

Vilniaus Universitetas
Fizikos fakultetas
Cheminės fizikos institutas

Danielius Sakavičius
TOF ir CELIV metodų taikymas krūvininkų pernašai organinių
medžiagų mišiniuose tirti
Magistro baigiamasis darbas

Fotonikos ir nanotechnologijų
studijų programa

Studentas

Danielius Sakavičius

Leista ginti

2026-05-21

Darbo vadovas

doc. Nerijus Nekrašas

Instituto vadovas

Prof. Darius Abramavičius

Vilnius 2026

Turinys

1. Įvadas	2
2. Ankstesni pasiekimai organinių medžiagų mišinių tyrimuose	3
3. Krūvio pernaša netvarkingose sistemose.....	6
4. Naudojamos medžiagos ir bandinių gamyba	8
5. Matavimų metodikos	11
6. Rezultatai.....	15
6.1 o- ir m- karboranai.	15
6.2 V1681 ir V1770.	17
6.3 V1822.	21
7. Išvados.....	25
8. Literatūros sąrašas	26
9. Summary	28
10. Priedas.....	29

1. Įvadas

Krūvininkų pernašos ir rekombinacijos procesai organiniuose puslaidininkuose yra kritiniai veiksniai, tiesiogiai lemiantys organinės elektronikos prietaisų, ypač didelio jautrumo jonizuojančiosios spinduliuotės detektorių, veikimo efektyvumą. Nors organinės medžiagos pasižymi mechaniniu lankstumu ir mažais gamybos kaštais, jų taikymą detekcijos sistemose dažnai riboja nepakankamas krūvininkų judris ir dideli nuostoliai dėl rekombinacijos, kurie mažina detektoriaus generuojamą fotosrovę bei reakcijos greitį.

Siekiant įveikti šiuos iššūkius, šiame darbe nagrinėjamas skirtingų organinių medžiagų derinimas į mišrius sluoksnius, formuojant binarines arba trinares sistemas. Tokiose sistemose siekiama sukurti efektyvius krūvio pernašos kelius, kai viena komponentė (pavyzdžiui, mažamolekulinis puslaidininkis) užtikrina didelį skylių arba elektronų judrį, o kita (pavyzdžiui, polimerinė matrica) stabilizuoja sluoksnio morfologiją ir slopina nepageidaujamą savaiminę kristalizaciją. Tinkamai parinktas medžiagų santykis leidžia optimizuoti pernašos kelius, sumažinti rekombinacijos tikimybę bei padidinti detektoriaus stabilumą.

Pagrindinis šio darbo tikslas - naudojant ToF ir CELIV metodikas atskleisti naujai KTU Organinės chemijos katedroje susintetintų mažamolekulinių medžiagų, turinčių boro atomų (V1681, V1770 ir V1822), bei komerciškai prieinamų medžiagų (o- ir m- karboranų) kombinavimo su polimeru (PEPK) ir kitomis krūvį pernešančiomis medžiagomis (TPD ir K-160) perspektyvas, siekiant gauti sluoksnius, kurie galėtų būti pritaikyti rentgeno spinduliuotės detektavimui.

2. Ankstesni pasiekimai organinių medžiagų mišinių tyrimuose

Pastaraisiais dešimtmečiais organinių puslaidininkų mišinių tyrimai tapo viena svarbiausių krypčių ne tik organinėje elektronikoje, bet ir įvairių tipų detektorių – ypač fotodetektorių, rentgeno bei jonizuojančiosios spinduliuotės detektorių – kūrime [1][2][3]. Tai susiję su poreikiu optimizuoti medžiagų savybes, kurios grynoje būsenoje dažnai yra nepakankamos efektyviam prietaisų veikimui. Pagrindiniai ribojantys veiksniai yra mažas krūvininkų judris, didelė rekombinacija, nestabili morfologija bei prastas sluoksnių formavimasis [2][4][5].

Vienas pagrindinių metodų šiems trūkumams mažinti yra skirtingų organinių medžiagų maišymas formuojant binarinius arba trinarinius sluoksnius. Tokiose sistemose galima vienu metu kontroliuoti energinių lygmenų išsidėstymą, optinės sugerties spektrą bei krūvininkų pernašos kelius. Kaip parodyta darbe [1], buvo nagrinėta trinarė organinių saulės elementų sistema, kurioje trečiuoju komponentu pasirinkta A–D–A tipo mažamolekulinė medžiaga DTP-2EH-IO2Cl. Tyrime naudotas donorinis polimeras PM6 ir keli nefulereniniai akceptoriai (L8-BO, BTP-eC9 ir Y6), o trečiasis komponentas įterptas siekiant pagerinti tiek krūvininkų pernašą, tiek įrenginių stabilumą. Parodyta, kad trečiosios medžiagos įvedimas lemia reikšmingą energijos konversijos efektyvumo padidėjimą – nuo ~15–16 % binarinėse sistemose iki ~17–19 % trinarėse sistemose.

Atlikta detalesnė analizė atskleidė, kad efektyvumo padidėjimas susijęs ne vien su papildoma šviesos sugertimi, bet ir su pagerėjusia krūvininkų pernaša. GIWAXS (angl. *Grazing Incidence Wide-Angle X-ray Scattering*) tyrimai parodė, jog DTP-2EH-IO2Cl veikia kaip morfologijos reguliatorius – ji slopina pernelyg didelę kristalizaciją ir padeda formuoti tvarkingesnes donorų–akceptorių sąsajas. Tokios mikrostruktūros sudaro palankesnes sąlygas elektronų ir skylių pernašai, sumažina rekombinacijos tikimybę bei pagerina krūvininkų ištraukimą iš aktyviojo sluoksnio. Šiame darbe aiškiai parodyta, kad papildomas komponentas mišinyje gali atlikti ne pasyvaus užpildo, o aktyvų pernašos procesų valdymo vaidmenį.

Panašios tendencijos stebimos ir organinių fotodetektorių tyrimuose. Kaip parodyta literatūroje [2], detektorių veikimą lemia ne tik optinės savybės, bet ir krūvininkų generacijos, atskyrimo bei pernašos procesai. Šiame darbe nagrinėjamos įvairios mišrios sistemos, sudarytos iš donorinių konjuguotų polimerų (pvz., P3HT), mažamolekulinių akceptorių (pvz., fulereno darinių, tokių kaip PCBM) bei hibridinių struktūrų su neorganiniais nanokristalais (pvz., PbS arba CdSe kvantiniais taškais). Tokiose sistemose donorinis komponentas dažniausiai yra atsakingas už šviesos sugertį ir eksitonų generaciją, o akceptorinis – už krūvininkų atskyrimą ir elektronų pernašą.

Parodyta, kad krūvininkų gyvavimo trukmės ir jų pernašos greičio santykis tiesiogiai lemia detektoriaus stiprinimo mechanizmą, todėl efektyvi pernaša yra kritinis veiksnys.

Mišinio morfologija šiose struktūrose atlieka esminį vaidmenį, nes ji lemia krūvininkų pernašos kelių susidarymą. Nustatyta, kad optimalus donorinių ir akceptorinių fazių pasiskirstymas turi užtikrinti kompromisą tarp efektyvaus eksitonų skilimo ir nenutrūkstamų pernašos kanalų formavimosi. Per didelę fazinę segregaciją arba kristalitų susidarymas gali padidinti rekombinaciją ir tamsinę srovę, kuri yra pagrindinis triukšmo šaltinis detektoriuose. Todėl medžiagų maišymas tokiose sistemose vertinamas kaip priemonė ne tik išplėsti optinę sugertį, bet ir kontroliuoti morfologiją, mažinti defektų tankį bei optimizuoti krūvininkų pernašą, o tai yra būtina efektyvių organinių detektorių kūrimui.

Svarbi kryptis yra polimerinių matricų naudojimas mažamolekulinių medžiagų mišiniuose. Kaip parodyta darbe [3], į fotoaktyvųjį sluoksnį (BM-CIEH:BO-4Cl) įvedus izoliacinį polimerą (SEBS), galima reikšmingai pagerinti struktūrinį stabilumą ir sumažinti degradaciją (pasiiekta ekstrapoliuota T80 reikšmė – apie 15 000 valandų), kartu išlaikant pakankamai aukštą krūvininkų pernašos efektyvumą (išlaikytas aukštas energijos konversijos efektyvumas – ~15 %). Tokie polimerai veikia kaip amorfinė matrica, slopinanti nepageidaujamą kristalizaciją ir stabilizuojanti fazių pasiskirstymą. Tai ypač svarbu detektorių gamyboje, kur sluoksnio vienalytiškumas yra tiesiogiai susijęs su matavimų patikimumu.

Svarbus aspektas organinių mišinių taikyme detektoriuose yra tamsinės srovės (angl. *dark current*) mažinimas, kuris tiesiogiai lemia įrenginio jautrumą bei signalo ir triukšmo santykį. Kaip aptariama literatūroje [4], tamsinė srovė organiniuose fotodetektoriuose kyla dėl termiškai generuotų krūvininkų, krūvininkų injekcijos iš elektrodų bei defektinių būsenų aktyviajame sluoksnyje. Parodyta, kad vienas efektyviausių būdų šiam reiškiniui slopinti yra aktyviojo sluoksnio morfologijos kontrolė, ypač naudojant donorinių–akceptorinių medžiagų mišinius ir polimerines matricas. Tokiose sistemose tinkamai suformuota fazinė struktūra leidžia sumažinti defektinių būsenų tankį ir riboti nepageidaujamą krūvininkų judėjimą tamsinėmis sąlygomis (tamsinė srovė gali sumažėti net 1–3 eilėmis, t. y. maždaug 10–1000 kartų). Be to, optimizuotas komponentų pasiskirstymas sudaro efektyvius krūvininkų pernašos kelius apšvietimo metu, tuo pačiu slopindamas rekombinaciją. Literatūroje taip pat pabrėžiama, kad sluoksnio vienalytiškumas ir fazių kontrolė yra kritiniai veiksniai, siekiant sumažinti triukšmą ir pagerinti detektoriaus jautrumą [4].

Kita svarbi kryptis organinių detektorių tyrimuose yra tirpalo technologijomis formuojamų sluoksnių panaudojimas. Kaip nurodoma literatūroje [5], tirpalo technologijomis formuojami organiniai fotodetektoriai pasižymi reikšmingais privalumais – mažomis gamybos

sąnaudomis, suderinamumu su lanksčiais substratais bei galimybe tiksliai valdyti sluoksnio sudėtį maišymo metu. Tokiose sistemose medžiagų maišymas leidžia kontroliuoti ne tik optines savybes, bet ir krūvininkų pernašos mechanizmus, nes keičiant komponentų santykį galima formuoti skirtingo laipsnio fazinę segregaciją. Parodyta, kad tinkamai optimizuota mišinio sudėtis leidžia sukurti tolygius sluoksnius su sumažintu defektų tankiu, o tai tiesiogiai gerina krūvininkų transportą ir mažina rekombinaciją. Be to, tirpalo technologijos suteikia galimybę įvesti papildomus komponentus (pvz., polimerines matricas ar priedus), kurie stabilizuoja sluoksnio morfologiją ir slopina nepageidaujamą kristalizaciją. Tokiu būdu pasiekiamas geresnis sluoksnio vienalytiškumas bei atkuriamumas, o tai yra ypač svarbu detektorių gamyboje. Literatūroje taip pat pabrėžiama, kad *solution-processed* metodai leidžia lengviau tirti naujas medžiagas, kurios vakuuminėmis technologijomis yra sunkiai apdorojamos, todėl medžiagų maišymas tampa ne tik fizinių savybių optimizavimo, bet ir technologinio pritaikomumo didinimo įrankiu [5].

Apibendrinant literatūrą, galima teigti, kad organinių mišinių savybes lemia sudėtinga energinių lygmenų, morfologijos, fazių pasiskirstymo ir krūvininkų pernašos procesų sąveika. Tinkamai parinktas medžiagų derinys leidžia ne tik pagerinti krūvininkų pernašą, bet ir sumažinti rekombinaciją, stabilizuoti sluoksnio struktūrą bei sumažinti tamsinę srovę. Šios savybės yra esminės kuriant efektyvius organinius detektorius.

