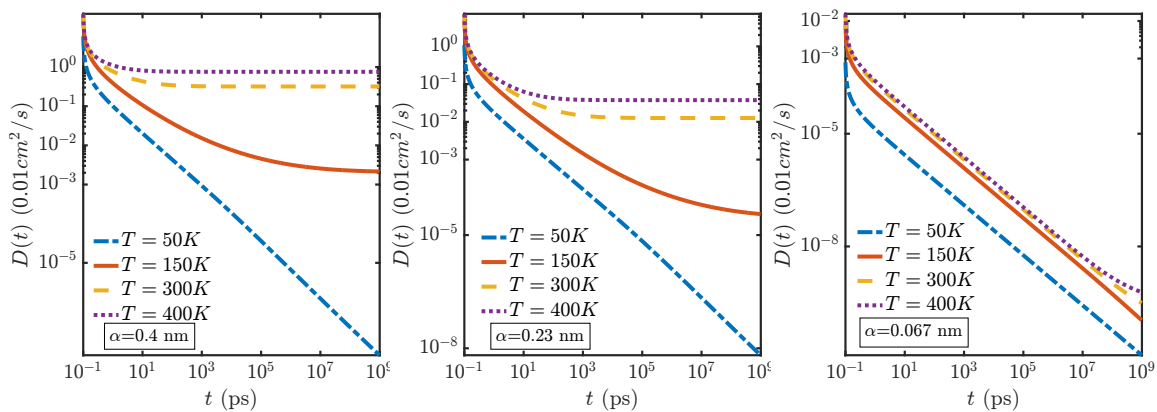
به دما بالاتر می‌رود. همان‌طور که گفتیم، افزایش غلظت جایگاه‌ها باعث می‌شود اکسیتون جایگاه‌های بیشتری با انرژی‌های مختلف در اختیار داشته باشد و به این ترتیب تراورد ساده و ضریب پخش افزایش می‌یابد.

وقتی تعداد کل جایگاه‌ها کم باشند، اکسیتون‌ها امکان تحرک کمتری دارند، بنابراین حرکت هم با سختی بیشتری مواجه است. به این ترتیب انتظار داریم ضریب پخش هم در N های بسیار کوچک به علت جایگزیدگی شدید ذرات، مفهوم نداشته باشد. با بالا رفتن تعداد کل جایگاه‌ها امکان حرکت ساده‌تر و به این ترتیب پخش هم بیشتر می‌شود. در شکل ۸.۴ ضریب پخش بر حسب N رسم شده است، می‌بینیم که با افزایش N ضریب پخش به علت ساده‌تر شدن تراورد افزایش می‌یابد. در دمای بالا و در غلظت بالای جایگاه‌ها، در مدت زمان کوتاهی حالت گذرای ضریب پخش متوقف می‌شود و به یک مقدار ثابت در زمان‌های طولانی میل می‌کند چرا که افزایش تعداد جایگاه‌ها همراه با افزایش دما باعث می‌شود تا ذرات انرژی لازم برای حرکت بین جایگاه‌هایی که از لحاظ انرژی به هم نزدیک هستند را داشته باشند. از آن‌جا که ضریب پخش تابعیتی از انرژی تعادلی ε_∞ و انرژی فرمی ε_F ندارد، بنابراین وضعیتی که در آن n/N ثابت باشد را بررسی نمی‌کنیم.

در شکل ۹.۴ تغییرات ضریب پخش بر حسب زمان و به ازای مقادیر مختلف α رسم شده



شکل ۸.۴: ضریب پخش بر حسب N در دماهای مختلف

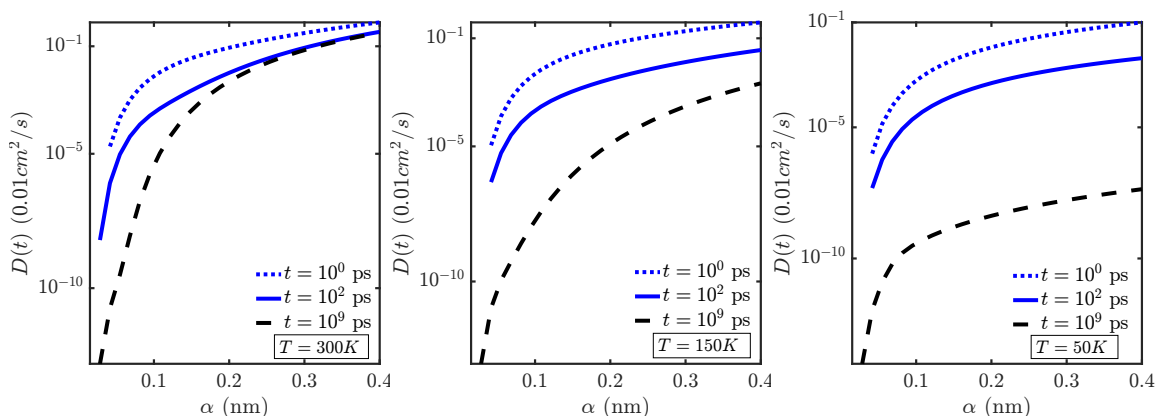


شکل ۹.۴: ضریب پخش بر حسب زمان به ازای دما و α های مختلف

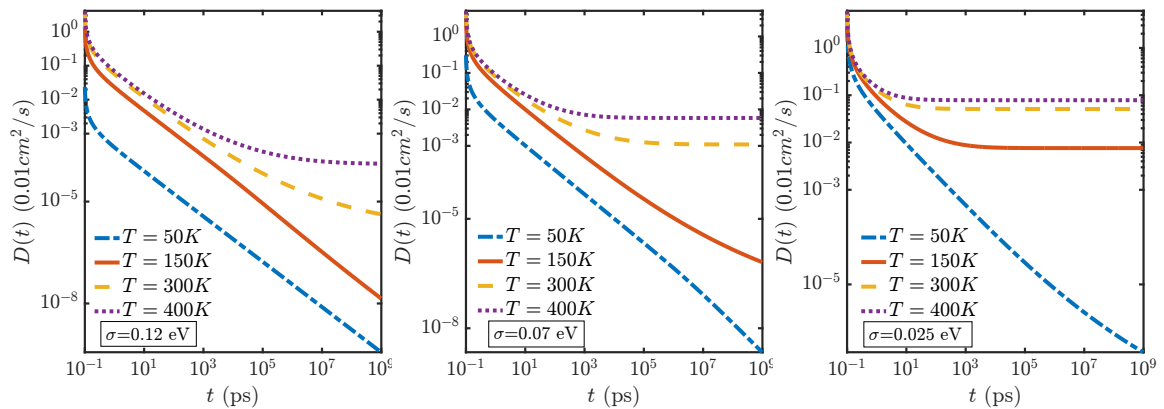
است. می بینیم که تغییرات طول جایگزیدگی فقط در دماهای بالا و با مقادیر بزرگ طول جایگزیدگی، بر ضریب پخش اثر گذار بوده و افت آن را کم کرده چرا که همان طور که گفتیم، افزایش طول جایگزیدگی باعث ساده تر شدن ترابرد می شود.

در شکل ۱۰.۴ تغییرات ضریب پخش بر حسب α رسم شده است. می بینیم که افزایش طول جایگزیدگی باعث افزایش ضریب پخش می شود. افزایش طول جایگزیدگی باعث افزایش احتمال تونل زنی شود. در شکل ۴.۴ دیدیم در دماهای بالاتر با نزدیک شدن سطوح انرژی تعادلی ϵ_∞ و انرژی ترابرد ϵ_{tr} به یکدیگر امکان شرکت در ترابرد افزایش می یابد. از دیدگاه دیگر می توانیم بگوییم با افزایش طول جایگزیدگی امکان دسترسی اکسیتون به جایگاه های دورتر بالاتر می رود، یعنی گستره ی انتخاب و احتمال یافتن انرژی مناسب برای جهش بیشتر می شود. وقتی دما بالا و طول جایگزیدگی بزرگ باشد، به علت بالا رفتن سهم فونون ها و هم پوشانی بالای توابع موج امکان ترابرد ساده تر و ضریب ترابرد به مقدار ثابتی که دیگر تابعیتی از زمان ندارد میل می کند.

