

Vilniaus universiteto
Fizikos fakulteto
Cheminės fizikos institutas

Darius Litvinas

KRŪVININKŲ PERNAŠOS SKYSTUOSE DISKOTINIUOSE KRISTALUOSE TYRIMAS

Magistro baigiamasis darbas

Optoelektronikos medžiagų ir technologijų
studijų programa

Studentas

Darbo vadovas

Recenzentas

Leista ginti

Instituto direktorius

Darius Litvinas

dr. Kristijonas Genevičius

prof. dr. (HP) Kęstutis Arlauskas

2021-05-20

prof. dr. (HP) Valdas Šablinskas

Vilnius 2021

Turinys

Turinys.....	2
Įvadas.....	3
Skystųjų kristalų tipai.....	4
Diskotiniai skystieji kristalai	6
Krūvio pernaša skystuosiuose kristaluose	8
Bandinių gamybos technologijos.....	10
Lėkio trukmės metodas.....	12
Lėkio trukmės matavimų rezultatai	14
TpH.....	14
TpOx-Ph	16
TpOx-1-Nap	18
TpOx-2-Nap	18
TpOx-C4.....	19
TpOx-Ph-m-CF3.....	20
Matavimų apibendrinimas	22
Pagrindiniai rezultatai ir išvados	23
Santrauka	24
Summary.....	25
Literatūra	26

Įvadas

Neorganinės puslaidininkinės medžiagos šiuo metu yra gerai ištirtos ir plačiai naudojamos elektronikoje. Tačiau vis sparčiau jas veja organiniai puslaidininkiai, kurių lankstumas ir paprastesnis struktūrų formavimas liejimo metodais darosi vis patrauklesnis lanksčios elektronikos, pavyzdžiui televizorių, mobiliųjų telefonų, laikrodžių gamybai. Organinės medžiagos lyginant su siliciu ir kitomis neorganinėmis medžiagomis vis dar nusileidžia savo krūvininkų judriu.

Skystieji kristalai – jau daugiau nei 100 metų žinoma medžiagų grupė. Tai medžiagos, kuriose molekulių išsidėstymo tvarka yra tarp kietos kristalinės ir skystos fazės būdingos struktūros. Net būdamos skystoje fazėje, šios medžiagos išlaiko tam tikrą kristalinėms medžiagoms artimą tvarką, tai ir sukėlė didelį susidomėjimą iškart po jų atradimo.

Dėl savo tvarkingos struktūros skystieji kristalai įprastai pasižymi geresniu krūvininkų judriu nei dauguma organinių medžiagų, todėl vis auga susidomėjimas jomis, siekiant jas integruoti į kasdieninius prietaisus. Jau kurį laiką paplitę skystųjų kristalų ekranai, bet vis dar bandoma juos pritaikyti medicinoje, biologijoje, farmacijoje, jutikliuose bei įvairiuose optoelektroniniuose prietaisuose. [1]

Šiuo metu egzistuoja tūkstančiai skirtingų skystųjų kristalų ir naujos molekulės nuolat sintetamos, todėl kyla poreikis tirti šių medžiagų elektrines savybes jų pritaikymui optoelektroniniuose prietaisuose ir jas toliau tobulinti cheminės sintezės metodais.

Šio darbo tikslas – ištirti krūvininkų pernašą naujuose skystuose trifenileno darinių kristaluose ir nustatyti krūvį pernešančių krūvininkų ženklą bei judrį.

Skystųjų kristalų tipai

Skystieji molekuliniai kristalai pasižymi molekulių išsidėstymo ir jų orientacijos tolimą tvarka. Kylant temperatūrai, ties medžiagos lydymosi temperatūra, kristalas virsta izotropiniu skysčiu. Šis virsmas yra grįžtamas, t.y. mažinant temperatūrą izotropinis skystis vėl pereis į kietą fazę kristalizavimosi proceso metu.

Palyginus su izotropiniais skysčiais, skystieji kristalai pasižymi aukštesniu tvarkos laipsniu, tačiau taip pat turi didesnę tarpmolekulinę bei intramolekulinę nestabilumą, nei įprasti kieto kūno kristalai. Tai pasireiškia didesniu laisvės laipsnių skaičiumi molekulių sukimuisi, virpesiams ir transliacijai. Taigi, skystieji kristalai – tai kai kurių medžiagų būseną, turinti įprastų skysčių savybių, tačiau išlaikanti tvarką, panašią į kieto kūno kristalus.

Skystieji kristalai skirstomi į įvairias grupes, pagal tai, kaip pasiekama skystakristalė būseną: į termotropinius (angl. thermotropic) ir liotropinius (angl. lyotropic) kristalus. Termotropiniai skystieji kristalai pereina į skysto kristalo būseną pasiekus tam tikrą temperatūrą. Šios medžiagos turi tiek kristalinio kieto kūno, tiek izotropinio skysčio būsenas ir paprastai charakterizuojamos fazinio virsmo temperatūra. Liotropiniai kristalai tai didelio poliškumo medžiagų ir tirpiklių mišiniai. Būtina sąlyga jiems suformuoti – tai stipri sąveika tarp polinių molekulių ir tirpiklio. Tam tikri mišiniai gali suformuoti tiek liotropinius, tiek termotropinius skystuosius kristalus ir yra vadinami amfotropiniais skystaisiais kristalais.

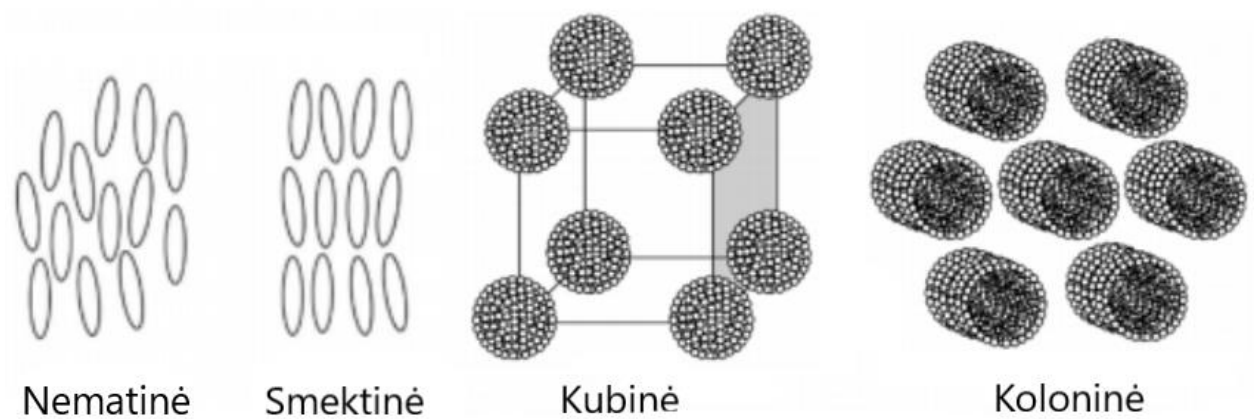
Skystieji kristalai gali būti skirstomi pagal jų molekulinę struktūrą į:

- kalamitinius (angl. calamitic) arba ilgus molekulių grandines (angl. rod-like),
- diskotinius (angl. discotic) arba plokščias disko formos molekules,
- sanidinius (angl. sanidic) – tai tarpinė grupė tarp ilgų kalamitinių ir plokščių disko formos molekulių. Sanidinės molekulės yra plokščios ir stačiakampio formos.