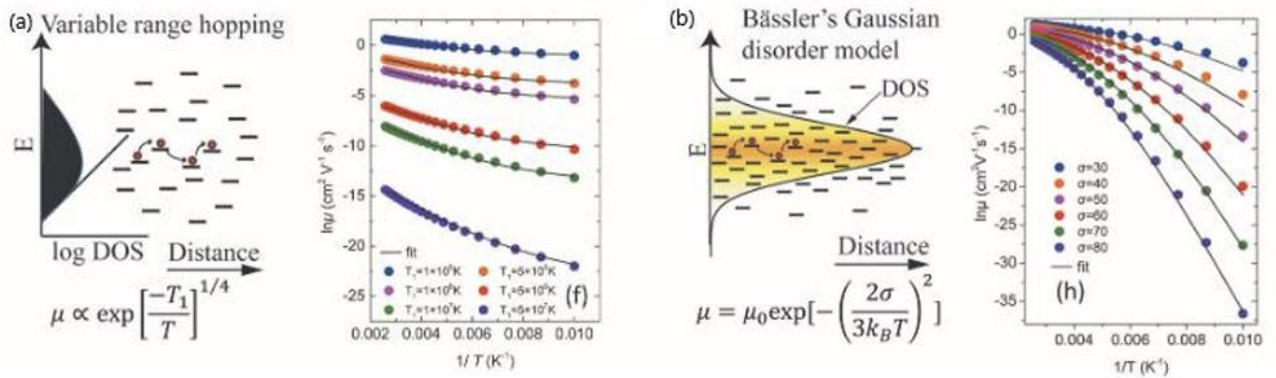
3. Krūvio pernaša netvarkingose sistemose

Netvarkingose (amorfines) organinėse sistemose, skirtingai nei kristaluose, molekulės išsidėsto netvarkingai, todėl krūvio pernašai būdingi šuoliavimo mechanizmai (žr. 1 pav.). Dėl to krūvininkų pernaša yra stipriai veikiama energinių būsenų pasiskirstymo ir lokalizuotų būsenų tankio. Skylės juda per HOMO lygmenis (angl. *HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital*), o elektronai – per LUMO lygmenis (angl. *LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), kurie atitinka valentines ir laidumo juostas neorganiniuose puslaidininkuose. Tokiose sistemose dažnai stebima dispersinė pernaša, kai krūvininkai juda nevienodais greičiais, o jų judėjimas aprašomas plačiu šuoliavimo laikų pasiskirstymu [6].

Krūvio pernašai aprašyti dažnai taikomas kintamo diapazono šuoliavimo modelis (angl. *variable-range hopping*, VRH), pasiūlytas Motto [6]. Šis modelis apibūdina krūvio pernašą labai netvarkinguose organiniuose puslaidininkuose. Jame krūvininkai šokinėja tarp skirtingais atstumais nutolusių lokalizuotų būsenų, o pernaša stipriai priklauso nuo temperatūros, nes didesnė šiluminė energija padidina tikimybę įveikti energijos barjerus. VRH modelyje krūvininkų judris laipsnine funkcija priklauso nuo temperatūros, kai temperatūros rodiklis yra $1/4$, kaip pavaizduota 1 pav. (a).

Kitas plačiai naudojamas modelis yra Bässlerio Gauso netvarkos modelis (angl. *Gaussian disorder model*, GDM) [8], kuriame energinės būsenos pasiskirsto pagal Gauso skirstinį. Dauguma būsenų yra arti vidutinės energijos, tačiau dėl netvarkos egzistuoja ir aukštesnės bei žemesnės energijos būsenos. Šis modelis paaiškina dispersinę pernašą: dalis krūvininkų juda greitesniais, energetiškai palankesniais keliais, o kiti – lėtesniais keliais, apimančiais platesnį energinių būsenų spektrą. Šiame modelyje σ nusako energinę netvarką, o Σ - erdvinę netvarką.

Pagrindinis šių modelių skirtumas yra tas, kad VRH modelis yra susijęs su šuoliavimo mechanizmu tarp lokalizuotų būsenų ir jo priklausomybe nuo temperatūros, o GDM modelis sutelkia dėmesį į statistinį energijos lygmenų pasiskirstymą medžiagoje. Šiuos modelius galima atskirti pagal eksperimentines krūvininkų judrio priklausomybes nuo temperatūros, kaip pavaizduota 1 pav.



1 pav. (a) Kintamo diapazono šuoliavimo (VRH) modelis, su judrio priklausomybe nuo temperatūros, čia T_1 , yra būdinga temperatūra, susijusi su medžiaga. (b) GDM modelis su judrio priklausomybe nuo temperatūros, čia μ_0 yra savitasis judris [7]

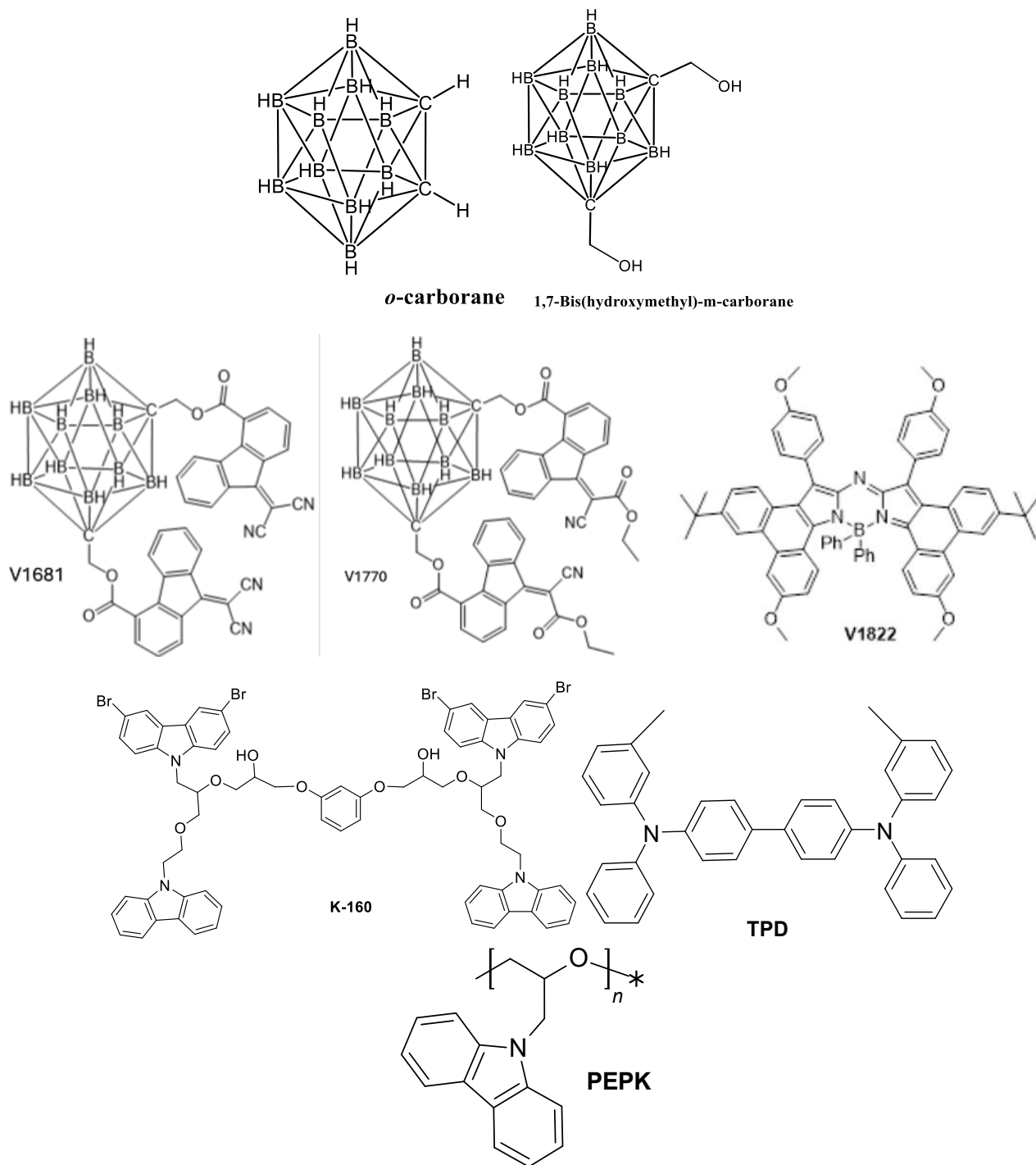
Šiame darbe bus nagrinėjamos organinių mišinių pernašos savybės. Todėl svarbu žinoti, ar polimerų įvedimas gali turėti neigiamą poveikį krūvio pernašai. Tokiu atveju krūvininkų transportas vyksta ilgesniais šuoliavimo keliais, todėl sustiprėja jo priklausomybė nuo elektrinio lauko. Taip pat įvedus polimerinę matricą, pernašos dispersija gali dar labiau padidėti dėl papildomų energetinių netolygumų atsiradimo medžiagos tūryje. Polimeras gali sukurti lokalias energinių barjerų sritis arba pakeisti mažamolekulinių komponentų energinių lygmenų išsidėstymą, taip apsunkindamas krūvininkų peršokimą tarp gretimų transporto centrų. Dėl to efektyvus krūvininkų judris mažėja, o jo priklausomybė nuo elektrinio lauko dažnai gali stiprėti. Be to, tokiose sistemose padidėja tikimybė, kad krūvininkai bus laikinai „įkalinti“ gaudyklėse, iš kurių jie išsilaisvina vykstant termiškai aktyvuotiems procesams, o tai dar labiau prisideda prie pernašos dispersijos [6].

Detektorių kontekste taip pat svarbus yra fotogeneruotų krūvininkų tankis, kuris lemia potencialų signalo dydį, nes kuo daugiau elektronų–skylių porų sukurama sluoksnyje, tuo didesnė gali būti fotolaidumo srovė. Tačiau realus detektoriaus signalas priklauso nuo to, ar šie krūvininkai geba judėti per sluoksnį ir būti surinkti elektroduose. Todėl didelis krūvininkų judris yra būtinas efektyviam krūvio surinkimui ir greitesniam atsakui.

Tokių reiškinių kontekste taip pat ypač svarbi yra ir pernašos dispersija, kuri gali atsirasti dėl didelės netvarkos. Ji gali lemti signalo išsiplėtimą laike, sumažinti laiko skiriamąją gebą bei padidinti triukšmą [6]. Kita vertus, kontroliuojamas netvarkingumas gali būti ir naudingas, pavyzdžiui, mažinant tamsinę srovę dėl sumažėjusio nepageidaujamų laidumo kanalų susidarymo. Todėl, projektuojant mišrius sluoksnius detektoriams, svarbu kontroliuoti medžiagos morfologiją taip, kad būtų slopinama tamsinė srovė, tačiau kartu išlaikomi pakankamai efektyvūs krūvininkų pernašos keliai. Šios savybės tiesiogiai priklauso nuo mišinio sudėties, komponentų santykio bei jų energinių lygmenų suderinamumo.

Šios įžvalgos sudaro teorinį pagrindą šiame darbe nagrinėjamiems mažamolekulinių medžiagų ir PEPK polimero mišiniams, kuriuose polimeras gali veikti kaip morfologiją stabilizuojantis komponentas, leidžiantis tirti medžiagas, iš kurių grynos būsenos negaunami kokybiški sluoksniai krūvio pernašos matavimams.

4. Naudojamos medžiagos ir bandinių gamyba



2 pav. Darbo metu sluoksnių gamybai naudotos organinės medžiagos

Pirmoji naudotų medžiagų grupė yra karboranai – tai boro, anglies ir vandenilio klasteriniai junginiai, pasižymintys dideliu cheminiu ir terminiu stabilumu bei erdvine ikosaedrine

struktūra. *o*-karboranas yra paprastas, mažai reaktyvus šios klasės atstovas, dažniausiai naudojamas kaip stabilus molekulinis karkasas. Tuo tarpu 1,7-bis(hidroksimetil)-*m*-karboranas turi hidroksimetilo grupes ($-\text{CH}_2\text{OH}$), kurios padidina jo reaktyvumą ir pritaikomumą sintezėje bei biomedicinoje. Pagrindinis skirtumas yra tas, kad pirmasis junginys yra inertiškesnis, o antrasis – funkcionalizuotas ir chemiškai aktyvesnis [9].

Pateiktos molekulės (V1770 ir V1681) yra karborano dariniai, kuriuose *o*-karborano klasteris sujungtas su didelėmis organinėmis π -sistemomis: aromatiniais žiedais ir ciano grupėmis ($-\text{CN}$). Tokia struktūra leidžia derinti didelį karborano stabilumą su organinių fragmentų elektroninėmis ir optinėmis savybėmis. Abi medžiagos pasižymi donorinių–akceptorinių (D–A) sistemų tipo sandara: karborano klasteris dažniausiai veikia kaip elektronų akceptorius, o aromatinės sistemos – kaip donorai. Dėl to šios medžiagos gali pasižymėti įdomiomis fotofizinėmis savybėmis, pavyzdžiui, krūvio pernaša.

Pagrindinis skirtumas tarp V1770 ir V1681 yra jų organinių fragmentų struktūra: V1770 molekulėje vietoj dviejų ciano grupių ($-\text{CN}$) yra esterio grupės, o V1681 molekulėje yra daugiau ciano grupių, kurios stiprina elektronų akceptorines savybes. Tai lemia skirtingas HOMO–LUMO energijas ir elektronines charakteristikas.