وابستگی ضریب پخش به σ در شکل ۱۱.۴ نمایش داده شده است. گفتیم کاهش σ باعث نزدیک شدن ماده به وضعیت بلوری می شود. همان طور که در شکل ۱۱.۴ می بینیم، در مقادیر پایین σ ضریب پخش در مدت کوتاهی به مقداری ثابت میل می کند، فقط در دمای پایین است



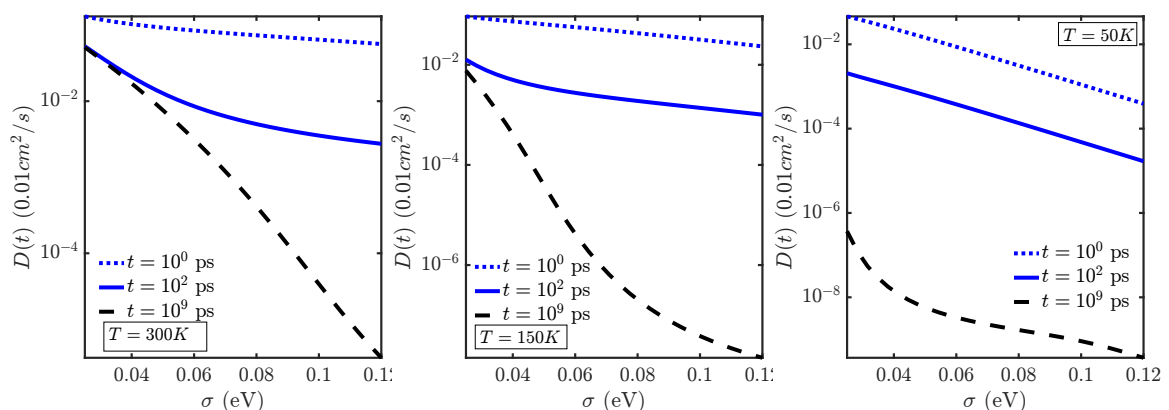
شکل ۱۰.۴: ضریب پخش بر حسب α در دماهای مختلف



شکل ۱۱.۴: ضریب پخش بر حسب زمان به ازای دما و σ های مختلف

که ضریب پخش به σ وابستگی نشان نداده. با افزایش مشخصه بی‌نظمی، ضریب پخش افت بیشتری نشان می‌دهد که با افزایش دما از میزان افت آن کاسته می‌شود. در شکل ۱۲.۴ ضریب پخش بر حسب σ در دماهای مختلف رسم شده است. می‌بینیم که در زمان‌های کوتاه، ضریب پخش تغییرات کمتری به افزایش σ نشان می‌دهد، اما با گذشت زمان همان‌طور که در شکل ۵.۴ دیدیم، انرژی تعادلی ε_∞ پایین می‌آید که باعث می‌شود ضریب پخش افت بیشتری پیدا کند.

در کل وقتی انرژی برابر ε_{tr} و انرژی تعادلی ε_∞ به هم نزدیک می‌شوند پخش افزایش می‌یابد چرا که امکان شرکت در ترابرد بالا می‌رود و با دور شدن این دو سطح، امکان شرکت در ترابرد هم سخت‌تر می‌شود. انتظار داریم وقتی $\sigma \rightarrow 0$ میل کند، ضریب پخش هم افزایش یابد چرا که ساختار به سمت نظم بالاتر و کاهش تفاوت انرژی جایگاه‌ها میل می‌کند و هر چه نظم ساختار کم‌تر شود ضریب پخش هم افت کمتری داشته باشد که در شکل ۱۲.۴ این رفتار به‌خوبی دیده می‌شود.



شکل ۱۲.۴: ضریب پخش بر حسب σ در دماهای مختلف

۳.۴ ضریب نابودی

نظریه‌ی اسمولکوفسکی برای واکنش غیرقابل برگشت بین دو واکنش دهنده که در یک محلول بی اثر هستند کاربرد دارد. شکل اصلی این نظریه‌ی برای واکنش‌های شیمیایی است که در این جا از دیدگاه فیزیکی با آن برخورد می‌کنیم و به جای استفاده از عبارت شبه‌گونه^۱ که کاربرد آن در شیمی بسیار بیشتر است، از شبه ذره استفاده می‌کنیم. همین مدل را برای دو اکسیتون اسپین سه‌گانه به کار می‌بریم. مسئله را می‌توانیم به دو قسمت تقسیم کنیم، یکی وقتی که دو واکنش دهنده‌ی A و B از فواصل دور نسبت به بهم نزدیک می‌شوند تا جایی که اثر نیروهای شیمیایی غالب می‌شود. قسمت بعدی مربوط به اتفاقاتی است که در این فواصل نزدیک رخ می‌دهد. طرح‌واره‌ی این گزاره از قرار زیر است:



در این طرح‌واره، ضریب‌هایی که در تشکیل شبه ذره‌ی (AB) شرکت دارند از این قراراند: k_{-d} نرخ بازگشت در این فرآیند است، یعنی دو واکنش دهنده از فواصل دور به فاصله‌ای می‌رسند که می‌توانند شبه‌ذره تشکیل دهند اما این اتفاق نمی‌افتد و بدون واکنش از یکدیگر دور می‌شوند. k_d نرخ‌ی است که باعث تشکیل شبه ذره می‌شود و در نهایت k_a نرخ واکنش است که در بررسی ما همان نرخ نابودی است، یعنی وقتی دو اکسیتون در اثر برهمکنش با هم، نابود شوند. نرخ واکنش نهایی به قرار زیر محاسبه می‌شود:

$$k_a[(AB)] = \frac{k_a k_d}{k_{-d}} [A][B] \quad (۲۳.۴)$$

در بررسی ما دو اکسیتون از یک نوع هستند یعنی $A = B$. به جای واکنش دهنده نیز از ذره استفاده می‌کنیم. اگر دو ذره در تماس با یکدیگر قرار بگیرند، یعنی بسیار به هم نزدیک شوند اما واکنش ندهند به آن‌ها بصورت قراردادی جفت‌ذره می‌گوییم. البته دچار اشتباه نباید شد چرا که منظور ما از جفت ذره در این جا، دو اکسیتون اسپین سه‌گانه است که هر اکسیتون از دو ذره‌ی الکترون و حفره تشکیل شده است.

اگر سرعت واکنش جفت‌ذره یا به عبارت دیگر نابودی آن‌ها بسیار بیشتر از فرآیندهای منجر به تشکیل یا برگشت از تشکیل شبه ذره باشد، نرخ واکنش یا نابودی توسط نرخ پخش آن‌ها به سمت یکدیگر تعیین می‌شود، یعنی نرخ پخش یا ضریب پخش تعیین کننده است. از دیدگاه شیمیایی پیشنهاد اسمولکوفسکی را بررسی می‌کنیم: این پیشنهاد می‌گوید از آن جا که واکنش دهنده‌های A و B باید به سمت هم پخش شوند تا آن قدر به هم نزدیک شوند که امکان انجام واکنش فراهم شود و با توجه به این که به محض انجام واکنش، نابودی رخ می‌دهد پس باید شاهد افت تعداد واکنش دهنده‌های A در اطراف واکنش دهنده‌ی B باشیم. این افت به نوبه‌ی خود باعث شارش واکنش دهنده‌های A به سمت B می‌شود. بنابراین نرخ واکنش

¹Psuedo species

عبارت است از جریان واکنش دهنده‌ی A که به سمت B شارش می‌شوند تا به فاصله‌ی بسیار نزدیک A می‌رسند ضربدر غلظت واکنش دهنده‌های B.

از دیدگاه شیمیایی فاصله می‌گیریم و به دیدگاه مورد نیاز این بحث باز می‌گردیم، یعنی یک نوع واکنش دهنده یا بهتر بگوییم، ذره داریم که آن را با A نشان می‌دهیم. توزیع چگالی A در اطراف B به‌قرار زیر توصیف می‌شود:

$$\rho(r, t) = \frac{[A](r)}{[A_0]} \quad (24.4)$$

که r فاصله، t زمان، و A_0 چگالی اولیه‌ی A است.

توزیع اولیه‌ی چگالی ذرات، یعنی در زمان شروع $t = 0$ از قرار زیر است:

$$\rho(r, 0) = \begin{cases} 0 & r \leq R \\ 1 & r > R \end{cases} \quad (25.4)$$

R فاصله‌ی رویداد یا فاصله‌ای است که جفت‌شدگی ذرات می‌تواند رخ دهد. با توجه به فرض اولیه‌ی نظریه، شرایط مرزی یعنی رفتار سیستم را در فواصل بسیار دور و بسیار نزدیک بررسی می‌کنیم که از قرار زیر هستند:

$$\rho(r \rightarrow \infty, t) = 1 \quad t \geq 0 \quad (26.4)$$

$$\rho(R, t) = 0 \quad t \geq 0 \quad (27.4)$$

توزیع اولیه‌ی ذرات، در اطراف یکدیگر در رابطه‌ی (25.4) مشخص شد. حال باید رفتار بعدی سیستم را با توجه به شرایط مرزی مشخص شده در روابط (26.4) و (27.4) بررسی کنیم. چون تمامی ذرات در حجم کل در دسترس، به سمت هم پخش می‌شوند، غلظت ذرات تمایل به تعدیل شدن دارد. گفتیم غلظت ذرات در اطراف واکنش دهنده‌ها افت دارد، شاهد جریانی هستیم که به‌خاطر پخش از غلظت بالا به طرف غلظت کمتر به‌راه می‌افتد هستیم. جریان پخش را J در نظر می‌گیریم، با رابطه‌ی زیر این جریان قابل محاسبه است:

$$J = D \frac{\partial c}{\partial r} \quad (28.4)$$

رابطه‌ی (28.4)، قانون اول فیک^۱ است که با آزمایش‌های بسیار، راستی‌آزمایی شده است. همان واکنش دهنده است، یعنی A و D ضریب پخش است. پخش در همه‌ی جهات صورت می‌گیرد، اگر پخش را با تقارن کروی برای دو ذره فرض کنیم، جریان شارش یک ذره که از سطح کروی فرضی با شعاع r، می‌گذرد با رابطه‌ی (28.4) توصیف می‌شود. تعداد ذراتی که از این سطح عبور می‌کنند، یعنی از مساحت $4\pi r^2$ عبور می‌کنند با عبارت زیر توصیف می‌شود:

$$I(r) = 4\pi r^2 J = 4\pi r^2 D \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_r \quad (29.4)$$

