

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Rokas
DOBUŽINSKAS

Jonizuojančios spinduliuotės įtaka organinių ir hibridinių medžiagų elektrinėms savybėms

DAKTARO DISERTACIJA

Technologijos mokslai,
Medžiagų inžinerija T 008

VILNIUS 2020

Disertacija rengta 2013 – 2019 metais Vilniaus universitete

Mokslinis vadovas:

prof. dr. Kęstutis Arlauskas (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T 008)

Gynimo taryba:

Pirmininkas – **prof. habil. dr. Sigitas Tamulevičius** (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T 008).

Nariai:

prof. habil. dr. Jūras Banys (Vilniaus Universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T 008);

dr. Kristijonas Genevičius (Vilniaus Universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T 008);

prof. dr. Jonas Matukas (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, fizika – N 002);

prof. dr. Nerija Žurauskienė (Fizinių ir technologijos mokslų centras, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T 008).

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2020 m. rugsėjo mėn. 10 d. 14 val. VU Botanikos sodo informacinio centro auditorijoje. Adresas: (Kairėnų g. 53, 2 aukštas, LT-10239 Vilnius, Lietuva), tel. +370 5 219 3139; el. paštas hbu@bs.vu.lt.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto ir Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose ir Vilniaus universiteto interneto svetainėje adresu: <https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Rokas
DOBUŽINSKAS

Influence of Ionizing Radiation to Electric Characteristics of Organic and Hybrid Organic-inorganic Materials

DOCTORAL DISSERTATION

Technology Sciences,
Materials Engineering, T 008

VILNIUS 2020

This dissertation was written between 2013 and 2019 (Vilnius University).

Academic supervisor:

Prof. Dr. Kęstutis Arlauskas (Vilnius University, Technological Sciences, Materials Engineering – T 008)

This doctoral dissertation will be defended in a public meeting of the Dissertation Defence Panel:

Chairman – Prof. Habil. Dr. Sigitas Tamulevičius (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Materials Engineering – T 008).

Members:

Prof. Habil. Dr. Jūras Banys (Vilnius University, Technological Sciences, Materials Engineering – T 008);

Dr. Kristijonas Genevičius (Vilnius University, Technological Sciences, Materials Engineering – T 008);

Prof. Dr. Jonas Matukas (Vilnius University, Nature Sciences, Physics – N 002);

Prof. Dr. Nerija Žurauskienė (Vilnius University, Technological Sciences, Materials Engineering – T 008).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 14:00 on 10 September 2020 in VU Botanical garden information centre.

Address: Kairėnų g. 53, 2nd floor, LT-10239 Vilnius, Lithuania), Tel. +370 5 219 3139; e-mail hbu@bs.vu.lt.

The text of this dissertation can be accessed at the libraries of Vilnius University and the Center for Physical Sciences and Technology, as well as on the website of Vilnius University: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius.

TURINYS

Turinys	5
Trumpinių sąrašas	8
Įvadas	11
Darbo tikslai.....	13
Darbo uždaviniai.....	14
Ginamieji disertacijos teiginiai	14
Publikacijų sąrašas ir pranešimai.....	14
Autoriaus indėlis.....	16
1. Tyrimų apžvalga.....	17
1.1. Plokštieji rentgeno spinduliuotės vaizduokliai.....	17
1.2. Rentgeno spinduliuotės fotopulsuotiniai ir jų savybės.....	20
1.2.1. Kvantinis efektyvumas QE	21
1.2.2. Elektronų-skylių porų kūrimo energija W_{\pm}	23
1.2.3. Tamsinė srovė I_d	24
1.2.4. Rentgeno spinduliuotės sukurta fotosrovė	24
1.2.5. Krūvininkų surinkimo efektyvumas	24
1.2.6. Rentgeno spinduliuotės jautris	25
1.2.7. Rentgeno spinduliuotės žala ir sluoksnių degradacija	27
1.2.8. Didelio ploto vaizduoklių gamyba.....	27
1.2.9. Greitaveika.....	28
1.3. Organiniai rentgeno spinduliuotės fotopulsuotiniai	29
1.3.1. Pirmieji polimeriniai sluoksniai jautrūs rentgeno spinduliuotei ...	29
1.3.2. Poli(triarilamino) rentgeno spinduliuotės jutikliai	30
1.3.3. Krūvininkų judrio įtaka rentgeno spinduliuotės jautriui	31
1.3.4. Sunkiųjų elementų įtaka organiniams rentgeno spinduliuotei jautriams sluoksniams.....	32
1.3.5. Padidinto laidumo hibridiniai rentgeno spinduliuotės jutikliai.....	35
Apibendrinimas.....	37
2. Tiriamojo darbo metodai.....	38
2.1. TPTB ir ZnCdS mišinių tyrimo metodai.....	38

2.2. Karbazolo molekulinų darinių su volframo dalelėmis tyrimo metodai	42
2.2.1. Naudotos medžiagos ir jų kilmė	42
2.2.2. Lydalo išsukimo metodas	42
2.2.3. Matavimų metodai	46
3. Tyrimų rezultatai	48
3.1. Mažamolekulinės organinės medžiagos ir ZnCdS sluoksnių tyrimas	48
3.2. Organinių medžiagų su karbazolilo šakomis ir volframo dalelių sluoksnių tyrimas	54
3.3. Rentgeno spinduliuotės jautrio padidėjimo fizikinis mechanizmas...	62
3.3.1. Elektrinio lauko sukurta antrinė emisija iš volframo nanodalelių	64
3.3.2. Jonizacijos energijos nuostolių metalinių nanodalelių viduje modelis.....	76
3.3.3. Eksperimentinių jautrio skirtumų aiškinimas remiantis teoriniu modeliu	80
3.3.4. Apibendrinimas.....	82
Išvados.....	84
Summary	85
Introduction	85
Main goals	87
Objectives	88
Statements to defend.....	88
List of publications	88
Conference presentations.....	89
Author's contribution.....	90
1. Materials and Methods.....	91
1.1. Investigation methods of TPTB and ZnCdS compounds.....	91
1.2. Layers of carbazole molecular derivatives with tungsten nanoparticles	94
1.2.1. Materials and their origin.....	94
1.2.2. Methods	95
2. Experimental results and discussion	98

2.1. Investigation of TPTB layers with ZnCdS.....	98
2.2. Investigation of carbazolyI-containing molecule layers with tungsten particles	104
2.3. Physical mechanism of X-ray sensitivity increase.....	110
2.3.1. The effect of the field-assisted secondary emission from high-Z nanoparticles	112
2.3.2. The effect of the ionization energy losses inside metallic nanoparticles	123
2.3.3. Interpretation of the experimental differences of sensitivity in terms of the theoretical model	129
Conclusions	131
Literatūros sarakšas / References	132
Padēkos žodis	146
Curriculum Vitae.....	149
Publikacijų sarakšas ir jų kopijos / List of Publications and Their Copies ..	150
1-oji publikacija / 1 st publication	151
2-oji publikacija / 2 nd publication	159
3-oji publikacija / 3 rd publication.....	170

TRUMPINIŲ SĄRAŠAS

- Z – atominis numeris
 α – silpimo koeficientas [μm^{-1}]
 E – energija (vartojama energijos apibrėžimui: krūvininkų, fotonų, ir kt.)
 F – elektrinio lauko stipris
PVK - poli(9-vinilkarbazolas)
PRSV – plokštieji rentgeno spinduliuotės vaizduokliai (angl. FPXI – flat panel x-ray imagers)
 μ - krūvininkų judris [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]
TPD – klasikinė organinė skylių pernašos medžiaga N,N'-Bis(3-metilfenil)-N,N'-difenilbenzidinas
TPTB - N,N,N',N'-Tetra(p-tolyl)benzidinas
TFT – plonasluoksnis tranzistorius
FET – lauko tranzistorius
 C – elektrinė talpa
Fotosrovė I_{ph} - rentgeno spinduliuotės indukuotas elektros srovės stipris
Tamsinė srovė I_{d} – tamsoje išmatuotas detektoriaus elektros srovės stipris
 $I_{\text{X-ray}}$ – elektrinis srovės stipris išmatuotas detektorių apšvietus rentgeno spinduliuote
a-Se – amorfinis selenas
a-Si – amorfinis silicis
FF - užpildos koeficientas (angl. *Fill factor*)
 E_{ph} – fotono energija
 E_{r} – elektrono ryšio energija
 QE – kvantinis efektyvumas
PVD – fizinis garų nusodinimo metodas
 δ – silpimo/sugerties gylis [μm]
ESP – elektrono-skyklės pora
 W_{\pm} - vidutinė elektrono-skyklės porų kūrimo energija
 e – elementarusis krūvis
MEH-PPV - populiarusis organinis puslaidininkis poli[1-metoksi-4-(2-ethylhexiloksi)-fenilenevinilenas]
PFO - poli(9,9-dioctilfluorenas)
ITO – indžio alavo oksidas
PEDOT:PSS – organinis pasluoksnis poly(3,4-etilendioksitiofeno) polistireno sulfonatas
PTAA - poli(triarilaminas)

2C – viena iš trijų darbe tirta organinė šakotos struktūros medžiaga 1,3-bis[6-(karbazol-9-il)-5-(karbazol-9-metil)-2-hidroksi-4-oksaheksiloksi]benzenas

2Ph - viena iš trijų darbe tirta organinė šakotos struktūros medžiaga 1,3-bis[6-(karbazol-9-il)-5-(difenilamino-N-metil)-2-hidroksi-4-oksaheksiloksi]benzenas

2CBr - viena iš trijų darbe tirta organinė šakotos struktūros medžiaga 1,3-bis[5-(3,6-dibromokarbazolio)-9-metil)-6-(karbazol-9-il)-2-hidroksi-4-oksaheksiloksi]-benzenas

T_g – stiklėjimo temperatūra

DSC – diferencinė skenavimo kalorimetrija

XTOF - kserografinis lėkio trukmės tyrimo metodas

MSC – sluoksnių gamyba lydalo išsukimo būdu (angl. Melt Spin-coating)

Wp – volframo dalelės (angl. tungsten [W] particles)

SEM – skenuojanti elektronų mikroskopija

EDS – dispersinė rentgeno mikroskopija

Φ – rentgeno spinduliuotės srautas [$s^{-1} cm^{-2}$]

S_x – rentgeno spinduliuotės jautris (angl. X-ray sensitivity) išreikštas $C m^{-2} R^{-1}$ SI vienetais

S_n – šiame darbe naudojamas rentgeno spinduliuotės jautris [$nC Gy^{-1} cm^{-2}$] išreikštas naudojant vidutinę sugertosios dozės galią $\langle P_s \rangle$

$\langle P_s \rangle$ – vidutinė sugertosios dozės galia [$1 Gy = 1 J/kg$].

ζ - elektrinis užtrumpinimas

M - fotosrovės ir tamsinės srovės santykis

r-FWHM – išmatuoto signalo atsako plotis iki pusės maksimumo

t-FWHM – iš disko geometrijos apskaičiuotas plotis iki pusės maksimumo

r-PEAK – išmatuoto signalo amplitudė

ν - dažnis

$j_{exp.max}$ - maksimalūs išmatuoti fotosrovės tankis

j_{th} - teorinis srovės tankis apskaičiuotas atsižvelgiant į jonizacinius energijos nuostolius Wp viduje

$j_{th.hom}$ - teorinis srovės tankis apskaičiuotas tuo atveju, kai jonizacinės energijos nuostoliai Wp viduje yra nereikšmingi

Σ_{elast} - makroskopinis tampriosios sklaidos skerspjūvis

l – suminis elektrono nueitas kelias

x - dreifo sukeltas poslinkis

ν - elektrono vidutinė energija smūginės jonizacijos momentu

ν_{dr} - dreifo greitis

λ - laisvasis kelias
 E_i - elektrono vidutinė energija smūginės jonizacijos momentu
 l_i - vidutinis kelias iki smūginės jonizacijos
 Σ_{ion} - makroskopinis smūginės jonizacijos skerspjūvis
 D – difuzijos koeficientas
 dP/dE - elektronų energijos tikimybės tankis
 Δx - poslinkis, kuriame būtų didžioji dalis elektronų trajektorijos, jei pagreičio proceso metu nebūtų dreifo
 K - elektrinio lauko stimuliuojamo elektronų dauginimo koeficientas
 E'_w – volframo jonizacijos slenkstis
 E'_{org} – organinės matricos jonizacijos slenkstis
 E_{min} – elektronų slenkstinė energija, kurią viršijus prasideda smūginė jonizacija
 N_h - skaičius elektronų, kurių energija didesnė nei E_{min} ir kurie gali sukelti smūgio jonizaciją
 N_{low} – skaičius elektronų, kurių energija mažesnė nei E_{min} ir kurių dreifas išoriniame lauke nesukelia smūginės jonizacijos
 γ - vidutinis N_h pokytis dėl vieno jonizacinio smūgio (galimos jo vertės yra nuo -1 iki 1).
 x_i – vidutinis elektrono poslinkis (lygiagretus elektriniam laukui) iki smūginės jonizacijos
 Σ_w – volframo smūginės jonizacijos makroskopinis skerspjūvis
 Σ_{org} - organinės matricos smūginės jonizacijos makroskopinis skerspjūvis
 E_{exc} – organinės matricos sužadavimo energija
 $g(x)$ – elektronų generavimo sparta [$s^{-1} kg^{-1}$]
 A_w – energijos sugerties sparta volframe
 A_{matrix} – energijos sugerties sparta organinėje matricoje
 f - energijos dalis, kuri buvo paversta greitųjų elektronų energija
 E_{abs} – pilnutinė sugerta energija
 E_{loss} – rentgeno fluorescencijos pabėgusių fotonų energija
 $\mu_w(E')$ - masinis fotoelektrinės absorbcijos koeficientas volframe
 $\mu_{matrix}(E')$ - masinis fotoelektrinės sugerties koeficientas org. matricoje
 $\Phi_E(x)$ - spektrinis fotonų srauto tankis
 \bar{g} - vidutinė elektronų kūrimo sparta sluoksnyje

ĮVADAS

Organinės elektronikos sritis sparčiai plečiasi ir pastaruoju metu atrandama vis daugiau pritaikymų, o elektroaktyvieji angliavandeniliai susilaukia vis didesnio dėmesio tyrėjų tarpe, ypač fundamentinėse mokslo srityse [1–3]. Per paskutiniuosius du dešimtmečius organinių technologijų taikymai tapo unikalūs ir vertingi elektroninių prietaisų pramonėje. Pagrindinės plėtros kryptys yra stebimos elektronikoje, įvairiuose jutikliuose, bioelektronikoje, optoelektronikoje bei įvairiais funkciniais pritaikymais saulės elementuose [4–12].

Organiniai sluoksniai daugiausia gaminami tirpalų apdorojimo būdais: liejant, padėklo išsukimo būdu, “daktaro peilio” metodu ir purškiant [13–17]. Šie metodai suteikia galimybę pagaminti didelio ploto ir lanksčius prietaisus, tačiau tokiu būdu reikia maišyti polimerus ar mažas molekules su tirpikliais, o tai apsunkina gamybos procesus ir sumažina sluoksnuiotų struktūrų grynumą [18,19].

Tyrėjų dėmesį neseniai patraukė terminio lydymo apdorojimo būdai dėl jų pranašumų lyginant su tirpalo apdorojimo metodais [20–22]. Sluoksnius gaminant lydymo būdu nereikia naudoti toksiškų tirpiklių (pvz., 1,4-epoksibutano), sluoksnio storiui nėra apribojimų, kurie susiję su mažu paruoštų tirpalų klampumu, ir, svarbiausia, metodas yra suderinamas su dabartinės pramonės infrastruktūra: spaustuvėmis, laminavimu, kapiliarų užpildymo ir ekstruzijos metodais.

Šiuolaikinės chemijos kontekste organinių medžiagų įvairovė nuolat praplečiama naujais sintezės metodais. Nauji cheminiai junginiai susintetinti paprasčiau, su geresnėmis medžiagų elektrinėmis bei mechaninėmis savybėmis yra pagrindinis organinių funkcinių medžiagų plėtros variklis [23–25]. Organinės medžiagos padeda tobulinti įprastus elektroninius prietaisus ir jų savybes. Plačiai paplitę kristaliniai junginiai taip pat įtraukiami į lanksčios elektronikos kūrimą. Vis dažniau pastebime, kad skirtingos organinių ir neorganinių medžiagų industrijos pradeda viena kitą papildyti. Neorganinių medžiagų panaudojimas organinėse struktūrose padidina prietaisų našumą ir sukuria naujos kartos hibridinius organinius-neorganinius prietaisus [26–29].

Viena iš alternatyvių sričių, kurioje gali būti naudojamos mišrios organinės ir neorganinės medžiagos, yra rentgeno jutikliai. Pirmiausia buvo parodyta, kad aminių funkcinių grupių polimerai ar molekulės yra stabilios ir pritaikomos tiesioginiam rentgeno spindulių detektavimui [30–32]. Didelės atominės masės (didelės Z) elementų dalelės padidina šių detektorių signalus

[33–39]. Todėl hibridiniai organiniai-neorganiniai metodai tampa precedento neturinčiais konkurentais tiesioginės konversijos (amorfiniam selenui ar siliciui) ir netiesioginės scintiliatorių detektoriams (dažniausiai CsI), kurie naudojami pramoniniams rentgeno vaizduokliams [40–45].

Rentgeno spinduliuotės sugertis medžiagoje (silpimo koeficientas α) turi stiprią priklausomybę nuo atominio numerio Z : $\alpha \sim Z^4 / E^3$, E yra rentgeno spindulių fotono energija [46].

Deja, atliekant medicininį vaizdavimą, angliavandenilių junginių (sudarytų iš organinių molekulių) fotoelektrinės sugerties koeficientas tipinei rentgeno fotonų energijai yra per mažas [47,48]. Pavyzdžiui, sluoksniai, sudaryti iš puslaidininkių, tokių kaip silicis arba GaAs [49] buvo plačiai naudojami rentgeno prietaisuose, tačiau jų jautrumas yra mažas, todėl norint išlaikyti aukštą signalo lygį, reikia padidinti sluoksnio storį. Laimei, paprasti ir prieinami organinių sluoksnių formavimo būdai leidžia organines molekules maišyti su sunkiųjų elementų kristalų nanodalelėmis, tuomet detektavimo signalas žymiai išauga, o aktyviųjų sluoksnių storis išlaikomas palyginti mažas.

Kalbant apie organinių medžiagų sintezę, kai buvo atrastas fotolaidumas poli(9-vinilkarbazole) (PVK), karbazolo dariniai buvo daugelio tyrimų objektas [50]. Aiškiai apibrėžti fotolaidieji junginiai, turintys mažą molinę masę ir galintys sudaryti amorfinius sluoksnius ant padėklų (stiklinių ar lanksčių). Šie junginiai buvo sintetinami devintajame dešimtmetyje ir naudojami elektrofotografijos srityje. Jie buvo gaminami pasitelkiant reakciją su oksiranais, kuriuose yra fotolaidžių grupių, su skirtingais bifunkciniais junginiais, tokiais kaip aromatiniai diolai, dimerkapto junginiai ir anilino dariniai [51,52]. Tokias šakotas molekules galima chemiškai susieti sluoksnyje, pavyzdžiui, reaguojant hidroksilo grupėms su poliizociananais, kad pagaminti sluoksniai būtų mechaniškai stabilūs dešimtmečiais ir medžiagos elektrines savybės (pvz. krūvininkų jūdrį) išsilaikytų nepakitusiomis [53].

Šiame darbe pateikti pirmieji rentgeno spinduliuotei jautrūs sluoksniai, pagaminti betirpikliais metodais – terminio lydymo būdu. Sluoksniai buvo sudaryti iš mažamolekulinės organinės medžiagos ir cinko kadmio sulfido naudojant dviejų stiklinių padėklų struktūrą. Taip pat paruošta antra serija sluoksnių iš trijų skirtingų karbazolilo šakų molekulių ir volframo mišinio pagamintų naudojant lydalo išsukimo metodą, kuris buvo išbandytas ir publikuotas pirmąjį kartą (sutr. MSC – Melt Spin Coating). Diskutuojama apie struktūrines ir elektrines sluoksnių savybes, Monte Karlo modeliavimo būdu

apskaičiuota krūvininkų fotogeneracija ir aptariamas jutiklių jautrio padidėjimo fizikinis mechanizmas, įvertinami trumpalaikiai ir ilgalaikiai pereinamieji procesai bei tokių sluoksnių perspektyva pramonės taikymuose.

Darbo tikslai

Rentgeno spinduliuotės sugertis medžiagoje žymia dalimi priklauso nuo medžiagos storio. Pirmasis darbo tikslas buvo pagaminti pakankamai storus (dešimčių μm eilės) organinių medžiagų sluoksnius tinkamus rentgeno spinduliuotės sugerčiai. Geros kokybės organinių medžiagų sluoksniai naudojant tirpiklius pagaminami kelių μm storio. Didinant sluoksnių storį atsiranda minėtoji klampos problema, tai yra, pakankamas kiekis tirpalo (reikiamam storiui gauti) turi išsilaikyti ant padėklo jam nenutekėjus. Darbo metu buvo nuspręsta išbandyti tyrėjų beveik nenaudojamą terminio lydymo metodą. Šiuo atveju termiškai lydant organines medžiagas klampa yra pakankama pagaminti sluoksnius didesnius nei $10 \mu\text{m}$. Tokio storio sluoksniai yra pakankamai stori sugerti daliai rentgeno spinduliuotės ir pridėjus elektrinį lauką galime tikėtis tiesiogiai sukurtos elektros srovės. **Pirmasis tikslas buvo pagaminti pakankamo storio ir kokybės organinių ir hibridinių organinių-neorganinių medžiagų sluoksnius tarp dviejų stiklinių padėklų, leidžiančius matuoti rentgeno spinduliuotės indukuotą elektros srovę.**

Surėjus universiteto mokslininkai [35] parodė, kad į organines medžiagas įmaišius metalo daleles (tantalo) rentgeno jautris yra didesnis nei įmaišius kitų nemetališkų sunkiųjų elementų junginių. **Taigi, antrasis darbo tikslas buvo pagaminti reikiamo storio organinius ir hibridinius organinius-neorganinius sluoksnius ir jų mišinius su sunkaus elemento (volframo) dalelėmis.**

Trečiasis darbo tikslas: ištirti pagamintų sluoksnių rentgeno spinduliuotės jautrį ir parametrus svarbius rentgeno spinduliuotės registravimui. Įvertinti sluoksnių signalo reakcijos trukmę pritaikius apšvitą generuojant rentgeno impulsus.

