

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Cheminės fizikos institutas

Šarūnas Liutkevičius

**Krūvininkų pernašos ir rekombinacijos tyrimai skersaryšintuose organinių
puslaidininkių V1205 ir V1206 sluoksniuose**

Magistro studijų baigiamasis darbas

Elektronika ir telekomunikacijų technologijos

Studijų programa

Studentas

Šarūnas Liutkevičius

Leista ginti

Darbo vadovas

dr. Nerijus Nekrašas

Instituto direktorius

prof. dr. (HP) Valdas Šablinskas

Turinys

Įvadas	3
Summary	4
1. Literatūros apžvalga.....	5
1.1 Krūvio pernaša	5
1.2 Krūvininkų judris	6
1.3 Energinis ir pozicinis netvarkos parametrai organikoje.....	7
1.4 Krūvininkų rekombinacija.....	10
2. Eksperimentų metodikos.....	13
2.1 Sluoksnio padengimas sukimu – Spin - Coating.....	13
2.2 Krūvio ekstrakcija tiesiškai didinant įtampą CELIV	14
2.3 Lėkio trukmės metodas TOF.....	16
3. Matavimų rezultatai ir eksperimentinė dalis.....	19
3.1 Krūvį pernešančių organinių bandinių gamyba	19
3.2 Technologinių parametru parinkimas.....	24
3.3 Matavimai CELIV metodu bandinio storiui nustatyti.....	25
4. V1205 organinio puslaidininkio matavimo rezultatai.....	26
4.1 Prieš sluoksnio atkaitinimą	26
4.2.2 Po sluoksnio atkaitinimo	30
5. V1206 organinio puslaidininkio matavimai.....	32
5.1 Bandinio storis (prieš atkaitinimą ir po).....	32
5.2 Prieš sluoksnio atkaitinimą	33
5.3 Po sluoksnio atkaitinimo (skersaryšinimo)	36
6. Rezultatų apibendrinimas.....	43
Išvados ir rezultatai	44
Literatūra.....	46

Ivadas

Šiais laikais atsiranda vis daugiau organinių puslaidininkų panaudojimo būdų elektronikoje. Organiniai puslaidininkiai yra naudojami gaminant LED (light emitting diode) – šviesą emituojančių diodų monitorius, organinius saulės elementus, organinius lauko efekto tranzistorius OFET (organic field - effect transistor), lazerinius spausdintuvus ir kitus elektroninius prietaisus. Organiniai šviesą emituojantys diodai turi galimybių pasivyti, o galbūt net ir pralenkti fluorescentines lempas našume. Organiniai puslaidininkiai iš dalies populiarėja todėl, nes yra labia daug būdų ir nišų, kaip ir kur juos galima panaudoti, taipogi šių medžiagų kaina yra pakankamai maža [2]. Šių medžiagų pasirinkimas yra labai didelis ir jų fizikiniai parametrai gerokai keičiasi nuo molekulinės struktūros – tai atveria daug naujų panaudojimo galimybių ir mokslinių tyrimų. Organinė elektronika ypatingai populiarėja monitorių bei televizorių ir telefonų rinkoje. Šie nauji AMOLED (active - matrix organic light diode) ekranai našumu, spalvų gama, patikimumu, rezoliucija ir kitais parametrais meta iššūkį jau seniai naudojamiems LCD (Liquid - Crystal display) ir PDP (Plasma display panel). Reiškinyje pagal kurį yra vertinamos organinės medžiagos elektronikoje yra krūvio pernaša [3]. Šis reiškinys nulemia ir nusako organinės elektronikos prietaisų efektyvumą. Krūvininkų pernašai įtaką daro medžiagos būsenų netvarka ir krūvininkų pasiskirstymas jose. Parametras, geriausiai nusakantis krūvio pernašą yra krūvininkų judris. Dar vienas svarbus reiškinys organikoje yra krūvininkų rekombinacija – kiek krūvininkų sugeneruojame ir kiek ilgai jie mūsų bandinyje išsilaiko (kaip greitai rekombinuoja). Todėl savo darbe didelį dėmesį skyriau organinių puslaidininkų krūvininkų judrio ir rekombinacijos tyrimui [1]. Darbui pasirinkti nauji susintetinti organiniai puslaidininkiai V1205 ir V1206. Šioje medžiagoje krūvininkų pernašoje dalyvauja skylės ir krūvininkų judris yra aukštas, kas lemia sparčią krūvininkų pernašą. Tai yra greitai degraduojantys, neištirti organiniai puslaidininkiai.

Mano darbo tikslas buvo ištirti krūvininkų pernašą ir rekombinacijos mechanizmus kaitintuose ir nekaitintuose V1205 ir V1206 organinių puslaidininkų sluoksniuose.

Summary

Šarūnas Liutkevičius

Charge transport and recombination analysis of V1205 and V1206 organic compounds

Master thesis

In this master thesis, we delved into charge transport and recombination mechanisms of V1205 and V1206 organic compound films before heating and after. These compounds are known to be hole-conducting.

During the experiment, we used a variety of different methods to estimate hole mobility of V1205 and V1206 organic compounds. To analyze recombination processes, transport, and estimate carrier mobility - Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage (CELIV) and Time of Flight (TOF) methods were used. Pre-heating charge mobility of V1206 was found to be in the range of $\mu \sim 4 * 10^{-5} \frac{cm^2}{Vs}$ to $\mu \sim 7 * 10^{-5} \frac{cm^2}{Vs}$.

After heating the V1206 compound at 300°C for 30 minutes, charge mobility decreased by 10-fold. While the magnitude of charge transport dispersion decreased, visible differences were detected in the structure of the film – microfractures appeared, the film from a yellowish, cloudy color obtained a more glassy and see-through exterior.

Additionally, we were able to estimate that this compound yields the bimolecular recombination type with a bimolecular recombination coefficient. $B = 4.5 \times 10^{-15} \frac{cm^3}{s}$.

Similar findings can be described for the V1205 organic compound. Pre-heating, charge mobility was found to be in the range of $\mu \sim 2,7 \times 10^{-6}$ to $5,5 \times 10^{-6} (\frac{cm^2}{Vs})$. After heating the compound at 195°C for 30 minutes, the charge mobility did not change, however, the charge transport dispersion was significantly reduced.

PC-Z material can be used for cross-linking to make thicker films that can withstand larger electric fields; however, heating yields only negative results for V1206 and V1205 combinations with PC-Z, unlike the compound itself.

We advise only heating regular V1206 and V1205 films.

1. Literatūros apžvalga

1.1 Krūvio pernaša

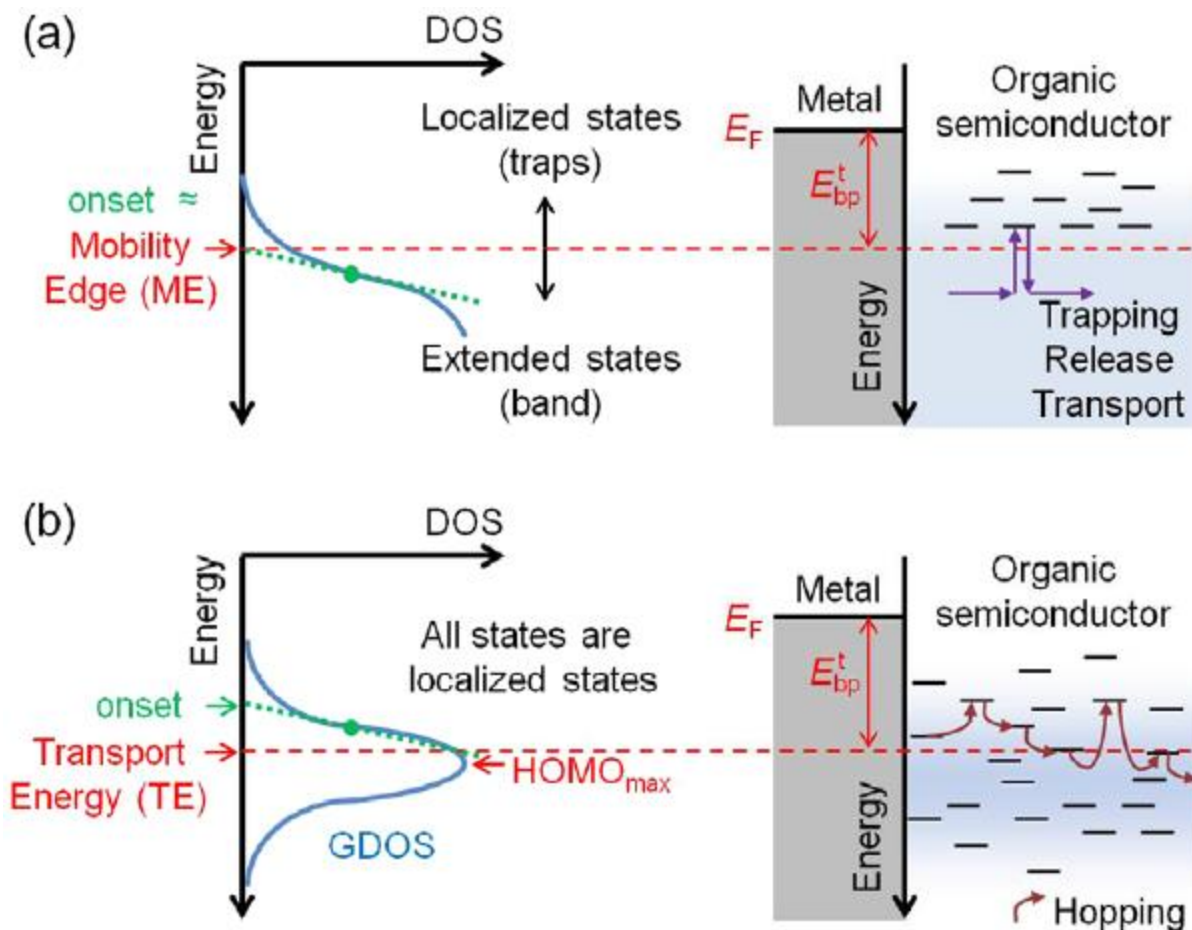
Netvarkingi organiniai puslaidininkiai turi retesnį būsenų tankį nei tvarkingi organiniai puslaidininkiai. Krūvininkai organiniuose puslaidininkiuose yra stipriai lokalizuoti ant molekulių ar molekulinų segmentų. Dėl atsiradusių delokalizuotų būsenų amorfinėse organinėse medžiagose, krūvio pernaša yra apspręsta krūvininkų šuolių tarp energinių būsenų. Dėl skirtingų elektrinių poliarizacijų kiekvienoje energinėje būsenoje (srityje) pasireiškia šių sričių energijų netvarka. Papildoma pozicinė netvarka organinėse medžiagose taipogi kyla iš netvarkingos organinių medžiagų prigimties [4]. Taipogi, atsižvelgiant į tai, kad organinių puslaidininkių sugerties juostos tipiškai yra Gauso formos, bendrai yra priimta, kad krūvio pernaša šiose medžiagose apibūdinta Gausiniu būsenų tankiu [4] (DOS).

$$g(E) = \frac{N}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1).$$

Pasiskirstymo centras yra ties nuline energija, su pasiskirstymo pločiu σ . Tai yra energetinės netvarkos matas pačios medžiagos lygmenyje. Tuo tarpu N yra lokalizuotų būsenų koncentracija o E - energija.

Šuolinė pernaša organiniuose junginiuose dar dažnai vadinama Miller-Abrahams formalizmu [4].

Šiuolaikinė šuolinės pernašos koncepcija yra supaprastinama pasitelkiant efektyviają pernašos energiją.



1.1.1 pav. (a) schema parodo būsenų tankį ir skylių pernašą pagal gaudymo ir išlaisvinimo (daugkartinio prilipimo) modelį (b) pagal Gausinės netvarkos modelį [5].

1.2 Krūvininkų judris

Šuolinė pernaša netvarkinguose organiniuose puslaidininkiuose pasireiškia ganėtinai mažu krūvininkų judriu, kuriam įtaką daro elektrinis laukas ir temperatūra. Šių priklausomybių tyrimai gali suteikti daug informacijos apie krūvininkų pernašos procesus šiuose netvarkinguose puslaidininkiuose [4].

Sudarant organinių puslaidininkių tirpalus reikia atsižvelgti, kad tirpiklis gali privesti prie didesnės netvarkos plėvelėje ir todėl prie mažesnių judrių lyginant su kitais sluoksnio sudarymo metodais, kaip vakuuminis užgarinimas [1].

Krūvininkų judris tarp individualių molekulių gali būti dešimtis kartų didesnis nei tarp puslaidininkinių sluoksnių. Didesnis tvarkos lygis išsidėstyme yra pasiektas pagerinant apdirbimo sąlygas. Šiais laikais viena iš svarbiausių organinių puslaidininkinių tyrimo sričių yra krūvininkų pernašos tarp puslaidininkinių sluoksnių geresniam prietaiso efektyvumui [1].

Einstein – Shmoluchowski lygtis teigia, kad krūvio judris, μ priklauso nuo difuzijos koeficiento šia lygybe:

$$\mu = \frac{eD}{k_b T} \quad (2).$$

k_b – Bolcmano konstanta, D – difuzijos koeficientas.

Elektrinio lauko pajungimas priverčia krūvininkus dreifuoti – tada judris gali būti apibūdinamas kaip santykis tarp greičio v , ir pajungto elektrinio lauko amplitudės E :

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (3).$$

Difuzija yra tarsi lokali netvarka aplink vidutinę poziciją, o dreifas sukelia vidutinės pozicijos kitimą.

Krūvininkų pernašai įtaką turi pozicinis ir energiniai netvarkos parametrai. Kai mūsų energinis netvarkos parametras $\hat{\sigma}$ yra didesnis už 1, tai reiškia, kad Gausinės šuolinės pernašos (žr. 1.1.1 pav.) Gauso būsenų pasiskirstymo energinė juosta plečiasi ir tai turi neigiamą įtaką krūvininkų judriui. Energinis pozicinis netvarkos parametras Σ taipogi turi neigiamą įtaką krūvininkų pernašai medžiagoje. Plačiau apie šių netvarkos parametrų įtaką pernašai – sekančiame skyriuje [1].

1.3 Energinis ir pozicinis netvarkos parametrai organikoje

Kadangi V1205 ir V1206 yra organiniai puslaidininkiniai dariniai, tikėtinas pernašos mechanizmas yra Gausinio būsenų pasiskirstymo - šuolinis. (žr. 1.3.1 pav.). Kadangi organinių puslaidininkinių molekulės yra netvarkingų formų ir nesudaro taisyklingų formų, pernaša jose yra

dispersiška ir apibūdinama netvarkos parametrais. Remiantis Bassler'io pernašos modeliu - šią pernašą charakterizuoja du parametrai. [1] Vienas iš jų - energinės netvarkos parametras

$$\hat{\sigma} = \frac{\sigma}{k_b T} \quad (4).$$

Čia σ – energinis netvarkos parametras matuojamas eV; $\hat{\sigma}$ – santykinis energinis netvarkos parametras

Šis santykinis parametras parodo būsenų tankio energinį išplitimą prie skirtingų temperatūrų. Taipogi yra Σ pozicinis netvarkos parametras – prie didesnių šio parametro verčių judris pradeda mažėti nuo elektrinio lauko – elektrinis laukas jam sudaro neigiamą įtaką, kaip matyti 1.3.1 pav. Didėjant Σ parametro vertei, žemame elektriniame lauke judrio kreivė lenkiasi į viršų, kol galiausiai prie tam tikros Σ vertės polinkio koeficientas būna neigiamas [1].