Dar viena naudota medžiaga yra V1822. Tai pigmentinė medžiaga, kurios centre yra boro atomas, galintis pagerinti neutronų sugertį, o tai gali turėti potencialo tokio tipo detektoriams. Dėl savo struktūros ši medžiaga pasižymi optinės sugerties juosta, esančia arčiau raudonosios spektro srities, palyginti su kitomis medžiagomis (žr. priedo 4 pav.).

Kaip papildoma medžiaga taip pat naudota K-160. Tai mažamolekulinė medžiaga su bromo atomais, kurie gali pagerinti rentgeno spinduliuotės sugertį. Tokių mažamolekulinių medžiagų elektrines savybes galima modifikuoti panašiai kaip ir kitų įprastų mažamolekulinių medžiagų savybes, o keičiant atstumus tarp atskirų grupių galima keisti jų mechanines savybes.

Tuo tarpu TPD (N,N'-bis(3-metilfenil)-N,N'-difenilbenzidinas) yra klasikinė organinė puslaidininkinė medžiaga, plačiai naudojama kaip skylių transporto sluoksnis (angl. *hole-transport material*) organiniuose šviesos dioduose (OLED). Ji pasižymi gera skylių pernaša (10^{-3} – 10^{-4} $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ir aukštu HOMO lygiu (5,5 eV) [10].

Tyrimuose naudotas polimeras PEPK (angl. *poly(9-(2,3-epoxypropyl)carbazole)*) yra karbazolo pagrindu sukurtas polimeras, plačiai taikomas organinėje elektronikoje, ypač krūvio pernašos sluoksniuose. PEPK pasižymi amorfine struktūra, todėl tikėtina, kad jis efektyviai „užšaldys“ mišinio morfologiją ir stabilizuos suformuotą sluoksnį [11].

Svarbu pabrėžti, kad rentgeno spinduliuotės tyrimuose nė vienos iš nagrinėtų medžiagų atveju nėra žinoma, ar veikiant rentgeno spinduliuotei pasireiškia liuminescencija. Be to, šiame darbe nebuvo galimybės tiesiogiai patikrinti rentgeno spinduliuotės sukeltos liuminescencijos dėl tam reikalingos įrangos trūkumo. Todėl negalima tiksliai įvertinti, ar šiose sistemose vyksta papildomi energijos perdavimo procesai, galintys turėti įtakos detektoriaus efektyvumui.

Bandinių gamybos procesas prasidėjo nuo stiklinių FTO (angl. *fluorine-doped tin oxide-coated glass*) padėklų valymo. Padėklai buvo nuosekliai valomi panardinant juos į „Alconox“ vandeninį tirpalą, acetoną ir izopropanolį, kiekviename tirpiklyje laikant apie 5 minutes ultragarsinėje vonelėje.

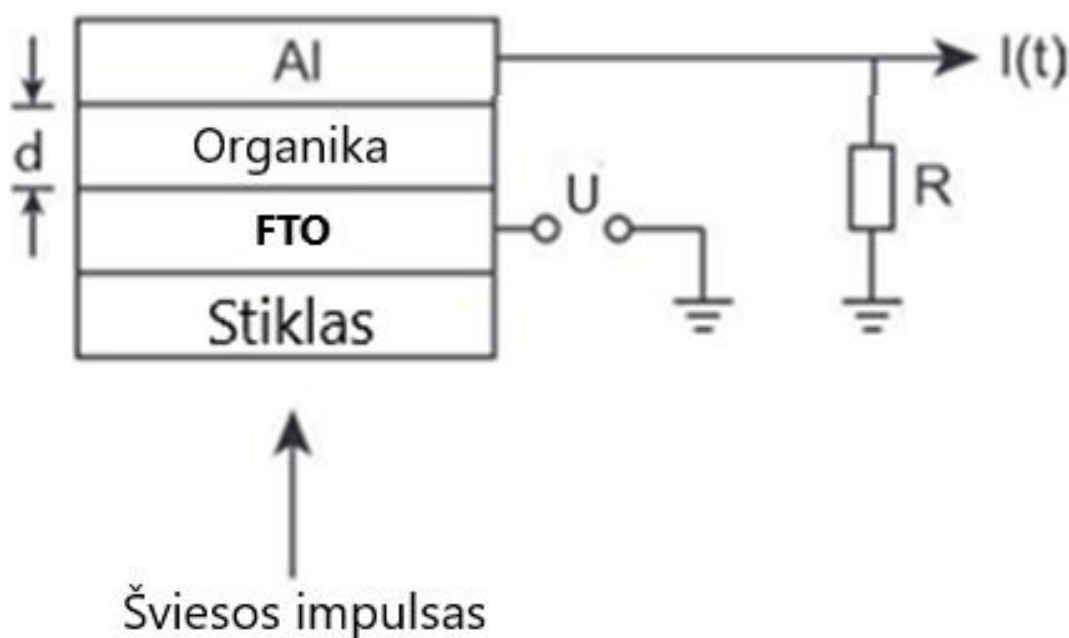
Darbo metu o- ir m- karboranai bei su jais maišomos medžiagos buvo tirpinamos tetrahidrofurano (THF) tirpiklyje, esant 8 g/l koncentracijai. Tirpalai buvo laikomi kelias valandas, siekiant kuo geresnio ištirpimo, ir maišomi įvairiais masės santykiais su kitomis medžiagomis (PEPK, TPD), kurios taip pat buvo ištirpintos THF.

V1681, V1770 ir V1822 medžiagos geriausiai tirpo naudojant chloroformą (CHCl_3) ir maišant su polimeru PEPK. Šiuo atveju į medžiagų tirpalus buvo įmaišomas PEPK ir kitos medžiagos (K-160 arba TPD), kurios taip pat buvo ištirpintos CHCl_3 , taikant skirtingus masės santykius. Gauti tirpalai buvo laikomi ant kaitinamosios plytelės kelias dienas, palaikant 60 °C temperatūrą, siekiant pagerinti tirpalo homogeniškumą.

Sluoksniams formuoti paruošti tirpalai buvo tolygiai užlašinami rankiniu būdu (angl. *drop casting*) ant paruoštų FTO padėklų. Sluoksniai susiformuodavo per 10–15 minučių tiek naudojant THF, tiek CHCl_3 tirpiklius. Po sluoksnio susidarymo vakuuminio garinimo būdu buvo formuojami viršutiniai 35 nm storio aliuminio kontaktai, kurių persidengimo plotas siekė apie 4 mm² (žr. priedo 1 pav.).

5. Matavimų metodikos

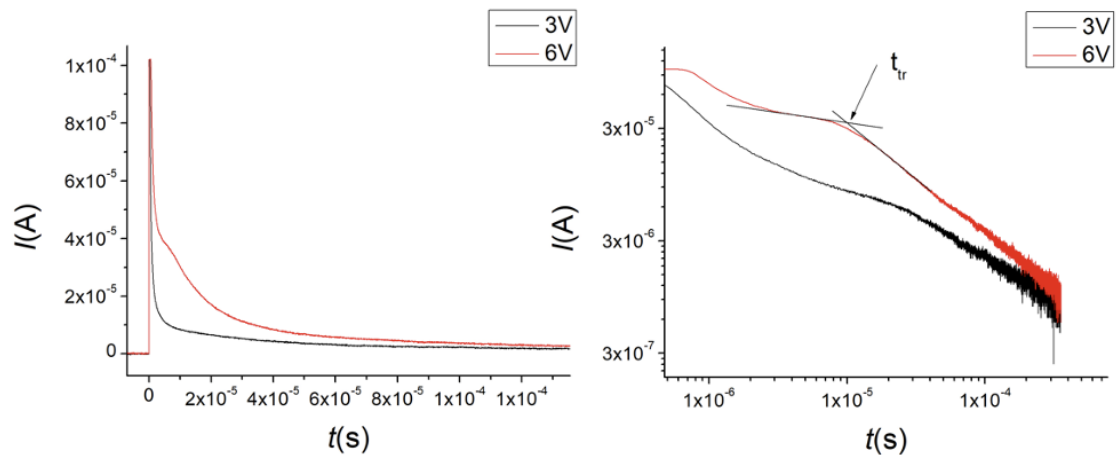
Krūvininkų judrių matavimai buvo atliekami naudojant ToF (angl. Time-of-flight) metodiką. Matavimo principas pavaizduotas 3 pav. Naudojamas lazeris, spinduliuojantis 355 nm bangos ilgio šviesą, kurios kvanto energija atitinka tiriamų medžiagų absorbcijos spektrų maksimalias vertes (pavaizduoti priedo 4 pav.). Trumpas šviesos impulsas sugeneruoja krūvininkų paketą prie sluoksnio paviršiaus ties vienu prietaiso elektrodu. Krūvininkų dreifas link kito elektrodo vyksta veikiant elektriniam laukui, kuris palaikomas esant pastoviai įtampai U . Esant tokioms sąlygoms, išmatuota srovė $I(t)$ atspindi krūvio pernašos kinetiką. Darbo metu krūvininkai visada buvo generuojami per skaidrų FTO paviršių ir ištraukiami per aliuminio kontaktą.



3 pav. Eksperimentinė lėkio trukmės matavimo schema

Iš srovės kinetikų nustatoma atitinkamų krūvininkų lėkio trukmė t_{tr} (žr. 4 pav.). Tiriama krūvininko tipas nustatomas pagal taikomo elektrinio lauko poliškumą. Iš gautos lėkio trukmės t_{tr} nustatomas krūvininkų judris μ pagal formulę:

$$\mu = \frac{d^2}{U t_{tr}} \quad (2)$$



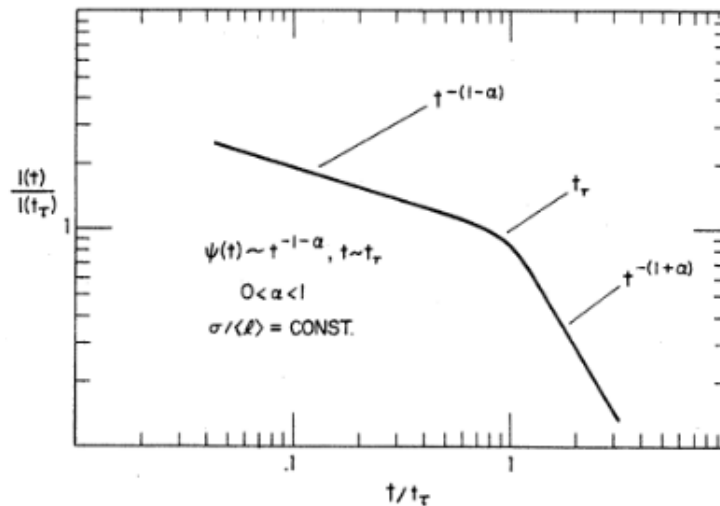
4 pav. Krūvininkų lėkio trukmės nustatymas. Tikslus lėkio trukmės taškas organikoje dažniausiai nustatomas dviguboje logaritminėje skalėje

čia d yra tiriamo sluoksnio storis. Elektrinis laukas nustatomas pagal formulę:

$$E = \frac{U}{d} \quad (3)$$

ToF metodas leidžia nustatyti medžiagų, pasižyminčių tiek nedispersine, tiek dispersine pernaša, judrį. Nedispersinės pernašos atveju fotogeneruoti krūvininkai pereina per sluoksnį maždaug vienodomis laiko trukmėmis. Dispersinės pernašos metu dalis krūvininkų ilgesnį laiką išlieka arti savo generacijos srities. Dėl to krūvininkų pasiskirstymas visame bandinyje tampa panašus į eksponentinį, o didžiausia krūvininkų koncentracija stebima arti permatomo FTO elektrodo [6]. Energetinė ir padėties netvarka amorfinėse medžiagose lemia platų šuolių tikimybių pasiskirstymą, o tai gali sukelti dispersinę pernašą.

Dispersinę pernašą galima įvertinti iš srovės kinetikos liestinių prieš ir po lėkio trukmės lūžio, kurį aprašė Harvey Scher [12]. Skaiciavimo metodika pavaizduota 5 pav. Krūvininkų šuoliavimo laiko pasiskirstymo funkcija $\psi(t) \sim t^{-1-\alpha}$, kur α rodiklis gali įgyti vertes nuo 0 iki 1; kuo vertė arčiau 0 tuo dispersija didesnė. Srovės kinetikos dalyje, kur $t \ll t_r$ srovės išvestinės forma yra: $I(t) \sim \text{const. } t^{-(1-\alpha)}$, kai $t \gg t_r$, : $I(t) \sim \text{const. } t^{-(1+\alpha)}$. Šiame modelyje rezultatas nepriklauso nuo to, kurioje srovės kinetikos dalyje įvertiname tiesės polinkį.