Hibridinių organinių-neorganinių sluoksnių taikymu rentgeno spinduliuotės registravimui yra labai aktualus, tačiau išsamus fizinis krūvio sužadavimo ir pernašos mechanizmas tokiuose sluoksniuose vis dar nėra žinomas ir mažai aptartas. Be to, apie rentgeno spinduliuotę sugeriančių dalelių esančių organinėje matricoje pasiskirstymo poveikį, nebuvo plačiai diskutuojama, o tai gali padėti optimizuoti tokius prietaisus. **Ketvirtasis darbo tikslas yra teoriškai įvertinti pagamintų sluoksnių rentgeno**

spinduliuotės sugertį, krūvio pernašą ir volframo dalelių poveikį rentgeno spinduliuotės sukurtam elektriniam signalui.

Darbo uždaviniai

1. Terminio lydymo būdu pagaminti storus ($> 10 \mu\text{m}$) organinės mažamolekulinės medžiagos (TPTB) ir ZnCdS dalelių mišinio sluoksnius. Ištirti šių sluoksnių tiesioginės rentgeno spinduliuotės konversijos į elektrinį signalą jautrį.
2. Sukurti įrangą sluoksnių gamybai lydalo išsukimo būdu. Pagaminti sluoksnius iš kelių tipų molekulių turinčių karbazolilo šakas su volframo dalelėmis.
3. Ištirti pagamintų sluoksnių jautrį rentgeno spinduliuotei bei pereinamuosius elektrinius procesus bei išsiaiškinti neorganinių medžiagų intarpų organinėje matricoje įtaką šių sluoksnių elektrinėms savybėms.

Ginamieji disertacijos teiginiai

1. Lydymo būdu pagamintuose rentgeno spinduliuotei jautriuose sluoksniuose mažamolekulinės organinės medžiagos sudaro sąlygas išlieti vientisus organinės ir neorganinės medžiagų mišinių sluoksnius ir atlieka krūvio pernašos funkciją, tuo tarpu sunkiųjų elementų neorganinės dalelės padidina spinduliuotės sugertį.
2. Lydalo išsukimo būdu pagaminti sluoksniai iš karbazolilo molekulių ir volframo mišinio gali būti taikomi „minkštosios“ rentgeno spinduliuotės detektorių gamybai.
3. Sluoksnių pagamintų iš karbazolilo molekulių mišinio su volframu fotojautrio padidėjimas gali būti aiškinamas elektronų ir skylių porų dauginimu, kurį sąlygojo rentgeno spinduliuotės antrinių elektronų kūrimas ir išlaisvinimas iš volframo dalelių.

Publikacijų sąrašas ir pranešimai

Ši disertacija remiasi trimis straipsniais disertacijos tema:

1. Rokas Dobužinskas, Andrius Poškus, Kęstutis Arlauskas. X-Ray Sensitivity Of Small Organic Molecule And Zinc Cadmium Sulfide Mixture Layers Deposited Using Thermal Melting Technique. Organic Electronics **18**, pp. 37–43, (2015).

2. Rokas Dobužinskas, Andrius Poškus, Mindaugas Viliūnas, Vygintas Jankauskas, Marytė Daškevičienė, Vytautas Getautis, Kęstutis Arlauskas. Melt Spin Coating for X-Ray-Sensitive Hybrid Organic–Inorganic Layers of Small Carbazolyl-Containing Molecules Blended with Tungsten. *Physica Status Solidi (A): Applications and Materials Science*. 1900635 (2019).
3. A. Poškus, R. Dobužinskas, M. Viliūnas, and K. Arlauskas. A Physical Mechanism of Sensitivity Enhancement in Organic X-Ray Detectors with Tungsten Nanoparticles. *Lithuanian Journal of Physics*, Vol. 60, No. 2, pp. 91–107 (2020).

Taip pat šio darbo mokslinė medžiaga buvo skelbta konferencijose (pranešėjas pabrauktas):

1. Rokas Dobužinskas, Justas Varpučianskis, Andrius Poškus, Kęstutis Arlauskas. Influence of X-rays to electric features of organic-inorganic layers sensitized by PbO and PbI₂. International Winterschool on Bioelectronics (BioEl 2015), kovo 1-7, 2014, Kirchbergas, Austrija. Stendinis pranešimas.
2. Rokas Dobužinskas, Justas Varpučianskis, Andrius Poškus, Kęstutis Arlauskas. Influence of X-rays to electric features of organic-inorganic layers sensitized by PbO and PbI₂. 16-th International Conference-School ADVANCED MATERIALS AND TECHNOLOGIES (AMT 2014), rugpjūčio 27-31, 2014, Palanga, Lietuva. Stendinis pranešimas.
3. Rokas Dobužinskas, Andrius Poškus, Kęstutis Arlauskas. X-Ray Sensitivity Of Small Organic Molecule And Zinc Cadmium Sulfide Mixture Layers Deposited Using Thermal Melting Technique. International Winterschool on Bioelectronics (BioEl 2015), kovo 1-7, 2014, Kirchbergas, Austrija. Stendinis pranešimas.
4. Rokas Dobužinskas, Andrius Poškus, Kęstutis Arlauskas. X-ray Sensitivity Of Small Organic Molecule And Pbo Mixture Layers Deposited Using Thermal Melting Technique. International Workshop on Radiation Imaging Detectors (iWoRiD 2016), liepos 3-7, Barselona, Ispanija. Stendinis pranešimas.

Autoriaus indėlis

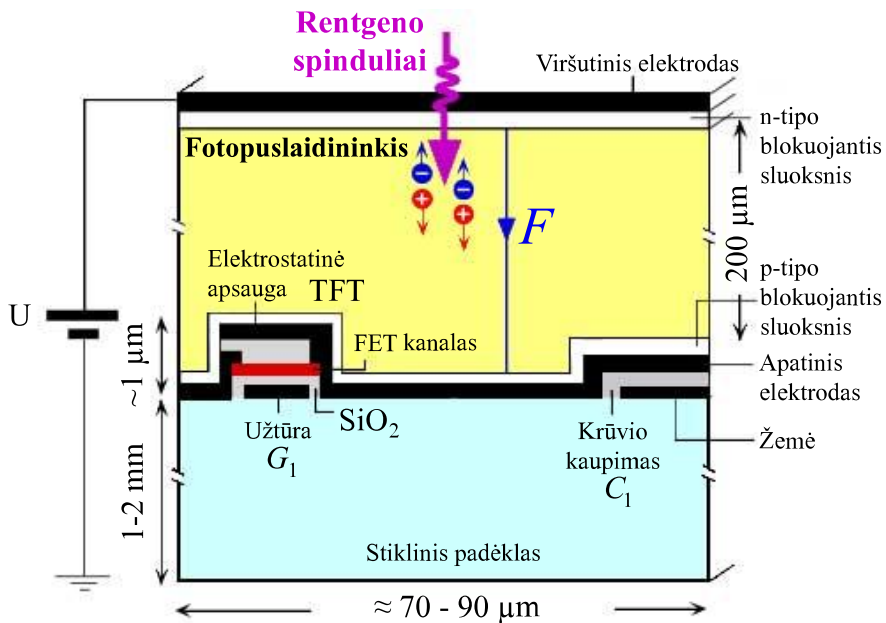
Pirmojoje darbo dalyje autorius plėtojo terminio lydymo metodą, šiuo metodu gamino sluoksnius ir matavo jų elektrines savybes bei rentgeno spinduliuotės jautrį. Ruošiant antrąją publikaciją autorius su bakalauro studentais sukūrė lydalo išsukimo metodą ir pritaikė jį rentgeno spinduliuotei jautriems sluoksniams gaminti. Visi matavimai ir jų paruošimas taip pat atlikti autoriaus. Trečiajame straipsnyje norint patvirtinti antrojo straipsnio teorinius modelius autorius atliko papildomus eksperimentinius darbus.

1. TYRIMŲ APŽVALGA

1.1. Plokštieji rentgeno spinduliuotės vaizduokliai

Šioje disertacijoje tirti sluoksniai skirti sudaryti aktyviąją sritį, kuri rentgeno spinduliuotę paverčia elektros srove. Tokio tipo sluoksniai pramonėje pritaikomi plokščiųjų rentgeno spindulių vaizduokliams (PRSV). PRSV - tai didelis masyvas mažų elementų, kurie sudaro aktyviąją matricą. Kiekviename matriciniame elemente yra plonasluoksnis tranzistorius, kuris adresuojamas išoriškai. Ši aktyviosios matricos sistema buvo sukurta dar 1970-iais Peterio Brody'o naudojant CdSe tranzistorius [54].

Aktyviosios rentgeno matricos yra padengtos rentgeno spinduliuotei jautria medžiaga. Šiuo metu pramonėje populiariausias aktyvusis sluoksnis

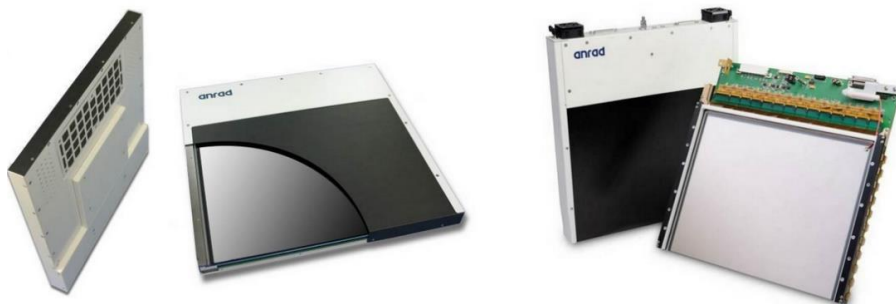


1.1 pav. Supaprastinta vieno matricinio elemento skerspjūvio diagrama su plonasluoksniu tranzistoriumi ir kondensatoriumi [57]

sudaromas iš a-Se (amorfis selenas) [55,56]. Gamybos metu ant didelio ploto (pavyzdžiui, 200 x 200 mm) matricinio pagrindo su daugybe aktyviųjų elementų suformuojamas ištisinis a-Se sluoksnis, ant kurio užgarinami

elektrodai. Kiekvienas aktyvusis elementas yra kaip atskiras detektorius, kuris turi savo atskirą kondensatorių generuotam krūviui surinkti. Skersinis elemento pjūvis pavaizduotas 1.1 pav. Prijungta įtampa aktyvioje medžiagoje sukuria elektrinį lauką taip atitinkami krūvininkai surenkami talpoje C_1 . Vėliau valdant a-Si:H (amorfinį hidrogenizuoto silicio) tranzistorių iš talpos krūvis Q_1 yra ištraukiamas į išorinę grandinę, kuris yra sustiprinamas ir skaitmeniškai apdorojamas. Surinktas krūvis Q_1 yra proporcingas sugertai spinduliuotei, kur sugertoji spinduliuotė taip pat atitinka fotonų srautą tenkanti vienam matriciniam elementui. Pirmasis a-Se PRSV buvo pristatytas apie 1995 metus, o per pastaruosius dvidešimt metų buvo iširta ir suprasta daug ypatybių susijusių su šiais vaizdavimo prietaisais [58].

1.2 pav. pavaizduota stabilizuoto a-Se PRSV (AXS-2430), kuris ištobulintas ir pagamintas Anrad kompanijoje ir yra skirtas daryti mamogramas. 1.3 pav. pavaizduoti du rentgeno nuotraukų pavyzdžiai, kurie buvo padaryti a-Se PRSV: krūties ir plaštakos. Šios nuotraukos buvo atliktos 24 cm × 30 cm dydžio matrica, kurios rezoliucija 2816 × 3584. Kiekvienas matricinis elementas apšvietus rentgeno spinduliuote generuoja krūvininkus, kurių kiekis proporcingas rentgeno fotonų skaičiui. Kadangi šių sensorių veikimas labai spartus (~0.1 s), galima ir tomosintezė (trijų dimensijų objekto rekonstrukcija naudojant skirtingas rentgeno nuotraukas padarytas skirtingais kampais) ir tai yra didelis privalumas. Pavyzdžiui, atliekant krūties tomosintezę prietaisai pavaizduoti 1.2 pav. gali užfiksuoti 3 kadrus per

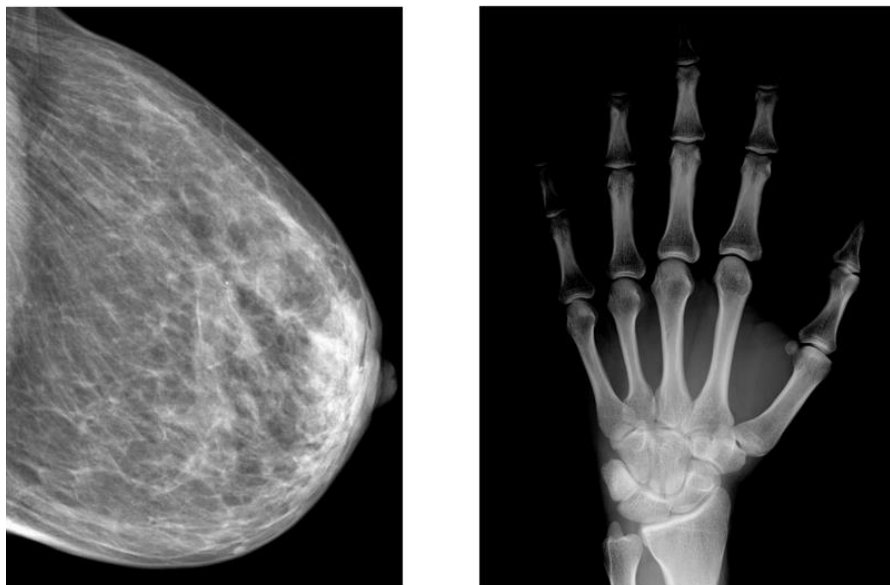


1.2 pav. Anrad kompanijos PRSV (AXS-2430) naudojami JAV ir Europos mamogramų rinkose. Matricos matmenys 24 cm × 30 cm. Pikselo skersmuo 85 μm. aukšto kv. efektyvumo, kontrasto, dinaminio siekio, galima tomosintezė [57]

sekunde nereikalaujant kelių pikselių sujungimo į vieną. Jeigu fotonų kiekis nepakankamas detektuoti, pralaimint rezoliuciją galime sujungti kelis

matricinius elementus, kad gautume stipresnį signalą arba kitais žodžiais tariant ryškesnį, suprantamesnį vaizdą [59].

Šie 1.2 pav. pavaizduoti PRSV buvo skirti mamogramoms. Rentgeno fotonų energijos yra apie 20 keV. Didesnio ploto (35,5 cm × 35,5 cm) su



1.3 pav. Tipinės a-Se PRSV rentgeno nuotraukos. Kairėje krūties rentgeno nuotrauka, o dešinėje – plaštakos nuotrauka [57]

storesniu a-Se fotopulsaidininkis sluoksniu PRSV taip pat yra pademonstruoti [60]. Reikia pažymėti, kad Hologic įmonės vaizduokliai yra kitokios struktūros nei tos, kurios parodytos 1.1 pav. Papildomai prie teigiamai įkrauto elektrodo naudojami organiniai sluoksniai, kurie blokuoja skylių injekciją ir sumažina tamsinę srovę.

Dažniausiai vieno elemento plotas nesudaro šimtaprocentinę dalį aktyvios terpės ir suteikia išspūdį, kad ne visi rentgeno spinduliai yra detektuojami. Geometrinis užpildos faktorius (FF) parodo, kuri procentinė dalis elemente sugeria rentgeno spinduliuotę. Įprastai FF priklauso nuo to kaip suprojektuotas ar pritaikytas aktyviajai matriciai ir yra 75-85%.

PRSV rinka reikalauja, kad matricioje būtų kuo mažiau defektų (kas sumažina triukšmą ir išsiliejusį vaizdą), prietaisas būtų tvarių charakteristikų, konkurencingos kainos ir patogaus naudojimo. Galimas ir kelių tranzistorių matricinis elementas, kuris padarytų kiekvieną elementą aktyvų, o tai

pagerintų kvantinį efektyvumą prie mažesnių spinduliuotės dozių, tačiau tai įtakoja gamybos komplikuotumą bei galutinę produkto kainą.

Šiuo metu a-Se technologija įsitvirtinusi rinkoje, tačiau tyrėjai aktyviai siūlo ne vieną alternatyvą. Tai yra polikristaliniai medžiagų sluoksniai iš TlBr, PbI₂, CdZnTe, o HgI₂ ir PbO jau rodo didelių pranašumų [61–65]. Daugiausia šie fotopulsaidininkai a-Se nusileidžia arba per didelę tamsinę srovę, arba neefektyviu krūvininkų ištraukimu. Šių medžiagų sluoksnių gamybai reikia vakuuminės įrangos, todėl apsunkina didelio ploto matricų gamybą. Pastarosios medžiagos yra polikrikristalinio būvio, tad vystant galutinį produktą jų laukia tie patys technologiniai iššūkiai, kuriuos patyrė a-Se technologijos kūrėjai. Organiniai sluoksniai suderinamesni su šiuo metu paplitusia a-Si matricų gamyba, jau dabar yra naudojami pasluoksniai, tad atradus efektyvesnį aktyvųjį organinį sluoksnį už a-Se, pakeisti jį būtų nesudėtinga.

1.2. Rentgeno spinduliuotės fotopulsaidininkiai ir jų savybės

Svarbu išsiaiškinti kokie yra pagrindiniai fotopulsaidininkų reikalavimai. Taip galėsime paprasčiau palyginti skirtingų medžiagų pulsaidininkus bei jų ypatybes. Kiekvienam klinikiniam pritaikymui yra skirtingi reikalavimai, nėra nė vieno optimalaus prietaiso visiems rentgeno tipo vaizdavimams. Pavyzdžiui, mamogramoms naudojama „minkštoji“ rentgeno spinduliuotė, kurios energiją apie 20 keV sukuria molibdeno rentgeno vamzdis [66]. Tuo tarpu plaučių, dantų ir kaulų rentgeno nuotraukoms atlikti naudojamas „kietesnės“ spinduliuotės vamzdis su volframo anodu (apie 60 keV energijos) [67].

Kai rentgeno fotonas yra sugertas fotopulsaidininke, įvyksta fotoefektas, tai yra, elektronas yra išlaisvinamas iš vidinių atomo sluoksnių, daugiausia iš K sluoksnių. Pirminis elektronas turi didelę kinetinę energiją, kuri yra skirtumas rentgeno fotono ir elektrono ryšio energijos: $E_{ph} - E_r$. Didelės energijos elektronui keliaujant medžiaga, jis sąveikauja su ja ir perduoda savo energiją, kas sukelia daugybę antrinių elektronų-skylių porų, taip pat ir fononų. Tikslas kuo daugiau antrinių elektronų ir skylių ištraukti elektros grandinėje. Fononų atsiradimas yra parazitinis reiškinys. Pridėjus elektrinį lauką skirtingo poliškumo krūvininkai dreifuoja link skirtingų elektrodų. Taip spinduliuotė yra konvertuojama į elektrinį krūvį, kuris sukuria signalą.

1.1 lentelėje apibūdinta potencialių didelio ploto rentgeno spinduliuotės fotopūs laidininkų elektrinės savybės. Naudojantis šiomis medžiagomis buvo

1.1 lentelė. Kai kurių fotopūs laidininkų tipiniai arba numatytieji parametrai didelio ploto pritaikymams. δ – sugerties gylis esant skirtingoms spinduliuotės energijoms, $\mu\tau$ – krūvininkų nuotolis [68]

Fotopūs laidininkis Būvis Paruošimas	δ 20 keV δ 60 keV	E_g eV	W_{\pm} eV	Elektronų μ_{eTe} (cm^2/V)	Skylių μ_{hTh} (cm^2/V)
Stabilizuoto a-Se Amorfinis Vakuuminis garinimas	49 μm 998 μm	2.2	20-45	3×10^{-7} - 10^{-5}	10^{-6} - 6×10^{-5}
HgI ₂ Polikristalinis PVD	32 μm 252 μm	2.1	5	10^{-5} - 10^{-3}	10^{-6} - 10^{-5}
HgI ₂ Polikristalinis Vakuuminis garinimas	32 μm 252 μm	2.1	5	10^{-6} - 10^{-5}	$\sim 10^{-7}$
Cd _{0.95} Zn _{0.05} Te Polikristalinis Vakuuminis garinimas (sublimuojant)	80 μm 250 μm	1.7	5	$\sim 2 \times 10^{-4}$	$\sim 3 \times 10^{-6}$
PbI ₂ Polikristalinis PVD	28 μm 259 μm	2.3	5	7×10^{-8}	$\sim 2 \times 10^{-6}$
PbO, Polikristalinis Vakuuminis garinimas	12 μm 218 μm	1.9	8 - 20	5×10^{-7}	mažas
TlBr Polikristalinis Vakuuminis garinimas	18 μm 317 μm	2.7	6.5	mažas	$1.5 - 3 \times 10^{-6}$

pagaminti vaizduoklių prototipai ir parodytas pritaikomumas medicininiais prietaisams. Aprašyti fotopūs laidininkiai yra arba amorfiniai, arba polikristaliniai ir dažniausiai pagaminami vakuuminėmis priemonėmis, pavyzdžiui fiziniu garų nusodinimo būdu (PVD).