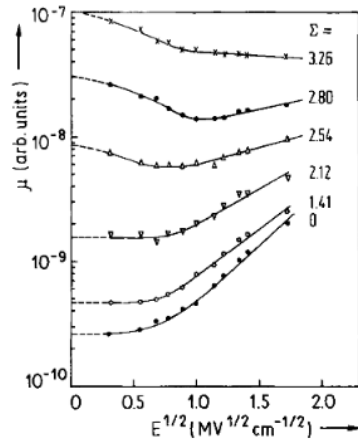
Neigiama elektrinio lauko įtaka pasireiškia tuo, kad krūvininkai turi šuoliuoti prieš elektrinį lauką [8]. Elektrinis laukas taipogi padaro nepasiekiamus greitesnius aplinkinius krūvininkų pernašos kelius (žr. 1.3.2 pav.). Šis efektas yra panašus į neigiamą diferencialinę varžą šuoliniame laidume amorfiniuose puslaidininkiuose.

Vienas iš paprasčiausių šio efekto paaiškinimų yra remtis lauko sukelta spąstų lokalizacija atsitiktiniame energinių būsenų pasiskirstyme, kuris gali būti ištuštintas tik krūvininkų šuoliais prieš elektrinį lauką [8].

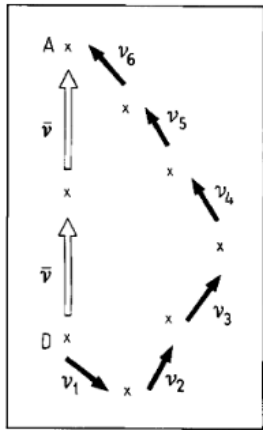
Ši Bassler'io [7] formulė:

$$\mu(\hat{\sigma}, \Sigma, E) = \mu_0 \exp\left(-\left(\frac{2}{3}\hat{\sigma}\right)^2\right) \begin{cases} \exp C(\hat{\sigma}^2 - \Sigma^2)E^{1/2}; & \Sigma \geq 1.5 \\ \exp C(\hat{\sigma}^2 - 2.25)E^{\frac{1}{2}}; & \Sigma < 1.5 \end{cases} \quad (5).$$

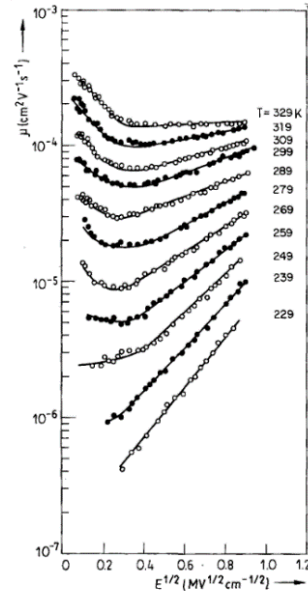
Parodo kokią įtaką organinės medžiagos pernašos judriui turi energinės netvarkos parametras σ ir pozicinis netvarkos parametras Σ judrio priklausomybėje nuo elektrinio lauko. 1.3.3 pav. yra pavaizduota pavyzdinė judrio priklausomybė nuo el. lauko prie skirtingų temperatūrų.



1.3.1 pav. Krūvininkų judrio priklausomybė nuo šaknies iš elektrinio lauko prie fiksuotos santykinės energinės netvarkos $\hat{\sigma}=3$ ir skirtingų pozicinių netvarkos parametrų Σ [6].



1.3.2 pav. Gausinės šuolinės pernašos krūvininko skirtingi keliai [7].



1.3.3 pav. Skylių judris TAPC/polycarbonate nuo šaknies iš elektrinio lauko prie skirtingų temperatūrų [7].

1.4 Krūvininkų rekombinacija

Jeigu nėra išorinių procesų, veikiančių nepusiausvyrinius krūvininkus, perteklinė krūvininkų koncentracija be galo didės laikui bėgant. Didėjant foto - generuotų krūvininkų kiekiui rekombinacijos sparta taipogi didėja – galiausiai foto - generacijos ir rekombinacijos spartos susilygina. Terminėje pusiausvyroje, ribinė krūvininkų generacijos sparta G_{th} yra lygi ribinei rekombinacijos spartai R_{th} [1]:

$$G_{th} = R_{th} = C_r n_0 p_0 = C_r n_i^2 \quad (6).$$

Kur C_r yra rekombinacijos koeficientas, n_0 elektronų tankis, p_0 skylių tankis atitinkamai.

Nepusiausvyroje mes galime rašyti:

$$G = R = C_r np = C_r (n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p) \quad (7).$$

1.4.1 Tiesinė rekombinacija

Kai foto-sužadınimas mažas, tada $n_0 + p_0 \gg \Delta n$ ir $\Delta n = \Delta p$. Tiesinės rekombinacijos atveju, rekombinacijos sparta yra tiesiškai priklausoma nuo Δn , todėl:

$$\Delta R = R_{th} \frac{(n_0 + p_0)\Delta n}{n_i^2} \quad (8).$$

Tiesinei rekombinacijai, rekombinacijos sparta yra proporcinga nepusiausvyrinei krūvininkų koncentracijai [5]. Todėl, nepusiausvyrinių krūvininkų koncentracijos pokytis gali būti užrašytas kaip:

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = \eta_n \alpha I - \frac{\Delta n}{\tau_n} \quad (9).$$

Krūvininkų nykimo, gyvavimo trukmės periode, po to, kai tarp foto - generuotų krūvininkų ir rekombinacijos nusistovėjo pusiausvyra ir $\Delta n(t)$ pasiekė stabilią vertę Δn_{st} , šviesos pluoštas išjungiamas, ir Δn pradeda nykti, todėl naudodami ribinę sąlygą [5], kai $t' = 0, I = 0$ ir $\Delta n(t) = (\Delta n)_{st}$ (10). gauname lygties sprendinį:

$$\Delta n(t') = \eta_n \alpha I \tau_n e^{-t'/\tau_n} = (\Delta n)_{st} e^{-t'/\tau_n} \quad (10).$$

1.4.2 Bimolekulinė rekombinacija

Kai foto-sužadınimas yra aukštas, tada $\Delta n \gg n_0 + p_0$ ir $\Delta n = \Delta p$, tuo atveju rekombinacijos sparta R ir ΔR gali būti užrašyta:

$$R = C_r np = C_r (n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p) \quad (11).$$

$$\Delta R = R - R_{th} = C_r \Delta n \Delta p = C_r (\Delta n)^2 \quad (12).$$

Rekombinacijos sparta kvadrato laipsniu priklauso nuo Δn , todėl krūvininkų koncentracijos nepusiausvyros pokytis gali būti užrašytas:

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = \eta_n \alpha I - C_r (\Delta n)^2 \quad (13).$$

Naudodami tą pačią procedūrą, kaip ir tiesinei rekombinacijai, mes galime gauti $\Delta n(t)$ funkciją kvadratinei rekombinacijai [6].

Krūvininkų nykimo metu, mes gauname:

$$\Delta n(t) = (\eta_n \alpha I / C_r)^{1/2} [(C_r \eta_n \alpha I)^{1/2} t + 1]^{-1} \quad (14).$$

Tuo atveju, kai medžiagoje vyraujantis judris yra mažas, medžiagoje vyksta rekombinacija tik tuo atveju, jeigu krūvininkai randa vienas kita ir priartėja arčiau, nei per Kulono atstumą – tuo atveju vietoj C_r rekombinacijos koeficiento galima naudoti Landževino rekombinacijos spartą $C_r = \gamma$ [1].

Netvarkinguose organiniuose puslaidininkuose mažas krūvininkų judris apriboja efektyvią rekombinacijos spartą. Galvodami apie elektronus puslaidininkyje kaip fiksuotą krūvį puslaidininkyje, o skyles – kaip apie mobilių, jie abu yra veikiami Kulono jėgos – skylė gali išvengti rekombinacijos nesant elektriniam laukui tik tada, kai terminė energija $E_{terminė}$ yra pajėgi įveikti Kulono potencialą E_{kulono} . [1] Iš tokio modelio, galime gauti Landževino rekombinacijos spartą.

$$\gamma = \frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0} \mu \quad (15).$$

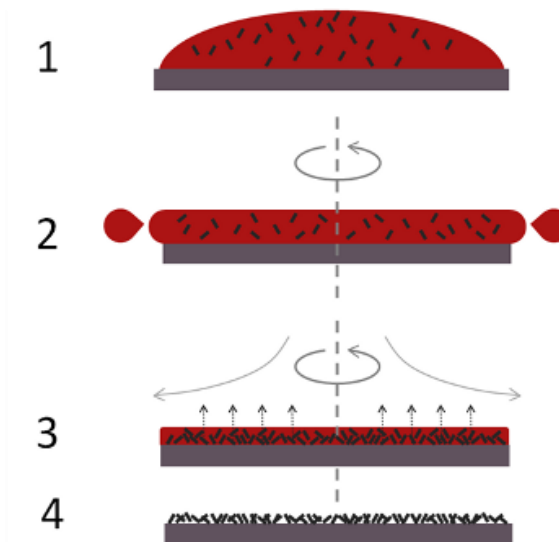
Čia γ yra Landževino rekombinacijos sparta; ε – santykinė dielektrinė skvarba; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{F}{m}$ (vakuomo dielektrinė skvarba).

2. Eksperimentų metodikos

2.1 Sluoksnio padengimas sukimu – Spin - Coating

Sluoksnio padengimas sukimu (Spin-Coating) yra viena iš populiariausių metodikų užlieti mažo storio sluoksnį organinės medžiagos. Ši metodika naudojama daugelyje skirtingų technologinių sektorių ir industrijų [1].

Sluoksnio storiai gali būti nuo kelių nanometrų iki kelių mikrometrų. Visa tai priklauso nuo padengimo parametrų: sukimo greičio, proceso trukmės ir aišku, nuo pačio tirpalo, iš kurio paviršius yra liejamas. Dažniausiai sukimo greitis būna 600 apsukų per minutę, tačiau galimas ir didesnis, jeigu tirpalas yra tirštesnis ir jam paskirstyti reikalinga didesnė išcentrinė jėga [1].



2.1.1 pav. Sluoksnio padengimo sukimu proceso pavyzdys, kai yra išliejamas organinis sluoksnis [8].

Sluoksnio padengimo sukimu metodu mes galime išlieti sluoksnius, kurie yra nuo kelių kvadratinių milimetrų pločio iki televizoriaus ekranų panelės.

Sluoksnio padengimo sukimu metodas yra geras tuo, kad jis yra paprastas ir juo galima pasiekti plonus sluoksnius, kurie gali būti nano arba mikro lygmens. Storis priklauso nuo sukimo greičio ir nuo tokių tirpalo savybių, kaip tirpalo klampumas, garavimas, aplinkos drėgmė, temperatūra [8].

Tačiau šis metodas turi ir tam tikrų minusų, kaip mažas našumas – sukant iššvaistoma daug tirpalo. Greitas tirpalo džiūvimas gali lemti tai, kad medžiaga susikristalizuos.

Nuo sukimo greičio sluoksnio storis priklauso būtent taip:

$$d = \frac{k}{\sqrt{\omega}} \quad (16).$$

Kur d – sluoksnio storis; ω – sukimo kampinis greitis; k - proporcingumo koeficientas, priklausantis nuo tirpalo savybių ir klampos.

Tai reiškia, kad sukdami 16 kartų greičiau, turėtume keturis kartus plonesnį sluoksnį [1].

Sluoksnio padengimo sukimu metodu pasiekti rezultatai priklauso ne vien tik nuo fizinių medžiagos savybių kaip storio ir vientisumo bei molekulių išsidėstymo bei nuo jau paminėtų priežasčių. Dėl šios priežasties yra naudojamos izoliuotos ertmės be deguonies ir drėgmės (glove box), kur mes atsižvelgdami į tirpalo savybes galime sudaryti palankias sąlygas su jomis dirbti [1].

Patartinas sukimo dažnis yra apie 1000 apsisukimų per minutę, tačiau galime sukti ir lėčiau – vos 600 apsisukimų per minutę. Dauguma padengimo prietaisų gali pasiekti dažnius, kurie siekia 6000-8000 apsisukimų per minutę [1].

Kalbant apie proceso trukmę – tai labai priklauso nuo medžiagos garavimo savybių ir virimo temperatūros. Kuo mažesnė tirpalo virimo temperatūra – tai yra kuo greičiau medžiaga išdžiūsta, tuo trumpiau reikia sukti. Daugumai tirpalų užtenka vos 30 sekundžių [1].

2.2 Krūvio ekstrakcija tiesiškai didinant įtampą CELIV

Krūvio ekstrakcija tiesiškai didinant įtampą (CELIV) yra vienas iš metodų matuoti sluoksnio storį ir talpą ir taip apskaičiuoti krūvininku judrius. Šiuo metodu mes negalime

tiesiogiai išmatuoti skylių ir elektronų judrius, tai apriboja CELIV (Charge extraction by linearly increasing voltage) metodo pritaikymą organikoje, kuri dažniausiai turi netvarkingą pernašą [9]. Vis dėlto selektyviai pasirinkus ištraukti vieno ar kito tipo krūvininkus – skyles arba elektronus, šis metodas pasiteisina.

Praeityje šis metodas buvo naudojamas tik tirti elektrinio lauko, temperatūros ir tankio poveikį judriui. Taip pat ištirti medžiagos krūvininkų judrį, medžiagos ilgaamžiškumą ir netvarkos lygį [10].

CELIV metodas krūvio ekstrakcijai yra skirstomas į dvi skirtingas konfigūracijas [1]:

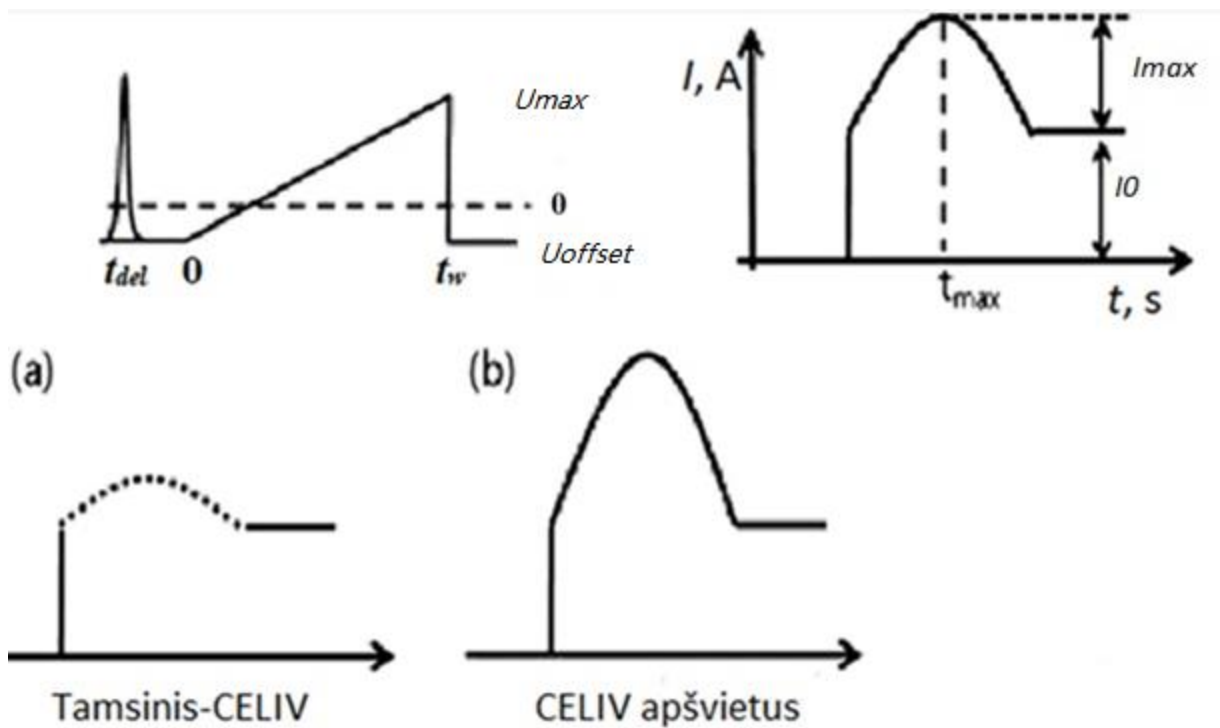
1. Tamsinis - CELIV – kai mes neapšviečiame organinės medžiagos jokia šviesa;
2. Foto - CELIV – skirtuminė apšviesto ir tamsinių signalų kinetika, kai mes apšviečiame krūvį pernešančią organinę medžiagą su fokusuota šviesa - su diodo arba lazerio pluoštu.