Molekulinė struktūra turi didelę įtaką fazinei skysto kristalo struktūrai. Panašios fazinės struktūros junginiai gali būti labai skirtingos formos, tačiau tas pats junginys taip pat gali turėti kelias fazines struktūras. Pagal tai skystuosius kristalus galime skirstyti į:

- nematinius (angl. nematic) – tai labiausiai į skysčius panašios struktūros, kuriose viena ar dvi molekulių ašys orientuotos lygiagrečiai viena kitai taip sukuriant tolimąją krypties tvarką.
 - smektinius (angl. smectic) – sluoksninės struktūros turinčios įvairių būsenų sluoksnio viduje, bet sluoksniai tarpusavyje išsidėlioję pagal kitokią tvarką. Šie kristalai pasižymi tolimąja orientacine ir pozicine tvarka.
 - kubinius, struktūros su micelinėmis gardelėmis arba sudėtingais persipynusiais tinklais.
 - koloninius, struktūros iš strypų, kuriuos sudaro lygiagrečiai išsidėsčiusios diskotinės molekulės.
- [2]

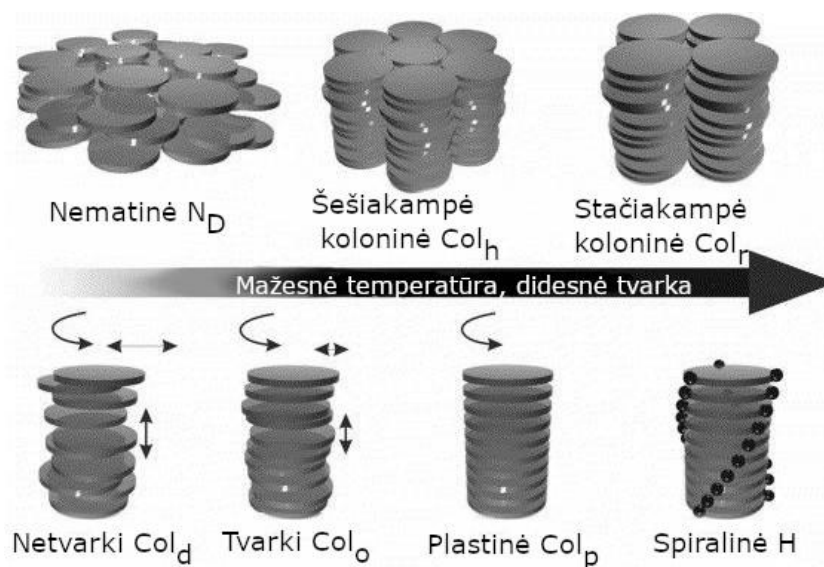
Aptartos fazinės struktūros pavaizduotos 1 pav. Ta pati medžiaga gali turėti kelias fazines struktūras, kurios dažniausiai kontroliuojamos keičiant temperatūrą.



1 pav. Pagrindinės skystųjų kristalų struktūros. Iš kairės: nematinė, smektinė, kubinė ir koloninė struktūra [3]

Diskotiniai skystieji kristalai

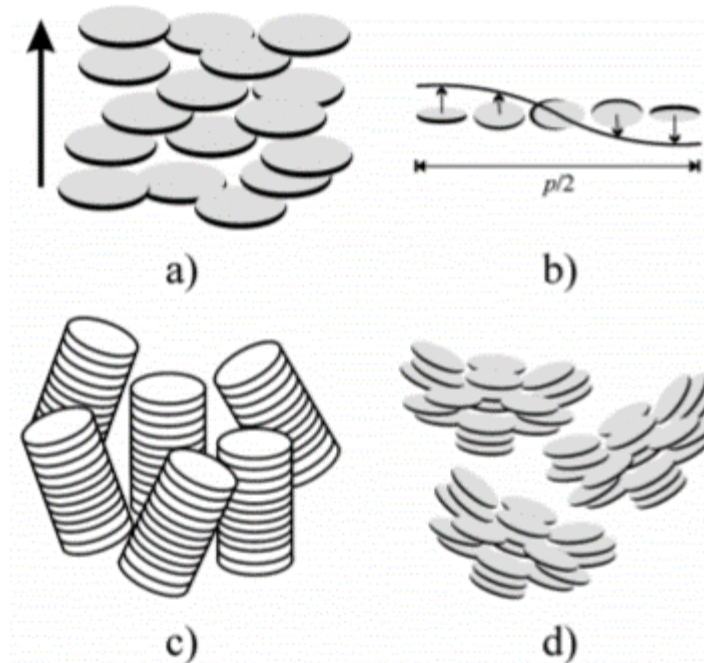
Diskotiniai skystieji kristalai dažniausiai dėliojasi vienas ant kito, suformuodami kolonas. Idealiu atveju kolonos yra begalinio ilgio ir molekulės struktūroje turi tik artimąją tvarką. Mezogeninės (angl. mesogen) molekulės turinčios kietą ir plokščią molekulės branduolį savaime formuojasi į kolonas. Tai nulemia molekulių centrų steriškas pakavimasis ir π - π ryšių sąveika. Kolonose molekulės gali turėti tam tikrą tvarką arba netvarką (2 pav.) Kolonos susidėlioja į dvidimensinę struktūrą, kurios gali turėti šešiakampę, stačiakampę arba pasvirusią simetriją. [2]



2 pav. Diskotinių molekulių suformuotos fazės charakterizuojamos pozicine tvarka ir simetrija (viršuje). Kolonoje susipakavusių molekulių tvarkos ir dinamikos klasifikavimas (apačioje) [4]

Nematinė yra paprasčiausia skysto kristalo fazė, nes egzistuoja tik tolimoji orientacinė tvarka ir nėra jokios tolimosios translacinės tvarkos. Diskotinio nematinio kristalo mezofazėje N_D (3 pav. a) nematinė fazė sudaryta iš pavienių plokščių molekulių, kurios išlaiko pilną translacinę ir orientacinę laisvę pagal jos trumpąsias ašis, o jų ilgoji ašis yra lygiagrečiai bendrai plokštumai. Cholesterinė fazė N_D^* (3 pav. b) pasižymi susukta nematine struktūra, kurios krypties vektorius susuktas į lokalių krypties vektorių normalę. Koloninė nematinė mezofazė N_C (3 pav. c) suformuota iš kolonų. Vienas iš pavyzdžių, legiruota elektronų donorinė medžiaga, kurioje tvarkios koloninės struktūros suformuojamos dėl krūvio pernašos sąveikos. Dvimatės gardelės sudarymui trukdo skirtingi šoninių molekulių grandinių ilgiai. Dėl to, kolonos formuojasi šalia viena kitos koloninėje nematinėje mezofazėje ir pasireiškia artimoji pozicinė

bei tolimoji orientacinė tvarka. Šoninė nematinė fazė (3 pav. d) formuojama skirtingų diskotiko mezogenų, tada šie viršmolekuliniai agregatai organizuojasi į nematinę fazę. [5]



3 pav. Skirtingos nematinės fazės diskotiniuose skystuosiuose kristaluose. a) diskotinė nematinė N_D , b) cholesterinė N_D^* , c) koloninė nematinė N_C , d) šoninė nematinė N_L fazės. [5]

Krūvio pernaša skystuosiuose kristaluose

Dvidimensiniai diskotiniai kristalai sudaryti iš kietų centrinių molekulių ir lanksčių šoninių grandinių įprastai sudaro kolonines struktūras. Tokiose struktūrose suformuojamas viendimensinis kelias krūvininkų pernašai per sukrautų molekulių konjuguotus centrus. Krūvio pernašos procesai tokiose mezofazėse yra anizotropiniai dėl nykstamai mažos sąveikos tarp molekulių, esančių gretimose kolonose, nes šie dariniai tarpusavyje atskirti šoninėmis alkilinėmis grandinėmis.

Skystieji kristalai pasižymi įvairiais laidumo mechanizmais. Vienas iš jų yra joninis laidumas, atsirandantis dėl priemaišų esančių medžiagoje. Dėl įvairių priemaišų, esančių medžiagoje, atsiranda joninis laidumas, kur krūvininkais tampa ne elektronai ir skylės, o judančios molekulės ir atomai. [6] Prijungus elektrinį lauką, jonai judės link atitinkamų elektrodų ir taip didins srovę, tekančią per bandinį. Ši srovė nuo temperatūros priklauso eksponentiškai, todėl jei bandinio laidumas yra itin mažas, svarbu įskaityti joninio laidumo įtaką. Tai ypač pasireiškia aukštesnėse temperatūrose ir dažniausiai labai apsunkina matavimus. [7]

Skystuosiuose kristaluose, kaip ir organinėse medžiagose, krūvininkai gali būti generuojami šviesos impulsu. Elektronas sugėręs fotoną, kurio energija yra didesnė už draustinės juostos tarpą peršoka iš π aukščiausios užimtos molekulės orbitalės (angl. Highest Occupied Molecular Orbital, trump. HOMO) į π žemiausios neužimtos molekulės orbitalės (angl. Lowest Unoccupied Molecular Orbital, trump. LUMO) lygmenį. Šio proceso metu atsiranda sužadinta, bet neutrali elektrono ir skylės pora – eksitonas. Dėl žemos medžiagų dielektrinės konstantos susidariusi pora yra surišta stipria Kulonine sąveika ir norint ją išardyti yra reikalinga papildoma energija. [8]