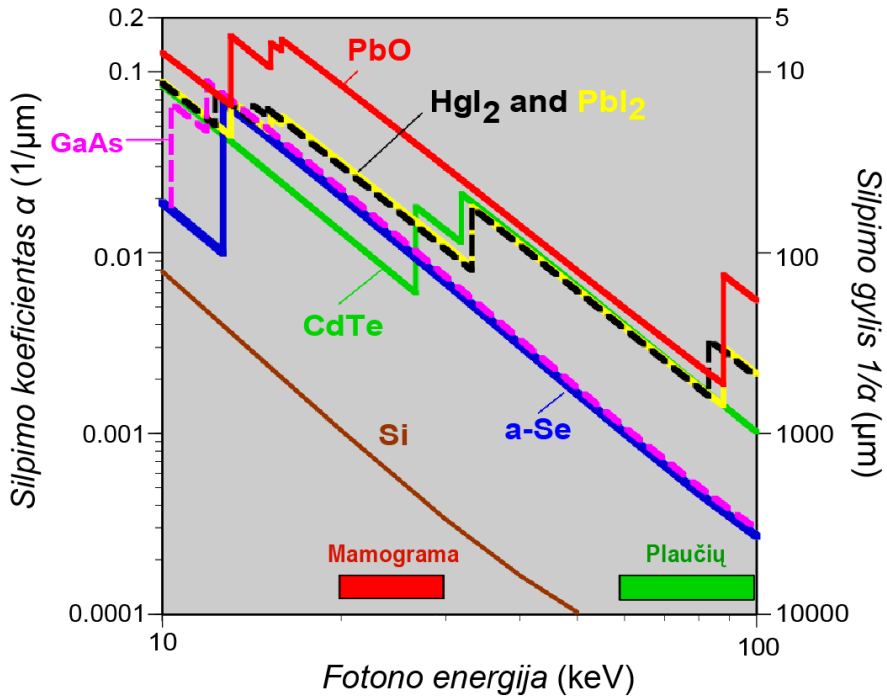
1.2.1. Kvantinis efektyvumas QE

Beveik visi rentgeno spinduliuotės kvantai turėtų būti sugerti dėl grynai praktinių priežasčių – užtikrinti pakankamą storį, kad išvengtume nereikalingos paciento apšvitos. Priklausomai nuo energinio spektro, ilginis

sugerties koeficientas α turi būti pakankamai didelis, kad visi fotonai būtų sugerti medžiagoje. Kitaip tariant, sugerties gylys $\delta = 1/\alpha$ turi būti mažesnis už fotopslaidininko sluoksnio storį L . Tuomet fotonų sugerta dalis priklauso nuo medžiagos α ir sluoksnio storio L :

$$QE = [1 - \exp(-\alpha L)] \quad (1.1)$$

$\alpha = \alpha(E_{ph}, Z, \rho)$ yra fotono energijos (E_{ph}), medžiagos atominio numerio (Z)



1.4 pav. Kairėje linijinio sugerties koeficiento α ir dešinėje sugerties gylio $1/\alpha$ priklausomybės nuo fotono energijos [57]

ir tankio (ρ) funkcija. Sugerties gylys δ yra gylys sluoksnyje, kur 63% spinduliuotės yra sugerta. Dėl eksponentinio dėsnio dvigubinant storį papildomai sugerta gali būti tik 63% spinduliuotės ($1 - 0,63 = 37\%$), tai reiškia dvigubame 2δ pilnai sugerta bus tik $63+23 = 86\%$ spinduliuotės. Komerciniai mamograminiai a-Se detektoriai yra nominalaus $200 \mu\text{m}$ storio. Švitinant 20 keV spinduliuote (mamogramų ruožas) sugerties gylys yra $49 \mu\text{m}$, vadinasi $200 \mu\text{m}$ $QE = 98,3\%$. Aukštesnėms energijoms pavyzdžiui 60 keV , δ yra $998 \mu\text{m}$, reiškia tik 63% spinduliuotės bus sugerta medžiagoje. Žinant, kad

a-Se sluoksniai gaminami vakuuminio būdu, padidinti storį iki kelių milimetrų reikia didelių kaštų. Iš 1.4 pav. matome, kad fotopulsaidininkiai su dideliu atominiu numeriu (PbO, PbI₂, HgI₂, CdZnTe) yra didesnio kvantinio efektyvumo prie didesnių energijų, kas būtų labai patrauklu krūtinės radiografijoje ir angiografijoje [69].

1.2.2. Elektronų-skylių porų kūrimo energija W_{\pm}

Fotopulsaidininkis turi būti kuo jautresnis rentgeno spinduliuotei, apšvietus rentgeno spinduliuote jame turėtų susikurti kuo daugiau surenkamų (laisvųjų) elektronų ir skylių porų (ESP). ESP kūrimo energija W_{\pm} , dar kitaip vadinama jonizacijos energija, tai energija išlaisvinanti elektronus. Ji turėtų būti kuo mažesnė, taip bus sugeneruota daugiau krūvio ΔQ , o šis yra lygus sugertos spinduliuotės energijos ΔE ir W_{\pm} santykiui padaugintam iš elementaraus krūvio ($\Delta Q = e\Delta E/W_{\pm}$). Daugumai medžiagų W_{\pm} yra proporcingas draustiniam energijos tarpui E_g . Iš tiesų daugumai kristalinių puslaidininkių gerai žinoma $W_{\pm} \approx 3E_g$ (Kleino taisyklė), kuri reiškia, kad žemesnės W_{\pm} medžiagos turi siauresnį draustinį energijos tarpą. Kaip galima bebūtų, siauresnis tarpas lemia lengvesnę krūvininkų terminę aktyvaciją ir sukuria didelę tamsinę srovę. a-Se atveju kaip ir kituose mažo krūvininkų judrio kietakūniuose dariniuose, priklausomybė nukrypsta nuo Kleino taisyklės (įtaka mažesnė didinant elektrinį lauką F). Tokiu atveju įvedama pataisa [70]:

$$W_{\pm} = W_{\pm}^0 + B / F \quad (1.2)$$

čia W_{\pm}^0 – ESP kūrimo energija „begaliniame lauke“, B – konstanta, kuri mažai priklauso nuo rentgeno fotonų energijos, o F – pridėtas elektrinis laukas. Minkštesniems rentgeno spinduliams (20-40 keV) galime tiesiog naudoti vertes $W_{\pm}^0 \approx 6 \text{ eV}$ ir $B \approx 4.4 \times 10^2 \text{ eV V } \mu\text{m}^{-1}$ ir apskaičiavus iš formulės (1.2) gauname porų kūrimo W_{\pm} vertes apie 50 eV prie $F = 10 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$. Iš 1.1 lentelės matome, kad a-Se W_{\pm} prie darbinio elektrinio lauko ($10\text{-}20 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$) nusileidžia daugumai kitų medžiagų, tačiau kiek W_{\pm} parametras svarbus krūvio generavime, tiek pat svarbu tą krūvį ištraukti. Nors ir daugumą perspektyvių fotopulsaidininkių porų kūrimo energija yra kelis kartus mažesnė nei a-Se, jie nepasižymi geru krūvininkų ekstrakcijos efektyvumu tiek elektronams, tiek skylėms, o tai lemia mažą fotosrovę (aptariama sk. 1.2.4).

1.2.3. Tamsinė srovė I_d

Fotopuls laidininkio tamsinė srovė pridėjus užtvarinę įtampą turėtų būti nereikšmingai maža. Daugumai fotopuls laidininkų tamsinė srovė priklauso nuo dviejų faktorių: krūvininkų injekcija iš elektrodo į puslaidininkį turėtų būti minimizuota bei terminė krūvininkų aktyvacija iš defektų ar būsenų draustiniame energijų tarpe kuo įmanomai sumažinta (praktiškai nulinė). Maža tamsinė srovė reikalauja didelio draustinės juostos tarpo puslaidininkio, kuris iš kitos pusės turėtų mažą jonizacijos energiją. Keliais bandymais buvo bandoma standartizuoti „nulinę srovę“ ir buvo nutarta, kad medicininiam pritaikymams tamsinė srovė I_d turėtų neviršyti 10 pA mm^{-2} [71].

1.2.4. Rentgeno spinduliuotės sukurta fotosrovė

Tyrimų rezultatų aptarime labai svarbu įvardinti fotosrovės sąvoką. Dažniausiai yra aptarinėjama rentgeno spinduliuotės kuriama srovė (angl. photocurrent), kurią sutrumpintai priimta vadinti fotosrove (I_{ph}) [72–74]. Fotosrovės sąvoka reiškia skirtumą tarp ekspozicinės srovės ($I_{X\text{-ray}}$) ir tamsinės srovės:

$$I_{ph} = I_{X\text{-ray}} - I_d, \quad (1.3)$$

$I_{X\text{-ray}}$ voltamperinės charakteristikos matavimo metu išmatuota srovė apšvietus rentgeno spinduliuote.

1.2.5. Krūvininkų surinkimo efektyvumas

Vos medžiagai sugėrus rentgeno spinduliuote, sukūrus ir atskyrus krūvininkų poras, šie krūviai turi būti surinkti. Pridėtas elektrinis laukas F parodytas 1.1 pav. priverčia dreifuoti elektronus ir skylės priešingomis kryptimis link atitinkamų elektrodų. Krūvininkų pernašos metu neturėtumėme jų prarasti dėl rekombinacijos ar prilipimo lygmenų. Tarkime, kad τ krūvininkų gyvavimo trukmė, kuri priklauso nuo rekombinacijos ar giliųjų lygmenų prilipimo. Krūvininkų judris μ . Tuomet $\mu\tau F$ išreiškia vidutinį krūvininkų dreifo atstumą prieš jį pagaunant (arba rekombinuojant). Aktyvios medžiagos sluoksnio storį turėtumėme sumodeliuoti taip, kad nesiektų šio atstumo: $\mu\tau F \gg L$, tai galioja tiek elektronams, tiek skylėms. Jeigu šios sąlygos netenkiname ir sluoksnio storį užauginame didesnę nei $\mu\tau F$ (storesnio sluoksnio didesnis QE), tai padarome krūvio surinkimo sąskaita. Krūvininkų

judris \times gyvavimo trukmė, $\mu\tau$ yra vadinamas krūvininkų nuotoliu, kuris skaičiuojamas elektrinio lauko vienetu. 1.1 lentelėje palyginti krūvininkų nuotoliai tarp įvairių perspektyvių rentgeno spinduliuotės fotopulsuotųjų. Viena iš pagrindinių a-Se privalumų, tai kad tiek elektronai, tiek skylės turi gerus dreifo nuotolius, kas leidžia po jonizacijos abiejų tipų krūvininkams būti surinktiems. Gerai žinoma, kad a-Se turi „polimerinio stiklo“ savybes, kas reiškia, kad jo savybės relaksuoja laike, tai yra sluoksniai „bręsta“. Bręsta tiek krūvininkų judriai, tiek gyvavimo trukmės pagal tam tikrą eksponentinį dėsnį. Pavyzdžiui, gilių skylių ir elektronų prilipimo lygmenų koncentracija mažėja relaksuojant a-Se, kas pagerina skylių ir elektronų gyvavimo trukmes. Relaksavimo trukmė dažniausiai siekia kelias dienas priklausomai nuo lydinio savybių.

Polikristalinių puslaidininkių krūvininkų nuotoliai labai priklauso nuo sluoksnių kokybės: nuo morfologijos, kristalitų dydžio ir grynumo. Pavyzdžiui, geriausios $\mu\tau$ vertės vakuume užgarintam polikristaliniam HgI_2 yra $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$ elektronams ir $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}$ skylėms. Šios vertės priskiriamos pačioms geriausioms polikristalinių rentgeno spinduliuotei jautrių puslaidininkių kalbant apie jų krūvio pernašos savybes [75].

1.2.6. Rentgeno spinduliuotės jautris

Suminis konversijos į ištrauktą krūvį efektyvumas priklauso nuo trijų skirtingų procesų. Pirma, tai rentgeno spinduliuotės kvantinis efektyvumas QE , ir spinduliuotės energijos sugertis, E_{ph} vieno fotono, kuriame $(\alpha_{\text{en}}/\alpha)E_{\text{ph}}$ yra energijos sugerties koeficientas ties dominančia energija. Antrasis procesas yra sugertos spinduliuotės pavertimas elektronų ir skylių poromis, kurias lemia jonizacijos energija W_{\pm} minėta elektronų ir skylių kūrimo energija. Trečiasis procesas yra dreifas ir galutinis fotogeneruotų krūvininkų ištraukimas, kurio efektyvumas η_{CC} . Naudinga išreikšti rentgeno spinduliuotės jautrį S_x , kuris nusako rentgeno spinduliuotės sugertosios dozės santykį su ištrauktu krūviu fotopulsuotųjų ploto vienetu. Krintanti spinduliuotė yra rentgeno spindulių ekspozicija, išmatuota Rentgeno vienetuose; S_x būtų $\text{C m}^{-2} \text{ R}^{-1}$ SI vienetais. Vienai konkrečiai fotono energijai E_{ph} jautris yra lygus [76]:

$$S_x = \frac{5,45 \cdot 10^{13} e}{(\alpha_{\text{en}}/\alpha)E_{\text{ph}}} \cdot A_Q \cdot \frac{(\alpha_{\text{en}}/\alpha)E_{\text{ph}}}{W_{\pm}} \cdot \eta_{\text{CC}} \quad (1.4)$$

Pirmasis daugiklis reiškia rentgeno spinduliuotės srautą padalintą iš ekspozicinės dozės (atvirkštiniais Rentgeno vienetais), antrasis tai sugertą kritusių fotonų dalį, tai yra, kvantinis efektyvumas, trečiasis yra elektronų-skylių porų skaičius (po spinduliuotės sugerties), o ketvirtasis - krūvininkų ištraukimo efektyvumas. Oro kiekis (α_{en}/ρ_{air}) yra energijos sugerties koeficientas, tenkantis oro vienetui. Visi keturi (1.4) lygties dėmenys priklauso nuo fotono energijos ir daugumai puslaidininkų ketvirtasis dėmuo η_{CC} priklauso nuo elektrinio lauko. a-Se atveju trečiasis dėmuo, kuris lemia rentgeno spinduliuotės fotogeneracijos efektyvumą, taip pat priklauso nuo elektrinio lauko per W_{\pm} .

Svarbu pabrėžti, kad palyginimas tarp konkuruojančių fotopuslaidininkų yra prasmingas tuomet, kai visi dėmenys įtraukti į jautrio (S_x) apibrėžimą. Pavyzdžiui, negalima tiesiog naudoti krūvio ištraukimo efektyvumo ir palyginti tik QE ir W_{\pm} tarp įvairių fotopuslaidininkų. Daugeliui fotopuslaidininkų reikia tenkinti maksimalią tamsinę srovę ir maksimalų elektrinį lauką, o tai žymiai sumažina η_{CC} ir, galų gale, suminį fotopuslaidininkio rentgeno spinduliuotės jautrį.

Šiame darbe jautris yra apibrėžiamas kitokiu būdu. Fizikiniu atžvilgiu jautrį teisingiau išreikšti kaip vidutinį krūvį, surinktą iš tūrio dalies ir padalytą iš vidutinės sugertosios dozės galios (t. y. iš vidutinės sugertos energijos, tenkančios masės vienetui):

$$S_n = \frac{j_{ph}}{d \cdot \langle P_s \rangle} \quad (1.5)$$

j_{ph} - rentgeno spinduliuotės sukurtas srovės tankis elektrinėje grandinėje, d - peršviesto fotopuslaidininkio storis, $\langle P_s \rangle$ - vidutinė sugertosios dozės galia [$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$]. Šiame darbe S_n naudojami vienetai [$\text{nC mGy}^{-1} \text{ cm}^{-3}$]. Tuomet jautris atitinka tūryje esančios elementinės sudėties (fotopuslaidininkio elementinės masės) gebą konvertuoti rentgeno spinduliuotę į elektros srovę. Dėl to skirtingų medžiagų ar skirtingo storio gautų jautrio verčių skirtumai negali būti paaiškinti vien skirtingomis krūvininkų fotogeneracijos spartomis. Fotogeneracijos spartos padidėjimas dėl didesnio kvantinio efektyvumo yra proporcingas padidėjusiai sugertosios dozės galiai, todėl jei surinktas krūvis būtų lygus fotogeneracijai ir jei fotogeneruotas krūvis sugertos energijos vienetui būtų tolygus, šiame darbe naudojamas jautris būtų nepriklausomas nuo QE .

Jau yra paminėta, kad darbe tirtų rentgeno jautrių sluoksnių pirminėje sugertyje dominuoja fotoefektas. Tokiu būdu rentgeno spinduliuotės jautrį

galime vadinti ir „fotojautriu“ norint pabrėžti sugertosios dozės galios skaičiavimuose naudojamą sugerties mechanizmą.

1.2.7. Rentgeno spinduliuotės žala ir sluoksnių degradacija

Daugelis mano, kad švitinimas rentgeno spinduliais per tam tikrą laiką pablogina fotopulsaidininkų savybes. Iš tiesų, spinduliuotė sukelia žalą ir tai gerai žinoma medžiagotyros moksluose [77–79]. Apšvitinant rentgeno spinduliais medžiagos struktūra gali pakisti laikinai ir sugrįžti į prieš tai buvusią būseną arba gali atsirasti įvairių negrįžtamų defektų. Laikas, per kurį defektai „relaksuoja“ įprastai priklauso nuo aktyvacijos energijos, kurios įveikimas priklauso nuo terminio sužadinimo. Kai kuriais atvejais defektai pranyksta fotopulsaidininkio nenaudojant kelias dienas. Kitais atvejais tai užtrunka ilgiau arba apskritai gali atrodyti, kad padaryta žala nebepataisoma.

Kita svarbi problema atsiranda fotopulsaidininkį dažnai švitinant rentgeno spinduliuote arba naudojant dideles dozes. Atsiranda prilipusių krūvininkų fotopulsaidininkio tūryje. a-Se atveju, elektronai linkę būti „prilipę“, dėl savo mažesnio laisvojo lėkio kelio nei skylės [80,81]. Elektronų išlaisvinimo trukmės iš gilių lygmenų yra labai ilgos, siekia iki valandų. Ši elektronų akumuliacija atsiranda dėl dviejų nepageidaujamų efektų. Pirmiausia, naujai generuotos skylės gali rekombinuoti su prieš tai prilipusiais elektronais, taip mažiau skylių nukeliauja iki elektrodo. Pastarasis reiškinys sumažina fotojautrį ir sukelia „vaiduoklio“ (angl. *ghosting*) efektą rentgeno nuotraukose. Antruoju atveju, prilipę elektronai ekranuoja elektrinį lauką ir sumažina krūvio ištraukimo efektyvumą. Ypač a-Se fotopulsaidininkiuose, pakitęs elektrinis laukas sumažina generuotų krūvininkų skaičių, nes W_{\pm} priklauso nuo elektrinio lauko. Kai kuriose medžiagose krūvininkai yra labai greitai pagaunami dėl savo riboto laisvojo lėkio. Prilipę krūvininkai gali lengvai poliarizuotis ir pakeisti suminį elektrinį lauką, kas apribotų krūvininkų ištraukimą.

1.2.8. Didelio ploto vaizduoklių gamyba

Vienas iš svarbiausių reikalavimų didelio ploto rentgeno spinduliuotei jautrioms medžiagoms – galimybė padengti reikiamo storio sluoksnį ant aktyviosios matricos, pavyzdžiui, 24 cm × 30 cm mamograminiam PRSV. Kristalinės technologijos iš karto atmetamos dėl komplikotos gamybos ir dėl padėklų nesuderinamumo (stiklo lydymosi temperatūra žymiai žemesnė nei, pavyzdžiui, GaAs). Įvairūs polikristaliniai puspuslaidininkiai paminėti 1.1 lentelėje gali būti pagaminti ant didelio ploto padėklų, bet jų pagrindinis

trūkumas prasta krūvio pernaša, kurią apriboja kristalinių pereinamosios erdvės bei aukšta padėklo ir atkaitinimo temperatūros reikalingos optimizuoti puslaidininkio savybes. Aukštesnė nei 200 °C temperatūra netinkama a-Si:H aktyviosios matricos padėklams, ant kurių padengiami šie polikristaliniai puslaidininkiai. Nepaisant to, didelis progresas buvo padarytas per pastarąjį dešimtmetį pritaikant polikristalinius puslaidininkius didelio ploto PRSV pritaikymams. Pavyzdžiui HgI₂ nereikalauja aukštų temperatūrų ir yra pripažintas kaip vienas iš pagrįstai jautrių fotopuslaidininkių.

Organiniai puslaidininkiai šiuo metu dominuojantys kserografinių prietaisų industrijoje kaip fotoaktyvi medžiaga. Pastarieji ne per seniausią išstūmė a-Se ir a-As₂Se₃ iš gamybos, nes yra pigesni gaminant didelio ploto sluoksnius [82]. Deja, rentgeno spinduliuotės sugerčiai organinių molekulių ir polimerų tinkamumas yra abejotinas dėl juos sudarančių mažo atominio numerio elementų (H, C, N, O). Kalbant apie amorfines Se ir Si technologijas, jos plačiai taikomos didelio ploto saulės celių gamyboje, tuo tarpu puikiai tinka ir kai kuriems medicininiams rentgeno prietaisams. Iš a-Si:H, a-Se ir a-As₂Se₃ trejetuko rentgeno spinduliuotės sugerčiai labiausiai išsiskiria a-Se dėl savo didesnės sugerties, kurią sąlygoja didesnis atominis numeris nei pastarųjų. Iš kitos pusės a-As₂Se₃ nusileidžia amorfiniams Si ir Se, nes elektronai lengvai prilimpantys giliose lygmenyse, o skylių judris žymiai mažesnis. a-Se komerciškai pasisekė, o tuo pačiu buvo technologiškai išvystytas dėl paprastumo pritaikant jį kserografijoje. Stori sluoksniai (100 - 500 μm) gali būti lengvai padengti ant reikiamų padėklų vakuuminėmis technologijomis nepakėlus padėklo temperatūros aukščiau 60-70 °C. Šio puslaidininkio amorfinė būseną ir elektrinės savybės išlieka stabilios pagaminus ant didelio ploto padėklų [83].