Kadangi krūvininkai yra sugeneruoti optiškai ir yra pasiskirstę aktyviajame sluoksnyje, šis metodas suteikia daugiau aktualios informacijos apie pernašą organinėse medžiagose

Foto - CELIV susideda iš:

- Impulsinio lazerio arba diodo;
- Funkcinio generatoriaus, kuris aktyvuojamas šviesos signalo;
- Osciloskopo.

Tiesiškai didėjanti įtampa yra prijungta tarp aliuminio kontakto ir ITO sluoksnio. Pasirinktinai, tačiau nebūtinai atvejis yra naudoti kompensacinę įtampą, kuri sudaro elektrinį lauką, kuris ilgesniam laikui išlaiko krūvininkus bandinyje. Pasirinkta kompensacinė įtampa U_{off} kompensuoja susidariusį potencialą U_{bi} taip panaikindama vidinį elektrinį lauką prieš krūvininkų ekstrakciją. CELIV galima pernašos kinetikos forma ir amplitudė pilnai priklauso nuo erdvinio krūvininkų pasiskirstymo, krūvininkų tankio, judrio ir tyrinėjamo kūno ekstrakcijos trukmės [1].



2.2.2 pav. a) paveiksliuke matome neapšviesto bandinio CELIV kinetiką b) matome kiek pakyla amplitudė jį apšvietus. [8] [1].

2.3 Lėkio trukmės metodas TOF

Lėkio trukmės metodas yra dar vienas metodas įvertinti krūvininkų judrį organinėse medžiagose. TOF yra vienas iš geriausių eksperimentinių modelių įvertinti krūvininkų judrį organinėse netvarkingose medžiagose kaip organiniai puslaidininkiai. TOF metodas yra pagrįstas krūvininkų lėkio trukmės matavimui – tai yra laikui, per kurį prie elektrodo šviesa sugeneruoti krūvininkai dreifuoja iki kito elektrodo esant elektriniam laukui tarp šių elektrodų [9].

Bandiniai, kurie yra naudojami matavimams yra arba vieno krūvio pernašos sluoksnio arba dviejų sluoksnių – krūvininkų generacijos ir pernašos sluoksnių, kurie yra išdėstyti vienas ant kito tarp dviejų elektrodų.

Mūsų atveju naudojome vieną krūvio pernašos sluoksnį. Vienas iš elektrodų yra peršviečiamas ir matuojant skylių judrį (kaip ir mūsų eksperimente) prie jo yra prijungiamas

teigiamas potencialas, tuo tarpu kitas elektrodas – įžemintas pro varžą (žr. 2.3.1 pav.), kurios vertė yra mažesnė, nei mėginio. Dėl to susidaro potencialas medžiagoje ir teigiami krūvininkai – skylės yra sugeneruojamos plėvelę apšviečiant šviesos impulse [1].

Turbūt didžiausias TOF plusas yra tas, kad tiek skylių tiek elektronų judris gali būti analizuojamas atskirai – šviesa sugeneruotos skylės judės į neigiamą elektrodą.

Dreifuojantys krūvininkai sudaro srovę:

$$j = \frac{Nev}{d} \quad (17).$$

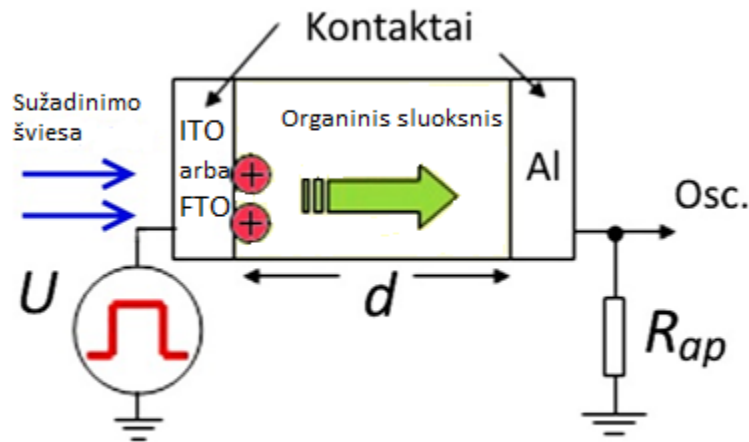
Čia N - krūvininkų skaičius medžiagoje.

Srovės matavimams yra būtina sąlyga:

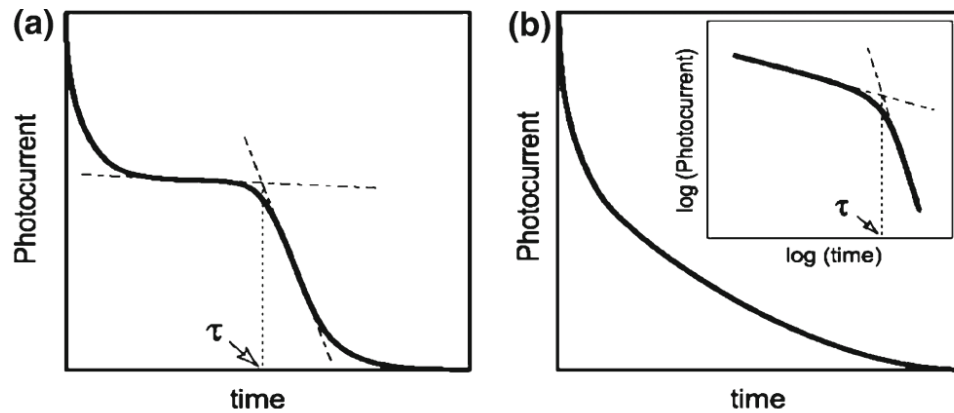
$$CR \ll \tau \quad (18).$$

τ - lėkio trukmė yra laikas, per kurį krūvininkų grupė pereina per bandinį.

Tai reiškia, kad pernašos laikas turi būti daug didesnis už signalo kilimo laiką CR .



2.3.1 pav. Mūsų matavimuose realizuota TOF struktūrinė schema [1].



2.3.2 pav. Atidėta foto-srovės priklausomybė nuo laiko a) mažo dispersiškumo pernašos atvejis. b) didelio dispersiškumo atvejis [10] [1]. Kur susikerta liestinės, ten yra τ pernašos laikas.

$$\mu = \frac{d^2}{U\tau} \quad (19).$$

Pasinaudojant šia formule galime apskaičiuoti krūvininkų judrį žinant lėkio trukmę τ , plėvelės storį d bei impulso amplitudę U .

Dispersinė - reiškia, kad jie keliauja per bandinį šuoliuodami per būsenas, užtrukdami būsenose skirtingą laiko tarpą, todėl pereina per bandinį ne vienu metu ir mes nematome kinetikoje aiškios lėkio trukmės (žr. 1.1.1 pav.) [1].

3. Matavimų rezultatai ir eksperimentinė dalis

3.1 Krūvį pernešančių organinių bandinių gamyba

1. Gamyba prasidėjo nuo stiklinių padėklų su ITO/FTO (Indžio alavo oksido ir Fluoro alavo oksido) sluoksniu. Pasirinkome optimalų padėklų dydį – 2.5 x 2.5cm, kadangi šis bandinių dydis yra optimalus organinio sluoksnio išliejimui ir darbui su lazeriu.

2. Sekantis žingsnis - nuėsdinti pusę ITO/FTO sluoksnio naudojant cinką su skiestu (30%) druskos rūgšties tirpalu ir paviršiaus aktyviaja medžiaga. Šis žingsnis buvo daromas dėl bandinių matavimo praktiškumo - tam, kad aliuminio kontakto plotas, kuris dengia organinį sluoksnį+ITO/FTO, būtų mažesnis ir būtų pilnai aprėptas lazerinio šviesos impulso pluošto ir tam, kad susigeneravusi foto-srovė tekėtų tik per apšviestą organinį sluoksnį.

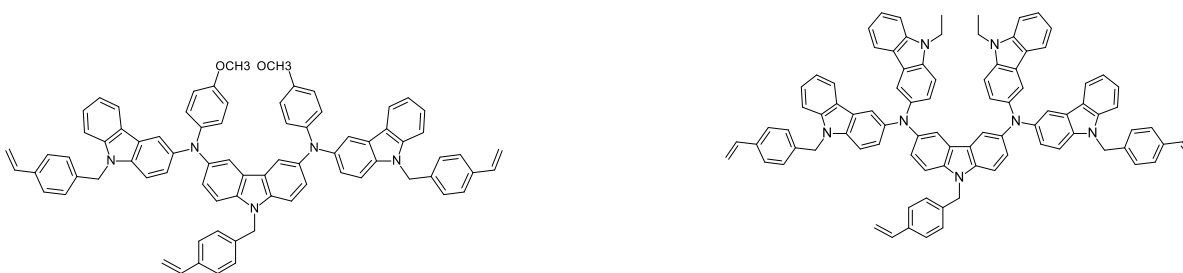
3. Po to yra labai svarbu bandinius kruopščiai nuplauti visas susidariusias apnašas naudojant acetoną, izopropanolį ir galiausiai pasitelkiant ultragarsine vonele.

4. Sekantis žingsnis - pasidaryti tirpalą iš V1206 ir V1205 (žr. 3.1.1 pav.) organinių puslaidininkių ir tetrahidrofurano ir (di)chlorbenzeno tirpiklių. V1206 ir V1205 organiniuose puslaidininkyje krūvio pernašoje dalyvauja skylės. Taipogi, svarbu paminėti, kad šių organinių puslaidininkių skylių pernašai gali padėti sluoksnio kaitinimas (skersaryšinimas), kurį mes šio darbo metu ir atlikome.

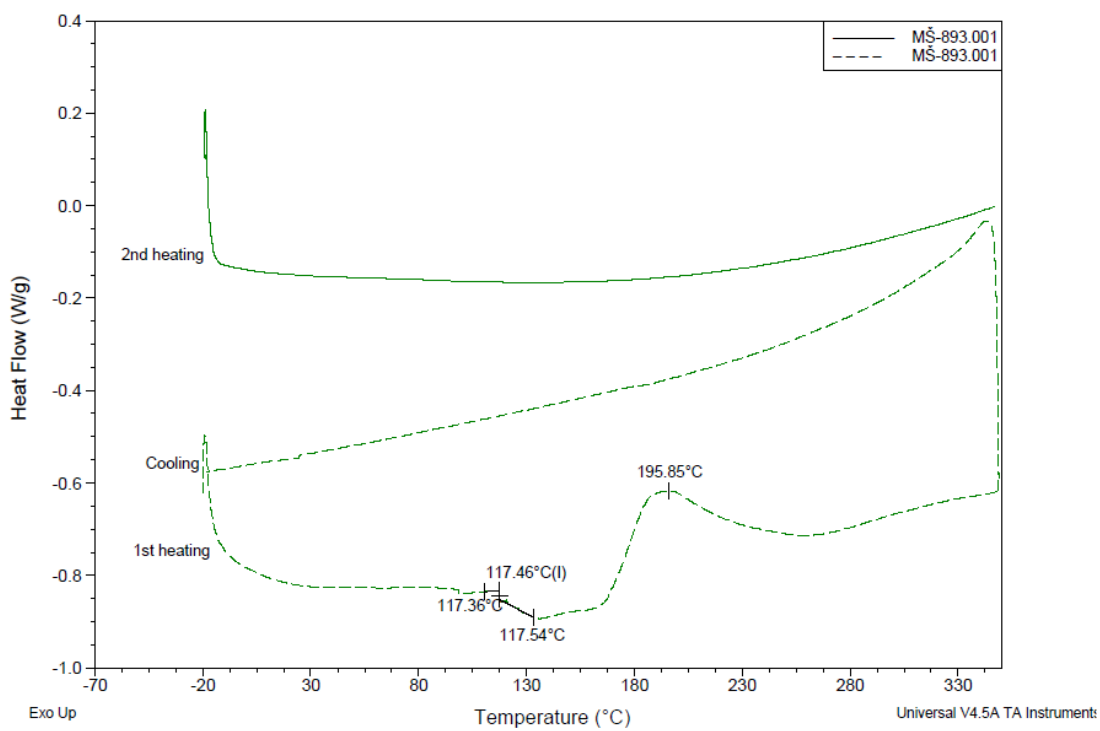
- V1205 skersaryšinimo (žr. 3.1.2 pav.) temperatūra – 195.8 °C [16];
- V1206 skersaryšinimo (žr. 3.1.3 pav.) temperatūra – 300.27 °C [16].

5. Sluoksnio išliejimas sukimu yra dažnas būdas, naudojamas sudaryti organinį sluoksnį, tačiau mes šiuo būdų gaudavome per plonus sluoksnius ir dėl nežinomų priežasčių susidaręs sluoksnis kristalizuodavosi, dėl to pasirinkome sluoksnius lieti ranka – kas padėjo gauti storesnius sluoksnius ir išvengti kristalizacijos.

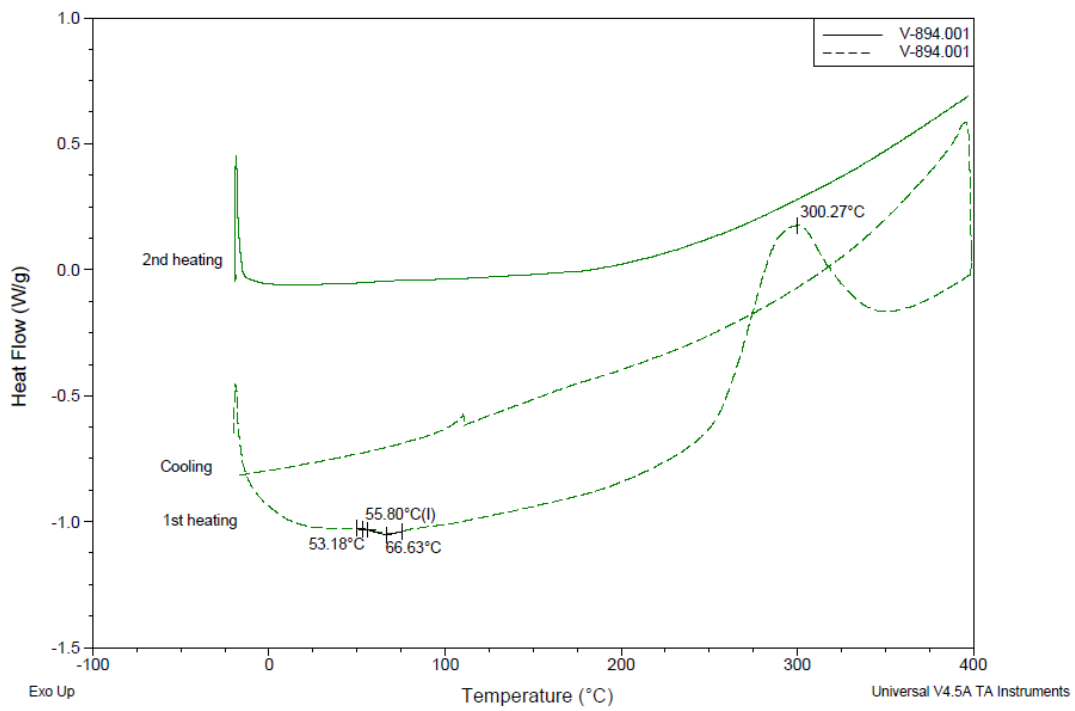
6. Galiausiai ant bandinių užgarinome aliuminius kontaktus naudodami terminio garinimo vakuume metodą. Po šio proceso bandiniai buvo padaryti.