Tarpmolekulinei krūvio pernašai reikalingi maži atstumai tarp molekulių. Diskotiniuose kristaluose ypatingai svarbus geras molekulių pakavimasis viena ant kitos, formuojant kolonines struktūras, parodytas 2 pav. Tvarkingose ir artimai susipakavusiose struktūrose šuoliavimas gali vykti lengviau, nei netvarkiose. Kad vyktų juostinė krūvio pernaša svarbus ne tik atstumas tarp molekulių, bet ir jų pozicinė tvarka. Periodinėse pozicinės tvarkos struktūrose krūvininko pernaša vyks efektyviau ir elektrinis laidumas bus didesnis. [7]

Krūvininkų judris yra vienas svarbiausių fizikinių dydžių konjuguotų polimerų pritaikymui optoelektroniniams prietaisams. Realias skystakristales medžiagas sudaro tiek tvarkios kristalinės, tiek

netvarkios amorfinės sritys. Krūvininkų pernašą įprastai riboja amorfinės sritys. Šiose srityse egzistuoja lokalizuotos būsenos, tarp kurių vyksta šuolinė krūvio pernaša padedant fononams. Tokia pernaša aprašoma energinių būsenų tankio ir šuolio tikimybių skaičiavimais. [9]

Diskotiniuose skystuosiuose kristaluose, esančiuose koloninėje fazėje galime taikyti viendimensinį krūvininkų šokavimo modelį. Tokiu atveju remiamės tokiomis prielaidomis:

- Krūvininkai keliauja šokuodami pernašos juostomis.
- Energijos lygmenys, kuriais vyksta krūvininkų pernaša (pavyzdžiui, HOMO lygmuo skylių pernašoje), charakterizuojami Gausiniu energijos pasiskirstymu:

$$p(\epsilon) = (2\pi\sigma^2)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\epsilon^2}{2\sigma^2}\right), \quad (1)$$

čia σ – būsenų pasiskirstymo pagal energijas pusplotis, ϵ – būsenų energija.

- Krūvininkai gali šokuoti tik tarp gretimų juostų. Viendimensiniame modelyje krūvininkai gali šokuoti tik elektrinio lauko kryptimi arba prieš jį. Šuolio tikimybė tarp dviejų gretimų būsenų aprašoma Milerio-Abrahamo (angl. Miller-Abrahams) formule:

$$v_{ij} = v_0 \exp\left(-2\gamma\alpha \frac{\Delta R_{ij}}{\alpha}\right) \begin{cases} \exp\left(-\frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{k_B T}\right), \epsilon_j > \epsilon_i \\ 1, \epsilon_j \leq \epsilon_i \end{cases}, \quad (2)$$

čia v_0 – yra šuolio tikimybė, kuri įprastai lygi tipiniam fononų dažniui, $2\gamma\alpha = \Gamma$ – vidutinis banginių funkcijų persiklojimo faktorius, α – šuolio atstumas, γ – banginės funkcijos slopimo erdvėje konstanta.

Pagrindiniai parametrai, kurie nulemia krūvininkų pernašą tokioje sistemoje yra būsenų pasiskirstymo pagal energijas pusplotis σ , ir efektinis šuolio tikimybės dažnis $v_{eff} = v_0 \exp(-\Gamma)$. Tada šuolio tikimybė iš i juostos į juostą j :

$$P_{ij} = v_{ij} (v_{i,i+1} + v_{i,i-1})^{-1} \quad (3)$$

Šuolio trukmę tada galime aprašyti kaip:

$$t_{ij} = \tau_{ij} (v_{i,i+1} + v_{i,i-1})^{-1} \quad (4)$$

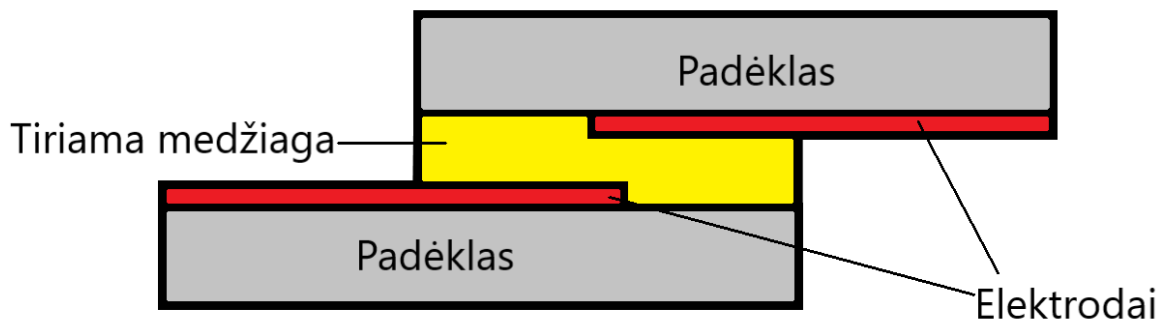
čia τ_{ij} eksponentinis trukmės pasiskirstymas. Tokią sistemą spręsti analitiškai yra pakankamai sudėtinga. Realiose medžiagose daugelis parametru yra žinoma, todėl dažniausiai šį sudėtingą modelį galima aprašyti paprasčiau. [10]

Bandinių gamybos technologijos

Skystųjų kristalų krūvio pernašai tirti buvo gaminamos celės pavaizduotos 4 pav. Dvi stiklo plokštelės padengtos ITO (angl. Indium Tin Oxide) chemiškai nuėzdinamos druskos rūgštimi suformuojant siaurus apie 2 mm kontaktinius takelius. Padėklai valomi izopropanoliu ir acetonu ultragarsinėje vonelėje, o po to deguonies plazma.

Celės suklijavimui buvo naudojamas polidimetilsiloksanas (trump. PDMS). Sylgard 184 pagrindas maišomas su skersaryšinimo medžiaga santykiu 10:1. Gautas tirpalas maišomas kelias minutes ir iš jo pašalinamas vanduo. Ant stiklo padėklo kraštų užlašinama 20 μ l PDMS tirpalo ir bandinys išsukamas (angl. spincoating). Išsukimo sąlygos: 500 apm – 4 s, 2500 apm – 20 s, 3500 apm – 10 s. Ant gauto lygaus paviršiaus dedamas antrasis stiklo padėklas ir kaitinamas 80 °C temperatūroje 5 minutes. Tokiomis sąlygomis daromos celės tarpas tarp plokštelių gaunamas apie 10 μ m. Keičiant naudojamo tirpalo kiekį bei išsukimo parametrus galima gauti ir kitus storius.

Celės buvo užpildomos tiriamąja medžiaga ją užbėrus šalia padėklų ribos esant aukštesnei nei medžiagos fazinio virsmo į izotropinį skystį temperatūrai. Medžiagai išsilydžius, dėl kapiliarinės jėgos, kanalu esančiu tarp padėklų, kristalitai užpildo šią ertmę. Bandiniai aušinami iki kol medžiaga vėl sukietėja ir pereina į kristalinę būseną.

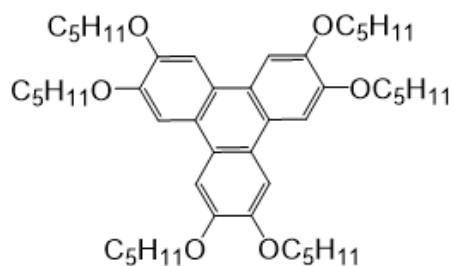


4 pav. Bandinio schema

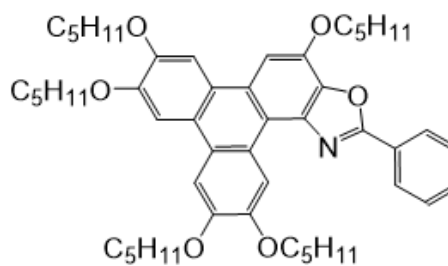
Šiame darbe tirti diskotiniai skystieji trifenileno molekulių darinių kristalai gauti iš „Chromatwist“ pavaizduoti 5 pav., o jų perėjimų temperatūros į skystakristalinę (Col_h) ir izotropinio skysčio (Iso) būsenas nurodytos 1 lentelėje.