1.2.9. Greitaveika

Didelis poreikis yra panaudoti PRSV realaus laiko vaizdavime – fluoroskopijoje. Kai elektronai ir skylės yra generuojamos sugėrus rentgeno fotonus, jie turėtų iš karto pasiekti elektrodus ir būti ištraukiami. Ištraukimo laikas priklauso nuo lėčiausiųjų krūvininkų, tų kurių krūvininko judris mažiausias. Stabilizuoto a-Se elektronų judris yra apie $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$, t. y. skylių judris dvejomis eilėmis didesnis nei kitų potencialių puslaidininkių. Pagaminus patį storiąsias 1000 μm a-Se sluoksnį, kuris reikalingas kietiesiems rentgeno spinduliams sugerti, elektronai atkeliauja iki elektrodo per 0,5 ms, kai elektrinis laukas lygus 10 V / μm. Be abejonės galime tikėtis įvairių vienalaikio vaizdavimo rentgeno prietaisų, nes pastaroji vertė žymiai

mažesnė nei žmogaus akiai nepastebima kadruotės trukmė (30 ms - 24 fps). Vienalaikėms mamogramoms atlikti rekomenduojama trukmė penkis kart mažesnė – iki 0,1 ms [84,85].

1.3. Organiniai rentgeno spinduliuotės fotopulsuotiniai

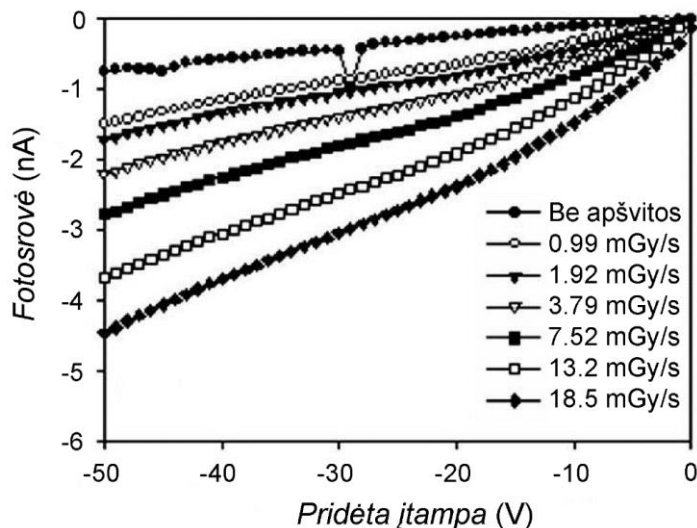
Organinės puslaidininkinės medžiagos gali būti suskirstytos į tris kategorijas: polimerus, oligomerus ir mažas molekules [86]. Molekulių mechaninės, cheminės ir elektrinės savybės priklauso nuo jų struktūros ir ilgio. Nepriklausomai nuo molekulių ilgio ir dydžio dauguma organinių puslaidininkinių pasižymi π orbitalių sistema. Vienos molekulės aplinkoje šios orbitalės sukuria delokalizuos būsenas. Silpna sąveika tarp skirtingų makromolekulių π orbitalių (lyginant su neorganinių puslaidininkinių stipriais kovalentiniais ryšiais) pagrinde ir lemia krūvininkų pernašos savybes. Sukuriant struktūrinę tvarką pernašos mechanizmas gali pereiti nuo „šuoliavimo“ prie juostinės pernašos. Kai kurių tvarkių organinių struktūrų, pavyzdžiui, rubreno, skylių judriai siekia $40 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, tačiau organiniai sluoksniai, ypač oligomerų ir polimerų dariniai, gaminami amorfinio būvio. Šių darinių gera krūvio pernaša pasižymi skylės, kurių judriai siekia $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Pagerinti polimerų pakavimąsi ir pagerinti krūvio pernašos savybes stengiamasi pridėdant prie kamieninių molekulių funkcines grupes.

Antrasis žymus skirtumas tarp organinių ir neorganinių puslaidininkinių slypi fotono sąveikoje su medžiaga. Organinėje terpėje fotogeneruotas krūvis nėra iš karto atskiriamas kaip Si arba GaAs, o sudaro elektrono ir skylės poras – eksitonus. Tai reiškia, kad krūvis turi būti papildomai atskirtas elektriniu lauku arba specialiais atskyrimo centrais. Reikia pažymėti, kad dėl amorfinės organinių puslaidininkinių prigimties, elektrinės ir optinės savybės gali būti stipriai anizotropinės [87].

1.3.1. Pirmieji polimeriniai sluoksniai jautrūs rentgeno spinduliuotei

Pirmoji mokslininkų grupė publikavusi rentgeno spinduliuotei jautrių polimerinių sluoksnių rezultatus buvo iš Jungtinės Karalystės F. A. Boroumand 2007 metais [88]. Autoriai pagamino sluoksnius iš gan populiarių organinių puslaidininkinių poli[1-metoksi-4-(2-etilhexiloksi)-fenilenevinileno] (MEH-PPV) ir poli(9,9-dioctilfluoreno) (PFO) ant indžio alavo oksido (ITO) stiklinių padėklų ir užgarinus viršutinį Aliuminio (Al) elektrodą. Sluoksniai buvo liejami iš tirpalo, o jų storis siekė iki 20 μm . Apšvietus iš Al elektrodo pusės, kur rentgeno spinduliuotės sugertosios dozės

galia siekė 18,5 mGy/s, rentgeno fotosrovė penkis kartus viršijo tamsinę srovę (1.5 pav.), o pastarosios srovės tankis neviršijo 4 nA/cm² esant 25 kV/cm elektriniam laukui. Rezultatuose pabrėžiamas tiesinis srovės augimas priklausomai nuo sugertosios dozės spartos. Apskaičiuoti jautriai buvo 240 nC/mGy/cm³ MEH-PPV ir 480 nC/mGy/cm³ PFO sluoksniams, o rezultatai palyginami su Si prietaisais. Impulsiniu režimu išmatuotos atsako



1.5 pav. PFO bandinio rentgeno spinduliuotės atsako signalas. Užtvartinės krypties voltamperinės charakteristikos švitinant skirtingomis dozėmis [88]

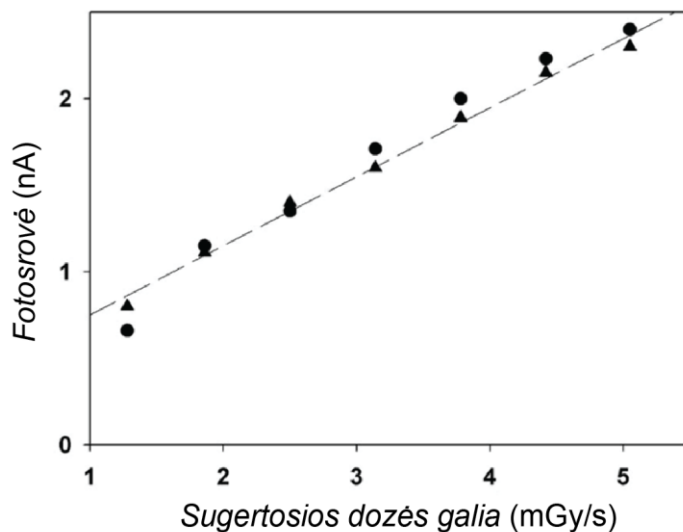
trukmės iki 150 ms be srovės “užsistovėjimo” pademonstravo organinių rentgeno spinduliuotės fotopulsuodinių potencialų realaus laiko vaizdavime.

1.3.2. Poli(triarilamino) rentgeno spinduliuotės jutikliai

Tų pačių mokslininkų grupė iš Surėjaus (JK) universiteto pagamino poli(triarilamino) (PTAA) puslaidininkinius diodus skirtus tiesioginei rentgeno spinduliuotės sugerčiai [89]. Tyrimo metu buvo padaryta išvada, kad storesni (5 - 10 μm) sluoksniai yra pranašesni nei tipinių organinių puslaidininkinių, kurie įprastai nesiekia 1 μm. Sluoksnių gamybos technologija buvo vykdoma panašiai kaip prieš tai vykdytuose tyrimuose, tačiau papildomai panaudotas gerai žinomas elektronus blokuojantis PEDOT:PSS pasluoksnis. Suprastas elektrinio laidumo mechanizmas patvirtinantis, kad

krūvininkai šuoluoja Pulio-Frenkelio efektu. Palyginta skirtingų viršutinių (aukso ir aliuminio) elektrodų struktūra ir paaiškinta jų įtaka elektrinių matavimų rezultatams. Šie organiniai sluoksniai nenusileidžia savo plonasluoksniams analogams sukurdami iki 1 nA/cm^2 srovę grandinėje esant sugertosios dozės galiai 5 mGy/s ir pridėtam 100 kV/cm elektriniam laukui.

PTAA taip pat pasižymi ilgalaikiu stabilumu. Iš 1.6 pav. matome, kad po 6 mėnesių bandinio nuolatinės panaudos, apšvitinus sumine sugertąja doze lygia $\sim 600 \text{ Gy}$ rentgeno fotosrovės charakteristikos beveik nepasikeitė.



1.6 pav. Rentgeno spinduliuotės indukuotos srovės priklausomybė nuo sugertosios dozės ● - po bandinio paruošimo, ▲ – po 6 mėnesių nuolatinio tyrimo. ITO/PEDOT:PSS/PTAA/Au $30 \mu\text{m}$ storio PTAA sluoksnis. Punktyrinė linija pažymi visų matavimo taškų linijinę aproksimaciją [89]

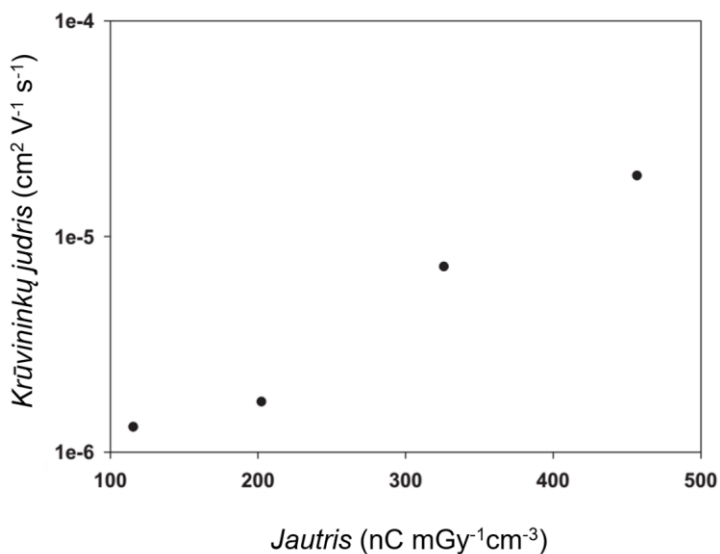
Vidutinis srovės nuokrytis nesiekia $0,1 \text{ nA}$, kas parodo sluoksnių ilgaamžiškumą.

1.3.3. Krūvininkų judrio įtaka rentgeno spinduliuotės jautriui

Nauja organinių rentgeno spinduliuotės jutiklių klasė buvo pristatyta A. Intaniwet 2011 metų pabaigoje su ta pačia Surėjaus mokslininkų grupe [90]. Į PTAA buvo įmaišyta 6,13-bis(triisopropilsililetinilo) vadinamo (TIPS)-pentacenu. Kristalinis pentacenas tarp polimerinių grandinių sukuria greitkelį krūvininkams ir pagerina rentgeno jutiklių savybes. Pirmąjį kartą buvo ištyrinėti šių sluoksnių judriai naudojantis lėkio trukmės metodu (TOF

– time of flight). Atrastas PTAA ir TIPS-pentaceno 1:25 molinis santykis pasirodė pranašiausias krūvininkų judriui, kuris siekė $2,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ (prie 30-400 kV/cm). Šis judris yra apie 17 kartų didesnis nei išmatuotas gryname PTAA sluoksnyje. Judrio padidėjimas koreliavo su keturis kartus padidėjusiu PTAA:TIPS-pentaceno sluoksnių rentgeno spinduliuotės jautriu.

Tyrimo rezultatai pagrindė, kad rentgeno spinduliuotės indukuota fotosrovė gali būti žymiai padidinta įmaišius TIPS-pentaceno į sluoksnį. Pavyzdžiui, esant sugertajai dozės galiai 66 mGy/s srovė nuo 1.8 nA gryname sluoksnyje išaugo iki 9 nA 1:17 PTAA:TIPS-pentaceno jutiklyje prie užtvarine kryptimi prijungtos -100V įtampos. Tai atspindi ir 1.7 pav.



1.7 pav. Teigiamas rentgeno spinduliuotės jautrio pokytis didėjant krūvininkų judriui aktyvioje medžiagoje (didesnį judrį sukėlė didesnė TIPS-pentaceno koncentracija PTAA medžiagoje) [90]

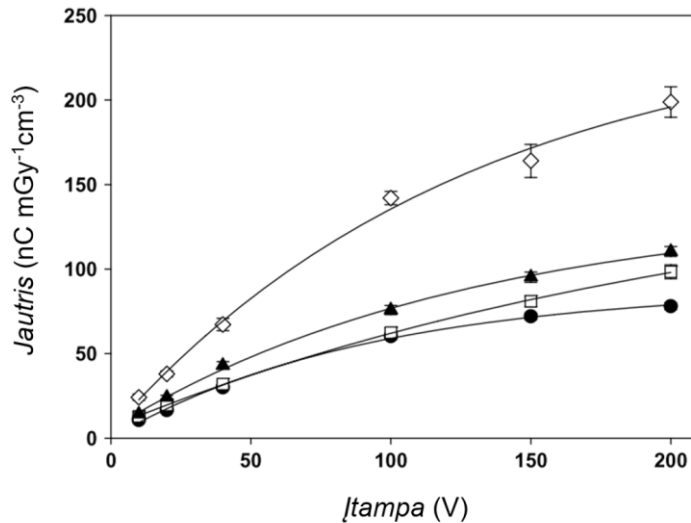
pavaizduotoje priklausomybėje. Rekordinis šių struktūrų jautris pasiektas 1:17 PTAA:TIPS-pentaceno sluoksniu, kurio vertė 457 nC/mGy/cm³, tai yra keturis kartus didesnis nei grynojo PTAA (116 nC/mGy/cm³).

1.3.4. Sunkiųjų elementų įtaka organiniams rentgeno spinduliuotei jautriams sluoksniams

Kaip bebūtų, grynos organinės medžiagos greičiausiai nekonkuruos su sunkiųjų elementų rentgeno spinduliuotės fotopulsaidininkiais dėl lengvųjų atomų molekulinės prigimties [91]. Yra du būdai „pasunkinti“ aktyviają

jutiklio medžiaga. Pirmasis, prie organinių kamieninių molekulių cheminiu būdu prikabinti funkcinės grupės su sunkiaisiais atomais. Tokiu būdu sluoksnyje atsiras sunkiųjų elementų, kurie funkcionuos kaip sugerties centrai, o molekulių kamienai atliks krūvio pernašos vaidmenį. Antruoju būdu sunkiųjų elementų sugerties centrus (kristalitus – nanodaleles) galime tiesiogiai įmaišyti į organinę medžiagą.

Tęstinis A. Intaniwet darbas buvo pristatytas 2012 metais su ištirta



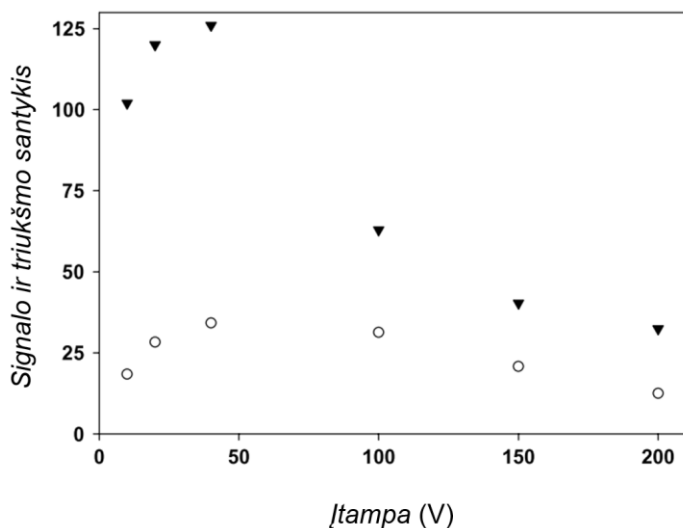
1.8 pav. Iš voltamperinių charakteristikų apskaičiuoti ir pavaizduoti gryno PTAA (●), 20% (□) 40% (▲) 60% (○) PTAA+Bi₂O₃ jautriai rentgeno spinduliutei [92]

polimerine medžiaga PTAA [92]. Į PTAA buvo įvesta sunkesnio nei švinas elemento bismuto oksido Bi₂O₃ (Z(Bi) = 83) nanodalelių. Šviečiant įprasta medicininio pritaikymo 17,5 keV smailės molibdeno rentgeno lempa buvo išmatuotas 2,5 karto didesnis fotojautris nei grynuose PTAA sluoksniuose. Bi₂O₃ be savo sunkiųjų savybių taip pat yra ir didelio tankio, tad bandymai parodė, kad galima pasiekti didelę sugertį įterpus mažą nanodalelių koncentraciją (Bi₂O₃ svorio 60% PTAA medžiagoje). Tai ypač svarbu lanksčiųjų vaizduoklių gamyboje – parodytas sluoksnių lankstumas būdingas polimeriniams sluoksniams.

Iš voltamperinių charakteristikų įvertintos atgalinės krypties tamsinės srovės. 20 μm ITO/PTAA/Al diodo tamsinės srovės 0,65 nA/cm² esant -100 V (50kV/cm), kai tuo tarpu skirtingų koncentracijų hibridiniuose sluoksniuose kito nuo 0,25 iki 0,9 nA/cm² prie to pačio elektrinio lauko. Didesnė

nanodalelių koncentracija lemia didesnę jautrį, kuris nuo 78 nC/mGy/cm^3 išauga iki 200 nC/mGy/cm^3 įterpus 60% Bi_2O_3 (1.8 pav.). Tai atsispindėjo fotosrovės charakteristikose, pavyzdžiui, 3 nA ir 6,7 nA fotosrovės išmatuotos esant atitinkamai 20% ir 60% nanodalelių koncentracijoms. Apskaičiuoti ir atvaizduoti skirtingų koncentracijų bandinių signalo ir triukšmo santykiai prie skirtingų įtampų (1.9 pav.). Rezultatai parodė, kad geriausias 125 santykis yra ties 40 V.

Publikacijoje buvo samprotaujama ir aptariami klausimai susiję su



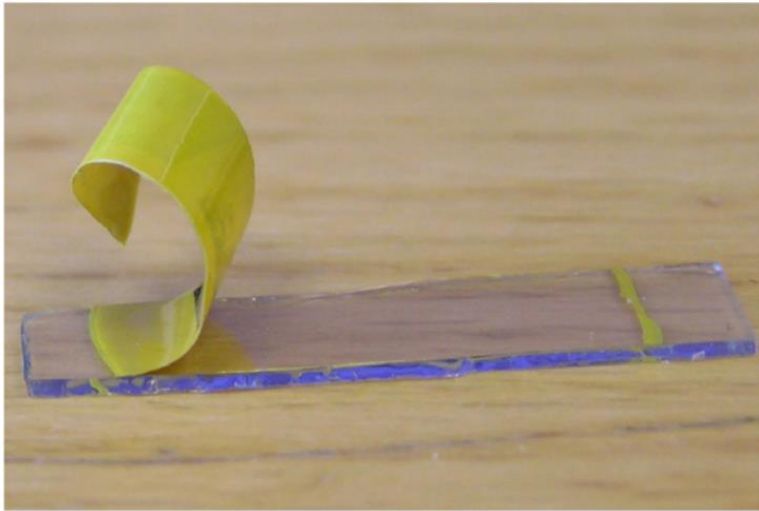
1.9 pav. Signalto ir triukšmo santykio priklausomybė nuo įtampos gryno PTAA bandinių (○) ir su 60% Bi_2O_3 (▼) apšvietus 66 mGy/s sugertosios dozės galia [92]

sluoksnių kokybe ir pritaikomumu. Iš kvantinio efektyvumo skaičiavimų sunkiųjų elementų sudėties nanodalelių įvestis turėjo sukurti dešimtimis kartų daugiau krūvininkų nei gryname PTAA, tačiau fotosrovės padidėjimas siekė tik 2,5 karto. Pagal 1 skyriuje aptartus perspektyvių neorganinių sluoksnių (a-Se, HgI_2 ir kt.) pagrindinius parametrus QE (kvantinio efektyvumo), W_{\pm} (porų kūrimo energijos) ir KSE (krūvininkų surinkimo efektyvumo) matome, kad ne vien kvantinis efektyvumas lemia rentgeno spinduliuotės indukuotą srovę. Didesnę rentgeno jautrį ne visada pasieksime vien didindami elementų masę. Sudarius sąlygas didelei rentgeno sugerčiai (padidinus fotoefekto tikimybę) labai svarbus uždavinys užtikrinti efektyvią krūvininkų pernašą.

Jutiklių prototipai buvo pagaminti pačiu paprasčiausiu būdu: aktyvūs sluoksniai įterpti tarp dviejų elektrodų. Šiuo „sumuštinį“ gamybos būdu

buvo stengiamasi išgryninti ir išaiškinti vien nanodalelių įtaka rentgeno spinduliuotės jautriui. Jutiklių veikimas gali būti pagerintas užtikrinant efektyvesnę krūvininkų pernaša, blokuojant jų injekciją iš elektrodų, tai yra įvedant mažų molekulių sukuriant didesnę krūvininkų judrį ir naudojant papildomus pasluoksnius. Negana to, norit technologija išlaikyti patrauklia, visa tai turi būti įvykdyta išlaikant polimerų mechanines savybes. 1.10 pav. stebime, kad neorganinio Bi_2O_3 dalelių įvestis išlaiko sluoksnių lankstumą ir šie kompozitai gali būti taikomi lanksčiųjų PRSV gamyboje.