¹Fick's first law

اگر شعاع سطح کروی را با مقدار دیفرانسیلی dr جمع بزنیم، به جریان کل ذراتی می‌رسیم که از پوسته‌ی کروی با ضخامت dr ، که از یک ذره به ذره‌ی دیگر عبور می‌کند و شکل ریاضی آن به قرار زیر است:

$$I(r + dr) = 4\pi(r + dr)^2 D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r+dr}$$

نرخ اتلاف ذره با زمان، با عبارت زیر توصیف می‌شود:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right] \quad (30.4)$$

از رابطه‌ی (24.4) می‌بینیم که $[A]r = [A]_0 \rho(r, t)$ بنابراین رابطه‌ی (30.4) می‌شود:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 \rho}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \rho}{\partial r} \right] \quad (31.4)$$

با استفاده از معادله‌ی پخش، یعنی رابطه‌ی زیر:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \nabla^2 \rho \quad (32.4)$$

برای معادله‌ی فوق یک راه حل ساده وجود دارد که از قرار زیر است:

$$\rho(r, t) = \text{مقدار ثابت}$$

با گرفتن تبدیل لاپلاس و انتگرال‌گیری از معادله‌ی (32.4) به عبارت زیر می‌رسیم:

$$s\bar{\rho}(r, s) - \rho(r, 0) = D \left[\frac{\partial^2 \bar{\rho}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial r} \right] \quad (33.4)$$

سمت چپ معادله‌ی فوق، شرایط مروری ظاهر شده، با جایگذاری متغیرهای وابسته با $Z = r[\bar{\rho}(r, s) - \frac{1}{s}\rho(r, 0)]$ به عبارت زیر می‌رسیم:

$$\frac{d^2 Z}{dr^2} - \frac{s}{D} Z = 0$$

راه حل رابطه‌ی فوق به قرار زیر است:

$$Z = a \exp \left\{ \left(\sqrt{\frac{s}{D}} \right) r \right\} + b \exp \left\{ - \left(\sqrt{\frac{s}{D}} \right) r \right\}$$

که a و b ثوابت دلخواه هستند. تبدیل لاپلاس توزیع چگالی را به شکل به دست می‌آوریم:

$$\bar{\rho}(r, s) = \frac{1}{s} \rho(r, 0) + \frac{a}{r} \exp \left\{ \left(\sqrt{\frac{s}{D}} \right) r \right\} + \frac{b}{r} \exp \left\{ - \left(\sqrt{\frac{s}{D}} \right) r \right\} \quad (34.4)$$

برای ادامه باید از روابط (26.4) و (27.4) نیز تبدیل لاپلاس بگیریم، که به قرار زیر تبدیل لاپلاس آن‌ها بدست می‌آید:

$$\bar{\rho}(r \rightarrow \infty, s) = \frac{1}{s} \quad (35.4)$$

$$\bar{\rho}(R, s) = 0 \quad (36.4)$$

با جایگذاری رابطه‌ی (۳۵.۴) در رابطه‌ی (۳۴.۴)، $a = 0$ به دست می‌آید. با در نظر گرفتن شرط مرزی رابطه (۳۶.۴)، b به شکل زیر به دست می‌آید:

$$b = -\frac{R}{s} \rho(r, \circ) \exp \left\{ - \left(\sqrt{\frac{s}{D}} \right) R \right\}$$

همچنین مقدار $\rho(r, \circ) = 1$ به دست می‌آید. تبدیل لاپلاس توزیع چگالی از قرار زیر می‌شود:

$$\bar{\rho}(r, s) = \frac{1}{s} \left[1 - \frac{R}{r} \exp \left\{ - \left(\sqrt{\frac{s}{D}} \right) (R - r) \right\} \right] \quad (37.4)$$

با تبدیل عکس لاپلاس، به فضای زمان باز می‌گردیم، توزیع چگالی به شکل زیر به دست می‌آید:

$$\rho(r, t) = 1 - \frac{R}{r} \operatorname{erf} \left(\frac{r - R}{\sqrt{4\pi Dt}} \right) \quad (38.4)$$

در رابطه‌ی فوق، erf تابع خطا است، $[\operatorname{erf}(\infty) \rightarrow \circ], r \rightarrow \infty[\operatorname{erf}(\infty) \rightarrow \circ]$ و $t \rightarrow \circ[\operatorname{erf}(\infty) \rightarrow \circ], r \rightarrow \infty[\operatorname{erf}(\infty) \rightarrow \circ]$ است. به رابطه‌ی (۲۹.۴) باز می‌گردیم، برای بدست آوردن نرخ نابودی به شکل زیر پیش می‌رویم:

$$I(r) = 4\pi r^2 J = 4\pi r^2 D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_r = 4\pi r^2 D \frac{\partial}{\partial r} [A]_{\circ} \rho(r, t) \quad (39.4)$$

رابطه‌ی (۳۸.۴) را در (۳۹.۴) جای گذاری می‌کنیم:

$$I(r) = 4\pi r^2 D \frac{\partial}{\partial r} \left(1 - \frac{R}{r} \operatorname{erf} \left(\frac{r - R}{\sqrt{4Dt}} \right) \right) [A]_{\circ} = 4\pi r^2 D \frac{\partial}{\partial r} \left(-\frac{R}{r} \operatorname{erf} \left(\frac{r - R}{\sqrt{4Dt}} \right) \right) \quad (40.4)$$

مشتق داخل عبارت (۳۹.۴) را حساب می‌کنیم:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(-\frac{R}{r} \operatorname{erf} \left(\frac{r - R}{\sqrt{4Dt}} \right) \right) = -\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \left(-\frac{(r - R)^2}{4Dt} \right) \quad (41.4)$$

پاسخ مشتق که (۴۱.۴) است را در رابطه‌ی (۴۰.۴) قرار می‌دهیم:

$$\begin{aligned} I(r) &= 4\pi r^2 D [A]_{\circ} \left(-\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \left(-\frac{(r - R)^2}{4Dt} \right) \right) \\ &= 4\pi r^2 D [A]_{\circ} \left(\frac{R}{r^2} \operatorname{erf} \left(\frac{r - R}{\sqrt{4Dt}} \right) + \frac{R}{r\sqrt{\pi Dt}} \exp \left(-\frac{(r - R)^2}{4Dt} \right) \right) \end{aligned} \quad (42.4)$$

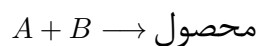
وقتی $r \rightarrow R$ برود داریم:

$$D[A]_{\circ} \left(4\pi R \left(\operatorname{erf} \left(\frac{R - R}{\sqrt{4Dt}} \right) \right) + \frac{4\pi R^2}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \left(-\frac{(R - R)^2}{4Dt} \right) \right) \quad (43.4)$$

می‌دانیم $\operatorname{erf}(\circ) = 1$ و $\exp(\circ) = 1$ است. بنابراین رابطه‌ی (۴۳.۴) می‌شود.

$$I(R) = 4\pi R D [A]_{\circ} \left(1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}} \right) \quad (44.4)$$

اگر نوع واکنش به قرار زیر باشد:



نرخ نابودی وابسته به زمان نیز به قرار زیر است. توجه کنید منظور از محصول، واکنش کامل و نابودی است:

$$k(t) = 4\pi r^2 D \frac{\partial \rho}{\partial r} \Big|_R = 4\pi R D \left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}} \right] \quad (45.4)$$

به این ترتیب نرخ نابودی به دست می آید. حال با جایگذاری ضریب پخش وابسته به زمان که در رابطه‌ی (۲۰.۴) به آن رسیدیم، نرخ نابودی وابسته به زمانی داریم که ضریب پخش در آن ثابت نیست و به درستی به زمان وابسته است. تحول چگالی ذرات یا به عبارت بهتر، اکسیتون‌های اسپین سه گانه با رابطه‌ی زیر توصیف می شود که از این رابطه در مدل سازی نیز استفاده شده است:

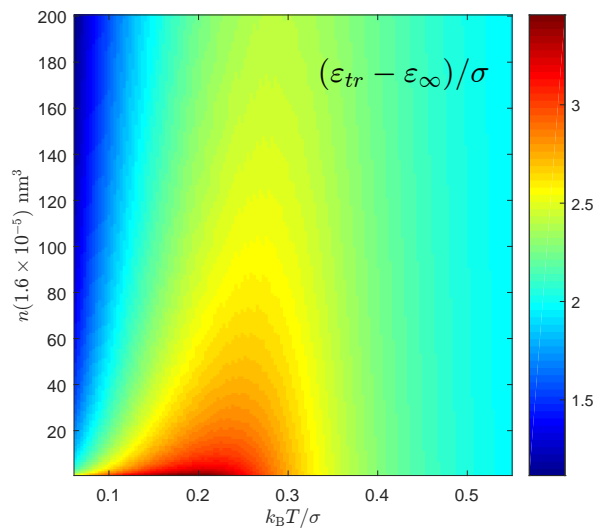
$$\rho(t) = \frac{\rho^{(0)}}{1 + \rho^{(0)} \int_0^t k(t) dt} \quad (46.4)$$

ضریب نابودی و تغییرات چگالی بر حسب زمان را به دست آوردیم. حال به بررسی نتایج حاصل از این روابط می پردازیم.