3.1.1 pav. V1205 (1) ir V1206 (2) organinių puslaidininkių cheminės formulės [11].



3.1.2 pav. V1205 organinio darinio DSK skersaryšinimo tyrimo kreivės [16].



3.1.3 pav. V1206 organinio darinio DSK skersaryšinimo tyrimo kreivės [16].



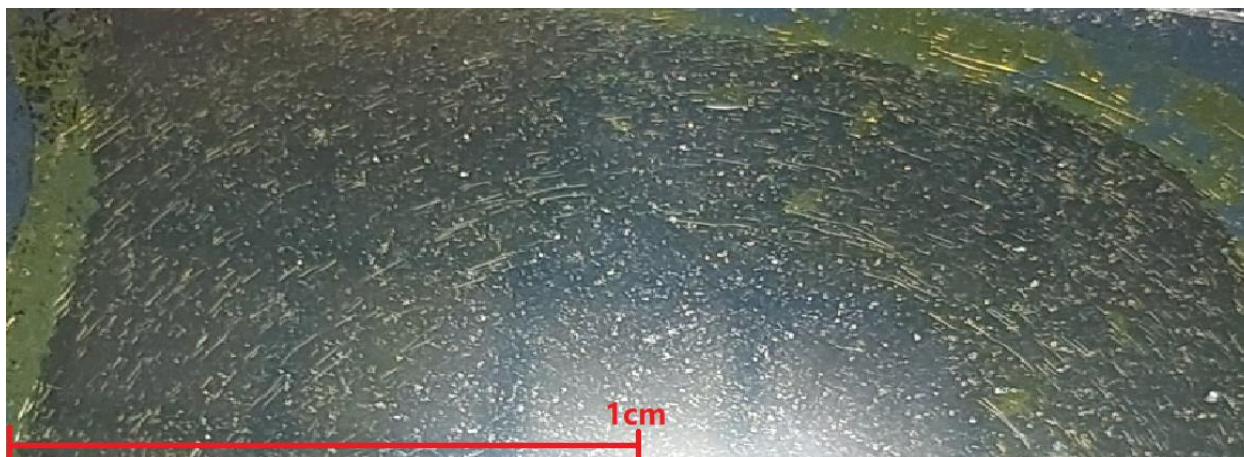
3.1.4 pav. Nekaitintas V1205 organinio puslaidininkio sluoksnis.



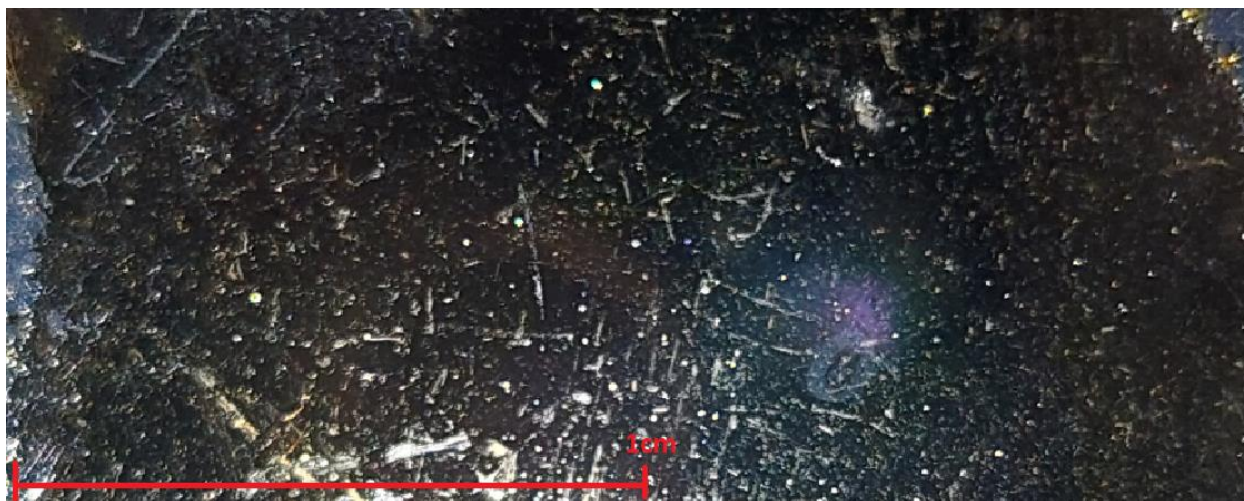
3.1.5 pav. V1205 organinio puslaidininkio sluoksnis (atkaitinus 200°C temperatūroje 30 minučių).

Lyginant V1205 organinio puslaidininkio sluoksnį prieš kaitinimą (žr. 3.1.4 pav. ir 3.1.5 pav.) ir po 30 min. kaitinimo 200°C temperatūroje matomi ženklaus sluoksnio struktūros pokyčiai. Prieš kaitinimą, sluoksnis išsidėstė apskritomis didžiamolekulinėmis struktūromis ir buvo labiau sugeriantis/sklaidantis šviesą.

Po atkaitinimo, sluoksnis gerokai sukietėjo, pasidarė mažiau šviesą sklaidantis ir sluoksnio struktūra pasidarė panaši į grublėtą stiklą.



3.1.6 pav. Nekaitintas V1206 organinio puslaidininkio sluoksnis.



3.1.7 pav. V1206 organinio puslaidininkio sluoksnis (atkaitinus 300°C temperatūroje 30 minučių).

Tuo tarpu, analizuojant V1206 sluoksnio struktūrą prieš ir po kaitinimo (3.1.6 pav. ir 3.1.7 pav.) taipogi yra matomi akivaizdūs skirtumai. V1206 organinio puslaidininkio sluoksnis prieš kaitinimą, kaip ir V1205, buvo sudarytas iš apskritų ornamentų, tačiau po 30 min. sluoksnio kaitinimo 300°C temperatūroje, sluoksnis sukietėjo, pasidarė mažiau šviesą sklaidantis ir skersaryšinosi (angl. cross-linking). Taipogi tapo labiau permatomas ir suaižėjes – sluoksnio paviršiuje atsirado mikrotrūkumų.

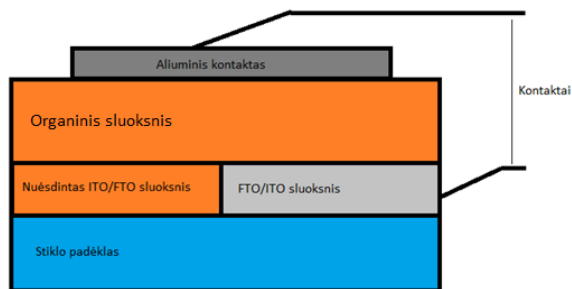
3.2 Technologinių parametru parinkimas

Kadangi tiek V1206 tiek V1205 organiniai puslaidininkiai yra naujai susintetinti ir dar plačiai neištirti, mes turėjome patys nustatyti tinkamas koncentracijas bandiniams išlieti. Tai buvo vienas svarbiausių procesų šiame darbe. Tam atlikti pasidarėme 4 skirtingus tirpalus iš V1206 organinio puslaidininkio, kuris buvo ištirpintas tetrahidrofurano (toliau THF) ir chlorbenzeno (toliau CB) tirpikliuose skirtingose koncentracijose [17]:

- 4.5mg V1206 į 1ml THF tirpiklio;
- 4.5mg V1206 į 1ml CB tirpiklio;
- 2.25mg V1206 į 1ml THF tirpiklio;
- 2.25mg V1206 į 1ml CB tirpiklio.

Toliau naudojome CELIV konfigūraciją (žr. 2.2.2 pav. ir 3.3.1 pav.) nustatyti organinių sluoksnių talpoms ir sluoksnio storiams. Visi sluoksniai buvo per ploni (0.1 - 0.2 mikrometro storio). Toks storis mūsų matavimams nėra tinkamas, kadangi tokio storio bandiniai atlaiko tik mažas įtampas (iki 5V), todėl su jais dirbti yra sunku ir mes negalime tinkamai atlikti CELIV ir TOF matavimų krūvininkų jūdriui ir rekombinacijai nustatyti [17].

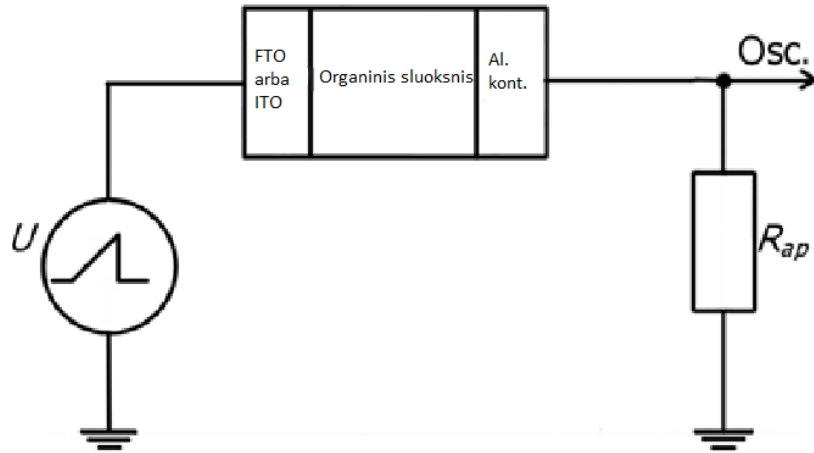
Toliau pasirinkome padidinti koncentracijas ir išlieti naujus sluoksnius. Pasidarėme tirpalą iš 9mg V1206 į 1ml CB tirpiklio. Išliejome 2 sluoksnius. Vieną iš 100μl tirpalo kiekio, kitą – iš 150μl. Sluoksnis, išlietas iš 100μl buvo per plonas - dauguma kontaktų buvo nestabilūs ir negalėjome gauti patikimų CELIV ir TOF rezultatų, tačiau sluoksnis iš 150μl tirpalo buvo geresnis ir mes galėjome gauti CELIV ir TOF kinetikas [17].



3.2.1 pav. Matavimuose naudojamo organinio bandinio struktūra [17].

3.3 Matavimai CELIV metodu bandinio storiui nustatyti

Atlikome matavimus CELIV metodu nustatyti sluoksnio storiui (žr. 3.3.1 pav.):



3.3.1 pav. CELIV matavimo elektrinė struktūrinė schema [1][17].

$$C = \frac{U_{max}}{\frac{U_0 \cdot R_{ap}}{t_w}} \quad (20).$$

$$d = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{C} \quad (21).$$

Čia C – sluoksnio elektrinė talpa; $\epsilon = 3,5$; S – kontakto plotas, jis mūsų atveju buvo 10mm^2 ; U_0 – trikampio signalo amplitudė; t_w – trikampio impulso trukmė; U_s – CELIV kinetikos laiptelis (lūžis, kuris pavaizduotas 2.2.2 pav.), R_{ap} – apkrovos varža.

Žinodami visus (20) formulės parametrus apsiskaičiuojame mūsų sluoksnio talpą C . Tam, kad galėtume apsiskaičiuoti sluoksnio storį d (21), mums reikia išmatuoti kontakto plotą S - tai galime padaryti tiesiog su liniuote. Taipogi mums reikia žinoti medžiagos dielektrinę skvarbą – mūsų atveju organinių puslaidininkių V1206 ir V1205 $\epsilon = 3.5$ (literatūroje svyruoja nuo 2.5 – 4) [14]. Tuo tarpu vakuumo dielektrinė skvarba $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{Fm}^{-1}$.

Svarbu paminėti ir tai, kad V1206 organinio puslaidininkio bandinys mūsų atveju degradavo per savaitę – iš pradžių atlikome TOF matavimus, po kelių dienų norėdami atlikti CELIV matavimus, jų atlikti negalėjome, nes organinis sluoksnis jau degradavo. Vis dėlto, sluoksnį atkaitinę 300°C (320°C ant krosnelės) temperatūroje 30 minučių, gavome teigiamą pokytį ir galėjome nustatyti CELIV kinetikų priklausomybę nuo vėlinimo trukmės. Tuo tarpu, V1205 organinio junginio bandiniai degraduoja lėčiau, todėl galime daryti prielaidą, kad ši medžiaga yra atsparesnė atmosferos ir kitam senėjimo poveikiui, todėl šios medžiagos atkaitinti iš pradžių nereikėjo, tačiau po tam tikro laiko pakartojome matavimus ir atkaitinę šio puslaidininkio sluoksnį. Dėl bandinių degradavimo ir senėjimo tyrimo eigoje buvo padaryta daug tokių pačių bandinių (tokia pati koncentracija, tirpiklis, bandinio storis).

4. V1205 organinio puslaidininkio matavimo rezultatai

4.1 Prieš sluoksnio atkaitinimą

4.1.1 Bandinio storis

Tiek V1205, tiek V1206 organinių darinių sluoksnio storiui nustatyti naudojoms 3.3 skyriuje nurodyta CELIV (krūvio ekstrakcija tiesiškai didinant įtampa) metodika. Tam mums reikia pamatuoti:

1. Aliuminio kontakto plotą, kuris yra ant organikos sluoksnio + ITO;
2. Sluoksnio talpą – pamatuoti tamsinės CELIV kinetikos “laiptuko“ U_S vertę.

Tada, pasinaudojant (20) ir (21) formulėmis galime apskaičiuoti susidariusios organikos sluoksnio storį po mūsų aliuminio kontakto ploto.

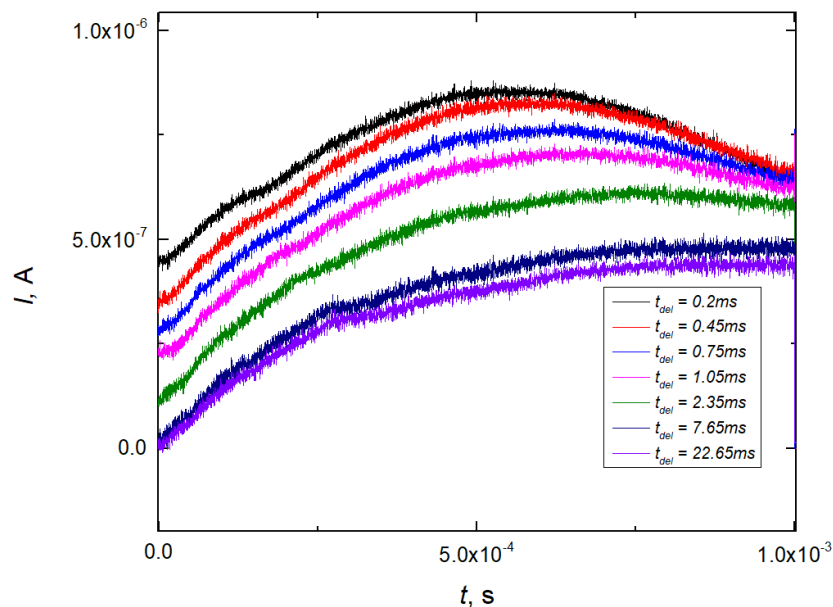
Sluoksnio storis svyravo nuo 0.42 μm iki 0.62 μm – vidutinis storis 0.56 μm . Kraštiniai kontaktai buvo nematuotini, todėl sluoksnio storio kraštuose nustatyti nebuvo galima. Dažniausiai kraštiniai kontaktai būna plonesni ir/arba prastesnės kokybės dėl netolygaus tirpalo išliejimo ir garavimo (Vietos, kuriose tirpalo yra mažiau, išdžiūna greičiau).