1.3.5. Padidinto laidumo hibridiniai rentgeno spinduliuotės jutikliai

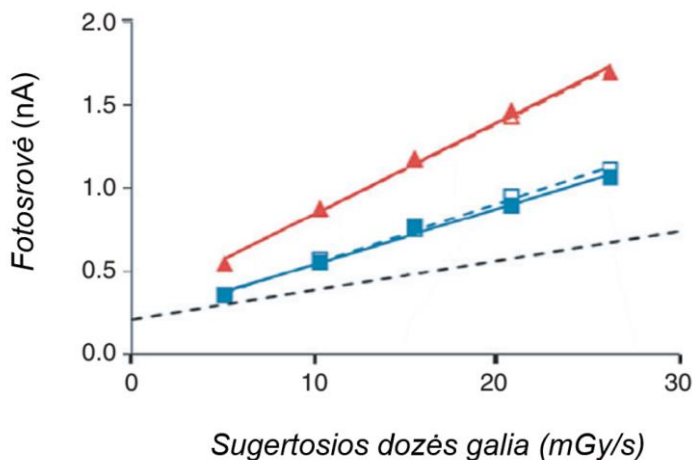


1.10 pav. 60% PTAA- Bi_2O_3 bandinio nuotrauka sluoksnių atkabius nuo ITO paviršiaus. Polimeras išlaiko savo lankstumo savybes įvedus neorganines nanodaleles [92]

Darbu iš Surėjaus universiteto, kurį pristatė C. A. Mills 2013 metais buvo pristatyta laidžių nanodalelių technologija [93]. Palyginti kompozitai su dviejų tipų nanodalelėmis: Tantalio (metališkojo laidumo) ir bismuto oksido (dielektriko). Pasirinkta polimerinė medžiaga poli([9,9-dioctilfluorenil-2,7-diilas]-co-bithiophene) (F8T2), kurios skylių judriai deklaruojami gamintojo $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (Sigma-Aldrich) ir yra dvejomis eilėmis didesni nei PTAA. Šiame darbe buvo ištirta, kad tantalio ir F8T2 sluoksnių jautriai buvo užregistruoti 4 kartus didesni nei analogiškų sluoksnių be nanodalelių. Didesnė tantalio koncentracija polimerinėje medžiagoje sukuria didesnę fotosrovę apšvietus tuo pačiu rentgeno fotonų srautu. Teoriniai sugerties skaičiavimai prognozuoja didesnę sugertį bismuto oksido nanodalelėmis,

tačiau bandymai parodė, kad didesnė fotosrovė indukuojama laidžiųjų tantalo nanodalelių sluoksniuose.

Pagaminti 5 μm storio sluoksniai, kurių masę sudaro 30% nanodalelės ir likusią dalį F8T2 polimeras, užgarinti skirtingi Al ir Au elektrodai. Įvertintos



1.11 pav. Fotosrovės priklausomybės nuo sugertosios dozės galios. Pilnaviduriai taškai vaizduoja bandinių su Au, o tuščiaviduriai - su Al elektrodais priklausomybes. Pavaizduota 5 μm 30% T_a (▲), Bi_2O_3 (■) ir punktyrinė linija grynojo F8T2 sluoksnių priklausomybės [93]

atgalinės krypties tamsinės srovės. Sluoksnių su Ta nanodalelėmis prie -50V įtampos išmatuotos srovės: 0,67 nA (su Al elektrodu) ir 0,22 nA (su Au elektrodu), o Bi_2O_3 atitinkamais elektrodais 0,04 nA ir 0,03 nA. Apšvietus 17,5 Mo lempo rentgeno spinduliuote išmatuotos fotosrovės 1,7 nA (Ta) ir 1,4 nA (Bi_2O_3), o tai reiškia, kad Ta nanodalelės sukūrė jautresnę sluoksnį rentgeno spinduliuotei, kurio jautris 434 nC/mGy/cm^3 , o atitinkamomis sąlygomis Bi_2O_3 sluoksnio – 377 nC/mGy/cm^3 . Palygintos sluoksnių fotosrovės priklausomybės nuo sugertosios dozės spartos pavaizduotos 1.11 pav.

Apibendrinimas

Plokštieji rentgeno spinduliuotės vaizduokliai (PRSV) ganėtinai nauja prietaisų kategorija, kurios komercinė istorija apie 20 metų. PRSV medicinoje atnešė nepaprastą naudą ir šiuo metu dauguma modernių klinikų yra įsigiję tokius prietaisus vaizduoti mamogramas ir atlikti tomosintezę. Aktyvioji PRSV terpė yra gaminama iš plonasluoksnių darinių „monopolininko“ a-Se, tačiau kietųjų rentgeno spinduliuotės vaizdavimo pritaikymams jis nėra tinkamas. Naujieji sunkiųjų elementų rentgeno spinduliuotės fotopulsaidininkiai HgI₂ ir PbO vieni iš potencialių konkurentų a-Se ir jau yra žengę pirmuosius žingsnius komercializavimo link.

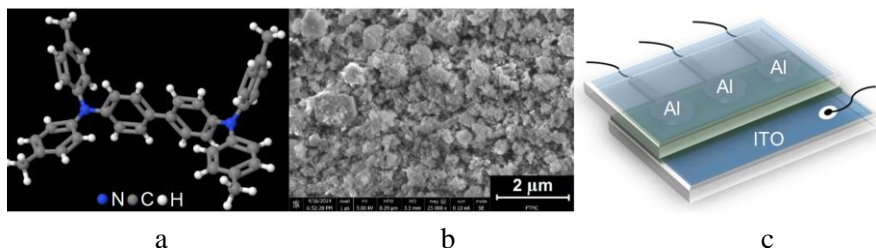
Sparčiai besivystant organinėms technologijoms yra susidomėta ir polimerinių sluoksnių rentgeno spinduliuotės detektavimo galimybėmis. Per pastaruosius metus nuo pirmojo polimerinio sluoksnio pagaminimo buvo išsiaiškinta krūvininkų judrio įtaka rentgeno spinduliuotės jautriui. Parodyta minimali polimerų degradacija po 6 mėnesių intensyvios apšvitos. Sėkmingai pagaminti sluoksniai su sunkiųjų elementų nanodalelėmis: bismuto oksido ir tantalo, kur buvo suprasta, kad hibridiniai kompozitai su metališkojo laidumo nanokristalitais yra jautresni rentgeno spinduliuotei. Taip pat parodyta, jog įvedus nanodaleles polimeriniai sluoksniai išlaiko savo lankstumo savybes.

Jei palygintume organinių sluoksnių ir amorfinio seleno rentgeno spinduliuotės jutiklių technologinę raidą, nuo pirmosios matricos sukūrimo 1970 metais iki pirmojo prietaiso pardavimo 1997-aisiais, esant poreikiui ir visuomenės susidomėjimui, galėtumėme prognozuoti pirmuosius lanksčiuosius rentgeno spinduliuotės vaizduoklius po mažiau nei dešimtmečio.

2. TIRIAMOJO DARBO METODAI

2.1. TPTB ir ZnCdS mišinių tyrimo metodai

Pasirinktas sluoksnių terminio lydymo būdas tarp dviejų stiklinių padėklų, ant kurių paviršiaus yra elektrodai. Vienas iš dviejų stiklinių padėklų yra per visą plotą padengtas indžio alavo oksidas (ITO), kurio paviršinė varža yra $10 \Omega/\text{cm}$ („Sigma-Aldrich“). Taip pat PEDOT:PSS 1.3% sluoksnis buvo padengtas ant ITO padėklo paviršiaus sukimo būdu 5000 aps/min, 30 s, kurio storis (apytiksliai 70 nm). Storis buvo išmatuotas naudojant atominės jėgos mikroskopu (AFM) Nanonics Multiview 1000. Ant kito stiklinio padėklo paviršiaus 5 mm skersmens apskritimo formos aluminio (Al) elektrodai buvo užgarinti vakuume. Storis buvo maždaug 400 nm, o apskaičiuota paviršinė varža $55 \Omega/\text{cm}$. Skirtingi Al ir ITO elektrodai pasirinkti sudaryti elektronų išlaisvinimo darbų skirtumus, kurie sąlygoja nesimetrinę voltamperinę



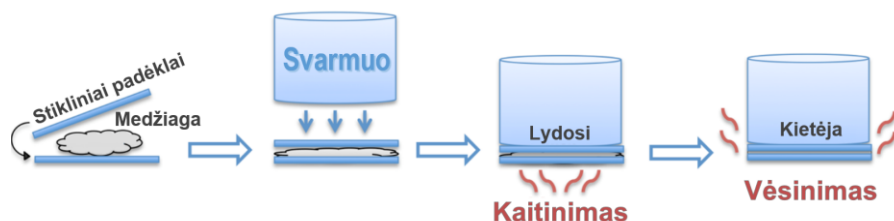
2.1 pav. a) TPTB medžiagos 3D cheminė struktūra; b) ZnCdS miltelių SEM vaizdas ant stiklo; c) bandinio vaizdas

charakteristiką. Tokiu būdu galime tikėtis mažesnės užtvarine kryptimi tekančios tamsinės srovės. Bandinio vaizdas su dviem stikliniais padėklais ir sluoksniu tarp jų (žalias) pavaizduotas 2.1 pav., c.

Terminiškai išlydyti sluoksniai buvo sudaryti iš miltelių mišinio naudojant TPTB (M_{TPTB} molekulinė masė 508 g/mol, dielektrinė skvarba 3,5) ir $\text{Zn}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{S}$ (molekulinė masė 111 g/mol, dielektrinė skvarba 6,5). TPTB yra mažamolekulinė organinė medžiaga (2.1 pav., a) [94], kuri yra panaši į plačiai naudojamą organinį puslaidininkį TPD [95–98] ir pasižymi puikiomis skylių pernašos savybėmis (krūvininkų judris iki $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [99]). Ši medžiaga buvo pasirinkta dėl panašios struktūros į PTAA, kuri yra jautri rentgeno spinduliutei [89]. ZnCdS yra elektronų pernašos (n-tipo) kristalinis puslaidininkis [100–106], sintezuotas R. Baltramiejūno grupės iš Vilniaus universiteto [107]. Išmatuota, kad vidutinis ZnCdS grūdelių skersmuo

mažesnis nei $2 \mu\text{m}$ (2.1 pav., b), o maksimalus paviršiaus plotas maždaug $0,3 \text{ m}^2/\text{g}$.

TPTB buvo sumaišytas su 15, 25, 35 arba 50 wt% ZnCdS. Organinės medžiagos ir ZnCdS miltelių mišiniai buvo dedami į 1 ml stiklinę tarą, o ši talpinama 30 min į sukamąjį vibratorių. Bandiniai buvo gaminami terminio lydymo būdu kambario sąlygomis naudojant specialiai pagamintą svarmenį (2.2 pav.). Medžiagų mišinys buvo lydomas tarp dviejų ITO ir Al padengtų stiklinių padėklų spaudžiant spaustuvo svoriu (400 g). Temperatūra buvo palaipsniui didinama laukiant, kol TPTB išsilydys. Po lydymosi ir sluoksnių išsiliejimo tarp dviejų padėklų persidengiančio ploto, kaitinimas buvo



2.2 pav. Termiškai lydytų TPTB su ZnCdS sluoksnių gamybos schema

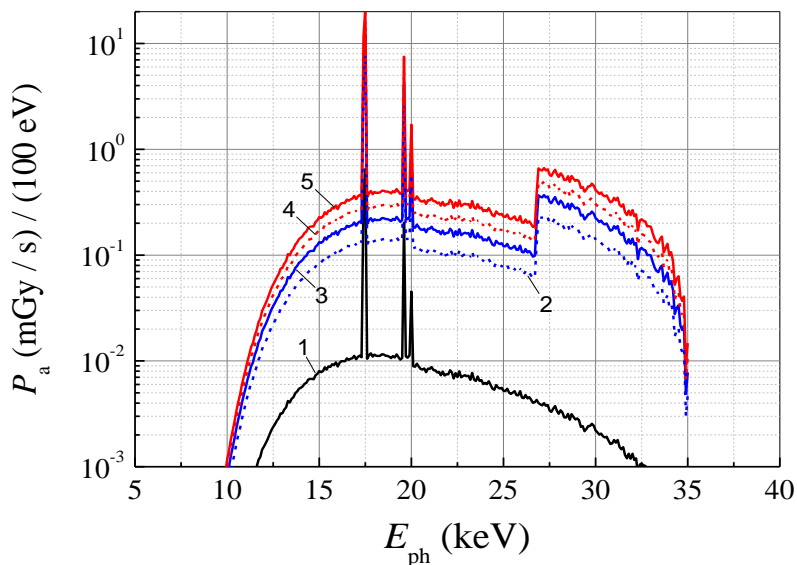
stabdomas ir paliekama kol sluoksnis atvės ir sukietės. Norint įvertinti ar lydymosi metu pakito medžiagos masė, kiekvienas bandinys buvo pasvertas prieš ir po sluoksnio gamybos. Maksimali sluoksnių gamybos temperatūra buvo nulemta TPTB lydymosi temperatūros ($T_{\text{TPTB}} = 210 \text{ }^\circ\text{C}$). Tyrimo metu buvo pagaminta keletas bandinių serijų su didėjančia ZnCdS koncentracija TPTB medžiagoje iki kol sluoksnis nebesusiformavo (TPTB kiekis buvo nepakankamas suklijuoti ZnCdS mikrokrystalus). Įvertinta maksimali ZnCdS koncentracija sluoksnyje 50 wt%. 2.1 pav., c pavaizduotas bandinys su priklijuotais laidais, kurie skirti atlikti elektrinius matavimus.

Naudojant sidabro pastą teflonu padengti laidai buvo priklijuojami prie bandinio elektrodo ir prijungiami prie matavimo grandinės. Bandinio vietos ties elektrodais buvo inkapsuliuotos parafinu, kad būtų išvengta parazitinės srovės, kurią sukelia rentgeno spinduliuotės sąlygota oro jonizacija. Paruošti bandiniai laikyti kambario sąlygomis. Sluoksnių storiai buvo matuojami tiesiai kylandčios įtampos metodu [108]. Išmatuotas bandinių storis apie $20 \mu\text{m}$.

ITO ir Al paviršiaus nuotraukos darytos naudojant optinį mikroskopą OLYMPUS BX41 ir fotoaparata „PixelINK PL B623“. Elektronų skenavimo mikroskopija (SEM) buvo atlikta naudojant Helios NanoLab 650 mikroskopą 5 kV elektronų energija. Voltamperinės charakteristikos buvo išmatuotos

naudojant HAMEG programuojamą įtampos šaltinį HMP4040, „Phywe DC“ stiprintuvą ir skaitmeninį oscilografą TECTRONIX DPO4054b. Rentgeno spinduliuotės sukelta fotosrovė išmatuota PHYWE rentgeno aparatu su molibdeno anodo vamzdžiu (17,5 keV K_{α}) prijungus 35kV įtampą. Bandinys buvo dedamas 10 cm atstumu nuo anodo, sluoksnį švitinant pro ITO padėklą tamsoje kambario temperatūroje.

Įvertinta sunkiųjų ZnCdS dalelių įtaką sugeriant Mo skleidžiamą spinduliuotę. Apskaičiuota 25 wt% ir 50 wt% ZnCdS sluoksnių sugertosios dozės galios (P_a) priklausomybė nuo fotonų energijos (E_{ph}) kiekvienam 100 eV intervalui (2.3 pav.). Rentgeno fotonų sugerties spektras apskaičiuotas naudojant Monte Carlo MCNP5 kodą ir išmatuoto Mo rentgeno lempos spektrą.



2.3 pav. Sugertosios dozės galios (P_a) priklausomybė nuo fotonų energijos (E_{ph}): 1 - TPTB, 2 - TPTB + 15 wt% ZnCdS, 3 - TPTB + 25 wt% ZnCdS, 4 - TPTB + 35 wt% ZnCdS, 5 - TPTB + 50 wt% ZnCdS.

Rentgeno spindulių spektras išmatuotas Amptek XR-100CR Si-PIN rentgeno detektoriumi. Dėl gana ilgos detektoriaus neveikos trukmės rentgeno spindulių srautas turėjo būti apribotas įdedant 5 mm aliuminio plokštelę tarp rentgeno vamzdžio ir detektoriaus. Tiriamojo bandinio sugerties spektras įvertintas Monte Karlo modeliavimo būdu, o eksperimentinis spektras buvo naudojamas tik modeliavimo metodo patikrinimui. Imituotą sistemą sudarė

Mo anodas (19° kampū) ir 35 keV energijos elektronų pluoštas, krintantis į anodą. Monte Karlo kodas MCNP5 apskaičiavo fotonų, išskiriamų kūgio viduje su $32,2^\circ$ kampine apertūra, kurios ašys statmenos tiek pirminiam elektronų pluoštui, tiek bandinio sluoksniui, energijos pasiskirstymą (minėta didelė kampinė apertūra buvo naudojama siekiant sumažinti modeliavimo laiką, o faktinė tiriamųjų bandinių rentgeno spinduliuotės kampinė apertūra buvo tik $3,5^\circ$). Sumažintas rentgeno fotonų spektras (dėl praėjimo pro rentgeno vamzdžio stiklą, pro orą, pro stiklinį bandinio padėklą su Al ir pro detektoriaus Si sluoksnį) buvo apskaičiuotas darant prielaidą, kad pirminis fizinis fotono sąveikos su medžiaga mechanizmas yra fotoelektrinė sugertis. Tai leido pašalinti ilgus papildomus Monte Karlo modelius, nes susilpnėjęs spektras, praeinantis per kiekvieną homogeninį sistemos sluoksnį, gali būti apskaičiuojamas paprasčiausiai padauginant krentantį spektrą iš $\exp(-\mu x)$, kur μ yra suminis nuo energijos priklausantis silpnėjimo koeficientas (jo vertes galima apskaičiuoti naudojant XCOM duomenų bazę visoms dominančioms energijoms [109]). Sugertų fotonų energijos pasiskirstymas (t. y. sugertų fotonų skaičius viename atsitiktinio fotono energijos viename) gaunamas naudojant svorinį koeficientą $[1 - \exp(-\mu_{pe}x)]$, o ne $\exp(-\mu x)$, kur μ_{pe} yra fotoelektrinės sugerties koeficientas. Sugertos energijos pasiskirstymo energija (t. y. sugertos energijos kiekis viename atsitiktinio fotono energijos viename) gaunamas naudojant papildomą svorio koeficientą, lygų fotono energijai E_{ph} . Sugertosios dozės galios energijos pasiskirstymas gaunamas padalijus anksčiau minėtą energijos pasiskirstymą iš sluoksnio masės. Apskaičiuotas fotonų, sugertų detektoriaus Si sluoksnyje, energijos pasiskirstymas (atsižvelgiant į žinomą anodo srovę matuojant matavimus ir detektoriaus galutinę energijos skiriamąją gebą) labai gerai sutampa su išmatuotu spektru (pavyzdžiui, apskaičiuota impulsų skaičius neviršija 6% eksperimento vertės), o tai rodo, kad tą patį metodą galima taikyti apskaičiuojant tiriamųjų bandinių sugertosios dozės galią. Kaip papildomas bandymas taip pat buvo apskaičiuota sugertosios dozės galia, naudojant pilnai Monte Karlo modeliavimą, rentgeno vamzdžio anodą pakeitus izotropiniu taškiniu fotonų šaltiniu su energijos pasiskirstymu, gautu iš anksčiau minėto MCNP tyrimo. Kaip ir tikėtasi, gautas spektras buvo praktiškai identiškas spektrui, apskaičiuotam naudojant silpnėjimo koeficientus. Apskaičiuotas sugertosios dozės galios energinis pasiskirstymas pavaizduotas 2.3 pav.

Apskaičiuota, kad didžiausia rentgeno dozė buvo sugerta sluoksnyje, kuriame yra didžiausias ZnCdS kiekis. Be to, įvedus ZnCdS daleles, sugertis didesnė didesnės energijos (nuo 27 iki 35 keV) ruože. Kaip pavaizduota

2.3 pav., sugertis prasideda nuo 10 keV. Taip yra todėl, kad mažesnės energijos fotonai dažniausiai sugeriami stikliniame rentgeno vamzdyje ir, mažesniu kiekiu, stikliniame padėkle (2.1 pav., c). Taigi, rentgeno vamzdyje sudarius 35 kV įtampa ir tekant 1 mA srovei Mo anodu, 10 cm atstumu nuo jo esančio bandinio sluoksnį pasiekia $3.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ rentgeno spinduliuotės srautas. Apskaičiuotos sugertosios dozės galios buvo 2,5 mGy/s grynajam sluoksniui, 38,0 mGy/s - 15 wt%, 59,8 mGy/s - 25 wt%, 80,4 mGy/s - 35 wt% ir 108,7 mGy/s - 50 wt% ZnCdS sluoksnyje.