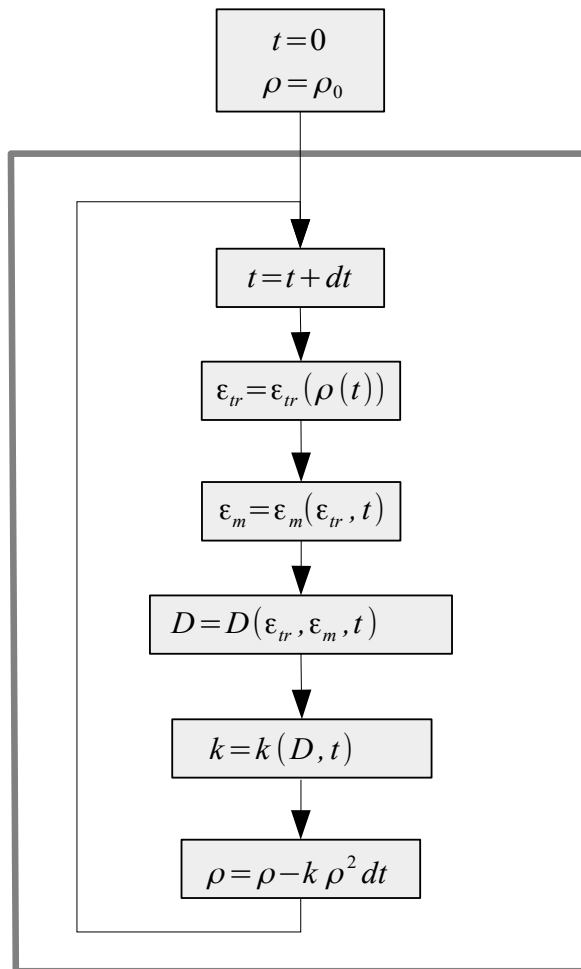
مدل سازی با استفاده از الگوریتم زیر و با نرم افزار متلب^۱ انجام شد. در شکل ۱۳.۴ تفاوت انرژی‌های ترابرد و تعادلی بر حسب دما و غلظت‌های مختلف اکسیتون به صورت نمودار هیت-مپ نمایش داده شده است. با افزایش غلظت و در دمای پایین این دو انرژی تفاوت زیادی با هم ندارد، اما با افزایش دما و افزایش چگالی اولیه‌ی اکسیتون‌ها این تفاوت رفته رفته افزایش می یابد.

ضریب نابودی و بازده نابودی که به صورت کسر چگالی وابسته به زمان اکسیتون‌ها به چگالی اولیه‌شان تعریف می شود، به ازای دماهای مختلف بر حسب زمان در دماهای مختلف در شکل ۱۵.۴ رسم شده‌اند. چنان که می بینیم و انتظار داریم، با افزایش دما ضریب نابودی که تابعی از ضریب پخش است، افزایش می یابد و به همین ترتیب چگالی اکسیتون‌ها روند کاهشی دارد. در دماهای کم، به علت ضریب پخش پایین ضریب نابودی هم افت زیادی دارد و چگالی اکسیتون‌ها، وابستگی بسیار کمی به زمان نشان می دهد. چنان که در شکل ۱۵.۴ می بینیم و با توجه به رابطه‌ی (۴۵.۴) در زمان‌های طولانی، جمله‌ی $R/\sqrt{\pi D t}$ به صفر میل می کند. در نتیجه ضریب نابودی در زمان‌های طولانی تبدیل می شود به ضریبی از ضریب پخش، به همین دلیل از بررسی آن چشم پوشی می کنیم.

¹Mathworks Matlab

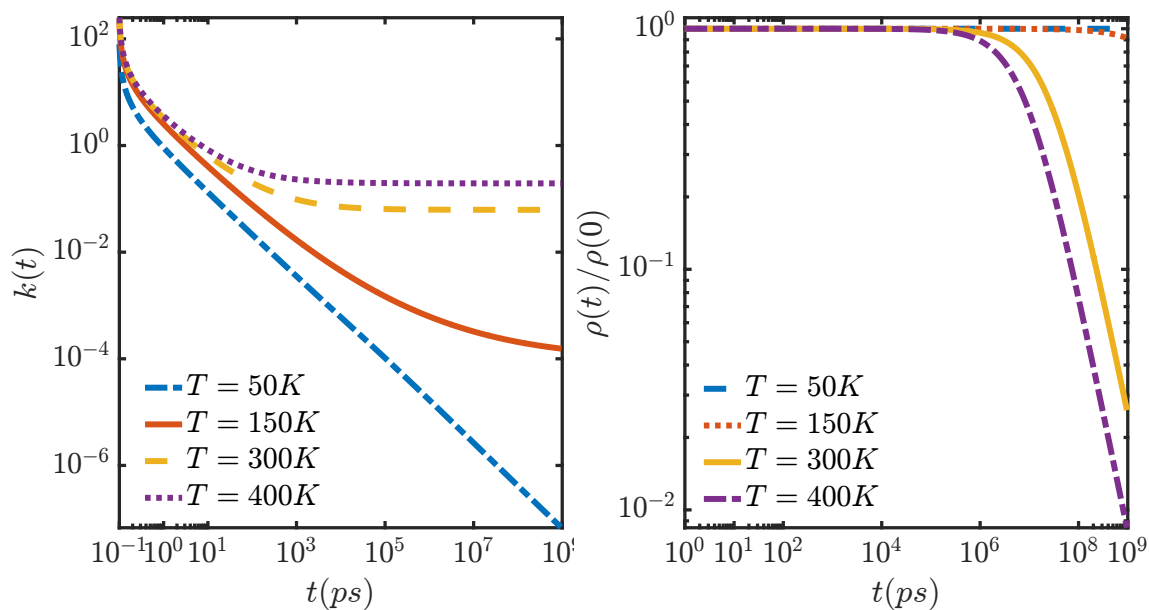


شکل ۱۳.۴: نمودار $\varepsilon_{tr} - \varepsilon_{\infty}$ بر حسب دما و در غلظت‌های مختلف اکسیژن



شکل ۱۴.۴: الگوریتم مورد استفاده در مدل‌سازی

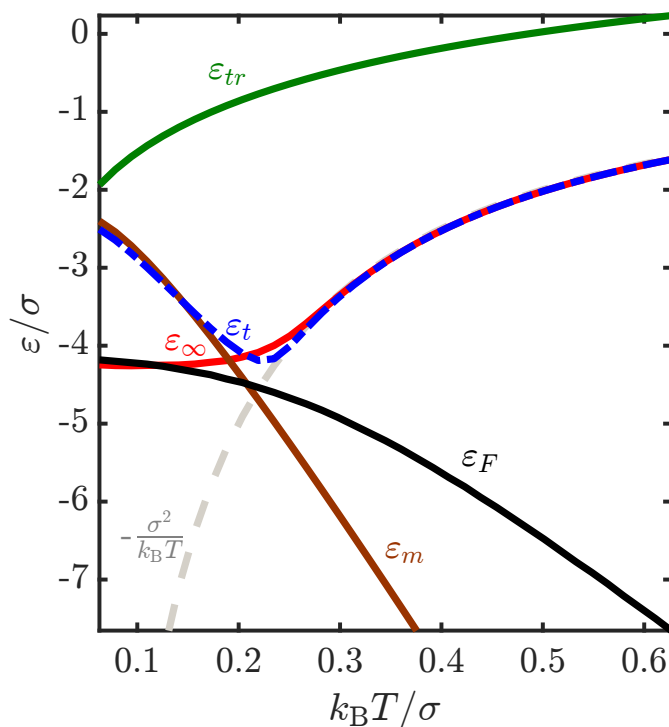
در مقایسه با شکل ۱.۴ که انرژی فرمی ε_F ، انرژی ترابرد ε_{tr} ، انرژی تعادلی ε_{∞} ، ε_m و ε_t بدون در نظر گرفتن نابودی رسم شده بودند، در شکل ۱۶.۴ می‌بینیم که این کمیت‌ها تغییرات کمی با در نظر گرفتن نابودی از خود نشان می‌دهند. با توجه به این تغییرات کم، در الگوریتم