1 lentelė. Tirtų skystųjų kristalų fazinių virsmų temperatūros

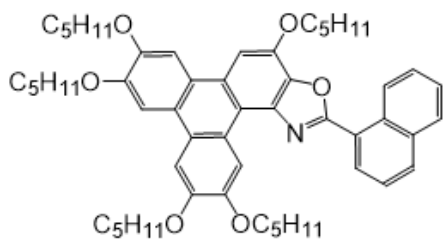
Medžiaga	Kaitinant		Šaldant	
	Col _h , °C	Iso, °C	Col _h , °C	Crys, °C
TpH	69	122	69	122
TpOx-Ph	105	198	137	110
TpOx-1-Nap	86	168	161	43
TpOx-2-Nap	88	193	196	152
TpOx-C4	95	141	137	59
TpOx-Ph-m-CF3	<20	243	132	<20



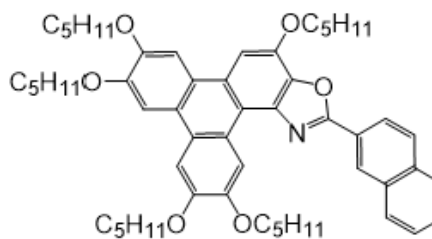
a) TpH



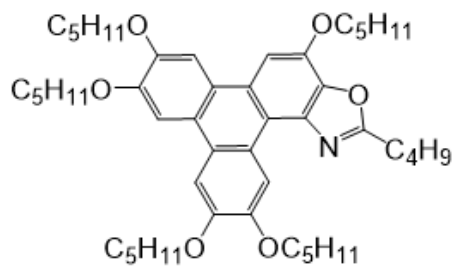
b) TpOx-Ph



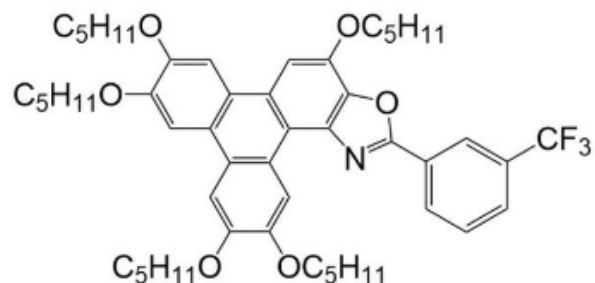
c) TpOx-1-Nap



d) TpOx-2-Nap



e) TpOx-C4



f) TpOx-Ph-m-CF3

5 pav. Darbo metu tirtos medžiagos

Lėkio trukmės metodas

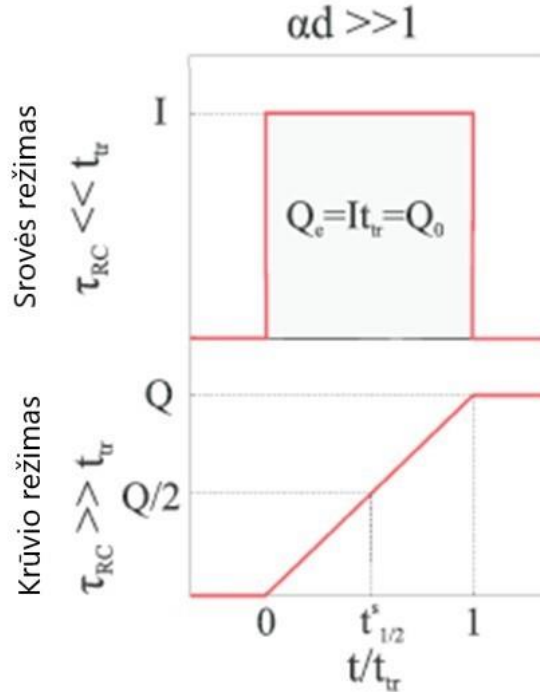
Lėkio trukmės (angl. Time of Flight, trump. TOF) metodas yra vienas iš pagrindinių metodų krūvininkų dreifinio judrio nustatymui mažo laidumo ir judrio fotojautriose medžiagose. Metodo esmė – fotogeneruotų krūvininkų dreifo trukmės matavimas pastoviam vienalyčiame elektriniame lauke. Prie tiriamosios struktūros prijungiamas pastovus elektrinis laukas ir po laiko intervalo t_{del} bandinys apšviečiamas stipriai sugeriamu šviesos impulsu. Šviesos impulso fotogeneruoti krūvininkai pradeda judėti elektrinio lauko kryptimi. Vieno ženklo krūvininkai dreifuoja per sluoksnį iki elektrodo, o kito ženklo krūvininkai juda link apšviesto elektrodo. Kadangi apšviestasis elektrodas yra arti ir krūvininkai keliauja trumpą atstumą, tai jų indėlis į bendrą srovės kinetiką yra mažas. Fotogeneruotiems krūvininkams pasiekus elektrodą, stebimas staigus tekančios srovės sumažėjimas. Trukmė, per kurią fotogeneruoti krūvininkai pasiekia elektrodą vadinama lėkio trukme t_{tr} . Turėdami prijungtos įtampos vertę U ir tiriamos medžiagos storį d galime rasti krūvininkų dreifinį judrį:

$$\mu = \frac{d^2}{Ut_{tr}} \quad (5)$$

Norint taikyti lėkio trukmės metodą, turi būti išpildytos sąlygos:

1. Tiriamos medžiagos turi būti grynos. Priemaišos medžiagoje sukuria lokalizuotus prilipimo lygmenis, kuriuose krūvininkai gali įstrigti ir nebejudėti. Prilipimo lygmenyje esantis krūvininkas gali dėl terminės energijos arba elektrinio lauko gali atlipti, tačiau tai daro įtaką lėkio trukmei, nes krūvininkai gali būti pagauti kelis kartus.
2. Krūvininkų lėkio trukmė turi būti ilgesnė nei fotoimpulso trukmė ($t_{ex} \ll \tau$).
3. Krūvininkai turi būti sugeneruoti šalia viršutinio skaidraus elektrodo, arba sugerties gylis turi būti žymiai mažesnis už bandinio storį. Norint nustatyti tikslią lėkio trukmę fotogeneruotas krūvininkas turėtų pereiti per visą sluoksnio storį. Galima krūvininkus generuoti ir tūryje, tačiau kinetikos forma bus kita ir krūvininkų dreifinio judrio nustatymas bus sudėtingesnis (žr. 6 pav.)
4. Sugeneruotas krūvis turėtų būti pakankamai mažas, kad išvengtume erdvinio krūvio ribotų srovių ir elektrinis laukas struktūroje išliktų vienalytis. Atsiradęs erdvinis krūvis pakeičia kinetikos formą ir lėkio trukmę.
5. Grandinės laiko konstanta RC turi būti mažesnė nei vidutinė krūvininkų dreifo trukmė τ . [11]

Krūvio generacija paviršiuje



6 pav. Naudotų TOF režimų atvaizdavimas [12]

Lėkio trukmė nustatoma srovės kinetikose ieškant kreivės lūžio taškų. 6 pav. viršuje pavaizduota idealizuota TOF kinetika, neįskaitant krūvininkų prilipimo bei rekombinacijos. Lėkio trukmė skaitomas taškas, kuriame įvyksta staigus srovės kritimas, tai yra kai fotogeneruoti krūvininkai pralekia visą bandinio storį ir yra surenkami elektroduose. Pasirinkus didelę apkrovos varžą, matuojama krūvio arba integraliniame režime ir oscilografo signale matome visą surinktą krūvį. Integraliniame režime keisdami įtampos šaltinio poliarumą, galime nustatyti krūvininkų tipą, laikydami, kad matome tik tuos krūvininkus, kurie keliauja per visą bandinį, o priešingo ženklo krūvininkų įtaka bendrai srovei yra maža.

Lėkio trukmės matavimų rezultatai

Heksapentiloksitriphenilenas (literatūroje dar žinomas kaip HAT5 ar HPT) ir dar penkios medžiagos išvestos iš jo buvo šio tyrimo objektas. Pagrindinis tyrimo tikslas – medžiagų skystakristalinės fazės elektrinių savybių nustatymas, tačiau kai kuriose medžiagose buvo iširtos kristalinės ir izotropinės fazės.