5 pav. LogI-logt grafikas, rodantis srovę $I(t)$, susietą su krūvininkų paketu, judančiu elektriniame lauke su šuoliavimo laiko pasiskirstymo funkcija $\psi(t) \sim t^{1-\alpha}$ [12]

Taip pat reikia žinoti, prie kokio lazerio bangos ilgio krūvininkai bus generuojami sluoksnio paviršiuje, tam atliekami optinės sugerties matavimai (su „Avalight-DHc“ šviesos šaltiniu ir „AvaSpec-2048“ spektrometru). Tiriamos medžiagos sluoksnis dedamas į šviesos spindulio kelią. Detektorius matuoja šviesos, perduodamos per bandinį, intensyvumą. Medžiagos sluoksnio optinės sugerties spektras gaunamas brėžiant absorbciją (arba optinį tankį), kuri yra krintančios šviesos intensyvumo ir perduodamos šviesos intensyvumo santykio logaritmas, kaip bangos ilgio funkciją.

Sluoksnio storis nustatomas naudojant CELIV (angl. *Charge extraction by linearly increasing voltage* - Krūvio ištraukimas tiesiškai didinant įtampą) metodiką. Eksperimentinė sąranka yra beveik identiška ToF matavimų atvejui (pavaizduota 3 pav.), tik vietoj nuolatinės įtampos naudojami trikampaiai įtampos impulsai. Jei RC yra pakankamai mažas, išmatuotas srovės signalas yra diferencijuotas, todėl gauta kinetinė kreivė įgauna stačiakampio formą. Iš gautos kinetikos galima apskaičiuoti bandinio sluoksnio storį pagal formulę, kuri išplaukia iš kondensatoriaus formulės, kurioje $U_{\text{gen.}}$ - generatoriaus įtampa, R - apkrovos varža, S – darbinio kontakto plotas, ε - medžiagos dielektrinė konstanta, ε_0 - vakuumo dielektrinė skvarba ($\varepsilon_0 \approx 8.854 \cdot 10^{-12}$ F/m), $t_{\text{imp.}}$ – generatoriaus impulso trukmė, U_0 – stačiakampio impulso dydis:

$$d = \frac{U_{\text{gen.}} R S \varepsilon \varepsilon_0}{t_{\text{imp.}} U_0} \quad (4)$$

Išmatuoti sluoksnių storiai surašyti priedo 1 lentelėje.

Detektorinio tipo bandiniai buvo testuojami naudojant rentgeno spinduliuotę. Tačiau rentgeno detektoriuose reikalingi storesni sluoksniai dėl silpnos rentgeno spinduliuotės sugerties organinėse medžiagose. Dėl didelės fotonų prasiskverbimo gebos plonuose sluoksniuose sugeneruojama nepakankamai krūvininkų, todėl signalas yra silpnas. Didinant sluoksnio storį, padidėja sugertis ir generuojamų krūvininkų kiekis, tačiau tuo pačiu ilgėja jų pernašos kelias ir gali

didėti rekombinacijos nuostoliai. Dėl to juos taip pat sunkiau matuoti ToF metodika dėl reikalingų didesnių įtampų bei didėjančios pernašos dispersijos įtakos ToF kinetikoms.

Matavimo schema labai panaši į ToF metodiką, tik vietoj lazerinių impulsų naudojami pastovūs rentgeno spinduliai (OECB24-Cu lempa, veikianti 30 kV ir 20 mA, o tai atitinka 0,058 Gy/s, ant 4 mm² kontakto ploto). Matavimas yra automatizuotas: matavimo pradžioje sklendė 1 ms laikoma uždaryta ir išmatuojama tamsinė srovė. Tada sklendė yra atidaroma, bandinys yra apšviečiamas rentgeno spinduliais 1 ms ir išmatuojama apšviesto bandinio srovė. Taip pereinama prie kitos įtampos ir matavimas atliekamas tam tikrame įtampos intervale (pvz., nuo 0 iki 200 V). Tokiais matavimais gaunamos tamsos ir apšvitinimo voltamperinės charakteristikos.

6. Rezultatai

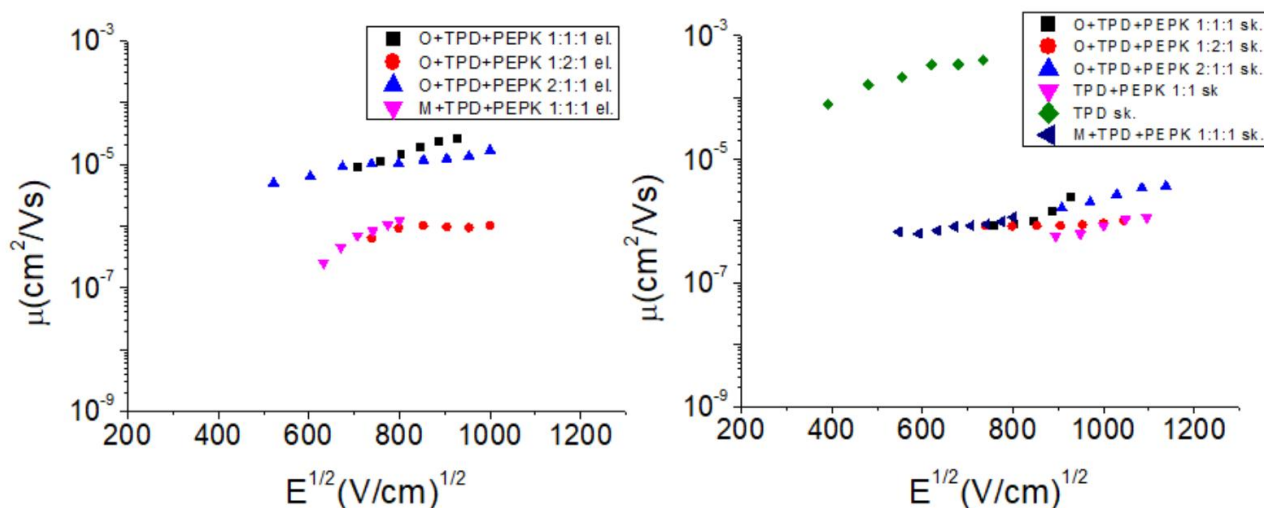
6.1 o- ir m- karboranai.

Grynujų medžiagų krūvininkų pernašos matavimų atlikti nepavyko, kadangi šios medžiagos yra linkusios kristalizuotis, todėl nepavyko suformuoti vientisų sluoksnių, tinkamų matavimams. Pastebėta, kad kristalizacijos procesą galima sumažinti įmaišant polimerą PEPK (žr. priedo 2 pav.), kuris stabilizuoja sluoksnio morfologiją. Grynas m- karboranas pasižymėjo mažesne kristalizacija, tačiau net ir šiuo atveju sluoksniuose buvo vizualiai stebimi kristalitiniai dariniai.

Papildoma šių medžiagų problema yra didelis HOMO–LUMO energinis tarpas (~ 8 eV) [9], kuris riboja efektyvų krūvininkų generavimą. Tokiu atveju pagrindinė optinė sugertis vyksta ultravioletinėje srityje (~ 155 nm), todėl naudojamo lazerio energija nėra pakankama efektyviam krūvininkų generavimui sluoksnio paviršiuje. Siekiant išspręsti šią problemą, karboranai buvo maišomi su kitomis krūvį pernešančiomis medžiagomis, kad būtų galima suformuoti sluoksnius, pasižyminčius tiek elektronų, tiek skylių pernaša ir leidžiančius generuoti krūvininkus eksperimentinėmis sąlygomis. Tokiuose bandiniuose tikėtasi, kad karboranai prisidės prie signalo generavimo veikiant rentgeno spinduliuotei, todėl taip pat buvo tiriamos jų krūvininkų pernašos galimybės.

Geriausi rezultatai buvo gauti maišant karboranus su skylių pernašos medžiaga TPD ir polimeru PEPK. Medžiagos buvo maišomos įvairiais santykiais (žr. priedo 1 lentelę), naudojant o- karboraną, siekiant nustatyti optimalią mišinio sudėtį. Iš ToF kinetikų (žr. priedo 6 pav.) apskaičiuoti krūvininkų judrio rezultatai (žr. 6 pav.) parodė, kad tokiose mišiniuose galima išmatuoti tiek elektronų, tiek skylių pernašą. Nustatyta, kad 1:1:1 santykis užtikrina geriausią kompromisą tarp krūvininkų judrio ir sluoksnio morfologinės kokybės (žr. priedo 2 pav.). Skylių judris sumažėjo, palyginti su gryniais TPD sluoksniais, o tai yra būdinga mišrioms sistemoms dėl didesnio vidutinio atstumo tarp geriausiai krūvį pernešančių molekulių. Tuo tarpu elektronų pernaša buvo stebima tik mišiniuose, kuriuose yra karboranų, todėl galima teigti, kad elektronų transportą lemia būtent karboranų įvedimas. Tikėtina, kad tai susiję su energinių lygmenų suderinamumu: TPD (LUMO $\sim 2,3$ eV) molekulėse generuojami elektronai gali būti pernešami į karboranus. Bet TPD taip pat gali pernešti elektronus, tačiau juos yra sunku išmatuoti dėl daug kartų mažesnės fotosrovės elektronams nei skylėms, dėl to ši medžiaga dažnai taip pat naudojama kaip ir elektronus blokuojantis sluoksnis [10]. Vis dėlto šiai hipotezei patvirtinti būtina žinoti karboranų LUMO lygmenų padėtį, kuri literatūroje nėra tiksliai nustatyta [9].

Įvertinus ToF metodu nustatytą krūvininkų pernašos dispersijos parametą α (žr. priedo 1 lentelę), matyti, kad elektronų pernaša tampa mažiau dispersinė didinant karboranų arba TPD kiekį mišinyje (α didėja nuo $\sim 0,2$ iki $\sim 0,55$). Tai gali rodyti palankesnę energinių būsenų pasiskirstymą ir mažesnę gaudyklių poveikį. Skylių pernašos dispersija buvo mažesnė nei elektronų, o tai yra tikėtina, atsižvelgiant į efektyvią TPD skylių pernašą. Be to, didėjant TPD kiekiui mišinyje, skylių pernaša tapo dar mažiau dispersinė (α padidėjo nuo $\sim 0,62$ iki $\sim 0,77$), o karboranų kiekio didinimas šiam parametrai turėjo mažesnę įtaką.



6 pav. Skylių ir elektronų judrių priklausomybės nuo elektrinio lauko šaknies karboranų mišiniuose

Detektoriaus tipo bandinių matavimų atlikti nepavyko dėl per didelės tamsinės srovės. Ji pasikartojė visuose bandiniuose su TPD (žr. priedo 5 pav.). Esant tokio dydžio tamsinei srovei, voltamperinių charakteristikų su turima įranga instaliuotoje rentgeno aparaturoje išmatuoti nepavyko. Norint sumažinti injekciją, reikėtų parinkti kontaktus, kurių Fermi lygmuo turėtų didesnę energinę skirtumą su TPD HOMO lygmeniu.

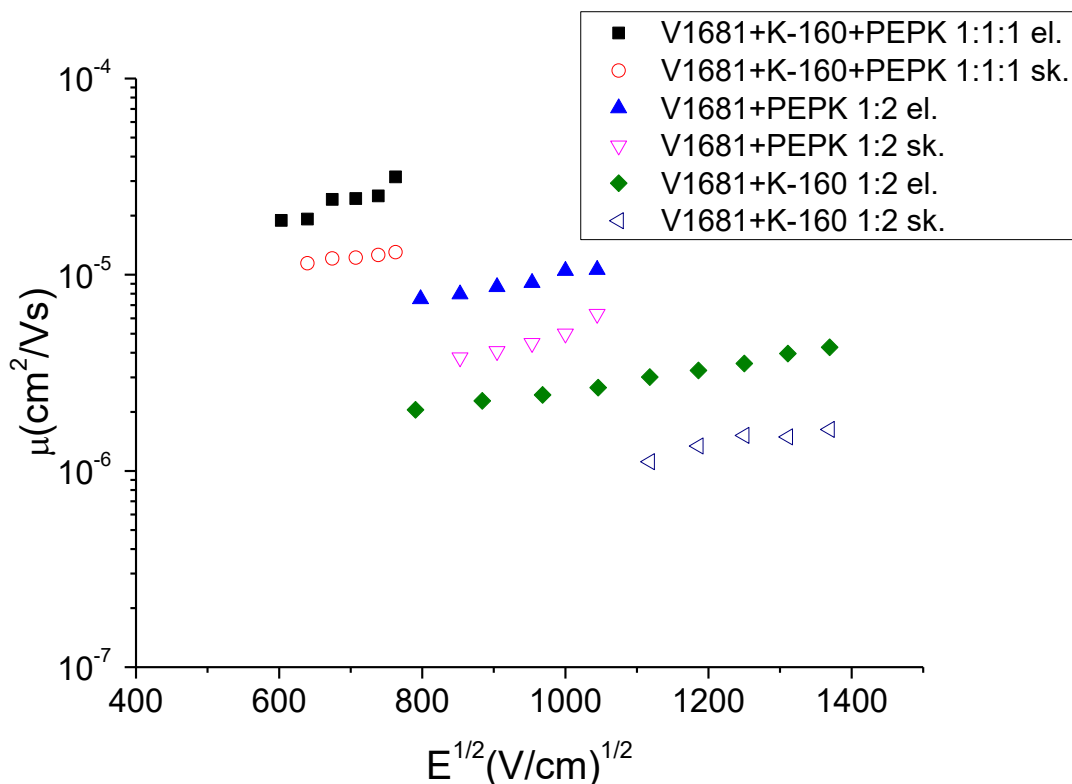
Apibendrinant galima teigti, kad dėl didelio energinio tarpo ir prasto technologiškumo iš grynų karboranų ir jų junginių sunku formuoti kokybiškus sluoksnius iš tirpalų, todėl nepavyko jų charakterizuoti. Maišant karboranus su polimerais, pavyko pagerinti jų technologiškumą liejant sluoksnius iš tirpalų. Į sluoksnius pridėjus skylių pernašos medžiagos TPD, pavyko gauti sluoksnius, pasižyminčius skylių ir elektronų pernaša. Tačiau TPD padidino tamsinę srovę, kuri netrukdyt krūvio pernašos matavimams, bet buvo per didelė rentgeno apšvitinimo matavimams. Dėl to nepavyko įvertinti šių sluoksnių pritaikymo detektoriams potencialo.