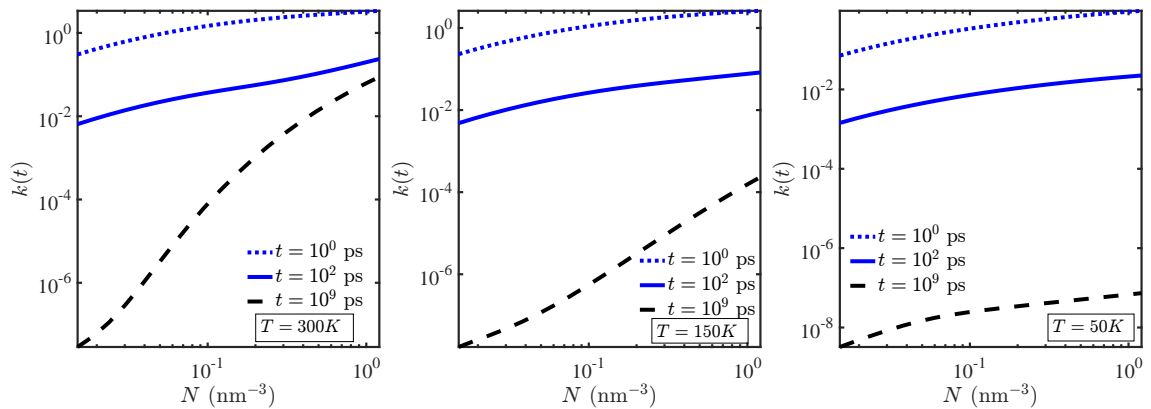
شکل ۱۵.۴: تغییرات ضریب نابودی و بازده نابودی در دماهای مختلف بر حسب زمان

معرفی شده در شکل ۱۴.۴، برای بالا رفتن سرعت محاسبات، قسمت مربوط به محاسبه انرژی‌ها را خارج از حلقه‌ی زمانی می‌توانیم قرار دهیم. البته نتایج رسم شده در ادامه، بدون این تغییر انجام شدند.

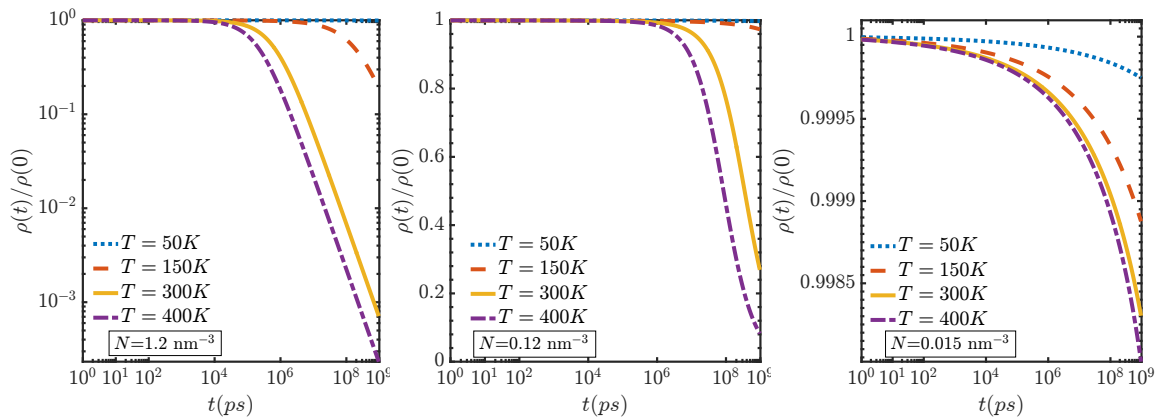
در شکل ۱۷.۴ تغییرات ضریب نابودی در دماهای مختلف بر حسب N رسم شده است. با افزایش N در زمان‌های کوتاه، ضریب نابودی تغییرات کمتری را نشان می‌دهد اما در زمان‌های



شکل ۱۶.۴: رفتار انرژی‌های ترابرد، تعادلی و فرمی با در نظر گرفتن نابودی بر حسب $k_B T / \sigma$



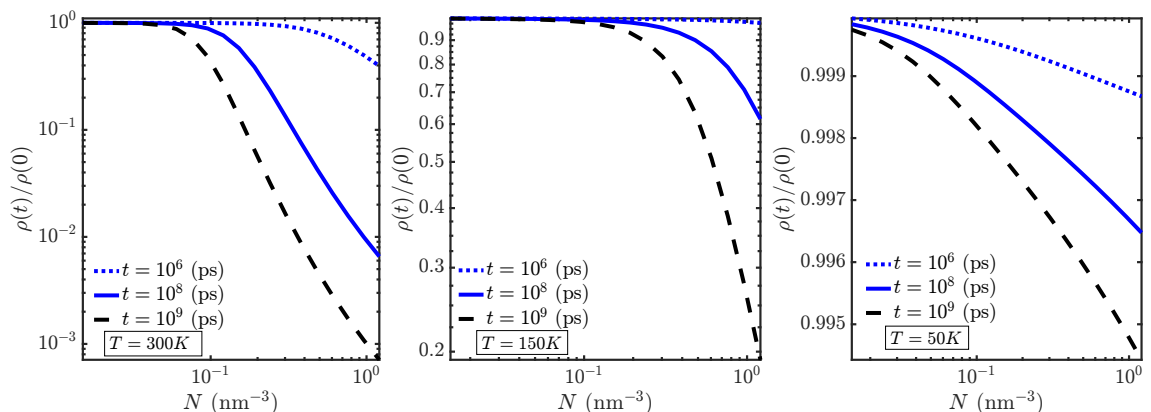
شکل ۱۷.۴: تغییرات ضریب نابودی بر حسب زمان به ازای N های متفاوت در دماهای مختلف



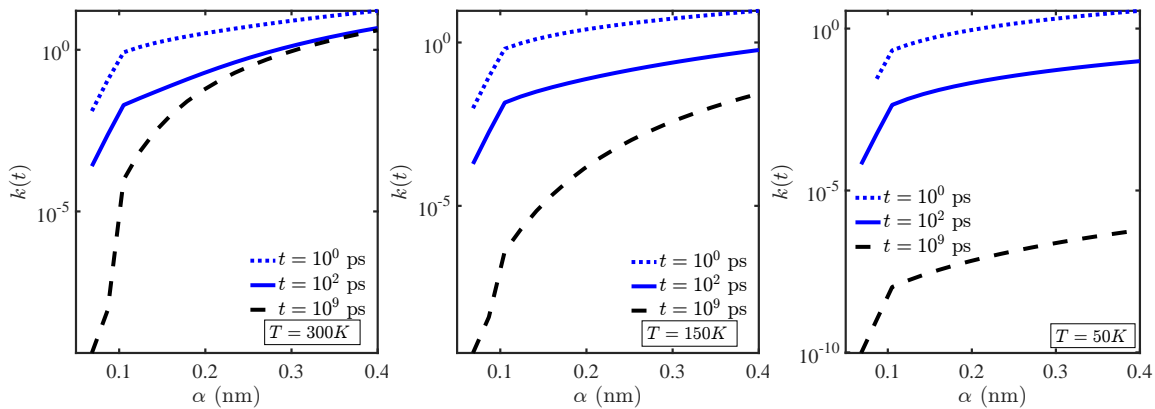
شکل ۱۸.۴: تغییرات بازده نابودی بر حسب زمان به ازای دما و N های مختلف

طولانی و با افزایش دما، ضریب نابودی تغییرات شدیدی نشان می‌دهد چرا که طول عمر اکسیتون اسپین سه‌گانه بالا است و نابودی آن هم در زمان‌های طولانی اتفاق می‌افتد. این شکل به خوبی نشان می‌دهد با افزایش دما فرآیند عبور بین سیستمی برای تبدیل اکسیتون اسپین سه‌گانه به اکسیتون اسپین یگانه بیشتر اتفاق می‌افتد.