2.2. Karbazolo molekulinį darinių su volframo dalelėmis tyrimo metodai

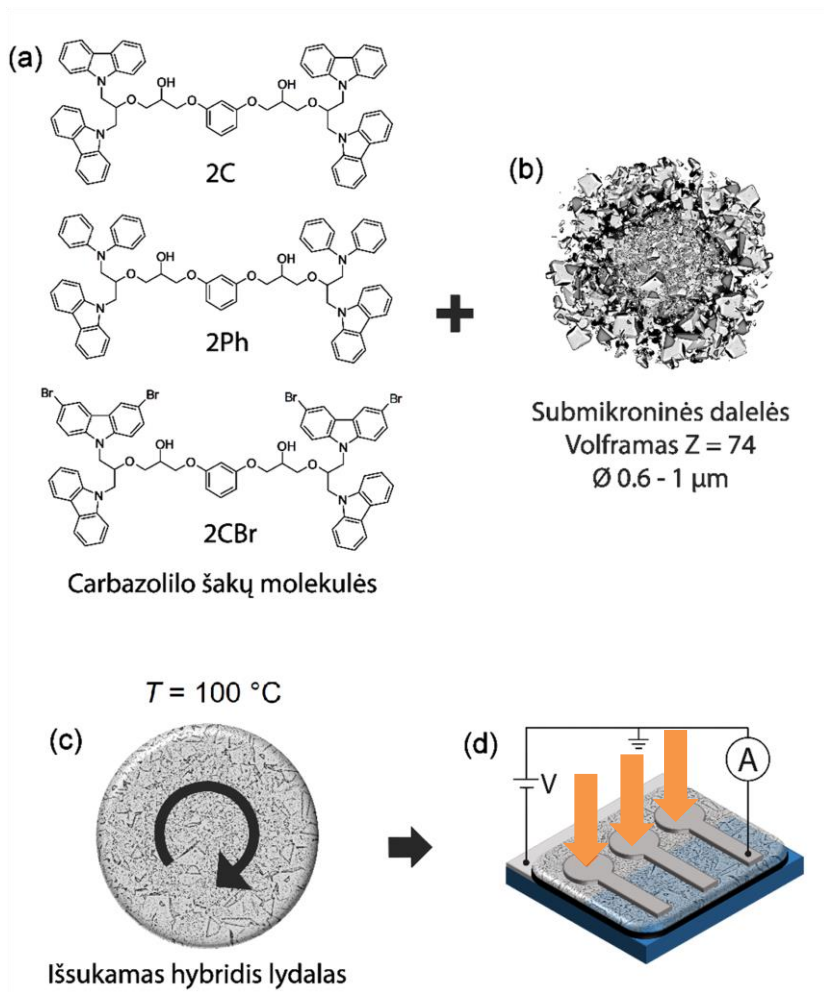
2.2.1. Naudotos medžiagos ir jų kilmė

2.4 pav., a pavaizduoti pirmą kartą 2001 m. Vytauto Getaučio grupės susintetinti ir chemiškai apibrėžti molekuliniai stiklai su karbazolilo šakomis 1,3-bis [6- (karbazol-9-il) -5- (karbazol-9-metil) -2-hidroksi-4-oksaheksiloksi] benzeno (2C), 1,3- bis [6- (karbazol-9-il) -5- (difenilamino-N-metil) -2-hidroksi-4-oksaheksiloksi] benzeno (2Ph) ir 1,3-bis [5-(3,6-dibromokarbazolio) -9-metil) -6- (karbazol-9-il) -2-hidroksi-4-oksaheksiloksi]-benzenas (2CBr) buvo paruošti nukleofiliškai atidarius 1,3-di (karbazol-9-il) -2-propanolio, 1- (karbazol-9-il) -3-difenilamino-2-propanolio arba 1- (3,6-dibromokarbazol-9-il) -3- (karbazol-9-il) -2 -propanolio glicidilo eterius su 1,3-benzendioliu, su trietilaminu [110]. Šių junginių rentgeno difrakcijos modeliai rodo tik platų pasiskirstymą (amorfinės medžiagos). 2C, 2Ph ir 2CBr junginių stiklėjimo temperatūros (T_g), nustatytos diferencinės skenavimo kolorimetrijos (DSC) metodu, yra atitinkamai 76 °C, 52 °C ir 96 °C. Sluoksnius gaminant tirpalo metodais, skylių judris šiame darbe naudojamiems elektriniams laukams įvairių tipų molekulėms svyruoja nuo $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ iki $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($F = 10^6 \text{ V cm}^{-1}$). Pastarieji judriai buvo matuojami kserografiniu lėkio trukmės (XTOF) metodu [51,111].

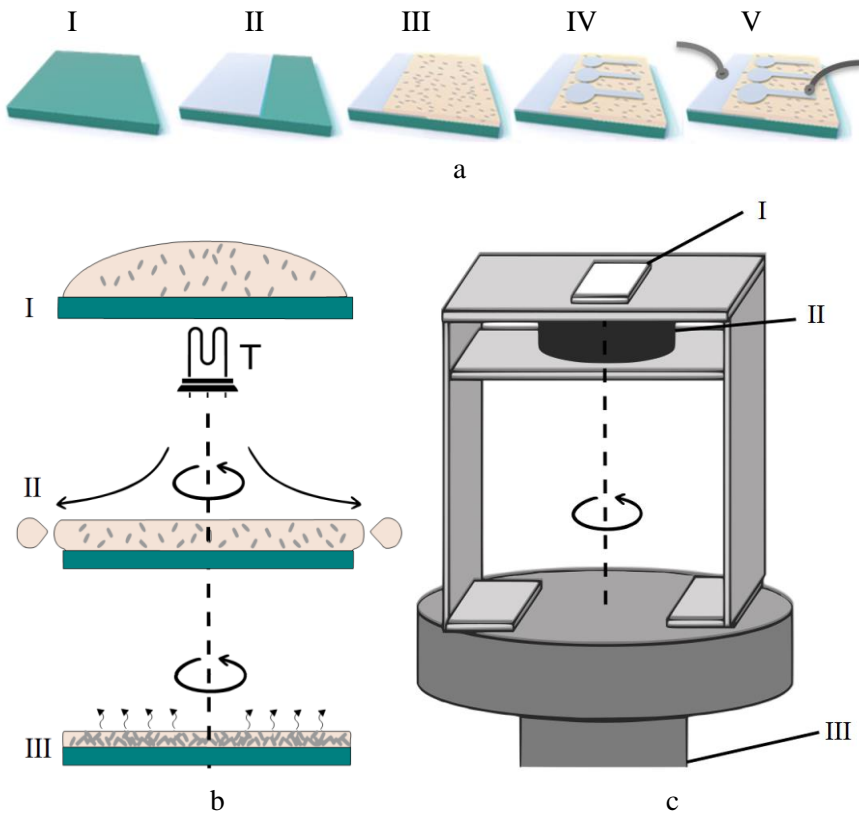
Ruošiant hibridinius organinius-neorganinius mišinius buvo naudojami monokristalinio volframo milteliai (2.4 pav., b) nupirkti iš kompanijos „Sigma-Aldrich“, kurių dalelių skersmenį gamintojas deklaruoja 0,6–1 μm ir yra daugiau nei 99,9% grynumo.

2.2.2. Lydalo išsukimo metodas

Šiame poskyryje aptarsime pirmąjį kartą panaudotą terminio lydymo būdą išsukant padėklą (angl. str. MSC - Melt Spin Coating). Hibridiniai organiniai-



2.4 pav. Scheminis medžiagų vaizdavimas ir bandinių paruošimas lydalo išsukimo būdu. a) trys karbazolilo šakų molekulių tipai: dviem ir dviem karbazolo šakomis (2C), dviem karbazolo ir dviem fenilinėmis (2Ph) bei dviem karbazolo ir dviem karbazolo su bromo (2CBr) atšakomis; b) monokristalino volframo dalelės; c) sluoksnis dengiamas išsukant organinį lydalą su volframo dalelėmis; d) bandinio vaizdas su sluoksniu apšviečiamu iš viršaus rentgeno spinduliais ir viršutiniais ir apatiniais aliuminio elektrodais prijungtais prie matavimo schemos. Vertikalios rodyklės - rentgeno spinduliuotės kryptis.



2.5 pav. Bandinio paruošimas lydalo išsukimo metodu.

a – Sluoksnių gamybos etapai: I – išvalytas padėklas naudojant vandenį, acetoną ir izopropanolį, II - vakuume užgarintas aliuminio elektrodas, III – lydalo išsukimo būdu padengtas mišinio (šioje iliustracijoje) sluoksnis, kurio puse elektrodo ploto nuvalyta, IV - vakuume užgarinti viršutiniai apskritimo formos elektrodai, kurių skersmuo 3 mm ir 1 mm pločio takelis, V - bandinys su matavimo elektrodais, pritvirtintais prie viršutinio (dešinėje) ir apatinio (kairėje) elektrodų.

b - MSC procedūros technologiniai etapai: I - mišinio medžiagos šiluminis tirpimas (šioje iliustracijoje). II - pirminio sluoksnio formavimas sukant suskystintą medžiagą, III – sluoksnio aušinimas tolimesniu sukimu.

c - „2 viename“ reikia MSC technologinius žingsnius: I - bandinio tranšėja, II - kaitinimo elementas, III - sukimo ašis.

neorganiniai sluoksniai, sudaryti iš molekulių, turinčių karbazolo funkcines grupes, ir volframo dalelių mišinio (angl. str. Wp – tungsten particles) buvo pagaminti MSC metodu ant stiklinių padėklų naudojant vien aliuminio elektrodus (2.4 pav.).

MSC sluoksnių formavimo metodas panašus į plačiai taikomą padėklo sukimo metodą (angl. spin coating). Pastarajam metodui, organinio skysčio fazė, reikalinga sluoksnio formavimui, sukuriama pagaminus organinį tirpalą, tai yra, norimos organinės medžiagos milteliai maišomi su skystu tirpikliu. MSC metodo atveju, skystoji fazė sukuriama medžiagą termiškai išlydant, tad šis metodas pranašesnis tuo, kad tirpiklis nereikalingas. Trys skirtingos organinės mažamolekulinės medžiagos buvo maišomos su volframo dalelėmis. Wp svorio dalis buvo 4 wt%. Organinių medžiagų milteliai buvo sumaišyti su Wp. Tolygaus mišinio užtikrinimui buvo naudojamas planetinis malūnas FRITSCH Pulverisette 7. Pažymėtina, kad šiame darbe sluoksniai buvo gaminami kambario sąlygomis. Sluoksniai buvo gaminami ant stiklinių padėklų, kurių matmenys buvo 10 x 10 mm. 2.5 pav. a-II pavaizduotas aliuminio elektrodas, esantis ant stiklinio padėklo paviršiaus, buvo užgarinamas vakuume prieš užberiant hibridinio mišinio miltelius.

MSC metodą sudaro du etapai: pirma, milteliai išlydomi kaitinant medžiagą ar mišinį ir, antra, lydalas išsukamas ir paskirstomas tolygiai ant pagrindo tuo pačiu atšaldomas besisukant 2.5 pav., b. Norėdami sumažinti uždelsimą tarp lydymo ir išsukimo etapų, SPI Supplies KW-4A prietaisas buvo modifikuotas specialiu stovu su įmontuotu kaitinimo elementu (2.5 pav., c). Susidarius lydalui, padėklas buvo nedelsiant išsukamas 250 aps / min greičiu, ir toliau sukamas 30 s 500 aps / min greičiu atšaldymui. Po sluoksnio gamybos buvo pakartotinai vakuume užgarinami viršutiniai apskritimo formos elektrodai (2.5 pav., a-IV). Elektrodai buvo 3 mm skersmens su 1 mm pločio takeliu matavimo kontaktui sudaryti. Takelis reikalingas saugiai pritvirtinti antrąjį kontaktinį laidą, nepažeidžiant aktyviosios matavimo zonos. Esant tokiai konfigūracijai, elektrodų jungiamieji laidai pasislenka, kad būtų išvengta galimo užtrumpinimo. Įprastai vienas bandinys turėjo 3 viršutinius elektrodus. Sluoksnio storis buvo įvertintas pagal talpos šuolį tiesiškai didinant įtampą ir sluoksnio apdorojimo metu užtikrinant, kad jis būtų 25–30 μm be nepageidaujamų priemaišų. Priklijavus matavimui skirtus laidus prie viršutinio ir apatinio elektrodų (2.5 pav., a-V), bandiniai buvo uždengiami parafino plėvele „ParafilmM“. Bandiniai buvo laikomi tamsoje (stalčiuje) be specialios priežiūros.

2.2.3. Matavimų metodai

Ramano spektrai buvo išmatuoti Bruker MultiRAM FT Raman spektrometru. Skenuojančioji elektronų mikroskopija (SEM) ir dispersinė rentgeno spektroskopija (EDS) buvo atlikta naudojant „Helios NanoLab 650“ elektronų mikroskopą, kurio elektronų energija buvo 5 keV.

Pramušimo įtampos matavimams buvo paruošti bandiniai iš 5, 10, 15 ir 20 wt% Wp masės dalių sluoksniuose su 2C, 2Ph ir 2CBr medžiagomis. Tyrimas buvo vykdomas keliant įtampą kol sluoksnyje įvykdavo dielektrinis skilimas. Įvykis buvo identifikuojamas pagal pirmąjį srovės šuolį grandinėje.

Voltamperinės charakteristikos buvo išmatuotos naudojant transimpedancinį stiprintuvą su 1 G Ω grįžtamojo ryšio varža. Kiekvienas eksperimentinis taškas buvo matuojamas tamsoje ir veikiant rentgeno spinduliuotei fiksuota įtampa. Bandinių rentgeno spinduliuotės matavimai buvo atlikti naudojant molibdeno anodo rentgeno lempą (iššininio spektro su stipriausiąja 17,5 keV K α smaile) esant 35 kV įtampai ir 1 mA anodo srovei. Atstumas tarp taikinio ir mėginio buvo išlaikytas 10 cm. Rentgeno spindulių srautas ties bandiniu buvo $\Phi = 3,5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Išmatuota hibridinių sluoksnių ilgalaikė tamsinė srovė ir fotosrovė kartą per 3 mėnesius esant 50 V įtampai ($F = 20 \text{ kV cm}^{-1}$).

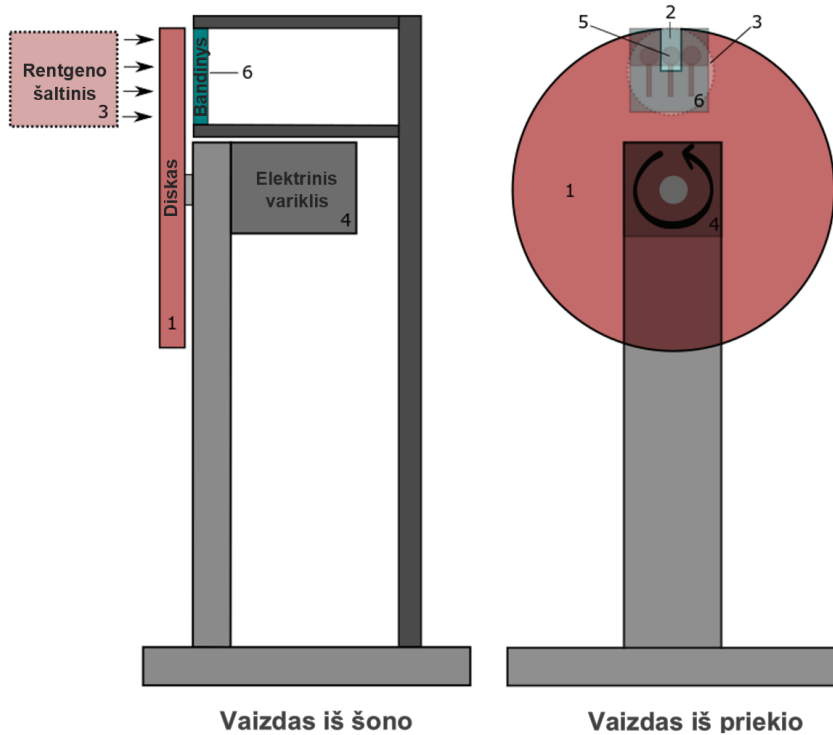
Perjungimo procesų matavimai buvo atlikti tomis pačiomis kambario sąlygomis ne ilgiau nei per 8 valandas vienam bandiniui. Nuolatinės rentgeno ekspozicijos matavimų vertės buvo užfiksuotos „Tektronix“ serijos oscilografu (DPO4000B), pasirinkta skyra 40 taškų per 40 s ir 10000 taškų per 1 valandą.

Prietaisas pavaizduotas 2.6 pav. generuoja lygiakraščio trikampio rentgeno spindulių impulsus, surinktas autoriaus ir patariant Cheminės fizikos instituto, Kieto kūno fizikos mokslinei grupei. Impulsas buvo sukuriamas apskritimo formos geležine plokštele, kurios skersmuo 100 mm, storis 1 mm (2.6 pav., 1), su diafragma (2.6 pav., 2) pločio tokio pat kaip bandinio elektrodo skersmuo (3 mm). Matavimo metu plokštelė uždengia rentgeno spindulių šaltinį (2.6 pav., 3), o ją sukant elektriniu varikliu (2.6 pav., 4) pasiekama diafragma, kuri atveria rentgeno spinduliuotę ir apšviečia matuojamą elektrodą (2.6 pav., 5). Diafragma atsiveria cikliniu dažniu besisukant plokštelei. Plokštelės sukimosi dažnis reguliuojamas įtampos šaltiniu prijungtu prie elektrinio variklio. Diskas dedamas tarp bandinio (2.6 pav., 6) ir rentgeno šaltinio ir sukamas norimu dažniu. Kuo didesnis disko sukimosi dažnis, tuo siauresnis rentgeno spinduliuotės impulsas, kurį lemia

diafragmos atsidarymo trukmė. Disko impulso pločio ($t\text{-FWHM}$) trukmę galima apskaičiuoti pagal disko geometriją:

$$t\text{-FWHM} = D / 4\pi Rv \quad (2.1)$$

D - diafragmos skersmuo, R - disko spindulys, o v - sukimosi dažnis.

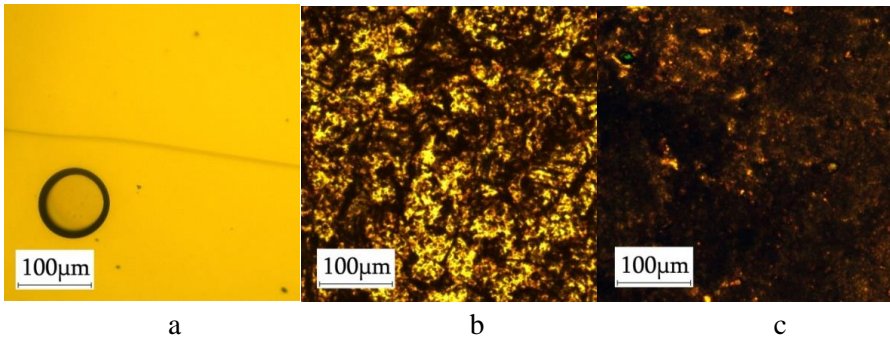


2.6 pav. Rentgeno spinduliuotės impulsų generatoriaus schema. 1 - geležinis diskas (1 mm storio), 2 - diafragma (3 mm) diske, 3 - rentgeno šaltinio diafragma (apskritimo formos 10 mm skersmens), 4 - elektros variklis (2 W), 5 – bandinio apskritimo formos elektrodas, 6 - bandinio padėtis.

3. TYRIMŲ REZULTATAI

3.1. Mažamolekulinės organinės medžiagos ir ZnCdS sluoksnių tyrimas

Trijų tipų sluoksnių pralaidumo vaizdai, nufotografuoti naudojant optinį mikroskopą, pavaizduoti 3.1 pav. Sluoksniai pagaminti vien iš TPTB organinės medžiagos linę trūkinėti ir stebimi sferinės formos oro tarpai (3.1 pav., a). Sluoksnis pagamintas iš hibridinio mišinio su 25 wt% ZnCdS yra retesnis ZnCdS dalelėmis (3.1 pav., b), nei 50 wt% ZnCdS, pastarajame dalelės pilnai užpildo paviršiaus plotą (3.1 pav., c).

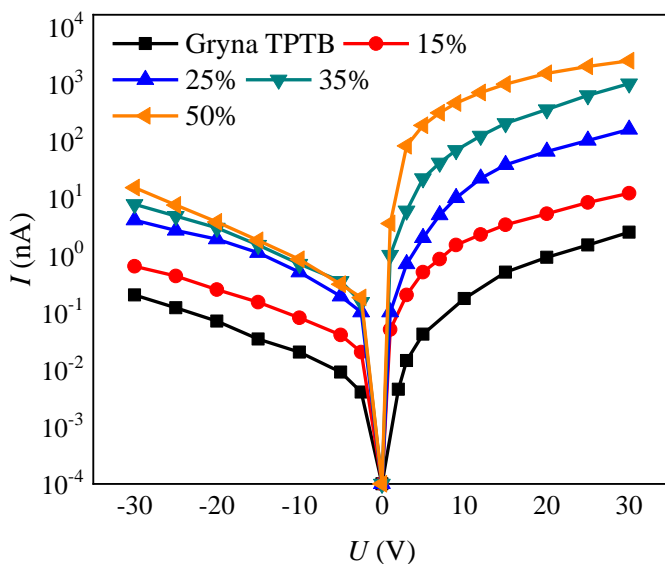


3.1 pav. Sluoksnių vaizdai nufotografuoti priartinus optiniu mikroskopu. a) grynas TPTB; b) 25 wt% ZnCdS su TPTB; c) 50 wt% ZnCdS su TPTB.

Elektrinių savybių tyrimui iš sluoksnių, turinčių skirtingą ZnCdS koncentraciją, serijų buvo pasirinkti bandiniai stabiliausių elektrinių savybių. Išmatuotoje voltamperinėje charakteristikoje (3.2 pav.) stebime nesimetrinę voltamperinę charakteristiką, kurios atgalinė srovė yra pavaizduota neigiamoje įtampos srityje, o tiesioginė - teigiamoje. Šią nesimetrinę charakteristiką sąlygojo skirtingi ITO ir Al elektrodų medžiagų elektronų išlaisvinimo darbai.