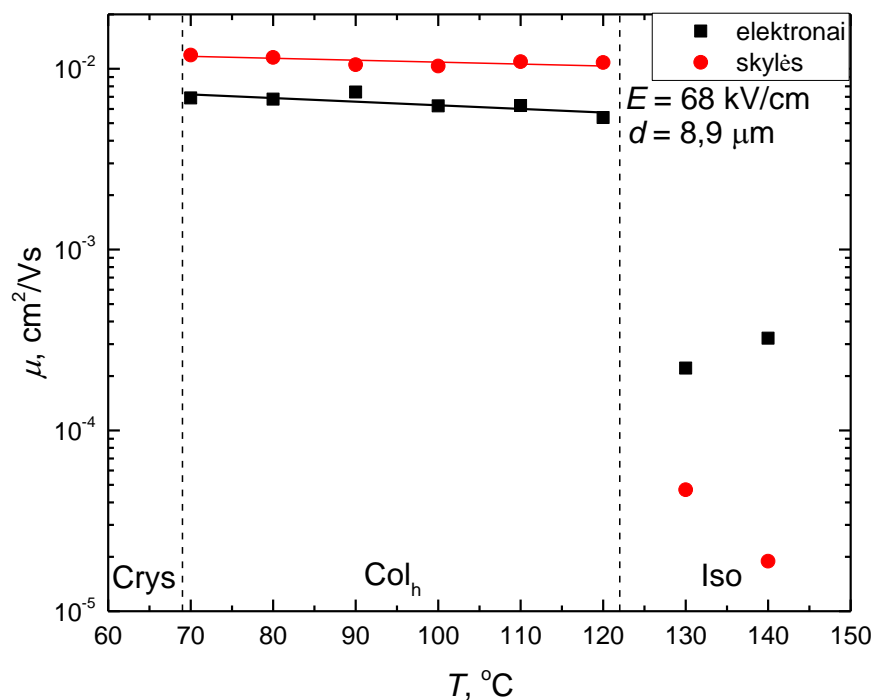
Daugumos šių medžiagų matavimai žemoje temperatūroje yra apsunkinti dėl palyginti mažo fotosignalo, o aukštose temperatūrose, perėjus į izotropinę fazę, padidėjęs laidumas neleidžia pasirinkti tinkamų parametrų matavimams atlikti. Matavimai kristalinėje fazėje taip pat gali būti apsunkinti dėl to, kad kristalitai yra mažio tarpkristalinė erdvė yra pakankamai didelė, dėl kurios krūvininkai sunkiai juda. TOF matavimai buvo atlikti diferencialiniame režime, naudojant apkrovos varžą nuo 50 Ω iki 100 k Ω priklausomai nuo medžiagos bei jos fazės.

Tirtos medžiagos buvo susintetintos „Chromatwist“ kompanijoje, o jas planuojama panaudoti optoelektriniuose prietaisuose, skystų kristalų ekranuose bei fluorescuojančių dažų gamyboje.

TpH

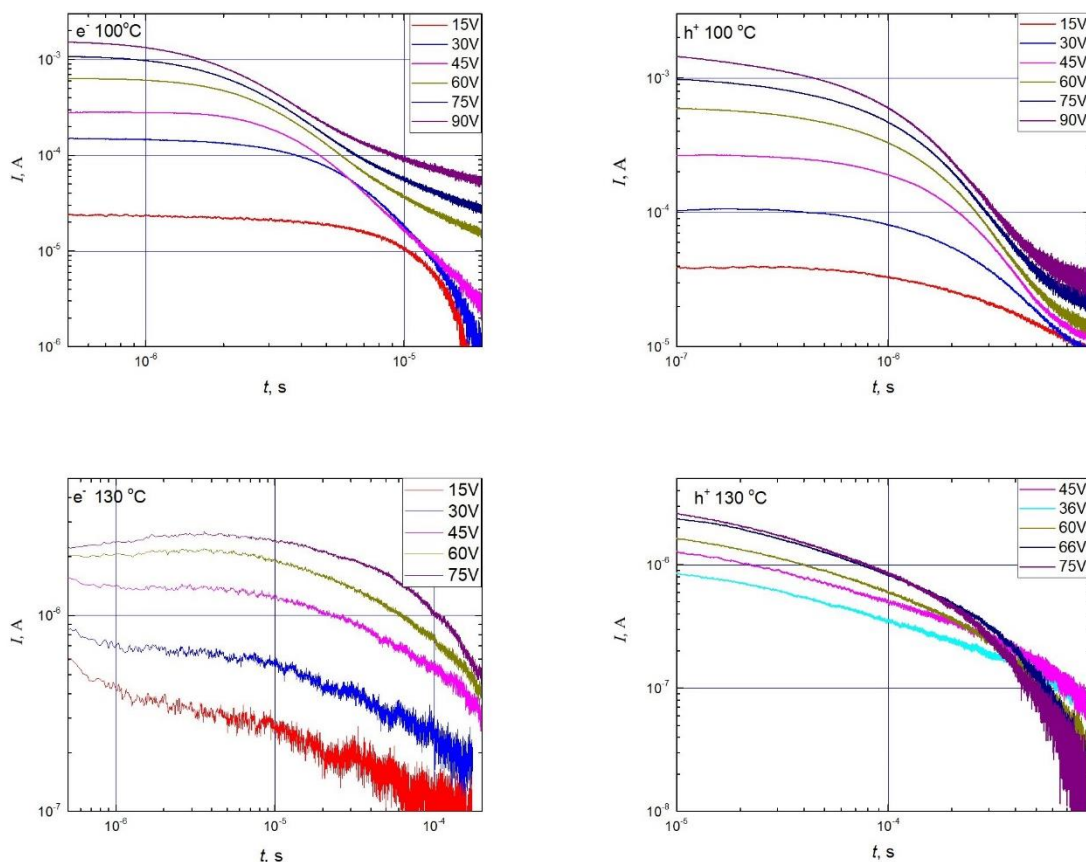
Ši medžiaga pakankamai gerai iširta, todėl iš pradžių patikrinti jau žinomi krūvininkų dreifiniai judriai. Triphenileno molekulė dažnai naudojama naujų skystųjų kristalų sintezėje, pasižyminti tiek elektroniniu, tiek skyliniu laidumu visose fazėse. Nustatytos krūvininkų dreifinio judrio priklausomybės nuo temperatūros pavaizduotos 7 pav. Kadangi kitos tiriamos medžiagos taip pat yra sintetamos iš jos, svarbu gerai iširti TpH savybes.

Iš 7 pav. matyti, kad elektronų ir skylių dreifinio judrio vertės nepriklauso nuo temperatūros, jei nepasikeičia medžiagos fazė. Skylių dreifinis judris $1 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, o elektronų $\sim 6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Šios judrių vertės gerai sutampa su literatūroje pateiktomis vertėmis, kurios priklausomai nuo elektrinio lauko, yra $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ eilės. [13, 14] Izotropinėje fazėje nustatyti krūvininkų dreifiniai judriai, dėl didelio laidumo ir mažų amplitudžių kinetikų, gali turėti dideles paklaidas, tačiau taip pat sutampa su literatūroje pateikiamomis vertėmis. [14]



7 pav. TpH elektronų ir skylių dreifinio judrio priklausomybės nuo temperatūros. $E = 68 \text{ kV/cm}$

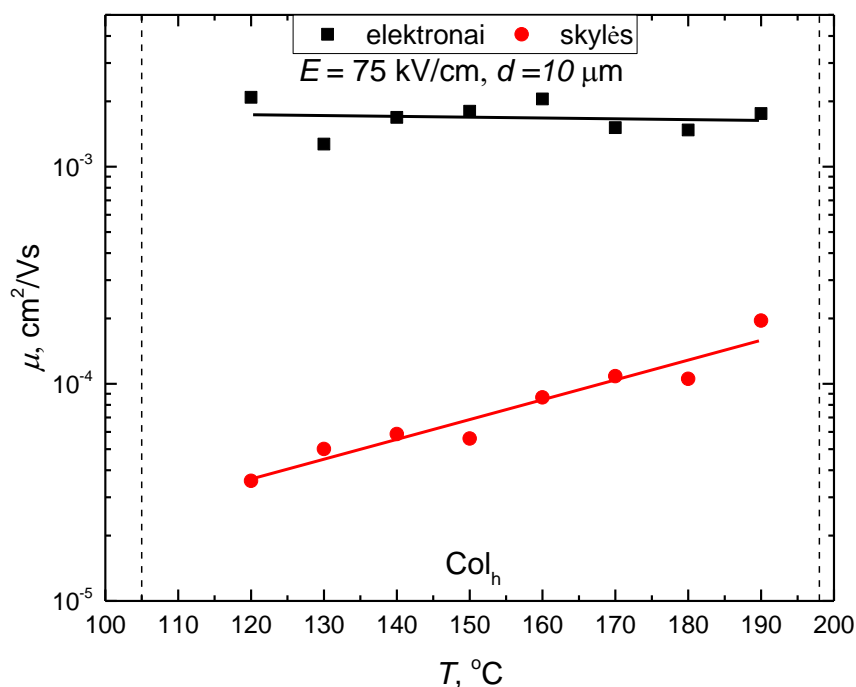
8 pav. pateiktos elektronų ir skylių kinetikos skirtingose TpH fazėse. Šioje medžiagoje buvo stebima dispersinė pernaša iš tūrio, todėl dviguboje tiesinėje skalėje lūžio taškų nesimato arba jie labai neaiškūs. Elektronų ir skylių signalų amplitudės labai panašios, todėl ši medžiaga gali būti naudojama tiek elektronų, tiek skylių pernašos sluoksniuose.