6.2 V1681 ir V1770.

Grynoji V1681 medžiaga pasižymėjo prastu tirpumu, todėl, naudojant liejimo iš tirpalo metodą, nepavyko suformuoti vientiso sluoksnio. Pastebėta, kad maišant V1681 su kitomis sluoksnio formavimo medžiagomis, kai jos kiekis mišinyje yra mažesnis, tirpumas reikšmingai pagerėja ir gaunamas vizualiai homogeniškas tirpalas. Šiuo atveju vizualiai visiškai medžiagų ištirpimas buvo pasiektas, kai V1681 dalis mišinyje buvo ne didesnė kaip 1:2 su kita medžiaga.

Iš ToF kinetikų (žr. priedo 6 pav.) apskaičiuotos V1681 mišinių krūvininkų judrio priklausomybės nuo elektrinio lauko pateiktos 7 paveiksle. Nustatyta, kad didžiausi krūvininkų judriai pasiekiami naudojant trijų komponentų mišinį – V1681, K-160 ir PEPK santykiu 1:1:1. Pašalinus bent vieną iš komponentų, stebimas judrio sumažėjimas. Ypač reikšmingas efektas pastebimas pašalinus PEPK, o tai rodo teigiamą polimero įtaką molekulių susipakavimui ir krūvininkų pernašos kelių formavimuisi. K-160 į sistemą buvo įvestas dėl jo struktūroje esančių bromo atomų, kurie turėtų padidinti rentgeno spinduliuotės sugertį. Gauti rezultatai rodo, kad K-160 ne tik nepablogina skylių ir elektronų pernašos, bet kai kuriais atvejais ją pagerina, o tai gali būti siejama su palankesniu molekulinio susipakavimu mišinyje, nes grynuose K-160 sluoksniuose jokios krūvio pernašos pamatuoti nepavyko.

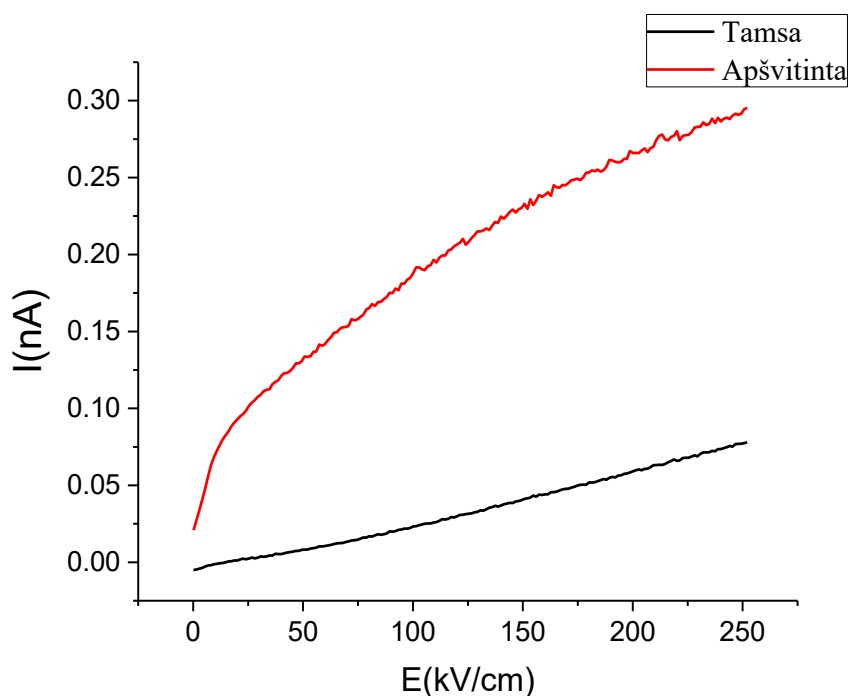
Taip pat nustatyta, kad V1681 mišiniai pasižymi bipoline krūvininkų pernaša, nes tiek mišiniuose su PEPK, tiek su K-160 buvo stebima ir elektronų, ir skylių pernaša. Tuo tarpu atskirai PEPK pasižymi prasta skylių pernaša ($10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [11]), o grynuose K-160 sluoksniuose jokios krūvininkų pernašos išmatuoti nepavyko. Gautos elektronų judrio vertės visais atvejais yra bent du kartus didesnės už skylių judrio vertes. Tikėtina, kad tai lemia molekulėje esančios ciano grupės (žr. 2 pav.), kurios gerina elektronų pernašos savybes.



7 pav. V1681 mišinių skylių ir elektronų judrių priklausomybės nuo elektrinio lauko šaknies

Įvertinus ToF metodu nustatytą krūvininkų pernašos dispersijos parametą α (žr. priedo 1 lentelę), matyti, kad į mišinį įvedus PEPK, elektronų pernaša tampa mažiau dispersinė (α padidėja nuo $\sim 0,2$ iki $\sim 0,3$), o skylių atveju α padidėja nuo $\sim 0,27$ iki $\sim 0,47$. Tai rodo, kad polimeras gerina krūvininkų pernašos vienalytiškumą ir mažina gaudyklių įtaką. Be to, didesnės α reikšmės skylėms rodo, kad jų pernaša yra mažiau dispersinė nei elektronų. Tokie rezultatai leidžia daryti prielaidą, kad PEPK turi teigiamą įtaką energinių lygmenų pasiskirstymui. Kita vertus, trijų medžiagų mišinyje dispersijos parametrai nepakito, lyginant su V1681+PEPK, o tai rodo, kad K-160 neturi reikšmingos įtakos energinių lygmenų pasiskirstymui.

Gauti rezultatai rodo, kad didžiausią potencialą taikyti detektoriuose turi trijų komponentų mišinys. Siekiant tai patikrinti, buvo suformuotas storesnis ($\sim 12 \mu m$) sluoksnis ir išmatuotos tamsinės bei rentgeno spinduliuote apšvitintos srovės priklausomybės nuo elektrinio lauko (žr. 8 pav.). Iš gautų priklausomybių nustatyta, kad elektrinio lauko intervale nuo 0 iki 50 kV/cm šviesos ir tamsos signalų santykis siekia apie 15. Toliau didėjant elektriniam laukui, šis santykis mažėja dėl augančios tamsinės srovės ir esant didžiausioms lauko reikšmėms, sumažėja iki ~ 3 . Tai rodo, kad optimalus šio detektoriaus veikimas pasiekiamas esant mažesniems elektriniams laukams. Tinkamai parinkus elektrodų medžiagą ir sumažinus elektronų injekciją, tikėtina, kad tamsinė srovė sumažėtų, o detektoriaus veikimas aukštesniuose elektriniuose laukuose pagerėtų.



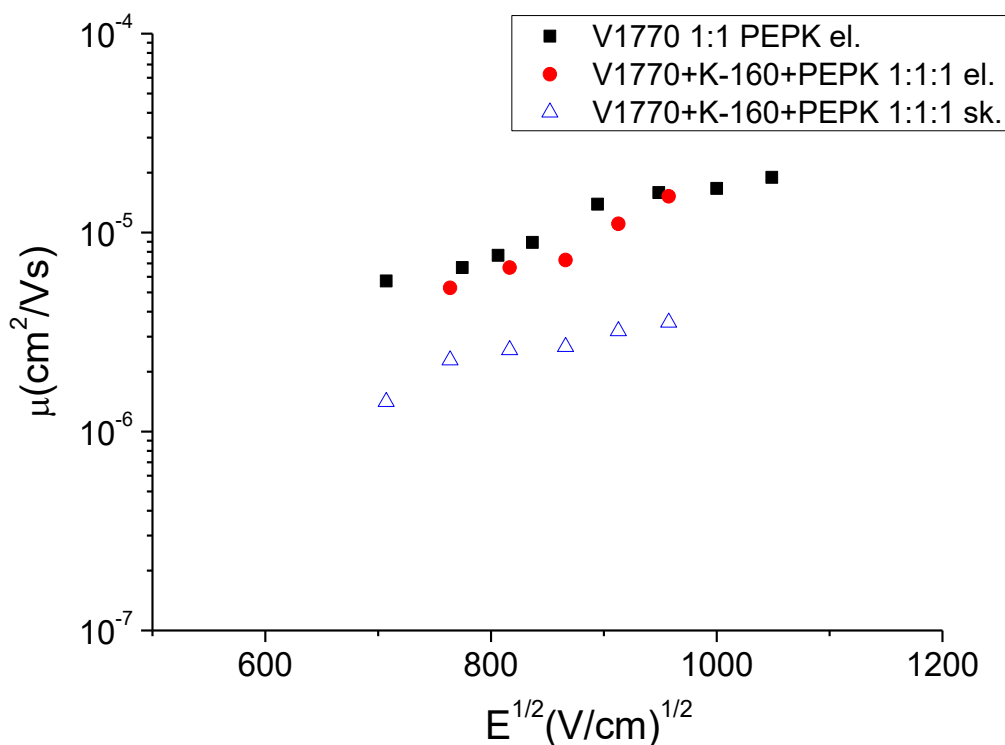
8 pav. V1681+K-160+PEPK srovės nuo elektrinio lauko charakteristikos

V1770 medžiaga nepasižymėjo nei tirpumo, nei kristalizacijos problemomis, tačiau, nepaisant to, keliuose nepriklausomuose grynosios medžiagos bandiniuose nepavyko išmatuoti nei elektronų, nei skylių judrio taikant nei ToF, nei FotoCELIV (fotogeneruotiems krūvininkams) metodikas. Tai rodo, kad, nors sluoksnio morfologija buvo tinkama, krūvininkų generacija arba pernaša šioje medžiagoje yra nepakankama patikimiems matavimams atlikti.

Maišant V1770 su K-160 ir PEPK, analogiškai kaip V1681 atveju, pavyko išmatuoti tiek elektronų, tiek skylių judrį (žr. 9 pav.). Nustatyta, kad geriausias elektronų judris šiuose mišiniuose yra mažesnis nei geriausias V1681 sistemose ($\sim 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), o tai rodo, kad nors V1770 molekulėje esančios esterio grupės pagerina medžiagos technologinį pritaikomumą, t. y. sluoksnio formavimąsi, tačiau sumažėjęs ciano grupių kiekis neigiamai veikia elektronų pernašos savybes. Maišant V1770 tik su PEPK, nepavyko išmatuoti skylių judrio, priešingai nei V1681 atveju. Tuo tarpu V1770, K-160 ir PEPK mišinyje elektronų judris iš esmės nepakito, tačiau tapo įmanoma išmatuoti skylių pernašą. Skylių judris išliko kelis kartus mažesnis nei elektronų, o tai patvirtina ciano grupių svarbą elektronų pernašai. Šie rezultatai leidžia daryti prielaidą, kad K-160 prisideda prie geresnio molekulių susipakavimo sluoksnyje. Apibendrinant galima teigti, kad V1681 pasižymi geresnėmis krūvininkų pernašos savybėmis nei V1770, tačiau su V1770 lengviau suformuoti vientisus sluoksnius.