Grynoji TPTB pasižymi mažiausia atgaline srove (10 - 100 pA). Įdiegus į sluoksnius ZnCdS daleles, stebime „legiravimo“ efektą, dėl kurio padidėjo visų sluoksnių srovės vertės (iki 2 μA), didėjant ZnCdS koncentracijai mišinyje. Sluoksnių, turinčių 25 wt%, 35 wt% ir 50 wt% ZnCdS dalelių, atvirkštinės srovės stipris yra labai panašus ir svyruoja nuo 1 iki 10 nA. Tiesioginės srovės stipris didėja didėjant ZnCdS miltelių kiekiui sluoksnyje. Deja, esant aukštesnei nei 30 V įtampai, srovės verčių išmatuoti nebuvo įmanoma dėl signalo nestabilumo ir pramušimo reiškinių.

Tirtų bandinių fotosrovės matavimai buvo atlikti tuo pačiu rentgeno spinduliuotės srautu $3,5 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. 3.3 pav. sluoksnių pagamintų vien iš organinės medžiagos TPTB fotosrovė neviršija 20 pA. 50 wt% ZnCdS išmatuota fotosrovė (2,8 nA) yra daugiau nei dešimt kartų didesnė, lyginant su 15 wt% ZnCdS (0,18 nA) sluoksniu esant tam pačiam elektriniam laukui $F = 15 \text{ kV/cm}$. Sluoksnių fotosrovė didėja didinant ZnCdS koncentracija.



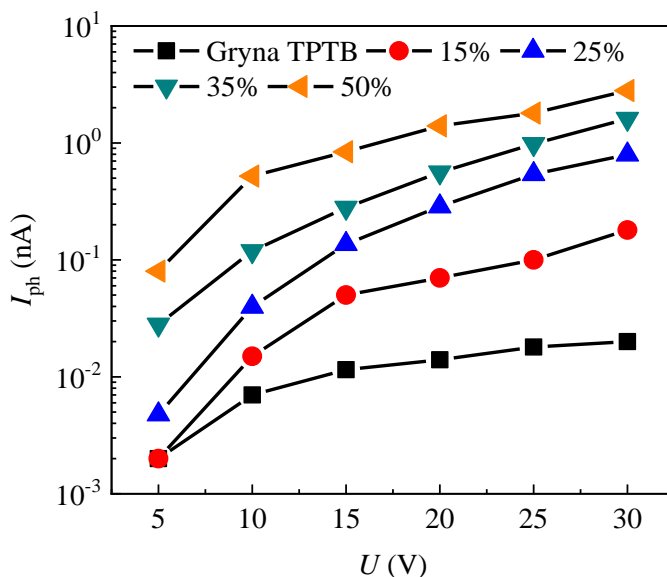
3.2 pav. Tirtųjų sluoksnių voltamperinės charakteristikos. Grynos TPTB (kvadratai) ir mišinių 15 wt% ZnCdS (apskritimai), 25 wt% ZnCdS (trikampiai aukštyn), 35 wt% ZnCdS (žemyn trikampiai), 50 wt% ZnCdS (kairieji trikampiai).

Pavyzdžiui, esant elektriniam laukui $F = 15 \text{ kV/cm}$, sluoksnio su 35% ZnCdS fotosrovė yra du kartus didesnė (1,6 nA) nei vieno iš 25 wt% ZnCdS sluoksnio (0,8 nA).

Fotosrovės priklausomybė nuo rentgeno spindulių srauto yra svarbi. Rentgeno spinduliuotę detektuojančių prietaisų kūrimo atžvilgiu jos pageidaujamos linijinio pobūdžio. 3.3 pav. pastebime, kad esant mažam rentgeno spinduliuotės srautui, priklausomybės nesutampa su $I_{\text{ph}} \sim \Phi^1$ proporcingumu, t. y. nėra tiesinės ir priklausomybės yra didesnės nei $2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ $I_{\text{ph}} \sim \Phi^1$. Gryno organinių medžiagų sluoksnio fotosrovė yra labai silpnai priklausanti nuo rentgeno spindulių srauto, ypač kai

$\Phi < 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, o pridodant ZnCdS dalelių ir keliant jų koncentracijai sluoksnyje priklausomybės „ištiesinamos“ ir tiesinė priklausomybė yra stebima. Pavyzdžiui, 15 wt% ZnCdS fotosrovės priklausomybė nuo Φ yra artimesnė tiesinei lyginant su sluoksniu pagamintu vien iš TPTB, bet mažesnė nei 25 wt% ZnCdS sluoksniu.

Kokybiško jutiklio sąlyga yra didelis santykis fotosrovės ir tamsinės srovės ($M = (I_{X\text{-ray}} - I_d) / I_d$). Didžiausia santykio vertė yra 15 wt% ZnCdS (0,28), o



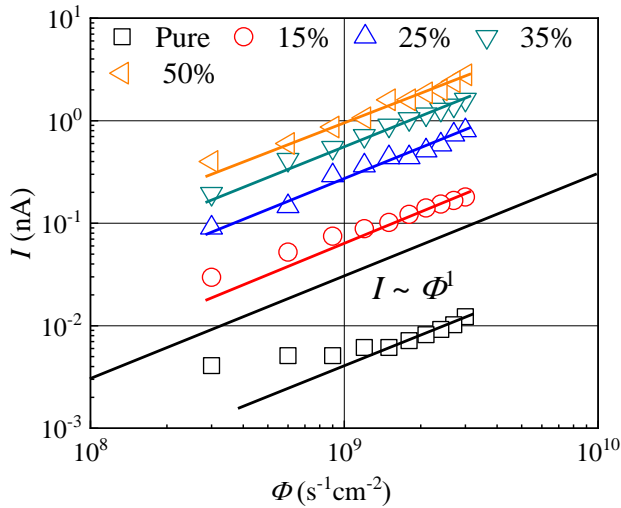
3.3 pav. Tirtųjų sluoksnių fotosrovės priklausomybės nuo neigiamos įtampos. Grynojo TPTB (kvadratų) ir mišinių 15 wt% ZnCdS (apskritimai), 25 wt% ZnCdS (trikampiai aukštyr), 35 wt% ZnCdS (žemyn trikampiai), 50 wt% ZnCdS (kairieji trikampiai). Rentgeno spindulių srautas $3,5 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

mažiausia - grynojo TPTB sluoksnių (0,10). 25, 35 ir 50 wt% ZnCdS sluoksnių M santykis yra apie 0,2.

Iš 3.5 pav. akivaizdu, kad mišinių ZnCdS sluoksnių jautris rentgeno spinduliuotei yra didesnis. Jautris (S_n) apskaičiuojamas naudojant sumodeliuotą sugertosios dozės galią ir pagal fotosrovės tankį elektrodų persiklojimo srityje. Skirtingai nuo M santykio, gryno sluoksniu jautris yra šiek tiek didesnis nei 15 wt% ZnCdS sluoksnių ($15 \text{ nC} / \text{mGy} / \text{cm}^3$). Didinant

ZnCdS koncentraciją, jautris palaipsniui didėja ir pasiekia aukščiausią vertę 50 wt% ZnCdS sluoksniui (52 nC/mGy/cm^3).

3.5 pav. pridėtiniame grafike pavaizduota 25 wt% ZnCdS sluoksniu signalo pereinamoji charakteristika. Ši forma būdinga ir kitiems pagamintiems bandiniams. Matavimai buvo pakartoti po dviejų savaitių ir srovės impulso vertė bei forma liko nepakitusi. Išmatuota fotosrovės kilimo (22 s) ir kritimo (30 s) trukmės veikiant $3,5 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ rentgeno spinduliuotės srautu. Kaip matyti iš srovės impulsų formos, fotosrovės stipris nepasikeitė per 150 s

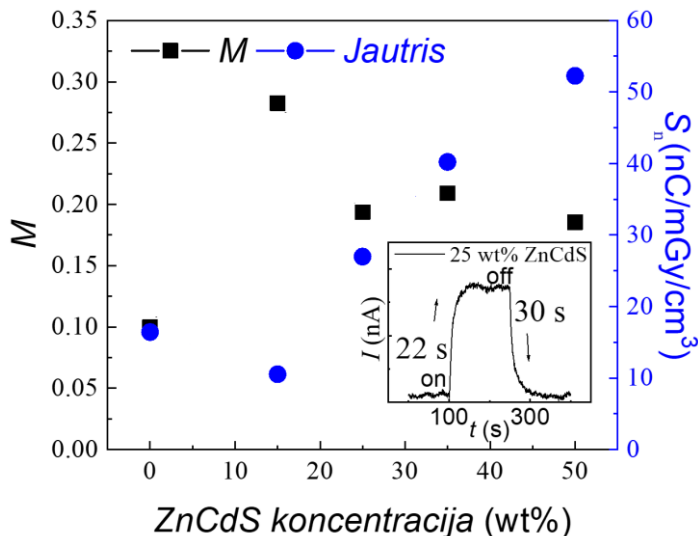


3.4 pav. Tirtųjų sluoksnių fotosrovės priklausomybė nuo rentgeno spinduliuotės srauto. Grynojo TPTB (kvadratų) ir mišinių 15 wt% ZnCdS (apskritimai), 25 wt% ZnCdS (trikampiai aukštyn), 35 wt% ZnCdS (trikampiai žemyn), 50 wt% ZnCdS (kairieji trikampiai). $F = 15 \text{ kV/cm}$.

matavimo laiko ir sugrįžo į pradinę vertę (4 nA), kai rentgeno spinduliuotė buvo išjungta.

Teoriškai tiesioginės rentgeno spinduliuotės sugertis priklauso nuo sunkiųjų atomų tankio aktyviojoje srityje. Daugiau nei 90% elektronų, jonizuotų rentgeno spinduliais, yra K_α elektronų sluoksniu, kurio sugerties tikimybė sąlygota $\sim Z^7$. Po pirminės elektronų jonizacijos sukuriamos antrinės elektronų-skylių poros, kurių tankis daugiausia lemia fotosrovės stiprį. Remiantis Monte Karlo modeliavimu, sunkiųjų dalelių tankio padvigubinimas padvigubina sugertą rentgeno spindulių dozę. Pastarieji rezultatai atsispindi voltamperinėse charakteristikose: padidėja fotosrovė didinant ZnCdS

koncentracija sluoksnyje. Tai patvirtina ir M vertės sluoksnių su aukštesnėmis ZnCdS koncentracijomis. Padidėjęs jautris naudojant ZnCdS rodo, kad fotosrovę sukuria ZnCdS dalelės, o organinė medžiaga veikia kaip klizai ir laidus darinys. ZnCdS dalelės taip pat pastiprina nesimetrinę voltamperinę charakteristiką [112] bei pagerina fotosrovės priklausomybės nuo rentgeno fotonų srauto tiesiškumą.



3.5 pav. Rentgeno spinduliuotės fotosrovės ir tamsinės srovės santykis (kairiosios ašies kvadratai) ir jautris (dešinėsios ašies apskritimai) priklauso nuo ZnCdS koncentracijos. Įterptas grafikas vaizduoja tipinę nuo laiko priklausančią fotosrovės kinetiką, išmatuotą 25 wt% ZnCdS ($F = 15$ kV/cm).

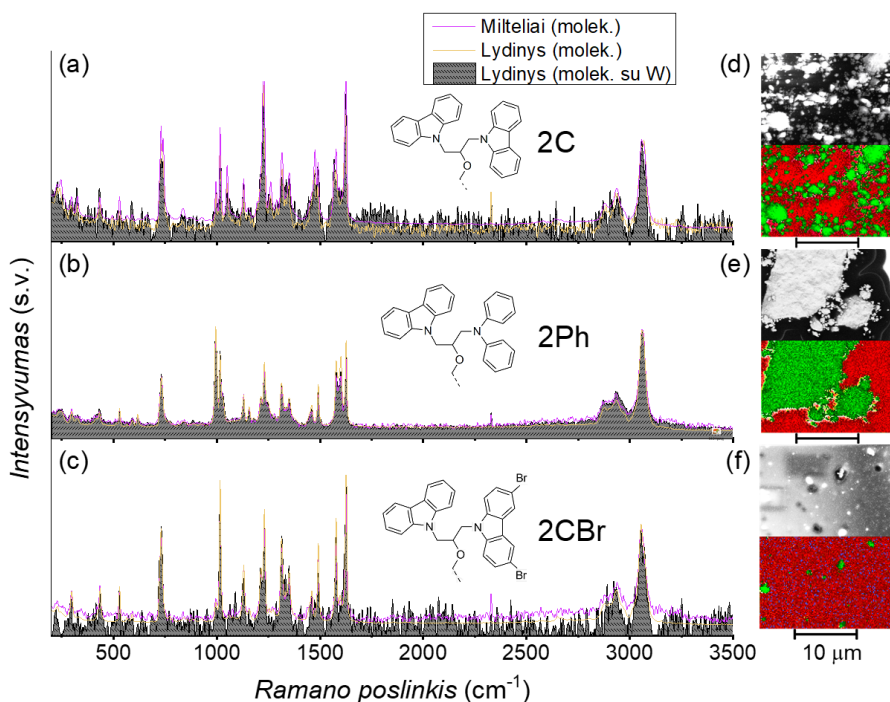
Antrinių elektronų-skylių porų generavimo efektyvumas nėra vienintelė fotosrovės priežastis. Sugėrus rentgeno spinduliuotę, pirminiai elektronai sukuria antrines elektronų ir skylių poras, kurios per ZnCdS arba organinę medžiagą turi judėti į priešingus elektrodus. Taigi krūvininkai turi judėti per didžiąją dalį sluoksnio ten, kur vyksta rekombinacija ir pagavimas į sekliuosius lygmenis [113]. Kaip parodyta 3.5 pav. pridėtiniame grafike, fotosrovės kilimo ir kritimo laikai yra dešimtys sekundžių. Matavimo sistemos laiko konstanta (RC) yra 200 ms, taigi ji nėra atsakinga už ilgą pakilimo ir kritimo laiką. Kita vertus, elektronų judėjimo laikas per didžiąją sluoksnio dalį (ZnCdS grūdelius ir kiaurymes organinėje medžiagoje) yra maždaug kelių mikrosekundžių, nes ZnCdS elektronų judris (~ 1 cm² / Vs) yra trimis eilėmis didesnis nei TPTB skylių judris ($\sim 10^{-3}$ cm² / Vs) [114,115].

Taigi, lėtas srovės didėjimas ir kritimas gali būti sąlygotas gilių krūvininkų išlaisvinimo sąsajose tarp ZnCdS dalelių ir organinių medžiagų. Didėjant elektriniam laukui arba krūvininkų judriui, elektrodais ištrauktas krūvis turėtų padidėti.

Siekiant užtikrinti universalumą, sluoksniai buvo gaminami ore, tokios sąlygos yra svarbios norint sluoksnius pritaikyti prietaisų gamybai. Be to, lydymo metodas gali būti taikomas dar storesnių (100 μm ir daugiau) organinių medžiagų ir hibridinių sluoksnių gamybai. Organiniai sluoksniai su neorganinių medžiagų dalelėmis, kurių skersmuo būtų dar mažesnis, tuo pačiu didesnis dalelių paviršiaus plotas, gali žymiai pagerinti rentgeno spinduliuotės jautrį ir kitas elektrines savybes.

3.2. Organinių medžiagų su karbazolilo šakomis ir volframo dalelių sluoksnių tyrimas

Skirtingų molekulių Ramano spektrai pavaizduoti 3.6 pav. Kiekvienas spektras būdingas atskiroms 2C, 2Ph ir 2CBr molekulėms [116]. Spektrų intensyvumas buvo normalizuojamas į 3055 cm^{-1} smailę, atitinkančią stipriausią išilginį C-O molekulinį ryšį [117]. Esant pokyčiams tarp skirtingų būvių (milteliai, lydinys ar mišinys) turime stebėti smailių intensyvumų pokyčius arba jų poslinkius. Iš spektrų stebime minimalius pokyčius, kuriuos aptarsime. Žemųjų bangos ilgių ruože 2C mišinių sluoksnių smailių



3.6 pav. Ramano spektrai. a) 2C, b) 2Ph ir c) 2CBr milteliai sudaryti iš atitinkamų molekulinė medžiagų, molekulinė medžiagų lydiniai bei mišinių iš molekulinė medžiagų su Wp lydiniai. Nuotraukos darytos skenuojančiuoju elektronų mikroskopu (SEM) (juodai baltos) ir energiją sklaidančiąja rentgeno spektroskopija (EDS) (spalvotos). Hibridinių sluoksnių d) 2C+W, e) 2Ph+W ir f) 2CBr+W vaizdai, nuskenuoti statmenai sluoksniui. EDS vaizduose elementų pasiskirstymą atspindi raudonos (anglies), žalios (volframo) ir mėlynos (bromo) spalvos.

amplitudės išplitusios ir žemesnės amplitudės lyginant su miltelių spektru. Šis padidėjimas stebimas daugumai miltelių intensyviųjų smailių ruože nuo 1600 cm^{-1} , tačiau išplitimas ne toks akivaizdus (3.6 pav., a). 2Ph molekulių miltelių spektro intensyvumas keičiasi tik trejoms $\text{C}=\text{C}$ jungtims ties 1600 cm^{-1} (3.6 pav., b) [117]. 2CBr spektras pasižymi didžiausiu padidėjimu tame pačiame žemesniųjų energijų ruože, tačiau padidėjimas yra mažesnis už 2C (3.6 pav., c). Lyginant su molekuliniais spektrais didesnis santykinis triukšmas stebimas visiems hibridiniams lydalams, kuri sąlygoja matavimo metu esanti maža sugertis esant plonam sluoksnių storiui. Taigi, galima patvirtinti, kad lydymo metodų panaudojimas nėra destruktivus tokio tipo molekulinėms struktūroms ir nėra stebima reakcija tarp molekulių ir volframo.

Nors molekulės, esančios amorfinėje būsenoje sluoksniuose, nereaguoja su Wp, volframo miltelių pasiskirstymas sluoksnyje, sudarytų iš skirtingų molekulių, skiriasi (3.6 pav., d, e ir f). Didžiojoje dalyje sluoksnių, sudarytų iš 2C ir 2Ph, lydymo metu volframas linkęs kauptis į klasterius, ypač tarp molekulių su fenilo funkcinėmis grupėmis (2Ph). Sluoksniuose, sudarytuose iš 2C+W, klasterio skersmuo yra iki $3\ \mu\text{m}$ (3.6 pav., d), tačiau sluoksniuose sudarytuose iš 2Ph+W (3.6 pav., e) stebimos didesnės sankaupos, kurių skersmuo iki $20\ \mu\text{m}$. 3.6 pav. e, Wp klasteris yra vienas iš daugelio ir vienas didžiausių klasterių, stebimų 2Ph+W sluoksniuose. Klasterių pasiskirstymo tolygumas bandinio plote yra pakankamas, norint išmatuoti panašius skirtingų bandinių elektrinius parametrus, tačiau klasterių dydis akivaizdžiai skiriasi tarp sluoksnių pagamintų iš skirtingų molekulių. Sluoksniuose pagamintuose iš 2Ph+W klasterių yra daugiausia, o 2CBr+W atveju klasterizacijos efekto beveik nėra. Volframo dalelės, esančios 2CBr+W, nesikaupia tarpusavy (3.6 pav., f), klasterių dydis toks kokį reglamentavo gamintojas – dalelių skersmens ribose. Nors tarp organinių molekulių ir Wp cheminės sąveikos nėra, polinkiui formuotis agregatams įtakos gali turėti silpnesnė Van der Valso nekovalentinė sąveika. Visų pirma bromo atomai, esantys 2CBr, keičia medžiagos dipolio momentus, paveikdami 2CBr ir Wp sąsają, todėl mažėja polinkis kauptis. Tai rodo, kad gaminant hibridinius sluoksnius lydymo būdu, molekulių funkcinės grupės daro didelę įtaką sluoksnių kokybei.

3.1 lentelėje pateiktos elektrinio lauko vertės, esant kurioms sluoksniuose įvyksta elektrinis pramušimas. Šios vertės išmatuotos sluoksnių, kurie buvo pagaminti iš įvairių Wp koncentracijų (svorio dalių hibridiniame mišinyje) ir su skirtingomis organinėmis medžiagomis. Didėjant Wp svorio daliai, sluoksnių pramušimas vyksta esant mažesniai elektriniam laukui. Kai Wp koncentracija yra 5 wt%, 2C + W ir 2CBr + W pramušimo laukas yra 3 kartus

didesnis nei 2Ph. Kai Wp masės dalis viršija 10 wt%, kiekvieno bandinio pramušimo laukas drastiškai sumažėja. Galiausiai panaudojus didelę volframo koncentraciją (15 wt% ir daugiau), po tokių sluoksnių pagaminimo pridėjus įtampą stebimas trumpas jungimas tarp viršutiniojo ir apatiniojo elektrodų. Sluoksnių pramušimo įtampa lemia tyrime pasirinktą fiksuotą Wp masės dalį

3.1 lentelė. Įvairių Wp masės dalių sluoksniuose pramušimo laukas; ⚡ - užtrumpintas viršutinis ir apatinis elektrodai.