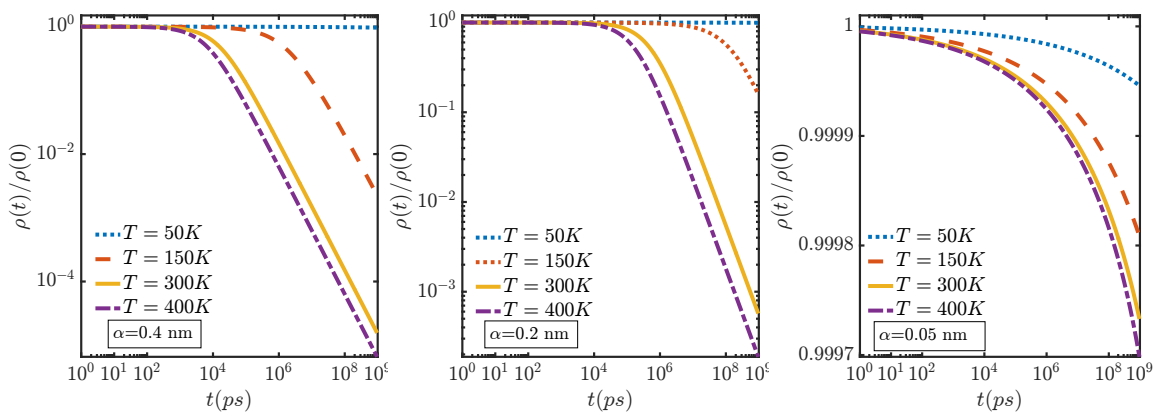
تغییرات بازده نابودی بر حسب زمان به ازای مقادیر مختلف N در شکل ۱۸.۴ رسم شده. می‌بینیم با افزایش N ، بازده نابودی افت شدیدتری نشان می‌دهد. با افزایش غلظت جایگاه‌ها امکان تحرک حامل‌ها بالاتر می‌رود و به همین ترتیب نابودی آسان‌تر می‌شود. در



شکل ۱۹.۴: تغییرات بازده نابودی بر حسب N در دماهای مختلف



شکل ۲۰.۴: تغییرات ضریب نابودی بر حسب α به ازای دماهای مختلف



شکل ۲۱.۴: تغییرات بازده نابودی بر حسب زمان به ازای دما و α های مختلف

شکل ۱۹.۴ تغییرات بازده نابودی بر حسب N در دماهای مختلف رسم شده است. با افزایش N در زمان های کوتاه، چگالی اکسیتون ها وابستگی خیلی کمتری به تغییرات غلظت جایگاه ها نسبت به زمان های طولانی نشان می دهد.

تغییرات ضریب نابودی به ازای مقادیر مختلف طول جایگزیدگی در شکل ۲۰.۴ رسم شدند. می بینیم که به افزایش α ضریب نابودی افت بیشتری پیدا می کند. با افزایش طول جایگزیدگی امکان تونل زنی در مولکول های همجوار بالاتر می رود و به این ترتیب امکان نابودی هم افزایش می یابد. دماهای کم واکنش کمتری به افزایش طول جایگزیدگی از خود نشان می دهند چرا که در دمای کم تحرک حامل ها سخت تر است.

در شکل ۲۱.۴ تغییرات بازده نابودی بر حسب زمان در دماها و طول های جایگزیدگی مختلف رسم شدند. می بینیم که با افزایش طول جایگزیدگی بازده نابودی بیشتر می شود که نتیجه مستقیم افزایش ضریب نابودی است. افزایش دما هم باعث افزایش بازده نابودی می شود.

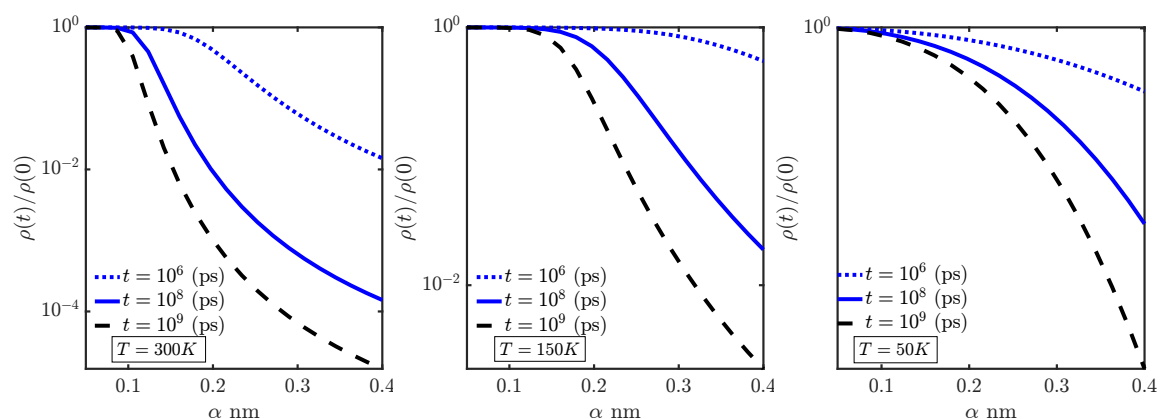
در شکل ۲۲.۴ تغییرات بازده نابودی بر حسب α در دماهای مختلف رسم شده است. می بینیم که با افزایش طول جایگزیدگی و با گذشت زمان، بازده نابودی افت بیشتری پیدا می کند. تغییرات ضریب نابودی بر حسب زمان به ازای مقادیر مختلف α در شکل ۲۰.۴ نشان داده شده است. همان طور که انتظار می رود افزایش طول جایگزیدگی باعث افزایش ضریب

پخش و به تبع آن افزایش ضریب نابودی می‌شود.

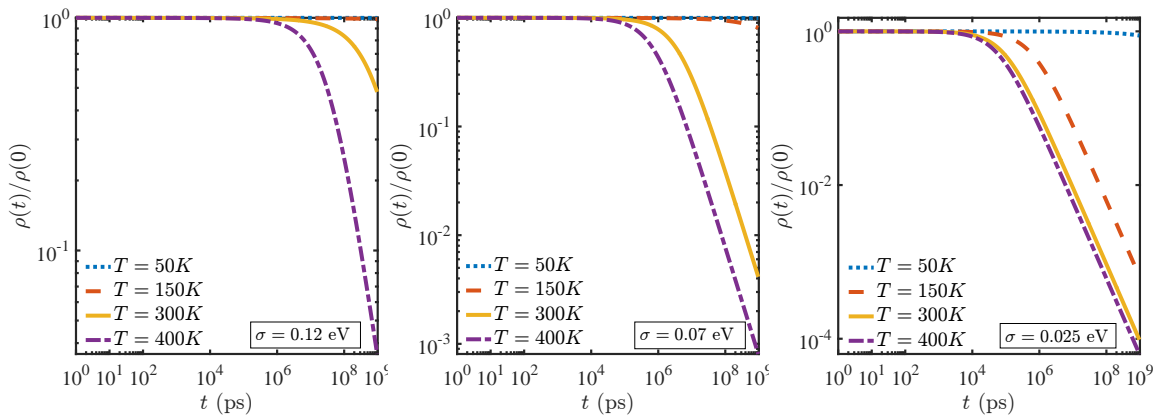
تغییرات بازده نابودی بر حسب زمان به ازای مقادیر مختلف σ و دما، در شکل ۲۳.۴ نشان داده شده است. همان‌طور که انتظار می‌رود افزایش بی‌نظمی باعث کاهش بازده نابودی می‌شود چرا که نابودی در بی‌نظمی بیشتر به علت سخت‌تر شدن تحرک حامل‌ها سخت‌تر اتفاق می‌افتد.

تغییرات بازده نابودی بر حسب σ در دماهای مختلف در شکل ۲۴.۴ رسم شده است. به‌خوبی می‌بینیم که با افزایش بی‌نظمی بازده نابودی کاهش می‌یابد. تغییرات ضریب نابودی بر حسب زمان به ازای مقادیر مختلف σ در شکل ۲۵.۴ نشان داده شده است. می‌بینیم با افزایش بی‌نظمی ضریب نابودی افت پیدا می‌کند. هر چه بی‌نظمی افزایش پیدا می‌کند نابودی برای اکسیتون اسپین سه‌گانه که باید گذار کوانتومی مجازی انجام دهد سخت‌تر می‌شود. به‌علت کاهش تحرک حامل‌ها، احتمال عبور بین سیستمی خیلی کم‌تر می‌شود که به خوبی در این شکل در زمان‌های طولانی که شیب تندتری دارند خود را نشان می‌دهد.

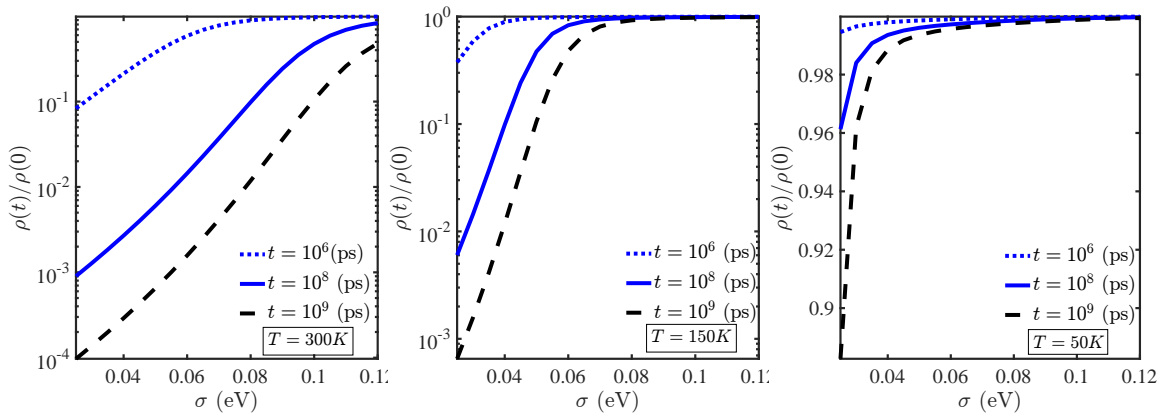
رفتار مقیاس پذیر در رسم شکل‌های مربوط به انرژی، انرژی‌ها (از جمله انرژی گرمایی که با $k_B T$ داده می‌شود) را تقسیم بر σ کردیم. منظور از رفتار مقیاس‌پذیر این است که انرژی‌ها با تغییر مشخصه بی‌نظمی تغییرات یکسانی می‌کنند. هر چه پراکندگی انرژی در ماده بیشتر باشد، طبیعتاً مقادیر به دست آمده برای کمیت‌های مرتبط با ترابرد تغییر می‌کنند اما این تغییرات تابعیت مستقیمی از بی‌نظمی سیستم یا همان σ است که در شکل ۲۶.۴ این رفتار به وضوح دیده می‌شود. هر رنگ مربوط به یک مشخصه بی‌نظمی است که با در امتداد هم قرار گرفتن خطوط، تأیید کننده‌ی رفتار مقیاس‌پذیر است. مدل ارایه شده را مجدداً با کمیت‌های در نظر گرفته شده در مرجع [۲۳] که با شبیه‌سازی مونت کارلو به دست آمده، اجرا کردیم تا ببینیم آیا مدل می‌تواند همان نتایج را ارایه دهد؟ می‌بینیم که هم‌خوانی قابل قبولی بین نتایج حاصل از مدل (شکل ۲۶.۴) که با فرض $\rho_0 = 10^{21} \text{nm}^{-3}$ رسم شده و شکل ۶.۳ وجود دارد. از آن‌جا که در تهیه‌ی شکل ۶.۳ نابودی با الگوریتم فرض شده در این پایان‌نامه انجام نپذیرفته، مقداری تفاوت بین نتایج مدل و شبیه‌سازی مونت کارلو مرجع [۲۳] وجود