Įvertinus ToF metodu nustatytą elektronų pernašos dispersijos parametą α (žr. priedo 1 lentelę), nustatyta, kad, į mišinį įvedus K-160, pernašos dispersija sumažėja (α padidėja nuo $\sim 0,1$

iki $\sim 0,17$), o tai rodo tolygesnį energinių būsenų pasiskirstymą ir geresnį molekulių susipakavimą. Tai leidžia teigti, kad K-160 turi teigiamą poveikį HOMO ir LUMO lygmenų pasiskirstymui. Tačiau, palyginti su V1681 pagrindu sudarytais mišiniais, V1770 sistemose išlieka didesnė pernašos dispersija, o tai rodo gerokai prastesnes elektronų ir skylių pernašos savybes matuotuose bandiniuose. Tai rodo, kad gera gryno sluoksnio morfologija neužtikrina gerų krūvininkų pernašos savybių, tačiau kitų medžiagų pridėjimas pagerina krūvio pernašos savybes.

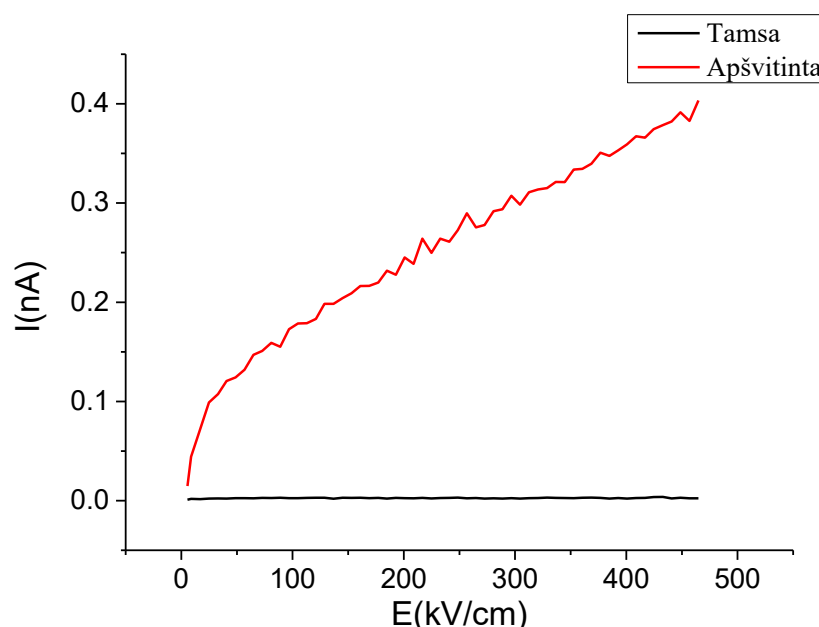


9 pav. V1770 mišinių skylių ir elektronų pernašos priklausomybės nuo elektrinio lauko šaknies

Gauti rezultatai rodo, kad didžiausią potencialą taikyti detektoriuose turi trijų komponentų mišinys. Siekiant tai patikrinti, buvo suformuotas storesnis ($\sim 3 \mu m$) sluoksnis ir išmatuotas tamsinės bei rentgeno spinduliuote apšvitintos srovės skirtumas (žr. 10 pav.). Iš gautų priklausomybių nustatyta, kad šviesos ir tamsos signalų santykis didėja didėjant elektriniam laukui: nuo ~ 25 , esant mažiems laukams, jis sparčiai padidėja iki ~ 60 , kai elektrinis laukas yra apie 8 kV/cm, o vėliau tolygiai didėja iki ~ 160 visame tirtame intervale. Toks elgesys siejamas su santykinai lėtai didėjančia tamsine srove, priešingai nei V1681 atveju. Tai rodo, kad šioje sistemoje naudojami aliuminio elektrodai yra tinkamesni, nes leidžia sumažinti nepageidaujamą krūvininkų injekciją iš elektrodų.

Apibendrinant galima teigti, kad V1681 dėl didesnio ciano grupių kiekio pasižymi geresnėmis elektronų pernašos savybėmis ir geba pernešti tiek elektronus, tiek skyles, tačiau iš šios

medžiagos sudėtingiau suformuoti kokybiškus sluoksnius. Tuo tarpu V1770, kurioje dalis ciano grupių pakeista esterio grupėmis, pasižymi prastesnėmis krūvininkų pernašos savybėmis, bent jau tirtuose bandiniuose, tačiau geresniu technologiniu pritaikomumu. Eksperimentiniai rezultatai rodo, kad naudojant aliuminio elektrodus, V1770 gali būti perspektyvesnė detektorių medžiaga, nes mažesnė tamsinė srovė leidžia pasiekti didesnę šviesos ir tamsos signalų santykį.



10 pav. V1770+K-160+PEPK srovės nuo elektrinio lauko charakteristikos

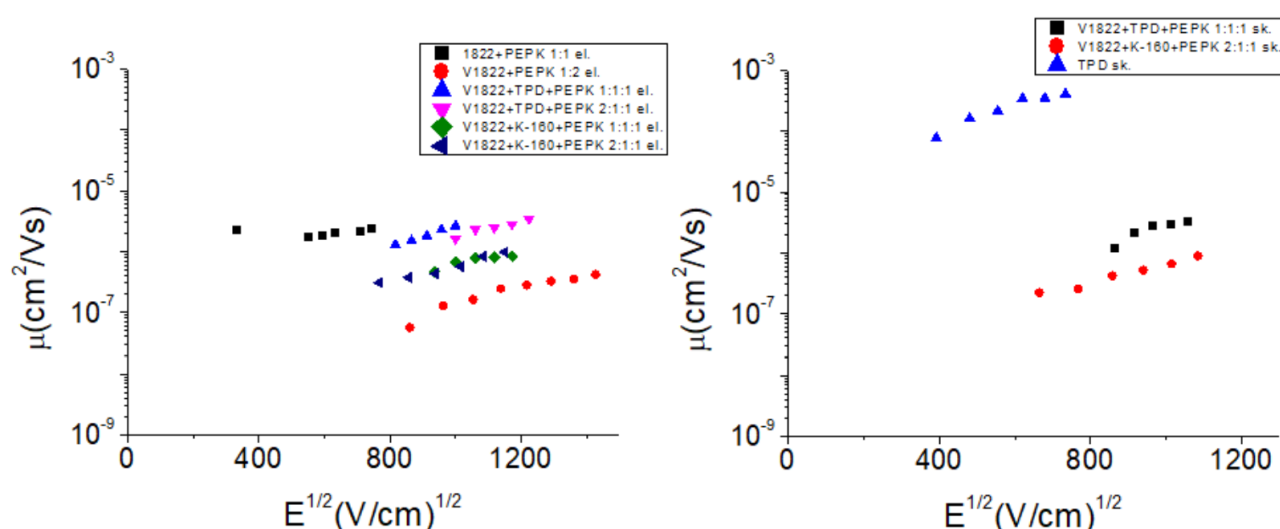
6.3 V1822.

Grynoji V1822 medžiaga pasižymėjo prastu tirpumu, todėl, naudojant liejimo iš tirpalo metodą, nepavyko suformuoti vientiso sluoksnio. Tačiau maišant V1822 su polimeru PEPK ir naudojant chloroformą (CHCl_3) kaip tirpiklį, pavyko gauti homogenišką tirpalą, o to nepavyko pasiekti naudojant kitus tirpiklius. Nepaisant to, medžiaga išlaikė polinkį kristalizuotis net ir mišiniuose su polimeru, tačiau didinant PEPK kiekį, sluoksnių morfologija vizualiai pagerėjo (žr. priedo 3 pav.). Optinės sugerties matavimai parodė ryškią sugerties juostą ties ~ 655 nm (žr. priedo 4 pav.), kuri būdinga V1822 medžiagai, kadangi kiti mišinio komponentai šioje spektro srityje nesugeria. Dėl šios priežasties krūvininkų generacijai buvo pasirinktas 655 nm bangos ilgis.

Iš ToF kinetikų (žr. priedo 5 pav.) apskaičiuoti mišinių krūvininkų judriai pateikti 11 paveiksle. Nustatyta, kad didžiausios elektronų ir skylių judrio vertės pasiekiamos trijų komponentų mišinyje, sudarytame iš V1822, TPD ir PEPK santykiu 1:1:1. Tai gali reikšti, kad esant tokiam medžiagų santykiui molekulės susipakuoja optimaliausiai. Maišant V1822 tik su PEPK, didžiausi elektronų judriai buvo gauti esant 1:1 santykiui, tačiau tokių sluoksnių morfologinė kokybė vizualiai buvo prastesnė, nes jie iš dalies kristalizavosi, kaip matyti priedo 3 pav. Pakeitus TPD į K-

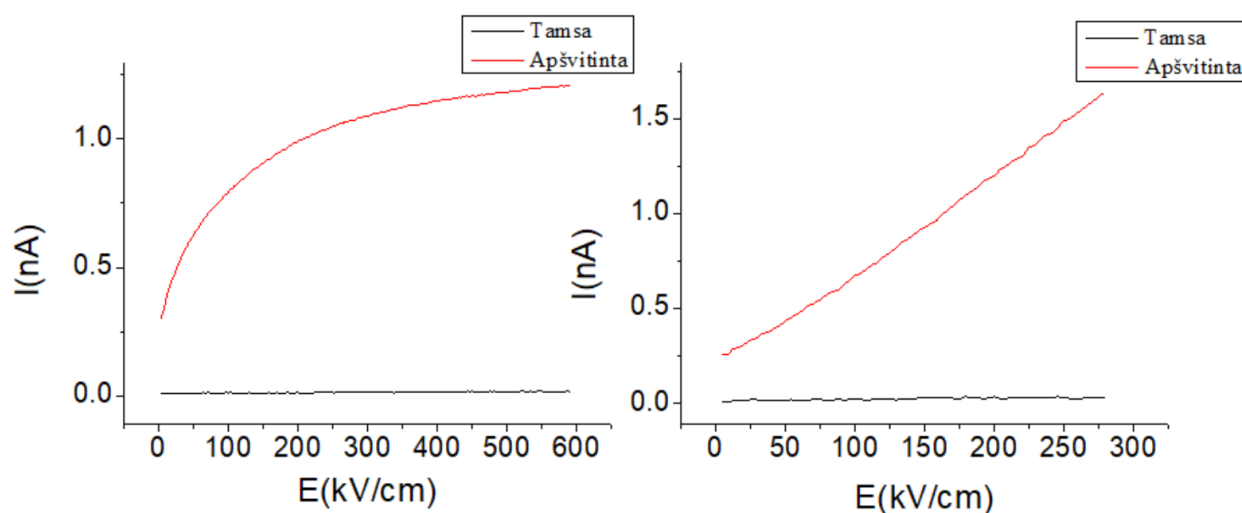
160, krūvininkų judriai sumažėjo maždaug puse eilės dydžio, o tai rodo mažiau efektyvią pernašą šioje sistemoje. Taip pat nustatyta, kad V1822 koncentracijos pokyčiai (tirtose ribose) trijų komponentų mišiniuose turi nedidelę įtaką krūvininkų judriui.

Įvertinus ToF metodu nustatytą krūvininkų pernašos dispersijos parametą α (žr. priedo 1 lentelę), nustatyta, kad elektronų pernašos dispersija daugeliu atvejų mažai priklauso nuo mišinio sudėties ir išlieka apie $\alpha \sim 0,3$. Išskirtinis rezultatas gautas mišinyje, sudarytame iš V1822, TPD ir PEPK santykiu 1:1:1, kuriame α padidėja iki $\sim 0,45$. Tai gali rodyti optimesnį molekulių susipakavimą ir efektyvesnių krūvininkų pernašos kelių susidarymą. Skylių pernašos dispersiją pavyko įvertinti tik keliuose bandiniuose, o mažiausia dispersija nustatyta mišiniuose su K-160. Tai rodo šio komponento teigiamą įtaką skylių pernašos vienalytiškumui.