1 lentelė. V1205 organinio puslaidininkio sluoksnio storis [17].

Kontaktas, nr.	Bandinio storis, μm
1	x
2	x
3	x
4	0.62
5	0.62
6	0.56
7	0.54
8	0.58
9	0.42
10	x
11	x
12	x
Vidutinis storis, μm	0.56

4.1.2 Foto - CELIV matavimai

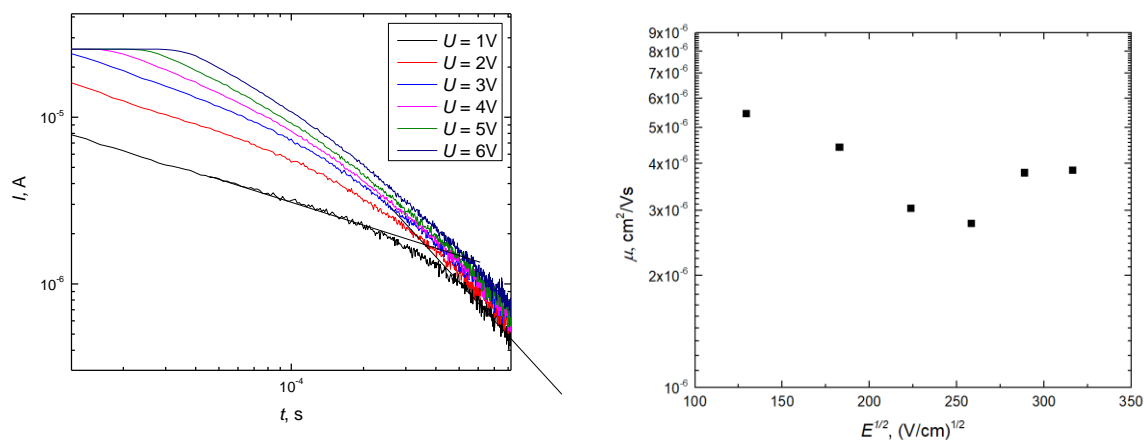
Kaip matyti 4.1.2.1 pav., V1205 medžiagos CELIV kinetikose matosi signalo kilimas – pradiniame matavimo taške (kai $U = 0\text{V}$) kinetikos „nesueina“ į vieną tašką. Tai mums trukdo nustatyti krūvininkų rekombinaciją ir tiksliai nustatyti judrius, nes mes negalime tiksliai nustatyti U_{max} (ant apkrovos varžos R_{ap}) verčių, o t_{max} vertėms įtaką daro „užlipęs, nekompensuotas šviesinis signalas. Ši procesą bandėme kompensuoti pasitelkiant kompensacinę įtampą, tačiau nesėkmingai – kompensacinę įtampą kelti galima nedaug, kitaip prasideda injekcija – krūvininkų iš ominių kontaktų injektavimas į organikos sluoksnį. Dėl paminėtų priežasčių mes negalime integruoti kreivių ir taip nustatyti krūvininkų nykimo – rekombinacijos spartos ir krūvininkų gyvavimo trukmės.



4.1.2.1 pav. V1205 organinio puslaidininkio CELIV kinetikos. Matavimo sąlygos ir parametrai: $t_w = 1\text{ms}$, $R_{ap} = 27\text{k}\Omega$, $U = 2\text{V}$, $U_{offset} = 1\text{V}$. Šviesta UV $\lambda \sim 355\text{nm}$ lazerio pluoštu tiesiogiai į aliuminį kontaktą [17].

4.1.3 TOF matavimai

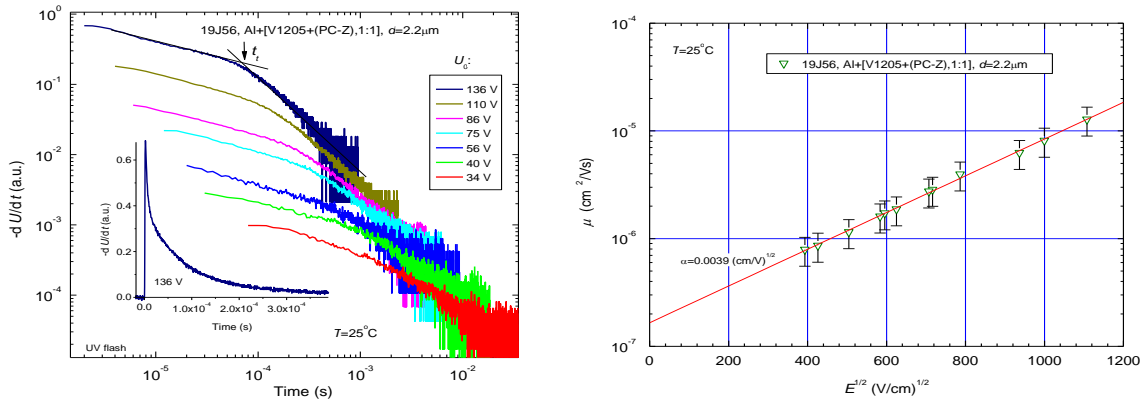
4.1.3.1 pav. matyti V1205 organinio puslaidininkio TOF kinetiką (tranzitų) priklausomybę nuo el. lauką atitinkančių įtampų. Medžiaga pasižymi aukštu netvarkos (dispersiškumo) lygiu, nes nei tiesinėje, nei log-log skalėje nesimato aiškaus lūžio ir dėl to yra sunku tiksliai nustatyti lėkio trukmes, to pasėkoje ir krūvininkų (skylių) judrius. Vis dėlto, remdamiesi turimais matavimų rezultatais, galime teigti, skylių judris praktiškai nepriklauso nuo šaknies iš elektrinio lauko (žr. 4.1.3.1 pav. (2)) ir svyruoja nuo $\mu \sim 2,7 \times 10^{-6}$ iki $5,5 \times 10^{-6} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}\right)$.



4.1.3.1 pav. V1205 organinio puslaidininkio TOF kinetikų priklausomybė nuo el. lauką atitinkančios įtampos (1) ir šiuo metodu nustatyto skylių judrio priklausomybė nuo šaknies iš el. lauko (2). Matavimo sąlygos ir parametrai: $R_{ap} = 330\Omega$, Šviesta UV $\lambda=355\text{nm}$ tiesiai į aliuminį.

Palyginimui, kitos mokslininkų grupės (vadovaujamos prof. V. Jankausko) buvo atlikti nepublikuoti V1205 organinio puslaidininkio XTOF matavimai su rišančiąja medžiaga PC-Z. Toliau bus rašoma V1205+PC-Z; V1206+PC-Z. Ši kompozicija buvo pasirinkta todėl, nes nepavyko pasidaryti keleto mikronų storio sluoksnio be rišančiosios medžiagos - ji padeda suformuoti organinį sluoksnį [15].

Svarbu paminėti, kad šie duomenys yra išmatuoti kitokia technologija – XTOF. Vietoj elektrinio lauko, kuris yra suformuojamas skersai organikos sluoksnio, XTOF įelektrina patį sluoksnio paviršių – tai leidžia atlikti matavimus didesniuose elektrinio lauko diapazonuose (žr. 4.1.3.2 pav.) [15].



4.1.3.2 pav. V1205 organinio puslaidininkio ir PC-Z rišančiosios medžiagos TOF kinetikų priklausomybė nuo el. lauką atitinkančios įtampos (1) ir šiuo metodu nustatyto skylių judrio priklausomybė nuo šaknies iš el. lauko (2). **Nekaitinus bandinio [15].**

Lyginant 4.1.3.1 su 4.1.3.2 pav. galime teigti, kad rišančioji medžiaga PC-Z turi neigiamą poveikį skylių judriui, nes matyti, kad prie šaknies iš el. laukų $(325 \text{ (V/cm)}^{1/2})$ (lyginant 4.1.3.1 pav. ir 4.1.3.2 pav. aproksimacijos vertę ties $325 \text{ (V/cm)}^{1/2}$) skylių judris be PC-Z rišančiosios medžiagos (4.1.3.1 pav.) yra ~5 kartus didesnis, nei su PC-Z (4.1.3.2 pav.):

$$\mu \sim 4 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} \text{ ir } \mu \sim 8 \times 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$$

Taipogi, grynoje V1205 medžiagoje skylių judris nepriklauso nuo el. lauko, tuo tarpu V1205+PC-Z skylių judris kinta tiesiškai log skalėje (eksponentiškai tiesinėje skalėje) nuo šaknies iš el. lauko, ir pernašos dispersiškumas yra mažesnis, nei V1205 be PC-Z rišančiosios medžiagos - taip galėjo būti dėl rišančiosios medžiagos įtakos arba dėl kito el. lauko diapazono – galbūt mažuose el. laukuose V1205+PC-Z judris taipogi nepriklauso nuo el. lauko šaknies, tačiau mes neturime duomenų tai patvirtinti arba paneigti. [15]

4.2.2 Po sluoksnio atkaitinimo

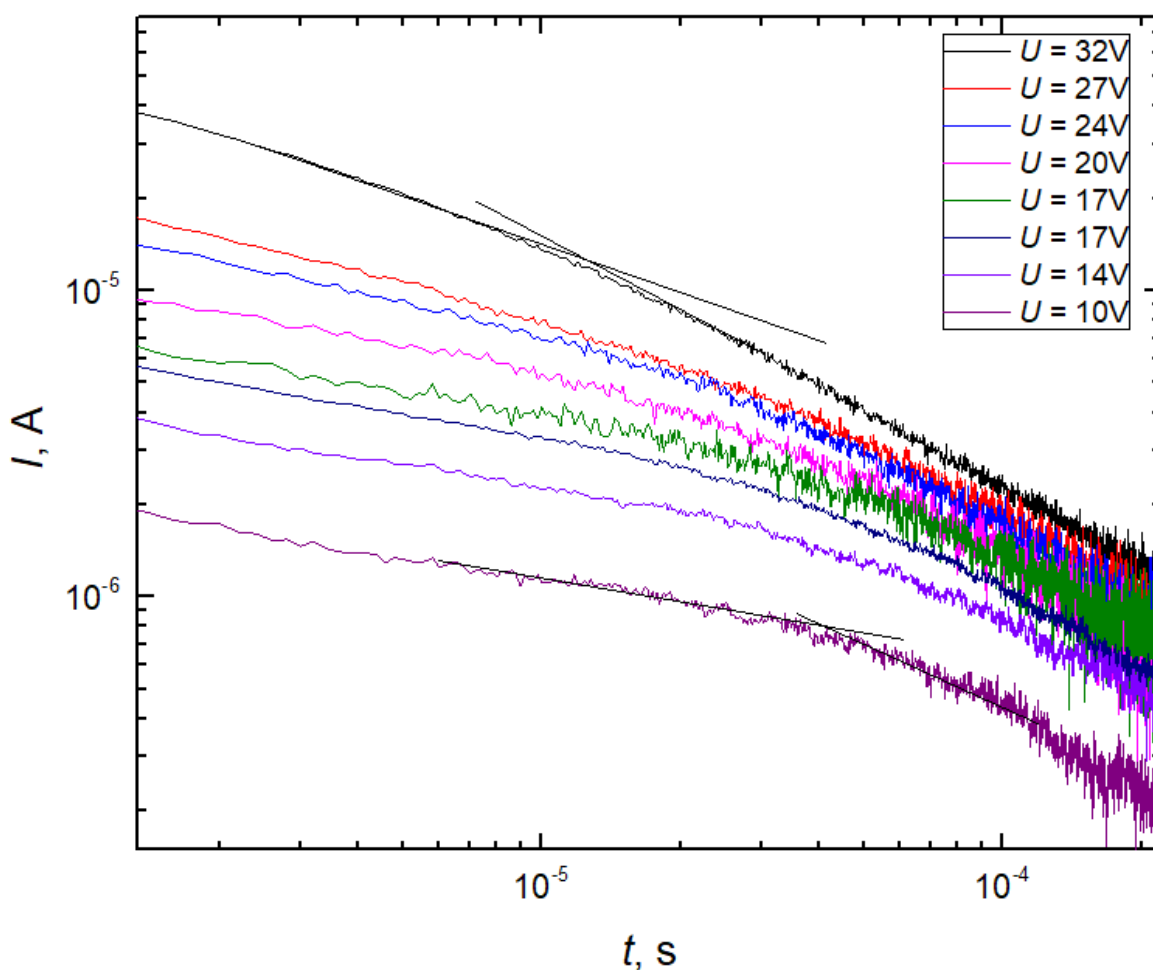
V1205 organinio puslaidininkio skersaryšinio temperatūra 200°C (220°C ant plytelės). Tokioje temperatūroje 30 minučių kaitinome bandinius padarytus iš V1205 sluoksnio ir atlikome pernašos matavimus [16].

Foto – CELIV matavimų atlikti nepavyko dėl dvigubos talpos efekto – greičiausiai susidarė tam tikras pasluoksnis, dėl kurio nesusiformuodavo maksimumas, todėl mes perėjome prie TOF matavimų.

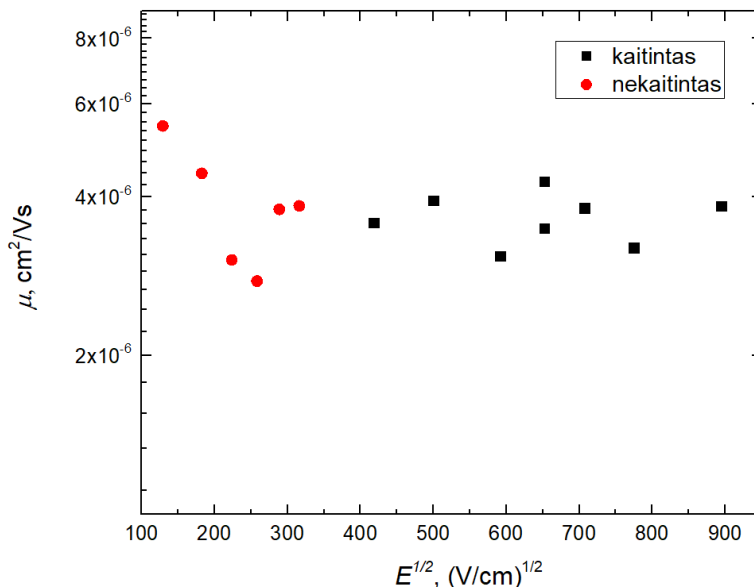
4.2.1 TOF matavimai

Sluoksnio atkaitinimas turėjo dalinai teigiamą poveikį ir mums leido atlikti TOF matavimus prie aukštesnius elektrinius laukus atitinkančių įtampų (žr. 4.2.1.1 pav.):

- Medžiagos dispersiškumo lygis sumažėjo (žr. 4.2.1.1 pav.). – log-log skalėje lūžiai pasidarė labiau matomi ir tai mums leido tiksliau nustatyti skylių judrius.
- V1205 skylių judriai, tiek kaitintame, tiek nekaitintame sluoksnyje paklaidų ribose buvo praktiškai tokie patys (žr. 4.2.1.2 pav.): $\mu \sim 4 \times 10^{-6} \frac{cm^2}{Vs}$



4.2.1.1 pav. V1205 organinio puslaidininkio TOF kinetikų priklausomybė nuo elektrinių laukų atitinkančios įtampos (prie skirtingų varžų $R_{ap}=500\Omega$; $R_{ap}=50\Omega$). Matavimo sąlygos ir parametrai: $R_{ap}=500\Omega$; 50Ω . Šviesta lazeriu UV $\lambda = 355nm$ šviesa tiesiogiai į aliuminį kontaktą.