شکل ۲۲.۴: تغییرات بازده نابودی بر حسب α در دماهای مختلف

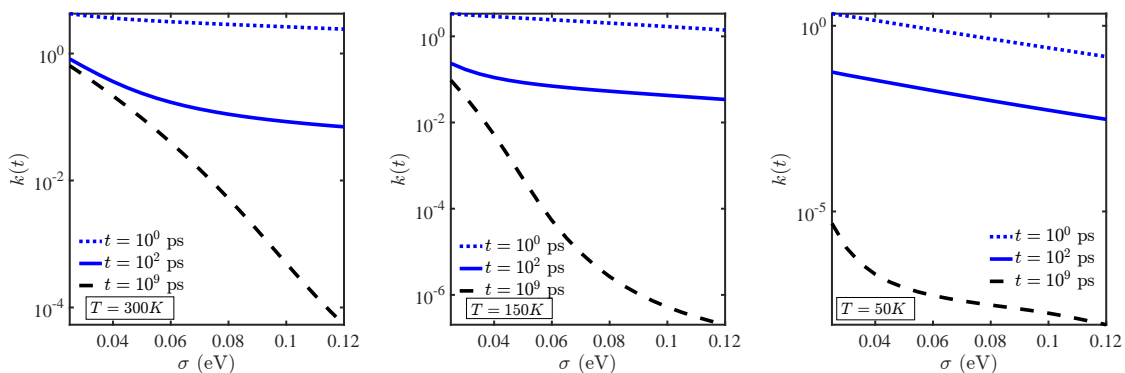


شکل ۲۳.۴: تغییرات بازده نابودی بر حسب زمان به ازای دما و σ های مختلف

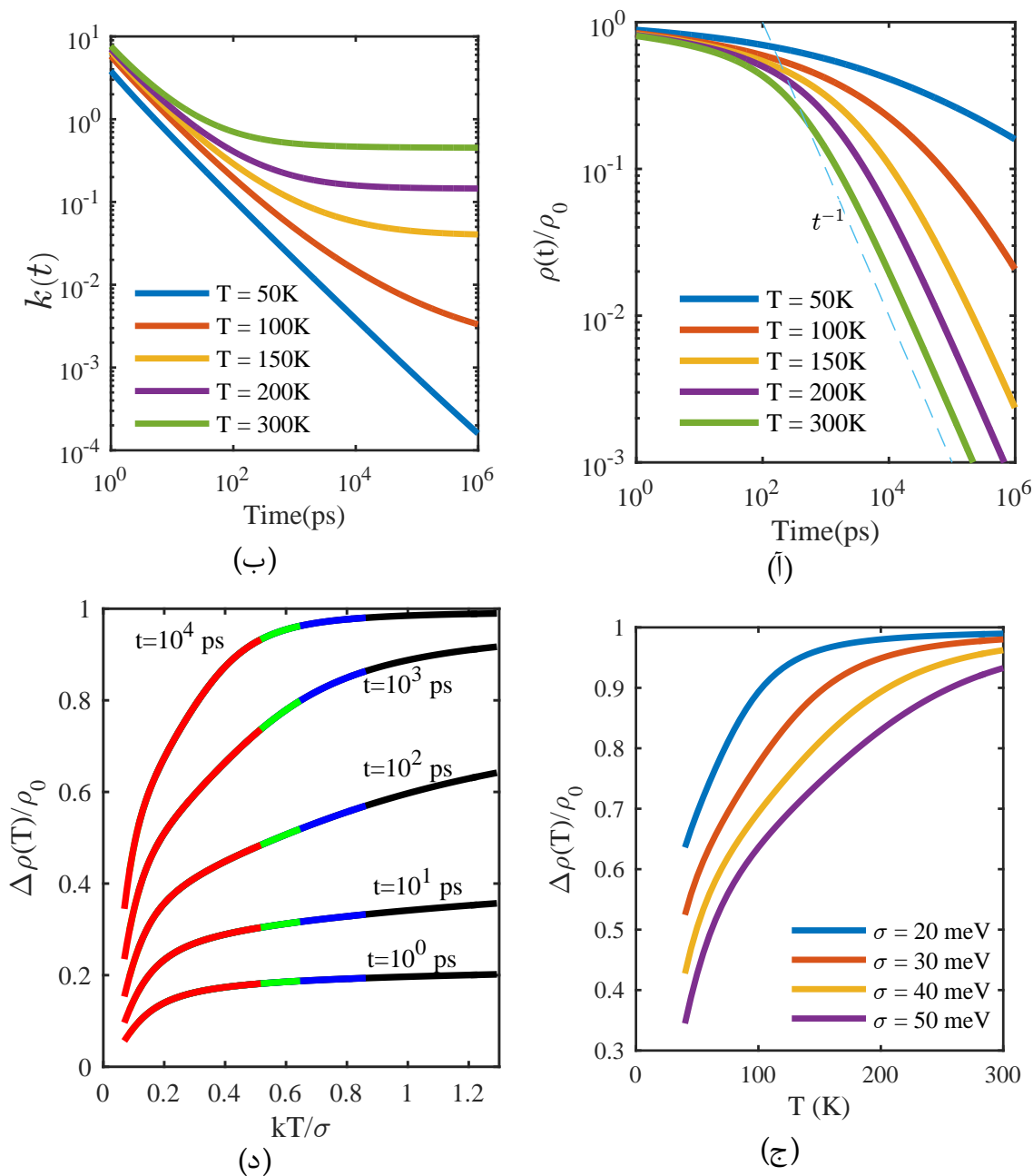


شکل ۲۴.۴: تغییرات بازده نابودی بر حسب σ در دماهای مختلف

دارد چرا که در هر گام زمانی، در مدل ارایه شده، از آخرین چگالی اکسیتون ها به عنوان چگالی اولیه ی گام زمانی بعد استفاده می شود. به همین ترتیب می بینیم که چگالی بر اساس مدل افت بیشتری نسبت به شبیه سازی مونت کارلو مرجع [۲۳] نشان می دهد.



شکل ۲۵.۴: تغییرات ضریب نابودی بر حسب σ در دماهای مختلف



شکل ۲۶.۴: (ا) تغییرات چگالی به چگالی اولیه در زمان (ب) تغییرات نرخ نابودی در زمان (ج) بازده نابودی بر حسب تغییرات دما در زمان 10^4 ps و σ متغییر (د) بازده نابودی در بازه زمانی 1 ps تا 10^5 ps برای $\sigma = 50\text{ meV}$ ، رفتار مقیاس‌پذیر در این شکل دیده می‌شود. رنگ سیاه مربوط به $\sigma = 0.05\text{ eV}$ ، رنگ آبی مربوط به $\sigma = 0.04\text{ eV}$ ، رنگ سبز مربوطه به $\sigma = 0.03\text{ eV}$ ، و قرمز مربوط به $\sigma = 0.02\text{ eV}$ است.

۴.۴ نتیجه‌گیری و پیشنهادات

بر اساس آنچه که مرور کردیم، مدل تعمیم داده شده به اکسیتون اسپین سه‌گانه به خوبی می‌تواند نتایج شبیه‌سازی‌های مونت کارلو را باز تولید نماید. به این ترتیب فرمول‌بندی مناسبی برای بررسی ترابرد اکسیتون اسپین سه‌گانه در نیم‌رساناهای آلی بی‌نظم در اختیار داریم.