8 pav. TpH kinetikos skirtingose fazėse išmatuotos TOF metodika. Kairėje elektronų, dešinėje skylių kinetikos skirtingose medžiagos fazėse

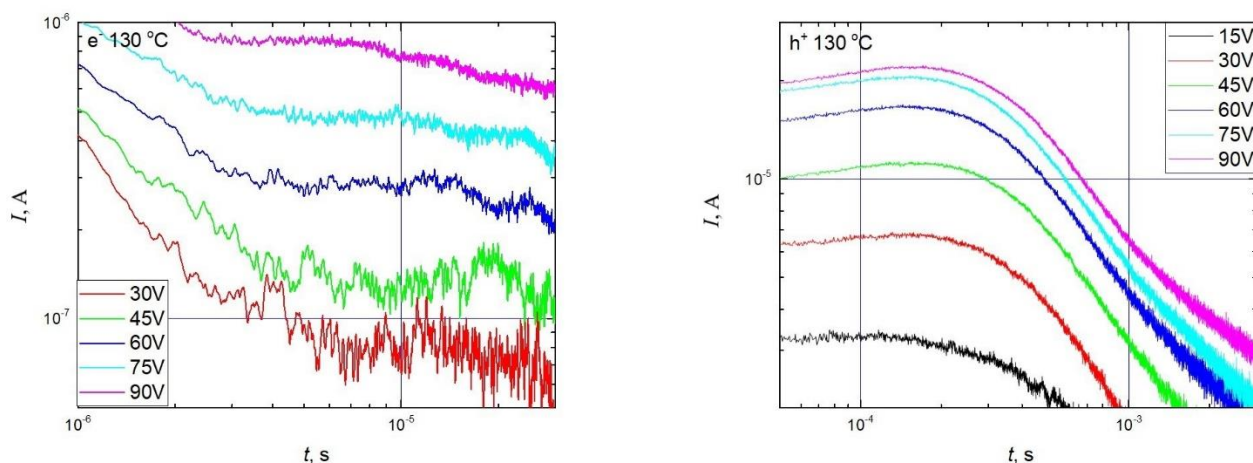
TpOx-Ph

Antroji tirta medžiaga turi papildomą fenilo grupę prijungtą prie trifenileno molekulės. TpOx-Ph taip pat pasižymi tiek elektroniniu, tiek skyliniu laidumu. Matuojant kristalinėje fazėje tranzitų nesimato, todėl negalima įvertinti krūvininkų judrio šioje fazėje. Verta paminėti tik tai, kad kristalinėje būsenoje elektronų sugeneruojama ženkliai daugiau nei skylių. Elektronų kinetikos surinkto krūvio vertės yra apie 16 kartų didesnės nei skylių. Skystakristalinėje fazėje medžiaga išlaiko skylinį ir elektroninį laidumą. TOF kinetikose atsiranda lūžio taškai, pagal kuriuos galime įvertinti krūvininkų dreifinio judrio vertes, pavaizduotas 9 pav. Žemesnėse temperatūrose Col_h fazėje vyrauja elektronų ir skylių nedispersinė pernaša, kuri kylant temperatūrai darosi vis labiau dispersinė.



9 pav. TpOx-Ph krūvininkų dreifinio judrio priklausomybė nuo temperatūros. $E = 75 \text{ kV/cm}$

Iš 9 pav. matome, kad skylių dreifinis judris tiesiogiai priklauso nuo temperatūros, o elektronų išlieka pastovus $\sim 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ skystakristalinėje fazėje. Pasiekus izotropinio skysčio fazę ($198 \text{ }^\circ\text{C}$), bandinys pasidaro dar laidesnis. Dėl didėjančio laidumo ir palyginti mažo fotosignalo, labai sunku pasirinkti tinkamą varžą ir atlikti matavimus. Išmatuotose kinetikose tranzito taškų nerasta, todėl krūvininkų judris izotropinėje fazėje nepamatotas.



10 pav. TpOx-Ph elektronų ir skylių TOF kinetikos esant $130 \text{ }^\circ\text{C}$

TpOx-1-Nap

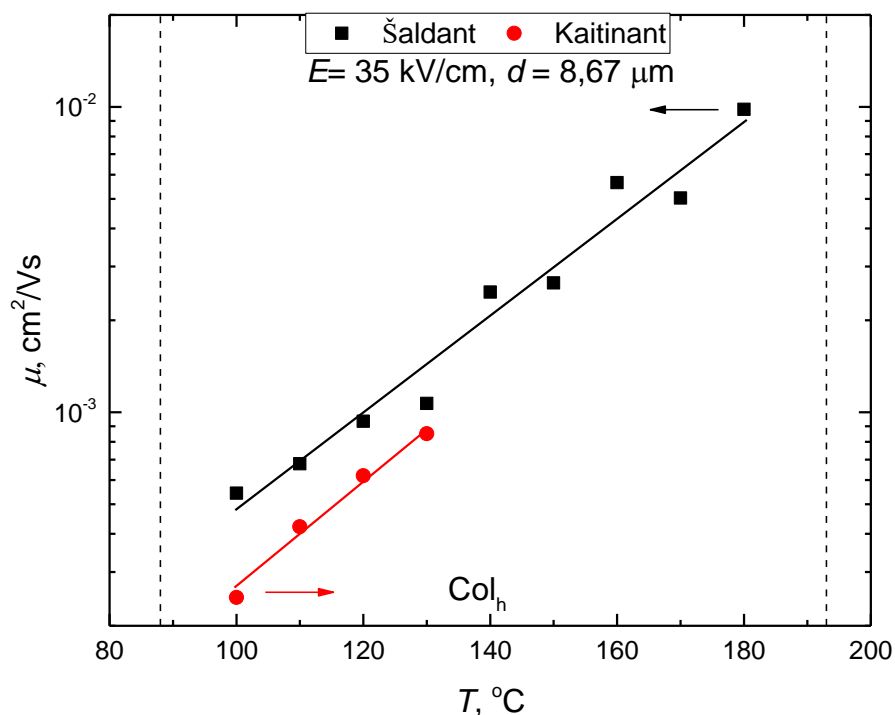
Trečioji tirta medžiaga buvo trifenileno molekulė su pirmoje pozicijoje sukabintu naftaleno dariniu. Kristalinėje fazėje stebėtas skylinis ir labai neženklaus elektroninis laidumas. Skystakristalinėje būsenoje nebelieka skylinio laidumo ir matoma tik elektronų sukurta srovė. Nustatytos kelios krūvininkų dreifinio judrio vertės: $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ties 120°C ir $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ties 160°C ir esant $86,5 \text{ kV/cm}$ elektriniam laukui, tačiau trūksta matavimų, kad tiksliai pasakytume, ar šios vertės yra teisingos. Izotropinio skysčio fazėje elektroninis laidumas išlieka. Nustatytas elektronų dreifinis judris $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ties 170°C esant $86,5 \text{ kV/cm}$ elektriniam laukui. Prijungus stipresnę elektrinę lauką, bandinys buvo sugadintas ir matavimai nebuvo pakartoti, dėl šios medžiagos trūkumo. Vertindami šio eksperimento duomenis matome, kad elektronų dreifinis judris kylant temperatūrai mažėja. Tai galėtų paaiškinti struktūros tvarkos mažėjimas ir padidėjęs krūvininkų prilipimo lygmenų skaičius, tačiau reikalingi išsamesni tyrimai, norint patvirtinti šią teoriją.

TpOx-2-Nap

Ketvirtoji tirta medžiaga labai panaši į trečiąją, vienintelis skirtumas, kad naftalenas su trifenileno molekule sukabintas antroje pozicijoje. Kristalinėje fazėje ši medžiaga pasižymi tiek elektroniniu, tiek skyliniu laidumu. Medžiagai perėjus į skystakristalinę būseną žemesnėse temperatūrose elektroninis laidumas išlieka, tačiau vis ryškėja skylių kinetikos. Temperatūrai viršijus 100°C iš TOF kinetikų galima nustatyti skylių dreifinio judrio vertes esant elektriniam laukui $E = 35 \text{ kV/cm}$, kurios pateiktos 11 pav. Padidinus elektrinę lauką lėkio laikai kinetikose pasidaro mažesni už RC, todėl jų nustatyti buvo neįmanoma. Elektroninis laidumas išnyksta ties 110°C ir toliau matuotos tik skylių kinetikos. Skystakristalinėje fazėje skylių dreifinis judris tiesiogiai priklauso nuo temperatūros. Taip galimai vyksta dėl termiškai aktyvuotų šuolių tarp molekulių. Izotropinėje fazėje skylinis laidumas išlieka, tačiau krūvininkų judrio nustatyti nepavyko.