4.2.1.2 pav. V1205 organinio puslaidininkio skylių judrio priklausomybė nuo šaknies iš elektrinio lauko (prieš kaitinimą ir po).

V1205+PC-Z atkaitintų sluoksnio XTOF duomenų neturime, todėl negalime pasakyti, kokią įtaką kaitinimas turėjo šios kompozicijos organikos sluoksniui.

V1205 organinio puslaidininkio skylių judris po kaitinimo (skersaryšinimo) taipogi nepriklauso nuo elektrinio lauko ir yra tarp $\mu \sim 3 \times 10^{-6} \frac{cm^2}{Vs}$ ir $4 \times 10^{-6} \frac{cm^2}{Vs}$.

5. V1206 organinio puslaidininkio matavimai

5.1 Bandinio storis (prieš atkaitinimą ir po)

Neatkaitinus sluoksnio nepavyko atlikti foto – CELIV matavimų nustatyti V1206 skylių judriui, (kaip ir V1205 (žr. 4.1.2 skyrių.)) nes foto – CELIV kinetikose buvo matomas pernelyg didelis laidumas – kinetikose nesusiformuodavo maksimumai – nebuvo ištraukiamas krūvis, vis dėlto, pavyko preliminariai nustatyti sluoksnio storį (žr. 2 lentelė) ir jo skirtumą prieš ir po bandinio atkaitinimo (skersaryšinimo). Vidutinis sluoksnio storis sumažėjo 20% arba 0.18 μ m. Tam įtaką galėjo turėti pasikeitusi organikos sluoksnio dielektrinė skvarba $\epsilon = 3.5$ (literatūroje svyruoja nuo 2.5 – 4), tačiau sluoksnio pokytis buvo matomas ir plika akimi – sluoksnis suaižėjo (žr. 3.1), suskylinėjo ir pasidarė kietesnis nei prieš skersaryšinimą (sąsaja tarp padėkliuko ir organinio sluoksnio pasidarė stipresnė), dėl to manome, kad organinės molekulės labiau

„sukrito“ ir sutankėjo, taipogi pernaša pasidarė mažiau dispersinė (žr. 5.2.1.1 pav.), tačiau skylių judriai – mažesni.

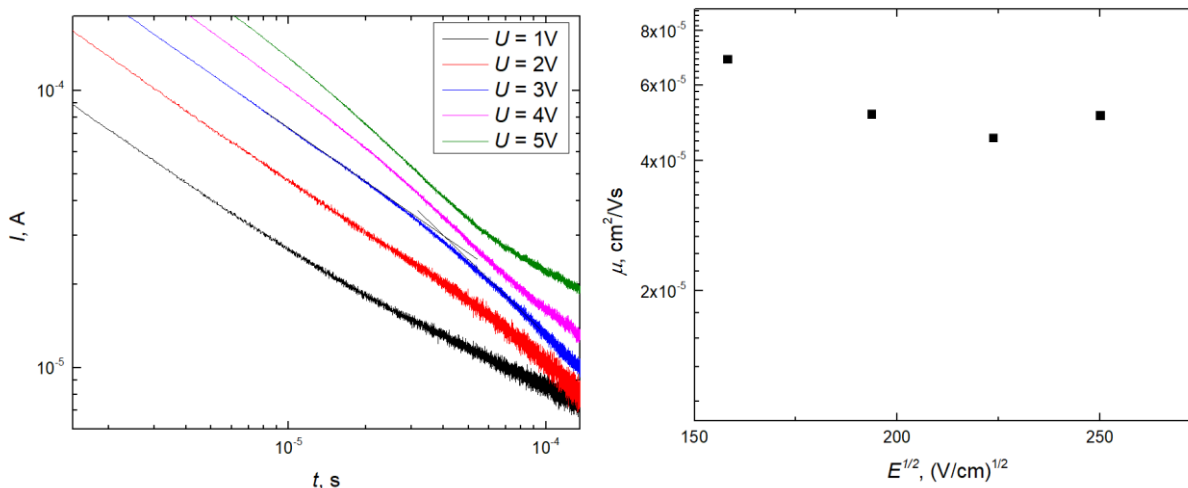
2 lentelė. V1206 organinio puslaidininkio sluoksnio storio palyginimas prieš ir po bandinio atkaitinimo [17].

Kontakto nr.	Storis prieš atkaitinimą, μm	Storis po atkaitinimo, μm
1	X	X
2	0.82	0.58
3	0.76	0.68
4	0.76	0.68
5	0.82	0.68
6	0.85	X
7	0.89	0.58
8	0.93	X
9	0.85	0.82
	Vidutinis storis prieš atkaitinimą, μm	Vidutinis storis po atkaitinimo, μm
	0.83	0.67

5.2 Prieš sluoksnio atkaitinimą

5.2.1 TOF matavimai

Kadangi nepavyko atlikti foto – CELIV matavimų, sekantis žingsnis buvo TOF metodu išmatuoti tranzitus (lėkio trukmes) ir taip nustatyti skylių judrio priklausomybę nuo šaknies iš elektrinio lauko. Kaip matyti 5.2.1.1 pav., V1206, kaip ir V1205, organikos sluoksnis pasižymi aukštu netvarkos lygiu – dispersiškumu, nes log-log skalėje nesimato aiškaus lūžio, todėl tiksliai nustatyti lėkio trukmes ir skylių judrį yra sunku. Tačiau remdamiesi mūsų matavimais, prieš sluoksnio skersaryšinimą (kaitinimą), galime teigti, kad skylių judris praktiškai nepriklauso nuo elektrinio lauko ir svyruoja nuo $\mu \sim 4 * 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ iki $\mu \sim 7 * 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$.

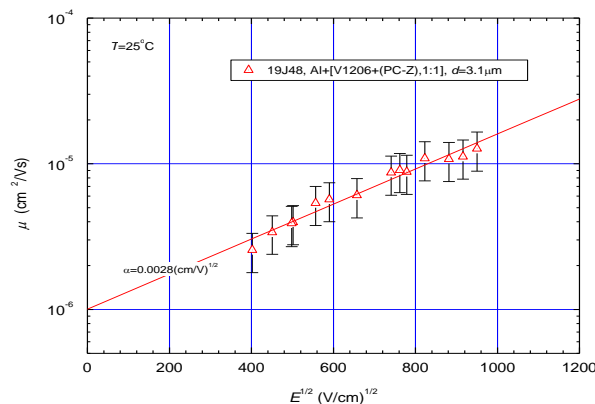
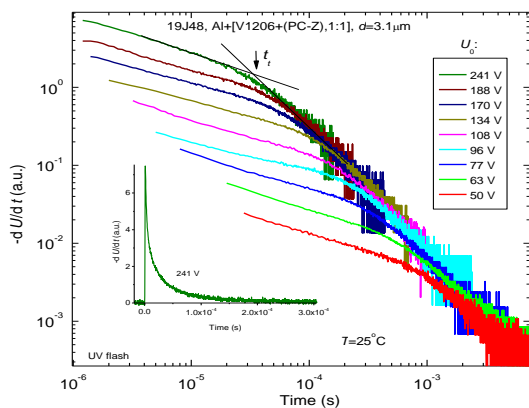


5.2.1.1 pav. V1206 organinio sluoksnio TOF kinetikų priklausomybė nuo el. lauką atitinkančios įtampos (1) ir šiuo metodu rasto skylių judrio priklausomybė nuo el. lauką atitinkančios įtampos (2) **prieš atkaitinimą**. Matavimo sąlygos ir parametrai: $R_{ap} = 330\Omega$. Šviesta UV $\lambda \sim 200\text{nm}$ tiesiogiai į aliuminį kontaktą.

TOF kinetikas galėjome pamatuoti tik mažuose el. laukuose, dėl to, kad kontaktuose atsirado laidūs kanalai, dėl kurių pradėjo tekėti tamsinė srovė – todėl aukštesnių el. laukų šie kontaktai neatlaikydavo. Būtent šie faktoriai mums neleido pamatuoti ir foto – CELIV kinetikų priklausomybės nuo vėlinimo trukmės t_{del} .

Lyginant šias priklausomybes, galime daryti išvadą, kad tiek V1206, tiek V1205 organinių puslaidininkių skylių judriai nepriklauso nuo elektrinio lauko, tačiau V1206 org. puslaidininkių skylių judriai yra beveik 10 kart aukštesni nei V1205 sluoksnio (žr. 4.1.3 ir 4.2.2 skyrius).

Palyginimui, kitos mokslinės grupės (vadovaujamos prof. V. Jankausko) buvo atlikti nepublikuoti V1206 organinio puslaidininkio TOF matavimai su rišančiąja medžiaga V1206+PC-Z. (žr. 5.2.1.2 pav.) [15]



5.2.1.2 pav. V1206 organinio puslaidininkio ir PC-Z rišančiosios medžiagos TOF kinetikų priklausomybė nuo el. lauką atitinkančios įtampos (1) ir šiuo metodu nustatyto skylių judrio priklausomybė nuo šaknies iš el. lauko (2). **Nekaitinus sluoksnio [15].**

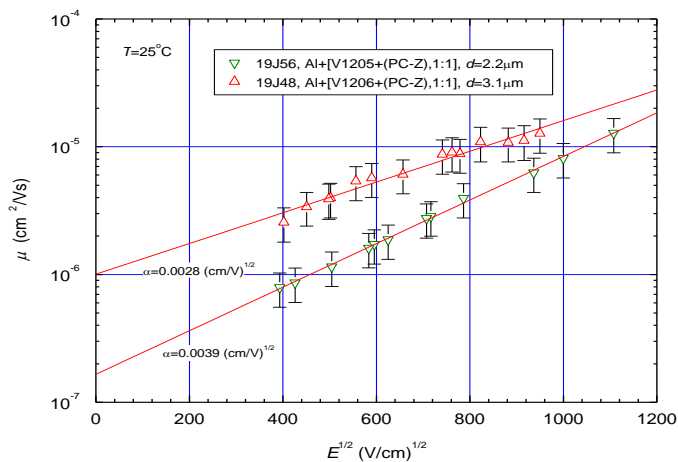
Lyginant 5.2.1.1 pav. ir 5.2.1.2 pav. galime padaryti keletą pastebėjimų:

- V1206 grynos medžiagos sluoksnis turi labiau dispersinę skylių pernašą, nei V1206+PC-Z - rišančioji medžiaga PC-Z pagerina skylių pernašą – sumažina dispersijos lygi – lėkio trukmės (lūžiai) yra geriau matomi, tačiau vistiek reikalinga log-log skalė, nes netvarkos lygis pakankamai aukštas;
- V1206 grynos medžiagos sluoksnio judriai yra didesni. Rišančioji medžiaga PC-Z turi neigiamą poveikį skylių judriui, nes matyti, kad prie V1206 skylių judrių priklausomybės nuo šaknies iš el. lauko $250 \text{ (V/cm)}^{1/2}$ (žr. 5.2.1.1 pav.) skylių judris yra daugiau nei 20 kartų didesnis, nei skylių judris V1206+PC-Z

aprosimacijos ties ta pačia el. lauko verte (žr. 5.2.1.1 pav.): $\mu \sim 5 \times 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ ir $\mu \sim 2 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$. [15]

5.2.2 V1205+PC-Z ir V1206+PC-Z skylių judrių palyginimas

Sekantis logiškas žingsnis buvo palyginti V1205+PC-Z ir V1206+PC-Z organinių sluoksnių skylių judrių priklausomybę nuo šaknies iš elektrinio lauko. Šie matavimai taipogi atlikti prof. V. Jankausko mokslinės grupės. Analizuojant 5.2.2.1 pav. galime teigti, kad V1206+PC-Z skylių judris yra apie 5 kartus didesnis, nei V1205+PC-Z. Tai yra nuspėjamas rezultatas, kadangi lyginant grynus V1205 ir V1206 organinių puslaidininkių skylių judrius nustatėme, kad V1206 skylių judriai yra apie 10 kartų didesni, nei V1205 [15].



5.2.2.1 pav. V1205 ir V1206 organinių puslaidininkių su PC-Z rišančiąja medžiaga skylių judrių priklausomybių nuo šaknies iš el. lauko palyginimas. **Nekaitinus bandinio.** [15]

5.3 Po sluoksnio atkaitinimo (skersaryšinimo)

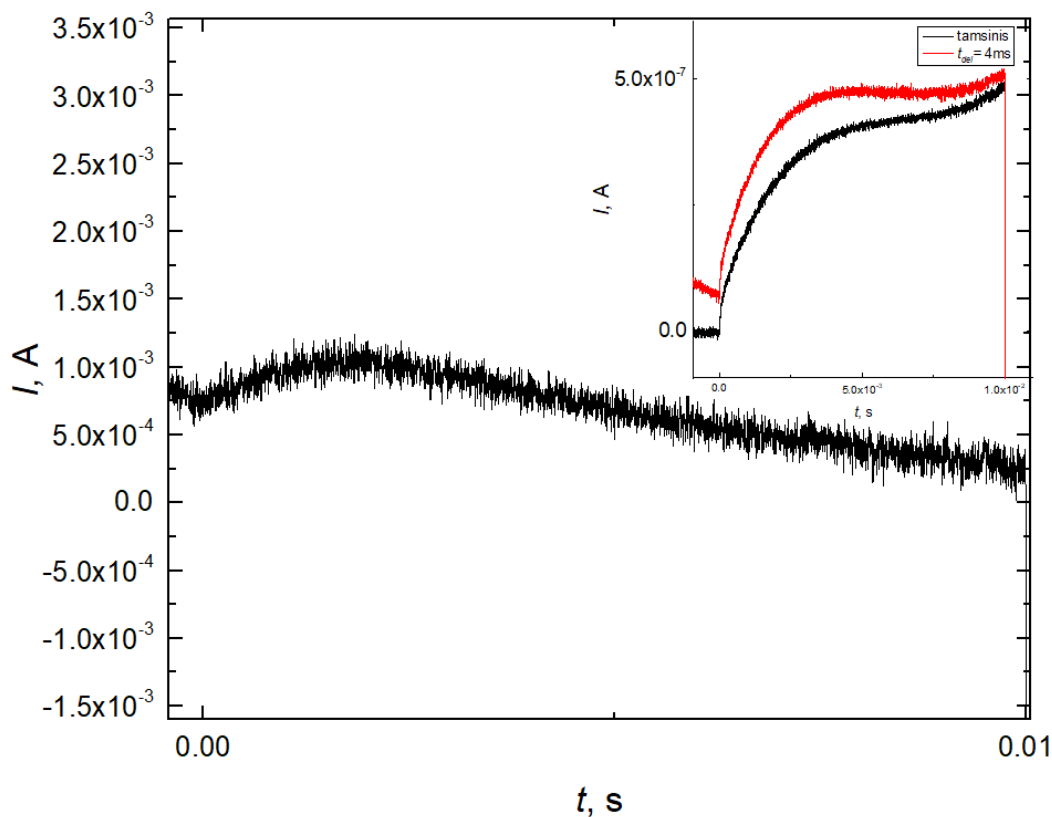
5.3.1 Foto – CELIV matavimai

Tuo tarpu, sluoksnį kaitinus 320°C (ant kaitinimo plytelės) [16] temperatūroje 30 minučių ir vėl atlikus pernašos tyrimo matavimus, pamatuoti krūvininkų judrio priklausomybės nuo vėlinimo trukmės nepavyko, tačiau foto – CELIV metodu pavyko nustatyti bendrą krūvininkų judrį (žr. 5.3.1.1 pav.),

Kompensacinė įtampa buvo parinkta stengiantis gauti didesnius krūvininkų judrius ir sulyginti kinetikų pradinius matavimo taškus rekombinacijos spartai nustatyti. Ją pasirinkome $U_{off} = 0.55V$ ir daugiau nekėlėme todėl, nes viršijus šią vertę, prasidėjo krūvininkų injekcija iš

aliuminių kontaktų – neapšviesto (tamsinio) CELIV signalo amplitudė pradėjo didėti. Kaip ir tikėtasi – kompensacinė įtampa užlaiko krūvininkus bandinyje, tačiau vėlinimo trukmei didėjant, vis daugiau krūvininkų klimpsta į gilesnes būsenų tankio vertes ir tampa mažiau mobilūs – jų judris mažėja.