ضریب پخش وابسته به زمان گام مناسبی بود که در این پایان‌نامه به آن پرداختیم. برای بررسی بیشتر می‌تواند در گام بعدی به بررسی تأثیر میدان الکتریکی و مغناطیسی در ترابرد، واهلش و نابودی اکسیتون اسپین سه‌گانه نیز پرداخت. طبق توضیحاتی که در فصل ۲ داده شد، نرخ میلر-آبراهامز با تقریب تک-فونون ترابرد را بررسی می‌کند اما در دماهای بالا، نرخ مارکوس در توجیه داده‌های تجربی موفق بوده است. یافتن سطح انرژی ترابرد بر اساس نرخ مارکوس نیز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است که تا کنون بدست نیامده. از آن‌جا که نرخ میلر-آبراهامز در دماهای پایین و نرخ مارکوس در دماهای بالا صادق هستند، آرایه‌ی مدلی که هر دو نرخ را در بر بگیرد از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. همان‌طور که در فصل قبل هم گفتیم، برهمکنش جذبی بین اکسیتون‌ها را در نظر نگرفتیم، می‌توانیم این نوع برهمکنش را هم در نظر گرفته و بر این اساس مدل را بسط داد. در بررسی ما برای ضریب پخش، دما ثابت در نظر گرفته شد و فقط زمان تغییر کرد در حالی که می‌توان در هر گام زمانی، دمای جدید سیستم را به‌دست آورد و بر اساس چنین دمایی، در هر گام محاسبات را انجام داد.

مراجع

- [1] <https://deskarati.com/2014/12/17/what-is-an-exciton/>
- [2] Feynman, R.P., 1959, December. "**Plenty of Room at the Bottom**". In APS annual meeting.
- [3] Qadir, K.W., 2016. "**Study of organic semiconductor based photovoltaic devices: light sensors and solar cells**" (Doctoral dissertation, University of Malaya).
- [4] Köhler, A. and Bässler, H., 2011. "**What controls triplet exciton transfer in organic semiconductors?**". *Journal of Materials Chemistry*, 21(12), pp.4003-4011.
- [5] Köhler, A. and Bässler, H., 2015. "**Electronic processes in organic semiconductors: An introduction**". John Wiley & Sons.
- [6] Riccardo Volpi, 2016 "**Modeling Charge Transport for Organic Solar Cells within Marcus Theory**", Linkoping Studies in Science and Technology
- [7] British Petroleum Statistical annual report 2017
- [8] Bisquert, J., 2017. "**Nanostructured Energy Devices: Foundations of Carrier Transport, Nanostructured Energy Devices: Foundations of Carrier Transport**". CRC Press
- [9] Köhler, A. and Bässler, H., 2009. "**Triplet states in organic semiconductors**". *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 66(4-6), pp.71-109.
- [10] Baranovskii, S.D., 2014. "**Theoretical description of charge transport in disordered organic semiconductors**". *physica status solidi (b)*, 251(3), pp.487-525.

- [11] Peyghambarian, N., Koch, S.W. and Mysyrowicz, A., 1993. **"Introduction to Semiconductor Optics"** Prentice Hall.
- [12] Klingshirn, C.F., 2012. **"Semiconductor optics"**. Springer Science & Business Media.
- [13] Fonash, S., 2012. **"Solar cell device physics"**. Elsevier. pp 10-64
- [14] Neamen, D.A., 1992. **"Semiconductor physics and devices"**. pp.1,9
- [15] Massobrio, C. and Editors, P.S.S., 2015. **Molecular Dynamics Simulations of Disordered Materials**, edited by Massobrio, C., Du, J., Bernasconi, M. and Salmon, P.S., Vol. 215, Springer International Publishing
- [16] Mikhnenko, O.V., Blom, P.W. and Nguyen, T.Q., 2015. **"Exciton diffusion in organic semiconductors"**. **Energy & Environmental Science**, 8(7), pp.1867-1888.
- [17] May, V. and Kühn, O., 2011. **Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems, Optics & Laser Technology**, Vol. 35, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany
- [18] Kittel, C., McEuen, P. and McEuen, P., 1976. **"Introduction to solid state physics"** (Vol. 8, pp. 323-324). New York: Wiley.
- [19] Lanzani, G. ed., 2006. **"Photophysics of molecular materials: from single molecules to single crystals"**. John Wiley & Sons. pp
- [20] Valeur, B. and Berberan-Santos, M.N., 2012. **"Molecular Fluorescence"**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany
- [21] Atkins, P. Paula J., 2010. **"Atkins' physical chemistry"**. OUP Oxford, 2010
- [22] Timpson, C.G., 2013. **"Quantum information theory and the foundations of quantum mechanics"**. OUP Oxford.
- [23] Prasad, P.N., 1973. **"Triplet—triplet annihilation and exciton—exciton interactions"**. **Chemical Physics Letters**, 20(6), pp.507-512.
- [24] Tessler, B.N., Preezant, Y., Rappaport, N. and Roichman, Y., 2009. **"Charge Transport in Disordered Organic Materials and Its Relevance to Thin-Film Devices : A Tutorial Review"**, pp. 2741–2761.

-
- [25] Vladimir Bulovic. 6.973 "**Organic Optoelectronics. Spring 2003**". Massachusetts Institute of Technology: MIT OpenCourseWare, <https://ocw.mit.edu>. License: Creative Commons BY-NC-SA.
- [26] Editors, R.T.W., 2015. "**Excitonic and Photonic Processes in Materials**", edited by Singh, J. and Williams, R.T., Vol. 203, Springer Singapore, Singapore
- [27] Ansari-Rad, M., Anta, J.A. and Bisquert, J., 2013. "**Interpretation of diffusion and recombination in nanostructured and energy-disordered materials by stochastic quasiequilibrium simulation**", Journal of Physical Chemistry C, Vol. 117 No. 32, pp. 16275–16289.
- [28] Marshak, A.H. and Assaf III, D., 1973. "**A generalized Einstein relation for semiconductors. Solid-State Electronics**", 16(6), pp.675-679.
- [29] Van Eersel, H., Bobbert, P.A. and Coehoorn, R., 2015. "**Kinetic Monte Carlo study of triplet-triplet annihilation in organic phosphorescent emitters**", Journal of Applied Physics, Vol. 117 No. 11
- [30] Hoffmann, S.T., Athanasopoulos, S., Beljonne, D., Bäessler, H. and Köhler, A., 2012. "**How do triplets and charges move in disordered organic semiconductors? A Monte Carlo study comprising the equilibrium and nonequilibrium regime**", Journal of Physical Chemistry C, Vol. 116 No. 31, pp. 16371–16383.
- [31] Carlo, A.M., Study, S. and Bassler, H., 1993. "**Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors**", Vol. 15.
- [32] Ansari-Rad, M. and Athanasopoulos, S., 2018. "**Theoretical study of equilibrium and nonequilibrium exciton dynamics in disordered semiconductors**", Physical Review B, American Physical Society, Vol. 98 No. 8, pp. 1–11.
- [33] Leah Weiss. "**Annihilation in Disordered systems**"
- [34] Mikhnenko, O.V., 2012. "**Singlet and Triplet Excitons in Organic Semiconductors**", available at: <http://dissertations.ub.rug.nl/FILES/faculties/science/2012/o.v.mikhnenko/complete.pdf>.

Abstract

Organic disordered semiconductor materials (ODSs) recently come popular because they have optoelectronic properties of semiconductor with plastic mechanic properties simultaneously. In this materials, light can cause excitation in its molecules that forms a quasi-particle called Exciton. Organic solar cells and OLED's are made of ODSs and excitons plays essential role in them. To improve performance in this devices, there should be a comprehension of processes that involved in exciton transport.

Most properties of semiconductors are described by Mobility Edge and Valence Edge, but in OSCs because of Disorder, we have Transport level which is the same of Mobility edge. In this materials, molecules made the transport foundations. To become transport possible, energy levels of acceptor and donor molecules should be equivalent. In ODSs, Phonos play a decisive role in compensation of close energy levels to become equivalent, Now we can say transport level is a level which whenever an exciton comes to it, it is delocalized and therefore can move easily. Transport level is depends on temperature, localization length and disorder parameter.

Diffusion coefficient is the most important parameter in transport, in order to investigating transport, we used Gaussian DOS and Miller-Abrahams energy transfer rate. Diffusion coefficient is depend on temperature, disorder parameter and localization length but it also reduces in course of time. In previous works, diffusion coefficient is considered independent of time, but base on the model introduced in "Theoretical study of equilibrium and nonequilibrium exciton dynamics in disordered semiconductors" article, we develop a model for triplet excitons to study annihilation and relaxation which can explain transport in consists of Mont-Carlo simulation and experimental datas.

Keywords : relaxation and annihilation of exciton, triple exciton, triplet-triplet interaction, exciton transport, Organic Disordered Semiconductor



Faculty Of Physics and Nuclear Engineering

MSc Thesis in Nanophysics

**Investigation of relaxation and annihilation
of triplet excitons in disordered organic
semiconductors**

By: Mohammad Amir Bazrafshan

Supervisor:

Dr. Mahdi Ansari-rad

Advisor:

Dr. Saeed Hesami Pilehrood

July 2019