Eksperimentai su TpOx-2-Nap buvo atlikti bandinį kaitinant nuo kristalinės fazės iki izotropinio skysčio ir šaldant nuo izotropinės fazės iki kambario temperatūros. Abiejų matavimų duomenys pateikti 11 pav. Iš dreifinio judrio priklausomybės nuo temperatūros matyti, kad skylių judrio vertės einant link izotropinės fazės ir grįžtant iš jos yra prasislinkusios. Pastebėta, kad bandinį šaldant nuo izotropinės fazės iš matuojamų TOF kinetikų sunku įvertinti, ar medžiaga perėjo į kitą fazę ar ne. Iš to buvo padaryta išvada, kad molekulių perėjimas į kitą fazę yra labai lėtas ir egzistuoja didelis perėjimo temperatūrų

skirtumas kaitinant ir šaldant. Bandinys buvo atšaldytas iki 4 °C, siekiant įsitikinti, kad medžiaga grįžo į kristalinę fazę ir eksperimentas pakartotas bandinį kaitinant. Išmatuotos šiek tiek mažesnės krūvininkų vertės. Taigi, galima daryti išvadą, kad molekulių judėjimas medžiagoje yra pakankamai lėtas, todėl pasireiškia nežymi ankstesnės temperatūros „atmintis“. Bandinio grįžimui į kristalinę fazę reikalingos žemesnės temperatūros arba ilgesnis laikas molekulių persiorganizavimui.



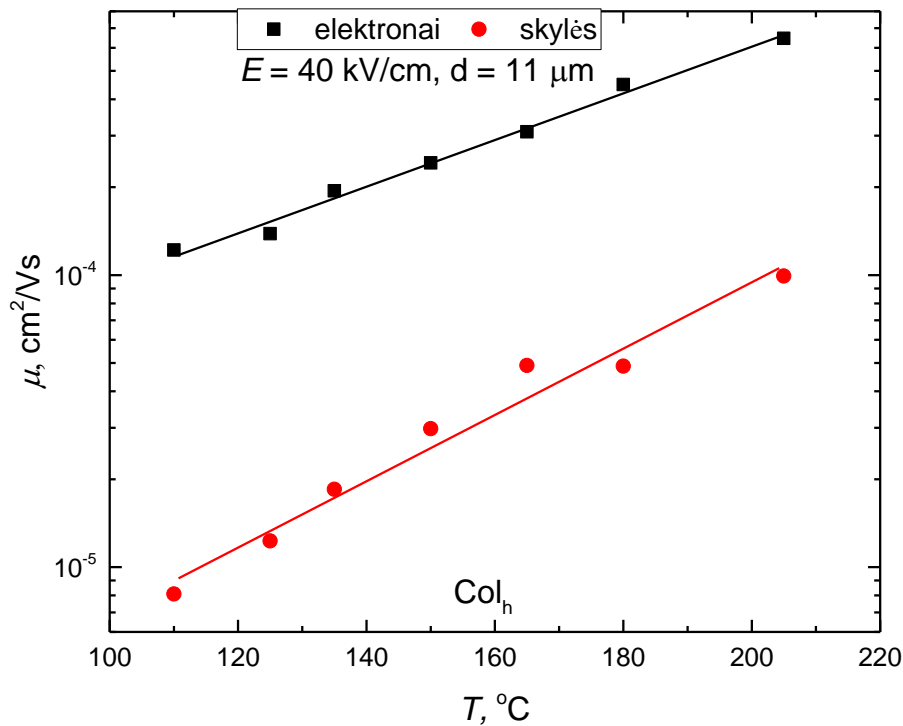
11 pav. TpOx-2-Nap skylių dreifinio judrio priklausomybė nuo temperatūros bandinį kaitinant iki izotropinės fazės ir šaldant nuo jos. $E = 35 \text{ kV/cm}$

TpOx-C4

Penktoji tiriama medžiaga buvo trifenileno molekulė su papildoma anglimi. Su šia medžiaga buvo pagamintas tik vienas bandinys, kuris matavimų metu buvo pramuštas ir tapo per laidus. Kristalinėje fazėje stebėtas skylinis ir elektroninis laidumas. Perėjus į skystakristalinę fazę, skylinė pernaša dingsta ir vyrauja elektroninė pernaša. Dėl bandinio pramušimo krūvininkų dreifiniai judriai nenustatyti.

TpOx-Ph-m-CF3

Šeštoji tirta medžiaga – trifenileno molekulė su papildomai fluoruota fenilo grupe. Ši medžiaga pasižymi ypatingai aukštomis fazinio perėjimo į izotropinį skystį temperatūra. Perėjimo temperatūra į skysto kristalo būseną yra žemiau kambario temperatūros, o izotropinio skysčio fazę pasiekama ties 243 °C. Tai ypatingai apsunkina elektrinius matavimus, dėl itin didelio elektrinio laidumo, kuris atsiranda kaitinant medžiagą. Taip pat, molekulės šioje medžiagoje juda labai lėtai, todėl persiorientavimas iš žemesnės tvarkos fazės į aukštesnės tvarkos yra labai ilgas. Perėjimo temperatūra iš skystakristalinės būsenos į kristalinę būseną turbūt yra dar žemiau kambario temperatūros, todėl iš kart po pagaminimo ir po kiekvieno matavimo bandiniai buvo paliekami ilgam laikui šaldytuve.



12 pav. TpOx-Ph-m-CF3 elektronų ir skylių dreifinių judrių priklausomybės nuo temperatūros bandinį kaitinant. $E = 40 \text{ kV/cm}$

Žemose temperatūrose krūvininkai beveik nejuda. Matuojamas signalas yra triukšmų lygyje. Siekiant išgauti kuo didesnę raišką oscilografe, varžą padidinus iki 1 MΩ, signalas vis tiek išlieka vos kelių milivoltų dydžio. Ties 70 °C atsiranda elektronų pernaša. Pasiekus 90 °C skylių fotosrovė pasidaro ženklėsnė, o nuo 110 °C jau galime nustatyti krūvininkų dreifinio judrio vertes, kurios pavaizduotos 12

pav. Panašiai kaip TpOx-2-Nap medžiagoje, dėl termiškai aktyvuotų šuolių ir itin lėto molekulių persiskirstymo, TpOx-Ph-m-CF3 medžiagoje judrio vertės tolygiai didėja nuo temperatūros.

Viso eksperimento su šia medžiaga metu, taikyti elektriniai laukai buvo mažesni nei ankstesniuose eksperimentuose. Viena iš priežasčių – didelis medžiagos laidumas pakėlus jos temperatūrą. Taip pat, ankstesnių matavimų metu, daug bandinių buvo sugadinta dėl per didelio elektrinio lauko. Padidinus lazerio, kuriuo apšviečiamas bandinys, intensyvumą, medžiaga pramušama prie dar mažesnių laukų. Galiausiai, buvo pasirinkta matuoti esant silpnesniam elektriniam laukui. Izotropinėje fazėje medžiaga bandinyje šiek tiek persiskirsto, atsiranda vietos, kuriose yra aiškus tiriamosios medžiagos trūkumas, kas taip pat gali apsunkinti pakartotinius matavimus.

Matavimų apibendrinimas

2 lentelėje pateiktas TOF matavimų rezultatų apibendrinimas. TpH medžiagoje stebima dispersinė pernaša. Krūvininkų dreifiniai judriai izotropinėje fazėje gali būti netikslūs. TpOx-Ph yra elektronų ir skylių pernaša. Kylant temperatūrai didėja jos dispersiškumas. TpOx-1-Nap nustatyta elektronų, o TpOx-2-Nap skylių pernaša skystakristalėse fazėse. TpOx-Ph-m-CF3 išlaiko elektronų ir skylinę pernašą skystakristalėje fazėje, tačiau krūvininkų dreifinis judris priklauso nuo temperatūros.