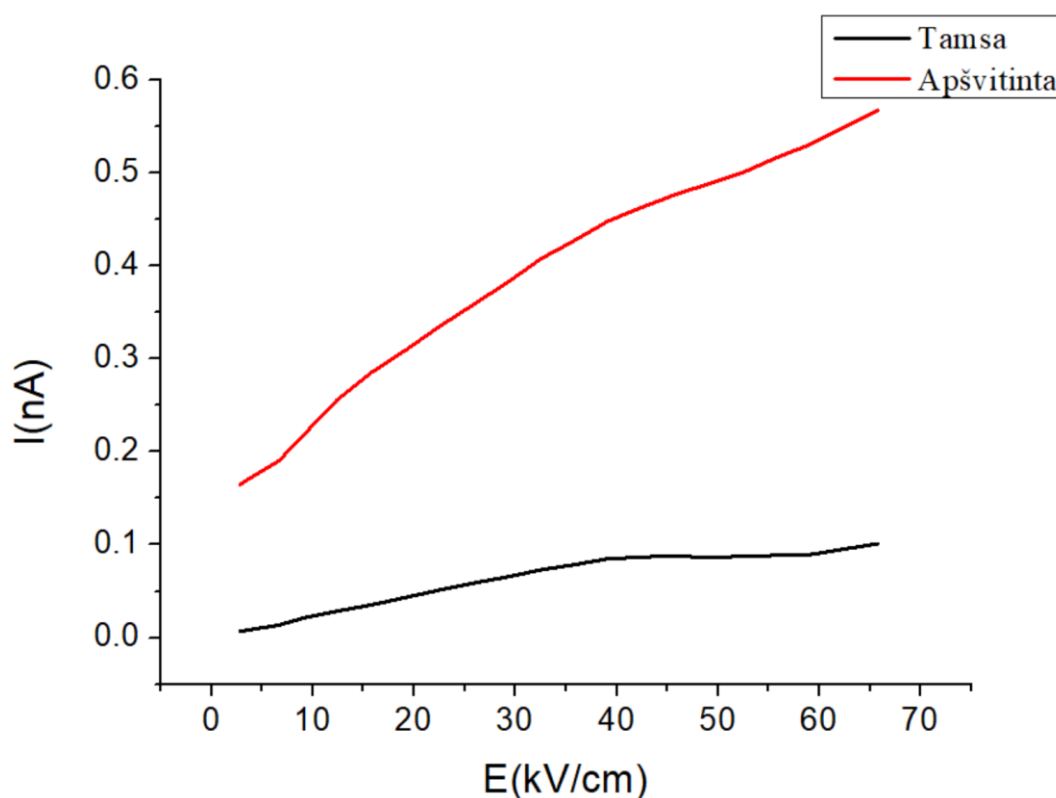
11 pav. Skylių ir elektronų judrių priklausomybės nuo elektrinio lauko šaknies mišiniuose

Matuojant detektoriaus tipo bandinius su TPD, buvo susidurta su padidėjusia tamsine srove (žr. priedo 4 pav.). Tačiau kai kuriuose bandiniuose buvo pastebėti pavieniai kontaktai, kuriuose tamsinė srovė buvo maža. Tai būtų galima sieti su didesne vienos iš medžiagų koncentracija ties kontaktais, kuri galėtų sumažinti krūvininkų injekciją. Gautos rentgeno spinduliuotės sugeneruotos srovės priklausomybės (žr. 12 pav.) rodo augimo tendenciją didėjant elektriniam laukui. Tai gali būti siejama su padidėjusiu krūvininkų judriu ir efektyvesniu jų atskyrimu. Taip pat viename iš bandinių buvo stebimas įsisotinimas (žr. 12 pav., kairėje), kuris gali būti siejamas su kontakto ribojama krūvininkų pernaša. Be to, rentgeno spinduliuotės sugeneruota srovė yra kelis kartus didesnė nei kitų medžiagų bandiniuose (V1681 ir V1770), o tai rodo, kad ši medžiaga efektyviau generuoja fotosrovę iš rentgeno spinduliuotės nei karboranų junginiai.



12 pav. Dviejų atskirų V1822 + TPD + PEPK (1:1:1) kontaktų srovės priklausomybės nuo elektrinio lauko

Vietoj TPD naudojant K-160, didelė tamsinė srovė, siekianti μA eilės, daugelyje kontaktų nebuvo stebima, tačiau didėjant elektriniam laukui (žr. 13 pav.) tamsinė srovė didėjo. Dėl tokio augimo anksčiau laiko įvykdavo kontakto pramušimas. Tokiai struktūrai reikėtų parinkti tinkamesnius kontaktus siekiant sumažinti nepageidaujamą krūvininkų injekciją. Fotosrovės augimo tendencija yra panaši į ankstesniuose bandiniuose stebėtą tendenciją, todėl tikėtina, kad optimizavus tiek kontaktus, tiek medžiagų santykį būtų galima pasiekti panašų veikimą kaip ir naudojant TPD, tačiau su geresniu atsikartojamumu tarp skirtingų kontaktų.



13 pav. V1822+K160+PEPK (1:1:1) srovės nuo elektrinio lauko charakteristikos

Apibendrinant galima teigti, kad V1822 medžiagos tirpumo ir kristalizacijos problemas galima sumažinti ją maišant su polimerais ir kitomis krūvį pernešančiomis medžiagomis. Geriausi bandiniai gauti maišant V1822 su TPD ir PEPK santykiu 1:1:1. Šiuose bandiniuose nustatytos didžiausios krūvininkų judrio vertės ir pavyko įvertinti rentgeno detektavimo galimybes. Dėl dažnai pasireiškiančios tamsinės srovės, siekiant optimizuoti detektoriaus veikimą, reikėtų tinkamiau parinkti kontaktų medžiagas.

7. Išvados

Apibendrinant galima teigti, kad mažamolekulines boro atomų turinčias medžiagas (karboranus, V1681, V1770 ir V1822) maišant su polimeru PEPK ir kitomis krūvį pernešančiomis medžiagomis (TPD ir K-160), pavyko gauti tiek elektronus, tiek skyles pernešančius sluoksnius, kurie yra tinkami rentgeno spinduliuotės detektoriams.

Daugiausia perspektyvos turi trijų medžiagų mišiniai dėl didžiausių pasiekiamų krūvininkų judrio verčių ir geriausių pernašos dispersijos parametrų. Didžiausi abiejų ženklų krūvininkų judriai buvo pasiekti V1681 mišiniuose ($\sim 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), tačiau didžiausios rentgeno apšvitinimo metu sugeneruotos srovės buvo gautos V1822 mišiniuose — iki 1,5 nA esant 4 mm^2 plotui, o tai rodo, kad V1822 turi geriausią krūvio fotogeneraciją.

V1770 pasižymėjo geriausiomis sluoksnio liejimo savybėmis ir mažiausia tamsine srove, o tai, naudojant turimus kontaktus, lėmė geriausią detektoriaus apšvitos ir tamsos signalų santykį.

Didžiausią potencialą detektorių pritaikymui turi V1822 dėl didelės fotosrovės, tačiau sluoksnių gamybos procesą vis dar reikia optimizuoti siekiant užtikrinti geresnį atsikartojamumą tarp skirtingų kontaktų.

8. Literatūros sąrašas

- [1] B. Chang, C.-H. Chen, A. Yabushita, et al. “ Ternary Blend Organic Photovoltaics with High Efficiency and Stability Through Energy Transfer and Molecular Packing Induced by an A-D-A Small Molecule.” *Small* 21, no. 34 (2025) DOI:[10.1002/sml.202500692](https://doi.org/10.1002/sml.202500692)
- [2] Konstantatos, G., Sargent, E. Nanostructured materials for photon detection. *Nature Nanotech* **5**, 391–400 (2010). DOI:[10.1038/nnano.2010.78](https://doi.org/10.1038/nnano.2010.78)
- [3] R. Ma, X. Jiang, T. A. Dela Peña, W. Gao, J. Wu, M. Li, S. V. Roth, P. Müller-Buschbaum, G. Li, Insulator Polymer Matrix Construction on All-Small-Molecule Photoactive Blend Towards Extrapolated 15000 Hour T80 Stable Devices. *Adv. Mater.* 2024, 36, 2405005
DOI:[10.1002/adma.202405005](https://doi.org/10.1002/adma.202405005)
- [4] X. Zhang, J. Jiang, B. Feng, H. Song ir L. Shen. Organic photodetectors: materials, device, and challenges. *Journal of Materials Chemistry C*, 11, 12453–12465 (2023).
DOI:[10.1039/D3TC02028B](https://doi.org/10.1039/D3TC02028B)
- [5] Z. Lan, M.-H. Lee, F. Zhu Recent Advances in Solution-Processable Organic Photodetectors and Applications in Flexible Electronics. *Advanced Intelligent Systems*, 2021, 4(3).
DOI:[10.1002/aisy.202100167](https://doi.org/10.1002/aisy.202100167)
- [6] Sergei Baranovski. Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics. Philipps University Marburg, 49-69, Germany (2006).
- [7] Chuan Liu, Kairong Huang, Won-Tae Park, Minmin Li, Tengzhou Yang, Xuying Liu, Lijuan Liang, Takeo Minaric ir Yong-Young Noh. A unified understanding of charge transport in organic semiconductors: the importance of attenuated delocalization for the carriers. *Mater. Horiz.*, 4, 608 (2017). DOI:[10.1039/C7MH00091J](https://doi.org/10.1039/C7MH00091J)
- [8] H. Bässler. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study. *Physica Status Solidi (b)*, 175(1), 15–56. (1993). DOI:[10.1002/pssb.2221750102](https://doi.org/10.1002/pssb.2221750102)
- [9] Matthias Scholz and Evamarie Hey-Hawkins, Carbaboranes as Pharmacophores: Properties, Synthesis, and Application Strategies, *Chemical Reviews* 2011 *III* (11), 7035-7062
DOI:[10.1021/cr200038x](https://doi.org/10.1021/cr200038x)
- [10] <https://www.ossila.com/products/tpd> (žiurėta 2026-04-30)

- [11] V. Gaidelis, V. Kriščiūnas ir E. Montrimas. Optical and photoelectric properties of thin layers of poly-n-epoxypropylcarbazole. *Thin Solid Films*, 38 (1976) 9-14
- [12] Harvey Scher ir Elliott W. Montroll. Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids. *Phys. Rev. B* 12, 2455 (1975).

9. Summary

Danielius Sakavičius

Application of TOF and CELIV methods to study carrier transport in mixtures of organic materials

The Masters Theses

Summary

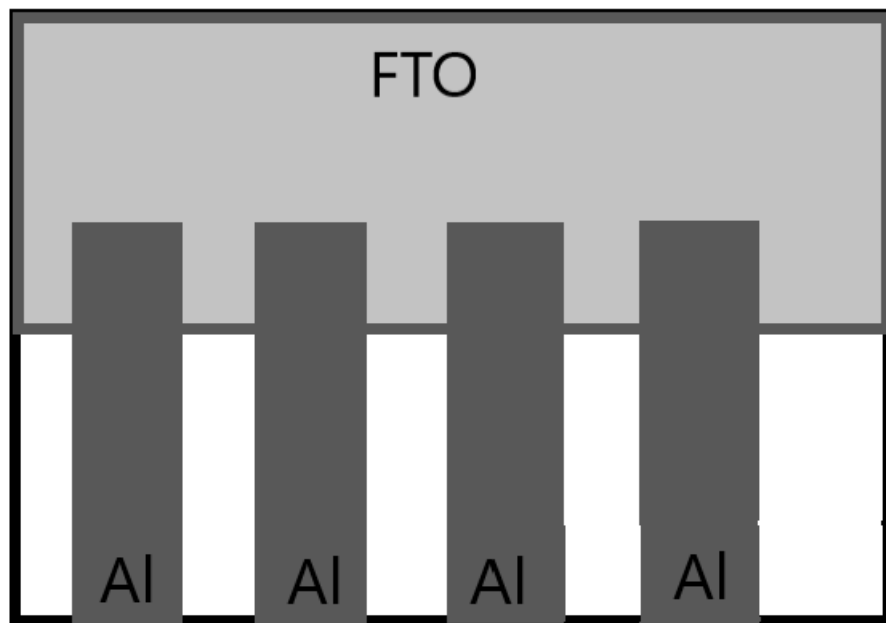
This master's thesis investigates charge transport properties in organic mixed semiconductor systems intended for application in X-ray detectors. The study focuses on newly synthesized boron-containing small molecules (V1681, V1770, and V1822) developed at Kaunas University of Technology, as well as commercially available *o*- and *m*-carboranes. These materials were combined with the polymer PEPK and additional charge-transport compounds (TPD and K-160) to improve film formation, charge transport, and detector performance.

The charge carrier transport properties of the prepared layers were investigated using the time-of-flight (ToF) method, while the layer thicknesses were determined using the CELIV technique. The results showed that pure boron-containing materials often suffer from poor solubility and crystallization, making it difficult to form homogeneous films suitable for measurements. However, mixing these materials with the polymer PEPK significantly improved the morphology and enabled reliable charge transport measurements.