Tada parinkome kitas matavimo sąlygas, nes, mažesnis, nei 10ms trukmės trikampis impulsas nespėja ištraukti visų krūvininkų – kinetikos lygis, pasiekęs maksimalią vertę, nespėja nukristi iki pradinės padėties – todėl, norėdami ištraukti likusius krūvininkus, ir nustatyti kaip keisis signalo forma, prailginome trikampio impulso trukmę ir pakeitėme apkrovos varžą (iš $R_{ap} = 3.3k\Omega$ į $R_{ap} = 10k\Omega$) ir pasirinkome optimalią vėlinimo trukmę. Rezultate (žr. 5.3.1.1 pav.) matyti aiški maksimumo vertė ir iš skirtuminio signalo, kuris pavaizduotas pagrindinėje ašyje, galime nustatyti krūvininkų judrį po 4ms vėlinimo trukmės.



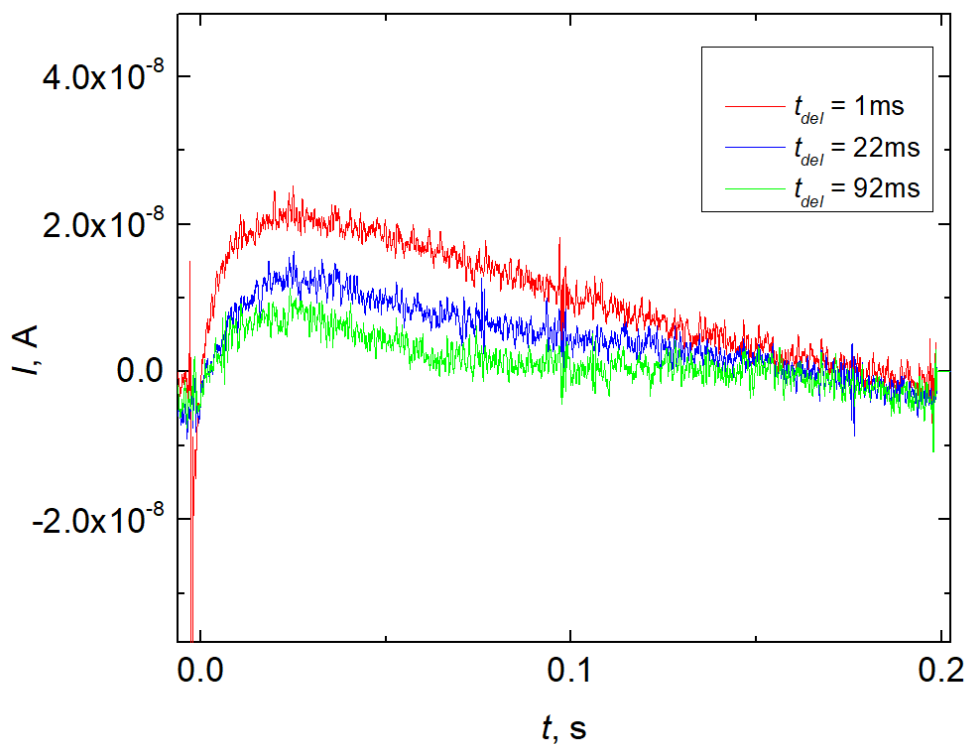
5.3.1.1 pav. V1206 organinio puslaidininkio CELIV kinetikų palyginimas (tamsinio ir 4ms vėlinimo trukmės) ir šių kinetikų skirtuminis signalas. Matavimo sąlygos ir parametrai: $t_w = 10ms$, $R_{ap} = 10k\Omega$, $U = 1.7V$, $U_{offset} = 0.55V$. Šviesta UV $\lambda \sim 355nm$ tiesiogiai į aliuminį kontaktą.

Šio matavimo metu nustatytas krūvininkų judris: $\mu \sim 1 \times 10^{-6} \frac{cm^2}{Vs}$. Krūvininkų judriui šokią tokią įtaką daro prasta signalo kompensacija. Foto – CELIV signalo priekinis frontas nesueina su tamsinio signalo frontu. Mes negalėjome daugiau kelti U_{offset} , kadangi prasidėdavo krūvininkų injekcija iš ominių kontaktų. Taipogi, nustatyti krūvininkų judrio priklausomybę nuo

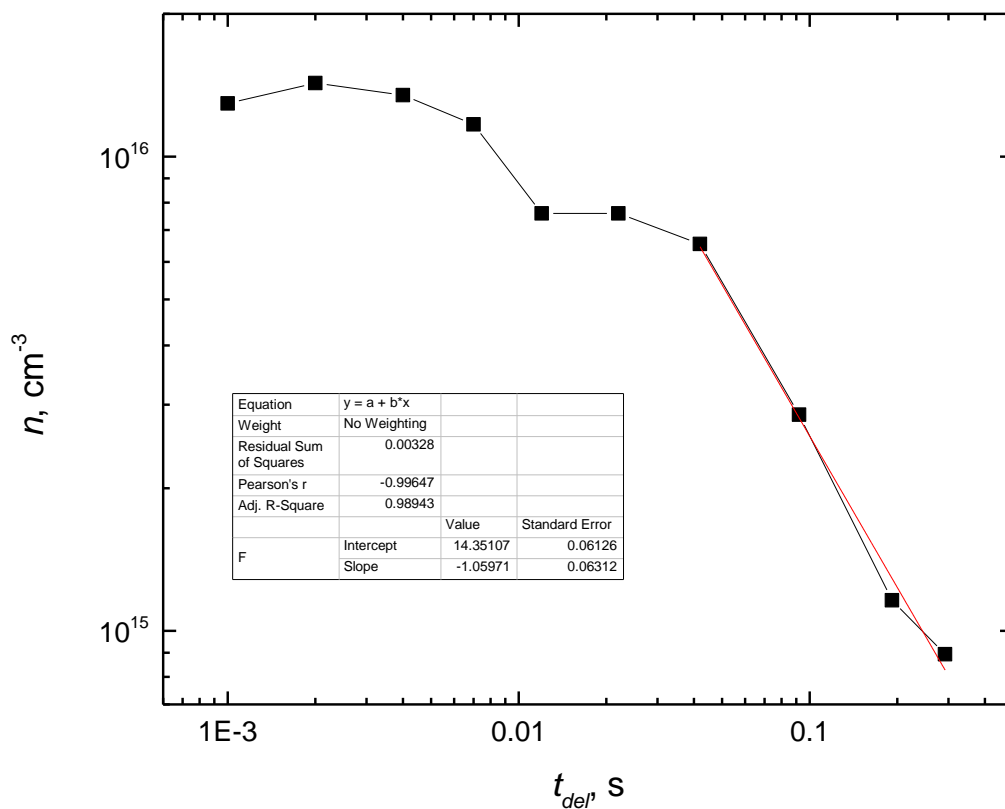
vėlinimo trukmės buvo beprasmiška, nes foto – CELIV kinetikose nebuvo maksimumo slinkimo – dėl to krūvininkų judris tiesiog nesikeitė nuo vėlinimo trukmės ir buvo pastovus. (žr. 5.3.2.1 pav.)

5.3.2 Krūvininkų rekombinacija

Pasidarėme kitą bandinį iš tos pačios koncentracijos V1206 organinio puslaidininkio ir vėl pamatavome foto – CELIV kinetikas. Kaip ir tikėtasi, vėlinimo trukmei didėjant, maksimumo poslinkio nėra – krūvininkų judris pastovus. Integruojant skirtumines foto – CELIV kinetikas (žr. 5.3.2.1 pav.) galima apskaičiuoti foto – generuotų krūvininkų kiekį ir krūvio nykimo spartą (rekombinaciją)



5.3.2.1 pav. V1206 foto - CELIV kinetikų priklausomybė nuo vėlinimo trukmės. Matavimo sąlygos ir parametrai: $t_w = 200\text{ms}$, $U = 3\text{V}$, $U_{\text{offset}} = 0.8\text{V}$, $R_{\text{ap}} = 27\text{k}\Omega$. Šviesta UV $\lambda = 355\text{nm}$ tiesiogiai į aliuminį kontaktą.



5.3.2.2 pav. V1206 organinio puslaidininkio foto-generuotų krūvininkų kiekio koncentracijos priklausomybė nuo šviesos impulso vėlinimo trukmės t_{del} .

Kadangi 5.3.2.2 pav. pavaizduotoje krūvio priklausomybėje prie aukštų vėlinimo trukmių logaritminis polinkio koeficientas paklaidų ribose atitinka -1, galime teigti, jog tai yra bimolekulinė rekombinacija, nes -1 polinkio koeficientas yra charakteringas būtent šiam rekombinacijos tipui.

Pasitelkdami sąryšiu $n = \frac{1}{Bt}$, gauname: $\lg n = -\lg B + (-1) \lg t$.

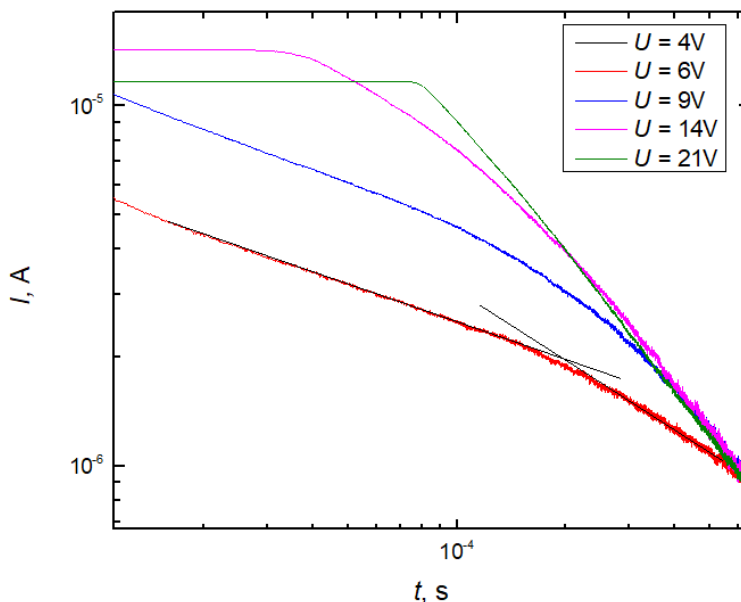
Mūsų atveju tiesinis polinkio koeficientas ($\lg t$) logaritminėje koordinatinių sistemoje -1, todėl $\lg B^{-1} = 14.35$; $B = \frac{1}{10^{14.35}} = 4.5 \times 10^{-15} \frac{cm^3}{s}$.

Palyginimui, iš 5.3.1.1 pav. nustatyto krūvininkų judrio priklausomybės nuo vėlinimo trukmės, mes galime nustatyti landževino rekombinacijos koeficientą $\gamma = 5.17 \times 10^{-13} \frac{cm^3}{s}$

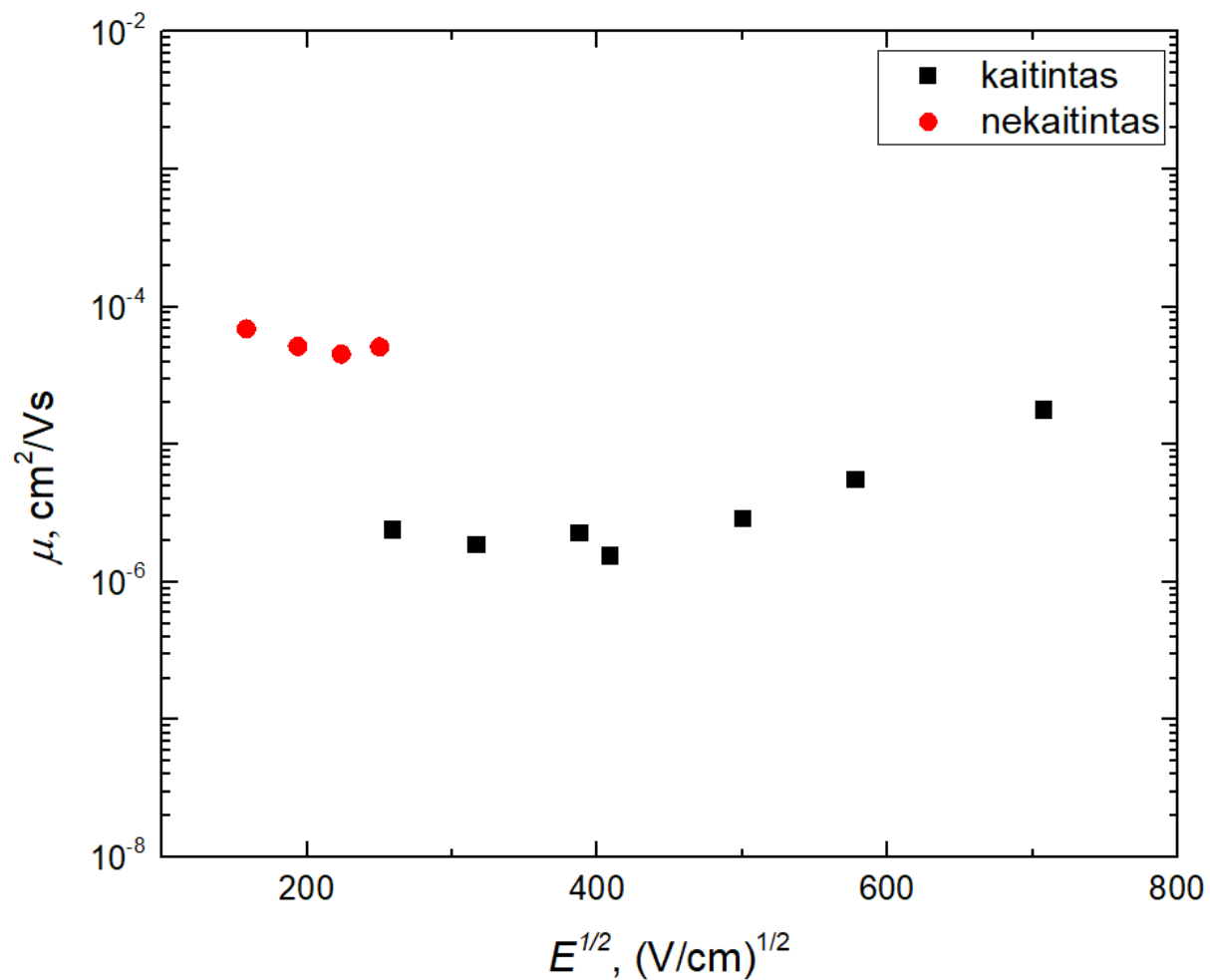
Bimolekulinės rekombinacijos koeficientas B mūsų atveju yra ~100 kartų mažesnis už landževino rekombinacijos koeficientą γ - toks rekombinacijos sumažėjimas yra būdingas tūrinėm heterosandūrom, o ne grynom medžiagoms.