2 lentelė. TOF matavimų rezultatų apibendrinimas

Medžiaga	Fazė	Krūvininkų tipas	Pernaša	μ_e , cm ² /Vs	μ_s , cm ² /Vs
TpH	Kristalinė	Elektronai ir skylės	Dispersinė	Nenustatyta	
	Skystakristalinė			$6 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$
	Izotropinė			10^{-4}	10^{-5}
TpOx-Ph	Kristalinė	Elektronai ir skylės	Nedispersinė, dispersinė aukštose temperatūrose	Nenustatyta	
	Skystakristalinė			$2 \cdot 10^{-3}$	$10^{-5} - 10^{-4}$
	Izotropinė			Nenustatyta	
TpOx-1-Nap	Kristalinė	Elektronai ir skylės	Nenustatyta		
	Skystakristalinė	Elektronai	Dispersinė	$10^{-4} - 10^{-3}$	Nėra
	Izotropinė		Nedispersinė	$1,3 \cdot 10^{-5}$	
TpOx-2-Nap	Kristalinė	Elektronai ir skylės	Dispersinė	Nenustatyta	
	Skystakristalinė	Skylės		Nėra	$10^{-4} - 10^{-2}$
	Izotropinė			Nenustatyta	
TpOx-C4	Kristalinė	Elektronai ir skylės	Nenustatyta		
	Skystakristalinė	Elektronai			
TpOx-Ph-m-CF3	Kristalinė	Elektronai ir skylės	Nedispersinė	Nenustatyta	
	Skystakristalinė	Elektronai ir skylės	Nedispersinė	10^{-4}	10^{-5}
	Izotropinė	Skylės	Nenustatyta		

Pagrindiniai rezultatai ir išvados

1. TpH pasižymi elektronų ir skylių pernaša. Skystakristalinėje fazėje nustatyti krūvininkų dreifiniai judriai: elektronų $6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, skylių $1 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Izotropinėje fazėje krūvininkų judris yra $10^{-5} - 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ eilės. Nustatyti krūvininkų judriai atitinka literatūroje pateiktas vertes.
2. TpOx-Ph judrūs yra elektronai ir skylės. Skystakristalinėje fazėje elektronų dreifinis judris yra pastovus ir lygus $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, tačiau skylių dreifinis judris priklauso nuo temperatūros dėl termiškai aktyvuotų šuolių medžiagoje ir kinta $10^{-5} - 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ribose.
3. Pakeitus naftaleno prijungimo poziciją prie trifenileno keičiasi krūvininkų tipas skystakristalėje fazėje. TpOx-1-Nap yra elektroninio, o TpOx-2-Nap – skylinio laidumo medžiaga, kurioje krūvininkų dreifinis judris taip pat priklauso nuo temperatūros ir kinta $10^{-4} - 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ribose.
4. TpOx-Ph-m-CF3 faziniai virsmai 100-200 °C diapozone nestebimi. Elektronų dreifinis judris skystakristalinėje fazėje yra $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, o skylių – $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ eilės.

Santrauka

Darius Litvinas

KRŪVININKŲ PERNAŠOS SKYSTUOSE DISKOTINIUOSE KRISTALUOSE TYRIMAS

Skystieji kristalai – tai medžiagos, išlaikančios kristalinėms medžiagoms būdingą artimąją tvarką net būdamos skystoje fazėje. Diskotinės skystųjų kristalų molekulės skystakristalinėje fazėje formuoja tvarkingą koloninę struktūrą, todėl šios medžiagos pasižymi geru krūvininkų dreifiniu judriu. Tokiose struktūrose krūvininkų judėjimas apribojamas viena kryptimi ir yra negalimas tarp gretimų kolonų.

Šio tyrimo metu ištirti šeši heksapentiloksitrifeniolo dariniai. Nustatyta, kad TpH skystakristalėje fazėje pasižymi tiek elektronine, tiek skyline pernaša, o krūvininkų judris išlieka pastovus. TpOx-Ph elektronų dreifinis judris nepriklauso nuo temperatūros, o skylių judris didėja augant temperatūrai. Ištirta, jog TpOx-1-Nap skystakristalėje fazėje yra elektroninio, o TpOx-2-Nap skylinio laidumo medžiaga. TpOx-Ph-m-CF₃ medžiagoje molekulių persiorientavimas keičiantis temperatūrai yra itin lėtas, o krūvininkų dreifiniai judriai priklauso nuo temperatūros dėl termiškai aktyvuotų šuolių struktūroje. Geresnis šių medžiagų pažinimas ateityje padės jas pritaikyti organiniuose elektroniniuose ir optiniuose prietaisuose bei vaizduokliuose.

Summary

Darius Litvinas

STUDY OF CHARGE CARRIER TRANSPORT IN DISCOTIC LIQUID CRYSTALS

Liquid crystals are the materials which in liquid phase have a structural order similar to crystalline materials. Usually discotic liquid crystal molecules form columnar structure in liquid crystal phase, so high charge carrier mobility could be expected. Charge carrier movement is limited in one direction and not allowed between adjacent columns.

In this work, six different structures of hexapentyloxytriphenylene were investigated. It was found that TpH in liquid crystal phase both electrons and holes are moving. Charge carriers mobility in this phase remain constant even in high temperatures. TpOx-Ph electron mobility is constant, however hole mobility values increase as the temperature increases. In liquid crystal phase TpOx-1-Nap and TpOx-2-Nap are electron and hole transport materials respectively. It was also noticed that in TpOx-Ph-m-CF₃ molecular rearrangement is very slow and charge carrier mobility values show dependence vs temperature due to thermally activated hopping in the structure. Better investigation of these new materials will help us apply them for new optoelectronic devices and imaging applications.

Literatūra

- [1] B. R. Kaafarani, „Discotic Liquid Crystals for Opto-Electronic Applications,“ *Chemistry of Materials*, t. 23, nr. 3, pp. 378-396, 2010.
- [2] H. Stegemeyer, *Liquid Crystals*, Niujorkas: Springer, 1994.
- [3] M. Nagaraj, „Liquid Crystals Templating,“ *Crystals*, t. 10, nr. 8, p. 20, 2020.
- [4] R. J. Bushby ir O. R. Lozman, „Discotic liquid crystals 25 years on,“ *Current opinion in colloid & interface science*, t. 7.5, nr. 6, pp. 343-354, 2002.
- [5] T. Wöhrle, I. Wurzbach, J. Kirres, A. Kostidou, N. Kapernaum, J. Litterscheidt, J. C. Haenle, P. Staffeld, A. Baro, F. Giesselmann ir S. Laschat, „Discotic Liquid Crystals,“ *Chemical Reviews*, t. 116, nr. 3, pp. 1139-1241, 2016.
- [6] J.-i. Hanna, A. Ohno ir H. Iino, „Charge carrier transport in liquid crystals,“ *Thin Solid Films*, nr. 554, pp. 58-63, 2014.
- [7] A. Ramamoorthy, *Thermotropic Liquid Crystals Recent Advances*, Dordrechtas: Springer, 2007.
- [8] D. Litvinas, „Rekombinacinių procesų tyrimas dvisluoksniuose hibridiniuose dariniuose,“ *Mokslo tiriamasis darbas*, p. 23, 2021.
- [9] N. Vukmirović ir L.-W. Wang, „Carrier hopping in disordered semiconducting polymers: How accurate is the Miller–Abrahams model?,“ *Applied Physics Letters*, t. 97, nr. 4, p. 043305, 2010.
- [10] I. Bleyl, C. Erdelen, H.-W. Schmidt ir D. Haarer, „One-dimensional hopping transport in a columnar discotic liquid-crystalline glass,“ *Philosophical Magazine B*, t. III, nr. 79, pp. 463-475, 1999.

- [11] S. Paul, „Charge Transport In Liquid Crystalline Smectic and Discotic Organic Semiconductors: New Results and Experimental Methodologies,“ *Doktoro disertacija*, p. 231, 2016.
- [12] A. Pivrikas, G. Juška, K. Arlauskas, M. Scharber, A. J. Mozer, N. S. Sariciftci, H. Stubb ir R. Österbacka, „Charge carrier transport and recombination in bulk-heterojunction solar-cells,“ *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, pp. 132-142, 2005.
- [13] M. Funahashi, T. Ishii ir A. Sonoda, „Temperature-Independent Hole Mobility of a Smectic Liquid-Crystalline Semiconductor based on Band-Like Conduction,“ *ChemPhysChem*, t. 14, nr. 12, pp. 2750-2758, 2013.
- [14] Y. Miyake, P. Hu, K.-Q. Zhao, H. Monobe, A. Fujii, M. Ozaki ir Y. Shimizu, „Carrier Mobility Behavior of Triphenylene,“ *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, t. 525, nr. 1, pp. 97-103, 2009.
- [15] J. Cornil, V. Lemaire, J. Calbert ir J. Brédas, „Charge Transport in Discotic Liquid Crystals: A Molecular Scale Description,“ *Advanced Materials*, t. 14, nr. 10, pp. 726-729, 2002.