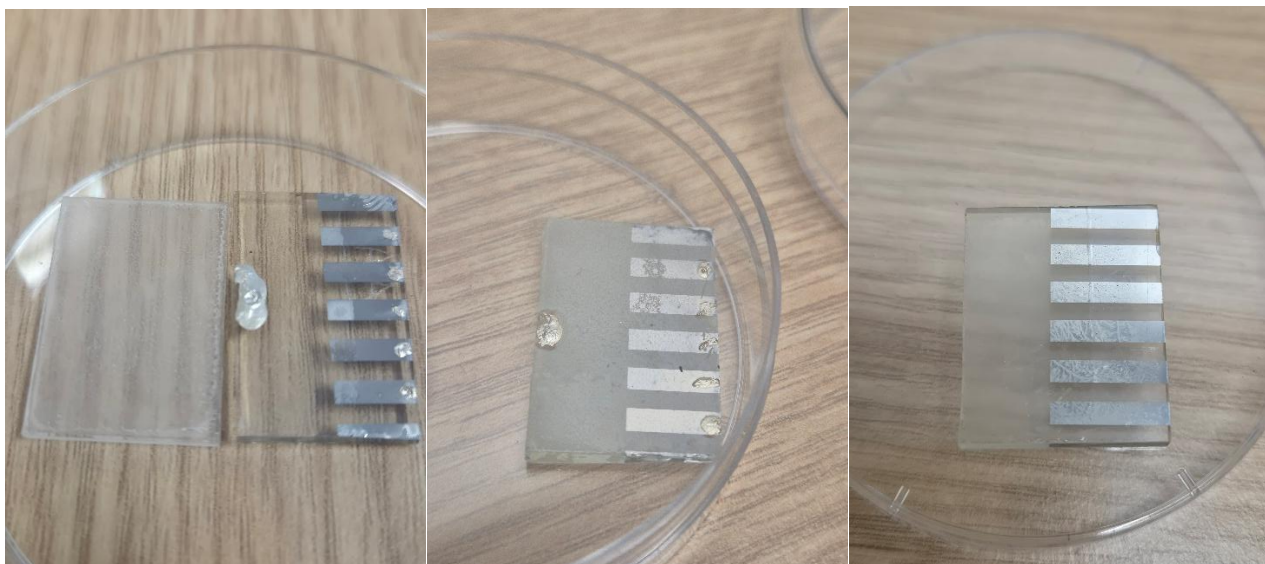
Among the investigated systems, V1681-based mixtures demonstrated the highest electron and hole mobilities, reaching values of up to approximately $3.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. V1770 mixtures exhibited lower charge carrier mobilities but showed improved film-forming properties and lower dark current, resulting in better signal-to-noise ratios in detector-type measurements. V1822-based mixtures showed the strongest X-ray-induced photocurrent, indicating the highest potential for X-ray detection applications.

Overall, the results demonstrate that combining boron-containing small molecules with polymer matrices and charge-transport materials is an effective approach for developing bipolar organic layers suitable for radiation detection applications. Among the investigated materials, V1822 showed the greatest potential for future X-ray detector development due to its high photocurrent response, although further optimization of layer fabrication and electrode materials is necessary to improve reproducibility and reduce dark current.

10. Priedas



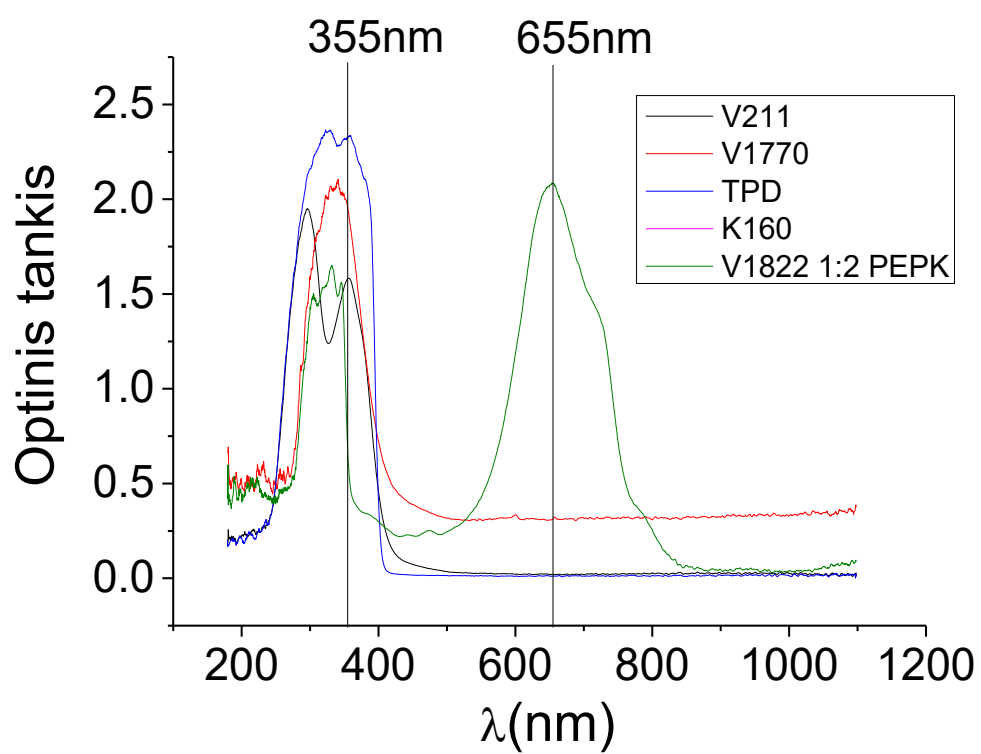
1 pav. Kontaktų konfiguracija



2 pav. Kairėje Grynas O karboranas su šalia O+TPD+PEPK(1:1:1) banynių. Viduri mišinio sluoksnis jei padidinsim karborano kiekį. Kairėje grynas M karboranas



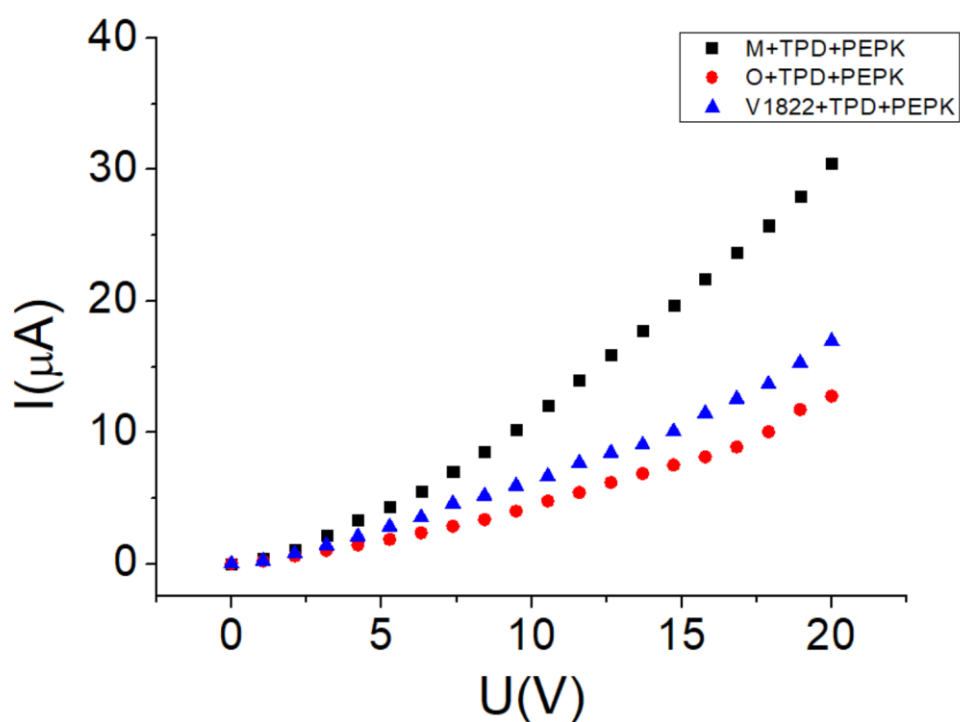
3 pav. Kairėje V1822+K-160+PEPK (1:1:1), dešinėje V1822+PEPK (2:1)



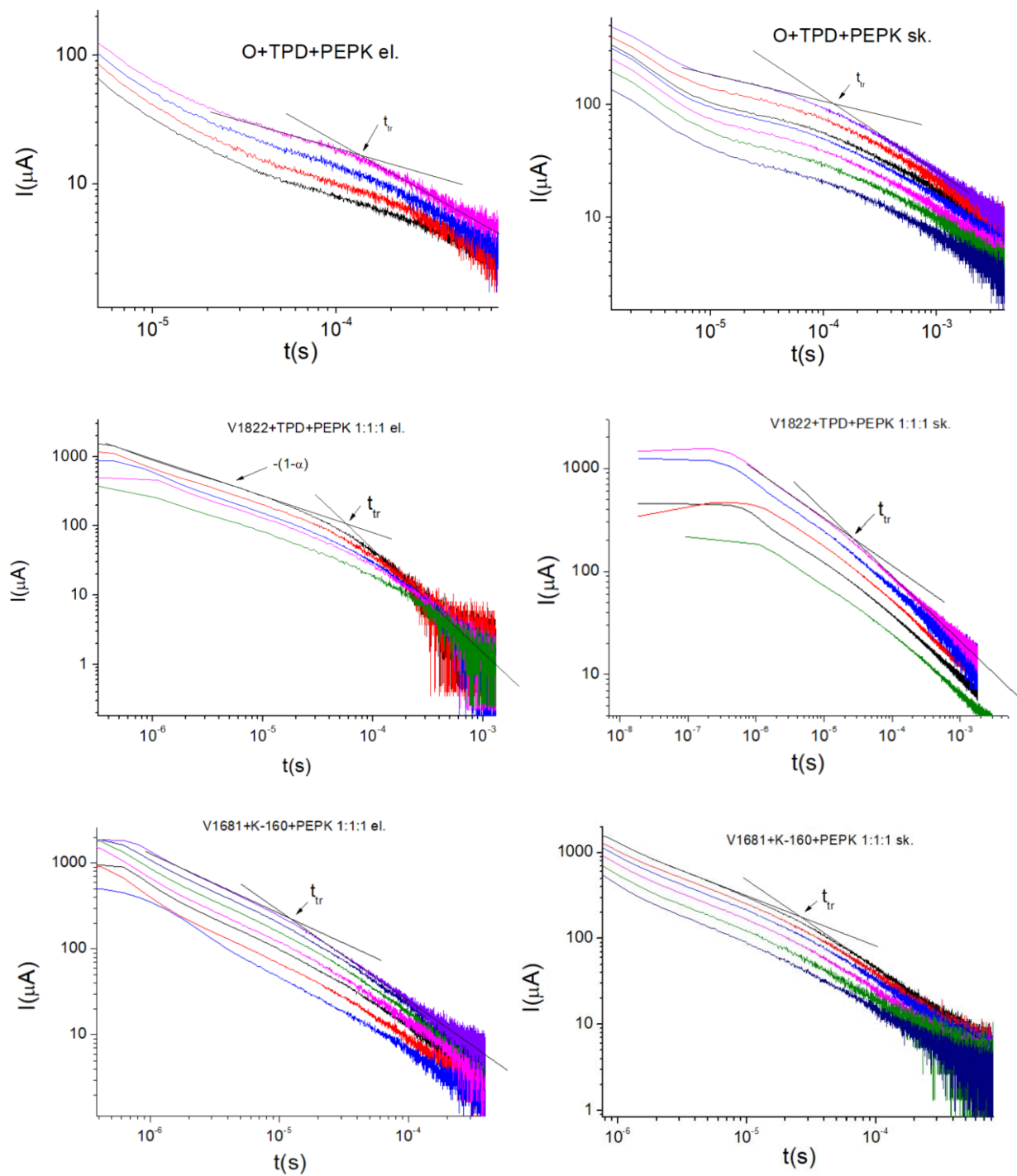
4 pav. Medžiagų išmatuotos optinės sugertis

Lentelė 1 Tiriamų bandinių matavimų rezultatai

	d(nm)	α	komentarai
V1681+PEPK 1:2	1100	el – 0,3 sk – 0,4	
V1681+K160 1:2	640	el – 0,2 sk – 0,27	
V1681+K160+PEPK 1:1:1	2200	el – 0,3 sk – 0,4	
V1681+K160+PEPK 1:1:1 detektoriui	12000		
V1770+PEPK	1200	el – 0,1	Skylės nesimatavo
V1770+K160+PEPK	1000	el – 0,17 sk – 0,25	
V1770+K160+PEPK detektoriui	3000		
TPD	1300		
TPD+PEPK 1:1	1000	sk – 0,26	
O+TPD+PEPK 1:1:1	1400	el – 0,2 sk – 0,62	
O+TPD+PEPK 1:2:1	1100	el – 0,55 sk – 0,77	
O+TPD+PEPK 2:1:1	1100	el – 0,4 sk – 0,61	
M+TPD+PEPK 1:1:1	2000	el – 0,3 sk – 0,67	
V1822+ PEPK 1:1	1000	el – 0,33	Kraštai kristalizavosi
V1822+ PEPK 1:2	540	el – 0,31	
V1822+TPD+PEPK 1:1:1	1080	el – 0,45 sk – 0,56	
V1822+TPD+PEPK 2:1:1	800	el – 0,28	
V1822+K160+PEPK 1:1:1	800	el – 0,31	
V1822+K160+PEPK 2:1:1	680	el – 0,3 sk – 0,78	
V1822+K160+PEPK 1:1:1 detektoriui	3100		
V1822+TPD+PEPK 1:1:1 detektoriui	4500		
V1822+TPD+PEPK 1:1:1 detektoriui	3000		



5 pav. Bandinių voltamperinės charakteristikos su TPD neapšvitinus



6 pav. Pavyzdinės ToF kinetikos