5.3.4 TOF matavimai

TOF metodu pamatavus lėkio trukmes prie skirtingų apkrovos varžų ir skirtinguose įtampos intervaluose (žr. 5.3.4.1 pav.), nustatyta, kad krūvininkų (skylių) judris sumažėjo beveik 10 kartų lyginant su neatkaitintu (žr. 5.2.1.1 pav.). Žemuose elektriniuose laukuose skylių judris, kaip ir prieš bandinio atkaitinimą, nepriklausė nuo elektrinio lauko, tačiau aukštuose elektriniuose laukuose - skylių judris pradėjo tiesiškai didėti. Tai reiškia, kad skylių pernašos metu yra įstrigę į galias būsenų tankio būsenas ir juos išlaisvinti reikalingas aukštas elektrinis laukas [5].

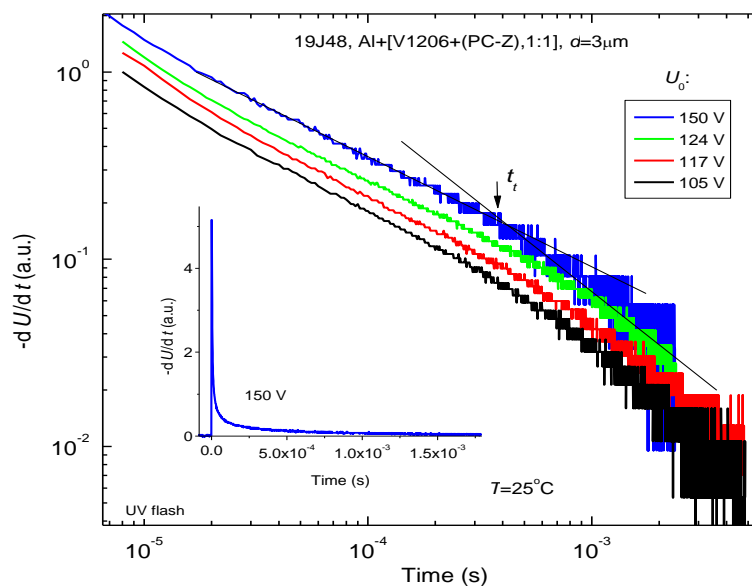


5.3.4.1 pav. V1206 organinio sluoksnio TOF kinetinių priklausomybė nuo el. laukų atitinkančios nuolatinės įtampos **po bandinio atkaitinimo**. Matavimo sąlygos ir parametrai: Šviesta UV $\lambda = 355\text{nm}$ tiesiogiai į aliuminį kontaktą.



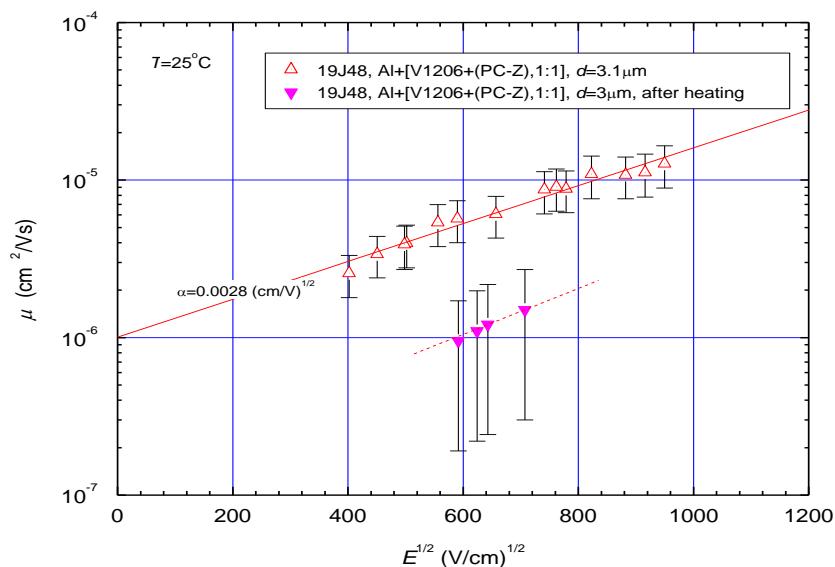
5.3.4.2 pav. V1206 TOF metodu nustatytų skylių judrių priklausomybė nuo šaknies iš elektrinio lauko (**Kaitinto ir nekaitinto sluoksnio**).

Palyginimui kitos mokslinės grupės (vadovaujamos prof. V. Jankausko) buvo atlikti nepublikuoti V1206 organinio puslaidininkio su rišančiąja medžiaga PC-Z (sluoksnis pakaitintas 260°C ~30 min) [15].



5.3.4.3 pav. V1206 organinio puslaidininkio su PC-Z rišančiaja medžiaga TOF kinetikų priklausomybė nuo elektrinį lauką atitinkančių įtampų, (atkaitinus sluoksni) [15]

Kaip matyti 5.3.4.3 pav. gerokai padidėjo pernašos dispersiškumas. Be to labai mažai elektrinosi, todėl buvo uždėtas blokuojantis PVB sluoksniukas [15].



5.3.4.4 pav. V1206 organinio puslaidininkio su PC-Z rišančiaja medžiaga skylių judrių priklausomybių nuo šaknies iš el. lauko palyginimas prieš kaitinimą (skersaryšinimą) ir po [15].

Įdomus pastebėjimas, kad V1206 organinio puslaidininkio pernašai skersaryšinimas turi dalinai teigiamą poveikį – sumažina dispersiškumo lygį, tačiau skylių judriai sumažėja apie 10 kartų. Tuo tarpu atkaitinimas V1206+PC-Z puslaidininkio su rišančiąja medžiaga turėjo tik neigiamą poveikį – skylių judris sumažėjo apie ~5 kartus ir pernašos dispersiškumas gerokai padidėjo.

6. Rezultatų apibendrinimas

3 lentelė. V1206 ir V1205 puslaidininkių rezultatai.

	V1206	V1205
Prieš kaitinimą		
Krūvininkų judris (prie to pačio lauko)	$\mu \sim 4 * 10^{-5} \frac{cm^2}{Vs}$ iki $\mu \sim 7 * 10^{-5} \frac{cm^2}{Vs}$ (nepriklauso nuo el. lauko)	$\mu \sim 4 * 10^{-6} \frac{cm^2}{Vs}$ (nepriklauso nuo el. lauko)
Su PC-Z	$\mu \sim 2 * 10^{-6} \frac{cm^2}{Vs}$ (prie to pačio el. lauko). Pernaša mažiau dispersinė.	$\mu \sim 8 * 10^{-7} \frac{cm^2}{Vs}$ (prie to pačio el. lauko). Pernaša mažiau dispersinė.
Po atkaitinimo		
Rekombinacijos tipas	Bimolekulinis. Rekombinacijos koeficientas: $B = 4.5 * 10^{-15} \frac{cm^3}{s}$.	Nenustatyta
Krūvininkų Judris	Prie mažų el. laukų – nepriklauso nuo el. lauko, po to didėja eksponentiškai, sumažėjo 10 kartų lyginant su judriu prieš kaitinimą. $\mu \sim 4 * 10^{-6} \frac{cm^2}{Vs}$	$\mu \sim 4 * 10^{-6} \frac{cm^2}{Vs}$ (nepriklauso nuo el. lauko)
Kaitinimo poveikis	Sumažino pernašos dispersiškumą; Pamažino krūvininkų judrį: $\mu \sim 4 * 10^{-6} \frac{cm^2}{Vs}$. Pasikeitė sluoksnio struktūra.	Sumažino pernašos dispersiškumą. K. judris išliko toks pats ($\mu \sim 4 * 10^{-6} \frac{cm^2}{Vs}$). Pasikeitė sluoksnio struktūra.
Su PC-Z	Padidėjo pernašos dispersija, krūvininkų judris sumažėjo ~5 kartus.	Nenustatyta.

Išvados ir rezultatai

V1205 organinio puslaidininkio rezultatai:

- Prieš kaitinimą:
 - TOF metodu išmatuotas apytikslis krūvininkų judris nepriklauso nuo šaknies iš el. lauko ir svyruoja nuo $\mu \sim 2.7 \times 10^{-6} \frac{cm^2}{Vs}$ iki $5.5 \times 10^{-6} \frac{cm^2}{Vs}$;
 - Sluoksnio iš grynos V1205 organinės medžiagos skylių judris praktiškai nepriklauso nuo el. lauko, tuo tarpu sluoksnyje su PC-Z rišančiąja medžiaga, jis didėjo tiesiškai logaritminėje skalėje;
 - V1205 grynos medžiagos sluoksnio skylių pernaša yra labiau dispersinė, nei V1205+PC-Z. PC-Z pagerino skylių pernašos dispersiją, tačiau sumažino skylių judrį apie 5 kartus (Nuo $\mu \sim 3.9 \times 10^{-6} \frac{cm^2}{Vs}$ iki $\mu \sim 8 \times 10^{-6} \frac{cm^2}{Vs}$).
- Po kaitinimo:
 - Skylių judris po sluoksnio kaitinimo nepriklauso nuo el. lauko ir paklaidų ribose išliko toks pats ($\mu \sim 4 \times 10^{-6} \frac{cm^2}{Vs}$), tačiau kaitinimas sumažino pernašos dispersiją.

V1206 organinio puslaidininkio rezultatai:

- Prieš atkaitinimą:
 - V1206 organinis puslaidininkis greitai degraduoja (greičiau, nei V1205) – sluoksnio atkaitinimas 300°C temperatūroje turi teigiamą poveikį sluoksnio struktūrai, sumažina skylių pernašos dispersiją ir gali padėti sumažinti sluoksnio degradavimą. Sluoksnis po atkaitinimo suplonėjo – iš 0.83 μm į 0.67 μm. (20%);
 - V1206 organinio puslaidininkis skylių judris yra 10 kartų didesnis, nei V1205 ir yra $4 \times 10^{-5} \frac{cm^2}{Vs}$;
 - Grynos V1206 organinės medžiagos sluoksnio pernašos dispersija yra didesnė, nei V1206+PC-Z rišančiąja medžiaga. PC-Z sumažino pernašos dispersiją, tačiau sumažino skylių judrį daugiau nei 20 kartų (tuose pačiuose el. laukuose) [15];
 - V1206+PC-Z skylių judris yra 5 kartus didesnis, nei V1205+PC-Z (tuose pačiuose el. laukuose) [15].
- Po atkaitinimo:
 - V1206 organinio puslaidininkio skylių judris sumažėjo apie 10 kartų, tačiau pernašos dispersiškumas taip pat sumažėjo, tuo tarpu kaitinimas turėjo neigiamą poveikį V1206+PC-Z. Stipriai padidino pernašos dispersiškumą ir ~5 kartus sumažino skylių judrį [15].

- Nustatytas krūvininkų rekombinacijos tipas – bimolekulinis. Bimolekulinės rekombinacijos sparta – $B = 4.5 \times 10^{-15} \frac{cm^3}{s}$. Ladževino rekombinacijos sparta $\gamma = 5.17 \times 10^{-13} \frac{cm^3}{s}$. Toks rekombinacijos sumažėjimas yra būdingas tūrinėm heterosandūrom, ne gryniems organiniam puslaidininkiam;
- Foto – CELIV metodu nustatėme V1206 org. puslaidininkio krūvininkų judrį: $1 \times 10^{-6} \frac{cm^2}{Vs}$, kuris yra 4 kartus mažesnis, už TOF metodu išmatuotą: $\mu \sim 4 * 10^{-6} \frac{cm^2}{Vs}$. Taip galėjo būti dėl krūvininkų (skylių) slinkimo į gilesnes energines būsenas laikui bėgant.

Literatūra

- [1] Šarūnas Liutkevičius, Bakalaurinis baigiamasis darbas „Erdvinės ir energinės netvarkos parametrų tyrimai organinėse krūvio pernašos medžiagose“, Vilnius, 2019.
- [2] Saulius Juršėnas, “Organinės optoelektronikos prietaisai”, Vilnius, Progretus, 2008.
- [3] Franky SO Organic Electronics: Materials, Processing, Devices and Applications.
- [4] Coropceanu, V., Cornil, J., da Silva Filho, D. A., Olivier, Y., Silbey, R., & Brédas, J.-L. (2007). *Charge Transport in Organic Semiconductors. Chemical Reviews*
- [5] Jung, Sungyeop & Kim, Chang-Hyun & Bonnassieux, Yvan & Horowitz, Gilles. (2015). Injection barrier at metal/organic semiconductor junctions with a Gaussian density-of-states. *Journal of Physics D Applied Physics*. 48. 395103. 10.1088/0022-3727/48/39/395103.
- [6] Kwan Chi Kao - Dielectric phenomena in solids.
- [7] H. Bassler. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors. A Monte Carlo simulation study. 1993.
- [8] <https://www.ossila.com/pages/spin-coating> (žiūrėta 2022 - 05 - 23)
- [9] Gao, Y., Pivrikas, A., Xu, B., Liu, Y., Xu, W., van Loosdrecht, P. H. M., & Tian, W. (2015). *Measuring electron and hole mobilities in organic systems: charge selective CELIV. Synthetic Metals*, 203, 187–191. doi:10.1016/j.synthmet.2015.02.036
- [10] Tiwari, S., & Greenham, N. C. (2009). *Charge mobility measurement techniques in organic semiconductors. Optical and Quantum Electronics*, 41(2), 69–89. doi:10.1007/s11082-009-9323-0
- [12] N. Nekrašas, G. Sliaužys, G. Juška, K. Arlauskas, J. Stuchlik, J. Kočka, *Acta Physica Polonica A* **107**, 373 (2005)

[13] Raj Mohan, S., Joshi, M. P., Shalu, C., Ghosh, C., Mukharjee, C., & Kukreja, L. M. (2015). Charge transport properties of MDMO PPV thin films cast in different solvents. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 53(20), 1431–1439. doi:10.1002/polb.23792

[14] Madec, M.-B., Morrison, J. J., Sanchez-Romaguera, V., Turner, M. L., & Yeates, S. G. (2009). *Organic field effect transistors from ambient solution processed poly(triarylamine)–insulator blends*. *Journal of Materials Chemistry*, 19(37), 6750. doi:10.1039/b910476c .

[15] V. Jankauskas, V1205+PC-Z, V1206+PC-Z (nepublikuoti duomenys)

[16] KTU mokslo grupės V1205, V1206 organinių puslaidininkų DSK skersaryšinio kreivės (nepublikuoti duomenys)

[17] Šarūnas Liutkevičius, kursinis darbas „Rekombinacijos mechanizmų ir krūvininkų pernašos tyrimas plonasluoksniuose organinių puslaidininkų V1205 ir V1206 dariniuose“, Vilnius, 2022