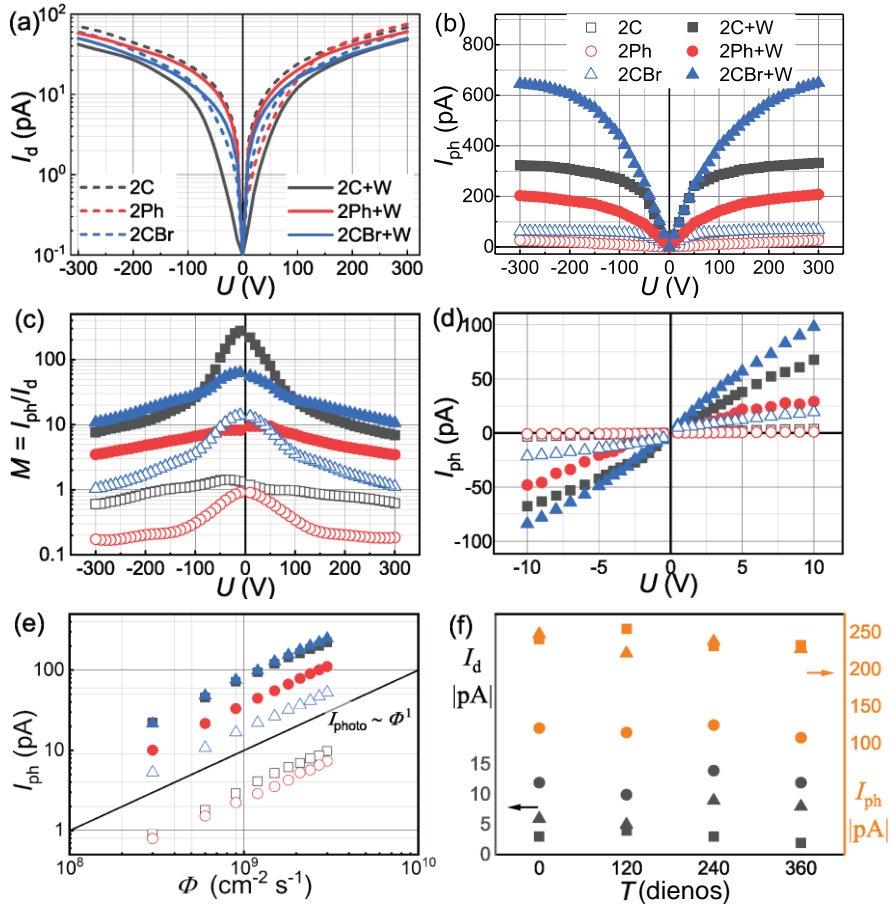
Wp (wt%)	Pramušimo laukas (kV cm ⁻¹)		
	2C	2Ph	2CBr
5	390	120	480
10	110	20	140
15	10	7	20
20	7	7	7

hibridiniuose mišiniuose. Svorio dalis buvo pasirinkta mažesnė nei 5 wt%, kad būtų išvengta bandinio perdegimo, kai pridėjama 300 V, ypač mišinių sluoksniams pagamintiems iš 2Ph. Taigi, atliekant šį tyrimą, pasirinkta Wp masės dalis mišiniuose yra 4 wt%.

Grynų karbazolilo šakotų molekulių ir jų mišinių su volframo dalelėmis voltamperinių charakteristikų tamsoje („ I_d “), veikiant nuo -300 V iki 300 V įtampai, rezultatai pavaizduoti 3.7 pav., a. Esant 300 V ($F = 120 \text{ kV cm}^{-1}$) įtampai, skirtingų sluoksnių tamsinė srovė kinta nuo 48 pA iki 78 pA ($0,68 - 1,1 \text{ nA cm}^{-2}$). Tačiau ties 50 V ($F = 20 \text{ kV cm}^{-1}$) 2C+W srovė sumažėja iki 3 pA. Įvairių sluoksnių tamsinė srovė sluoksniuose pastarajame elektriniame lauke yra $0,04 - 0,17 \text{ nA cm}^{-2}$. Sluoksnių tamsinės srovės stipris yra mažas, lyginant su pramonėje gaminamais amorfiniais rentgeno detektoriais [118].

3.7 pav., b pavaizduota fotosrovės ($I_{ph} = I_{X\text{-ray}} - I_d$) priklausomybė nuo įtampos, ($I_{X\text{-ray}}$ yra srovė, išmatuota veikiant rentgeno spinduliais). Visos išmatuotos kreivės turi tendenciją įsistinti. Sluoksniai su Wp sukuria žymiai didesnę fotosrovę, lyginant su tais, kuriuose nėra volframo. Didžiausia

fotosrovė išmatuota (650 pA arba $9,19 \text{ nA cm}^{-2}$), sluoksniu $2\text{CBr} + \text{W}$, esant elektriniam laukui $F = 120 \text{ kV cm}^{-1}$ (300 V). Įdomu tai, kad $2\text{C} + \text{W}$ sluoksniu fotosrovė praktiškai sutampa su $2\text{CBr} + \text{W}$ sluoksniu, kai įtampa yra mažesnė



3.7 pav. a) Voltamperinės charakteristikos tamsoje; b) rentgeno spinduliuotės sukurtos fotosrovės priklausomybė nuo įtampas; c) srovės stiprio tamsoje santykio su fotosrove priklausomybė nuo įtampas; d) fotosrovės veika žemos įtampas ruože; e) fotosrovės priklausomybė nuo rentgeno spindulių srauto; f) hibridinių sluoksnių tamsinės srovės ir fotosrovės ilgalaikis stabilumas (■ – $2\text{C} + \text{W}$, ● – $2\text{Ph} + \text{W}$, ▲ – $2\text{CBr} + \text{W}$).

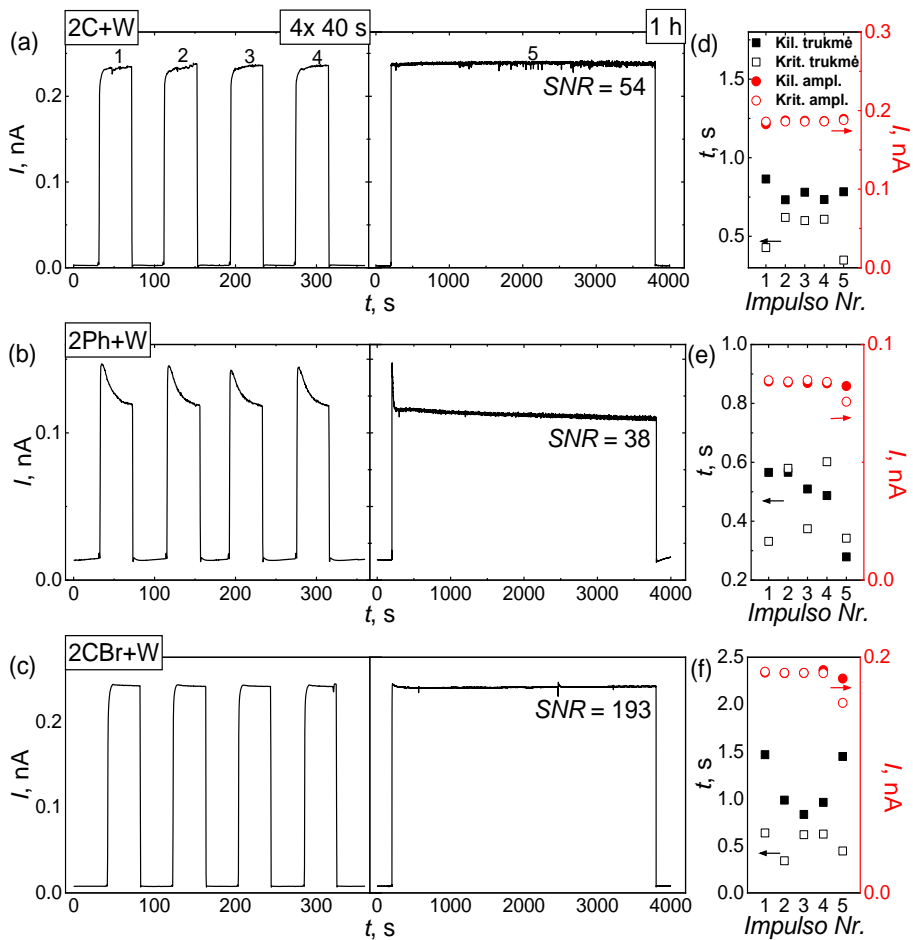
nei 50 V . Esant aukštesnei įtampai, $2\text{C} + \text{W}$ sluoksniu fotosrovė pasiekia sotį 330 pA ($4,67 \text{ nA cm}^{-2}$) esant $F = 120 \text{ kV cm}^{-1}$ (300 V). Mažiausia fotosrovė (210 pA , arba $2,97 \text{ nA cm}^{-2}$) stebima $2\text{Ph} + \text{W}$ sluoksniu atveju,

esant $F = 120 \text{ kV cm}^{-1}$ (300 V). 2C ir 2Ph sluoksniai be W pasižymi daug mažesne fotosrove esant tam pačiam elektriniam laukui: atitinkamai 40 nA ($0,61 \text{ nA cm}^{-2}$) ir 30 nA ($0,43 \text{ nA cm}^{-2}$). Apibendrinant galima pasakyti, kad 2CBr sluoksnių fotosrovė yra didesnė nei 2C ir 2Ph, galimai dėl molekulėje esančių Br funkcinių grupių. Didesnė fotosrovė taip pat stebima hibridinio sluoksnio 2CBr + W, lyginant su 2C + W ir 2Ph + W. Gali būti, kad funkcinės grupės su Br ne tik sugeria rentgeno spindulius, bet ir sukuria tolygesnį Wp pasiskirstymą bei padidina fotosrovės stiprį (palyginkite 3.6 pav., d, e su f; taip pat palyginkite fotosrovės rezultatus 3.7 pav., b).

Fotoelektrinės ir tamsinės srovės santykis ($M = I_{ph} / I_d$) yra svarbus tiriamuosius sluoksnius pritaikant rentgeno vaizduoklių gamyboje. Pastebėtina, kad šis santykis didėja mažėjant įtampai (3.7 pav., c). Pavyzdžiui, hibridiniai sluoksniai 2C + W ir 2CBr + W pasižymi didžiausiu santykio M padidėjimu: esant 10 V santykis yra atitinkamai 275 ir 62. Todėl 3.7 pav., d pateiktos išsamesnės 3 pav., b fotosrovės charakteristika, kurios įtampa yra nuo -10 V iki 10 V. Šiame intervale visų sluoksnių fotosrovė intensyviai didėja didinant įtampą. Kai įtampa yra didesnė nei 10 V (3.7 pav. b), visų sluoksnių fotosrovė sotinasi, o tamsinės srovės (3.7 pav., a), priešingai, didėja, todėl santykis M mažėja. Pastaroji santykio M savybė yra patraukli norint sluoksnius pritaikyti žemos įtampos prietaisams.

Išmatuota hibridinių mišinių ir organinių sluoksnių šviesos srauto priklausomybė nuo sugertosios dozės galios (Φ) esant 50 V ($F = 20 \text{ kV cm}^{-1}$) (3.7 pav., e). Visų sluoksnių priklausomybė yra tiesiškai proporcingą rentgeno srautui, nors nedidelis nuokrypis nuo tiesinės priklausomybės yra matomas $0,3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ir prie žemesnių srauto verčių. Pastarąjį gali sukelti rentgeno vamzdžio intensyvumo nuokrypis esant mažai anodo srovei (0,1 mA). Aptartas tiesiškumas yra viena iš perspektyviausių savybių, užtikrinančių sėkmingą pritaikymą plokščiosioms rentgeno detektorių matricoms [119].

Hibridinių sluoksnių tamsinė ir fotosrovė yra stabilios ir nežymiai kinta per 12 mėnesių (3.7 pav., f). Fotosrovės nuokrypiai nuo vidurkio, išmatuoto esant 50 V ($F = 20 \text{ kV cm}^{-1}$), yra iki 8% 2Ph + W sluoksniams ir mažesni nei 6% 2C + W ir 2CBr + W sluoksniams. Tamsinės srovės stabilumas yra mažesnis, lyginant su fotosrove, beveik dvejomis eilėmis, maždaug tiek kiek skiriasi tamsinės srovės ir fotosrovės tarpusavyje. 2C + W sluoksniui didžiausias tamsinės srovės nuokrypis nuo vidurkio yra iki 25%, 2Ph + W - 20%, o 2CBr + W - 30%. Tamsiosios srovės nuokrypiai iki 30% yra priimtini, nes tokio dydžio neapibrėžtumas didelės varžos medžiagoms ($T\Omega$ eilės) yra normalus.

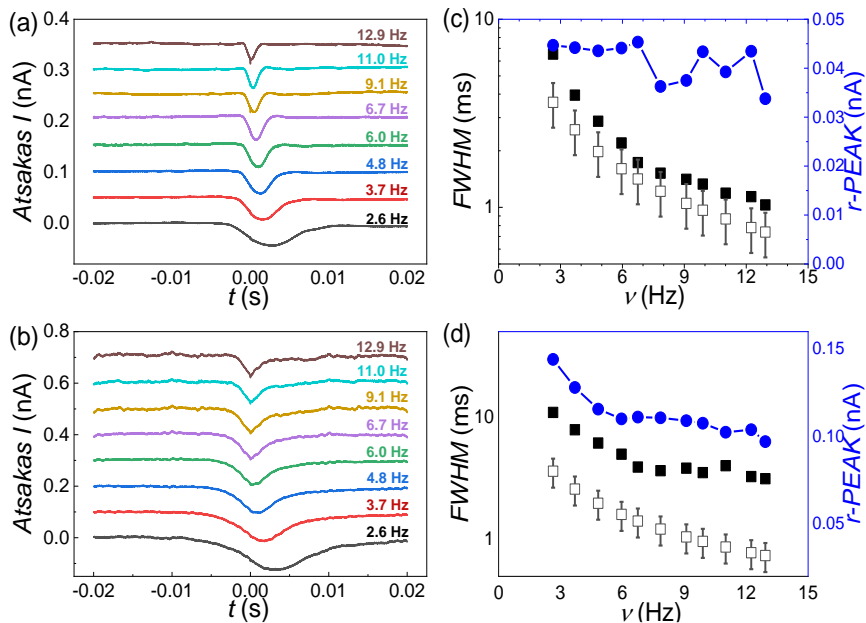


3.8 pav. 2C + W (a), 2Ph + W (b) ir 2CBr + W (c) sluksnių srovės perėjimo įjungiant ir išjungiant rentgeno vamzdį. Impulsai nuo 1 iki 4 yra trumpalaikiai (40 s), o 5-asis impulsas – ilgalaikis (1 h). *SNR* - signalo ir triukšmo santykis. Rentgeno vamzdžio „Kilimo-kritimo“ trukmė yra parodyta atitinkamai 2C + W (d), 2Ph + W (e) ir 2CBr + W (f), o „Kilimo-kritimo intensyvumas“ nurodo rentgeno spindulių indukuotos srovės signalą esant 50 V įtampai.

3.8 pav. pademonstruota, kad sluksnių fotosrovė išlieka stabili apšvietus rentgeno spinduliuote 40 s ir 1 val. Kaip įprasta radiacijos jutikliams, signalo kilimo-kritimo metu stebimi pereinamieji procesai, jie stebėti ir šiame darbe tirtuose bandiniuose. Ilgalaikį stabilumą demonstruoja 5-asis impulsas, kaip parodyta 3.8 pav., a-c geriausi rezultatai stebimi 2CBr + W sluksnių, kurių

signalo-triukšmo santykis yra lygus 193 ir išlieka stabilus 1 val. Šis rezultatas yra geresnis, nei pasiekė A. Intaniwet, sluoksnio gamybai naudodamas tirpiklių metodą (padėklo išsukimo būdu), kad būtų gautas polimero mišinio sluoksnis su 60 wt% bismuto nanodalelių ($SNR = 125$ esant 50 V) [92]. 2C + W sluoksnio triukšmo lygis yra šiek tiek didesnis, tačiau srovė išlieka stabili. 2Ph + W stebimas lėtas srovės kritimas 5% per 1 h, kurį, matyt, lemia krūvio kaupimasis apšvitos metu. Tai parodo po rentgeno spindulių išjungimo sumažėjusi srovė tokiu pačiu dydžiu, bet vėliau grįžtanti atgal į pradinę vertę (3.8 pav., b, 5-asis impulsas po 3600 s). Kaip parodyta 3.8 pav., d-f, „kilom-kritimo“ trukmės rezultatai sutampa su rentgeno vamzdžio perjungimo charakteristikomis, kurios įprastai yra nuo 0,5 iki 1,5 s, o iki šiol galime daryti prielaidą, kad tiriamųjų sluoksnių fotosrovės reakcijos laikas yra greitesnis.

Norint gauti kiekybinį krūvininkų dinamikos vaizdą, buvo sukonstruota įranga sukurti rentgeno spindulių impulsus. Trumpai tariant, už rentgeno vamzdžio pastatomas besisukantis geležies diskas, kuris blokuoja rentgeno



3.9 pav. Srovės atsako kinetikos, kurias sukelia rentgeno impulsas ir jų grafikai nuo įvairių geležies disko sukimosi dažnių: a) 2CBr ir b) 2CBr + W. Plotis pusės smailės aukštyje (FWHM) ir srovės atsako amplitudės priklausomybė nuo disko sukimosi dažnio c) 2CBr ir d) 2CBr + W; t-FWHM - rentgeno impulso FWHM apskaičiuota iš disko geometrijos (\square), r-FWHM – srovės atsako FWHM (\blacksquare), r-PEAK – srovės atsako amplitudė (\bullet).

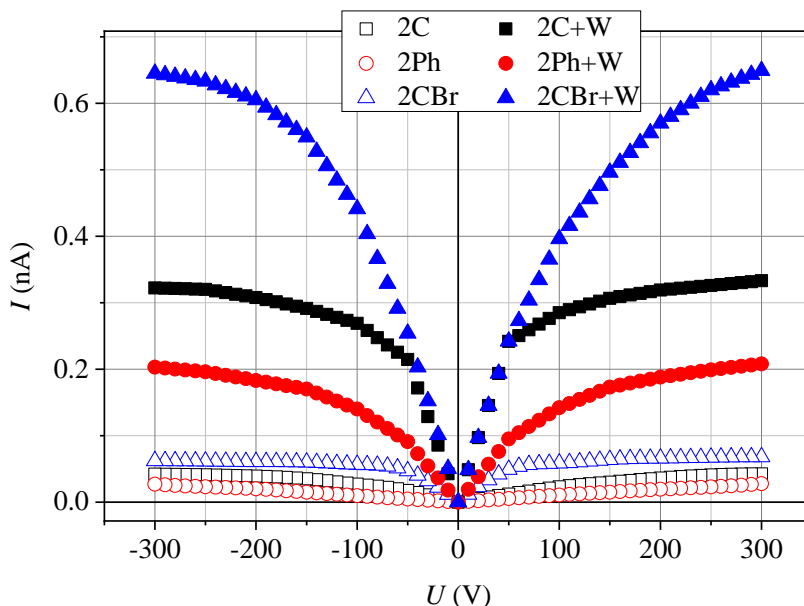
spinduliuotę, o rentgeno impulsas prasideda, kai posūkis pasiekia siaurą tarpą, kuris atveria spinduliuotę. Kuo didesnis disko sukimosi dažnis, tuo trumpesnis rentgeno spinduliuotės impulsas.

Visą impulso plotį iki pusės maksimumo (t-FWHM) galima apskaičiuoti iš disko geometrijos. Jei jutiklis yra pakankamai greitas pageidaujama dažniu, signalo atsako plotis iki pusės maksimumo (r-FWHM) turi persidengti su teorinėmis t-FWHM vertėmis. 3.9 pav., c, d kairės koordinatės paveikslėlis atspindi t-FWHM ir r-FWHM priklausomybę nuo disko sukimosi dažnio. Žemuosiuose dažniuose organinio 2CBr sluoksnio r-FWHM neatitinka t-FWHM. Tačiau 6 –13 Hz srityje reikšmės persidengia paklaidų ribose. Hibridinio mišinio 2CBr + W r-FWHM vertės nesutampa su teorinėmis. 2CBr + W r-FWHM, esant 2,6 Hz dažniui, yra didesnis beveik 4 kartus, lyginant su teorinėmis vertėmis. Vėliau jis įsisotina, kai dažnis viršija 7 Hz, bet nesutampa su t-FWHM reikšmėmis. Reikia pažymėti, kad organinio sluoksnio (2CBr) atsako (r-PEAK) dažnis (3.9 pav., c, d. [■]) išlieka stabilus, bet hibridinio sluoksnio (2CBr + W) sumažėja 3 – 6 Hz regione. Galime daryti išvadą, kad šiame darbe sukurtų sluoksnių atsako laikas yra maždaug milisekundžių eilės, o tai yra daugiau nei pakankamas rezultatas sukurti realaus laiko rentgeno vaizdą (> 24 fps).

3.3. Rentgeno spinduliuotės jautrio padidėjimo fizikinis mechanizmas

3.10 pav. pavaizduota šešių sluoksnių, kurių storis $25\ \mu\text{m}$ rentgeno spinduliuotės sukeltos fotosrovės priklausomybė nuo įtampos. 3.2 lentelėje pateikiami maksimalūs tų sluoksnių išmatuoti fotosrovės tankiai ($j_{\text{exp.max}}$), atitinkamos jautrio vertės (S) ir teoriniai srovės tankiai (j_{th} ir $j_{\text{th.hom.}}$). j_{th} buvo apskaičiuotas atsižvelgiant į jonizacijos energijos nuostolius W_p viduje, o $j_{\text{th.hom}}$ buvo apskaičiuotas tuo atveju, kai tie nuostoliai yra nereikšmingi (t. y. homogeninis atomų mišinys arba ypač mažos nanodalelės). Tiek j_{th} , tiek $j_{\text{th.hom.}}$ buvo apskaičiuoti neatsižvelgiant į rekombinacijos ir pagreičio poveikį išoriniame elektriniame lauke (dėl modeliavimo sudėtingumo ir dėl to, kad reikalingi parametrai yra nežinomi). 3.2 lentelėje pateiktos fotosrovės teorinių verčių paklaida yra maždaug 30% (daugiausia įtakos turi matricos medžiagos tankio neapibrėžtis, kuri buvo maždaug lygi $2,5\ \text{g}/\text{cm}^3$).

3.2 lentelės trečiojo ir ketvirtojo stulpelių verčių skirtumas rodo elektronų energijos nuostolių svarbą volframo dalelėse (dalelėse prarastų antrinių elektronų energija neprisideda prie fotosrovės). Šis energijos nuostolis didėja didėjant W_p diametrai (spėjama, kad klasterizacija turi panašų poveikį, kaip



3.10 pav. Fotosrovės priklausomybė nuo įtampos šešių tirtų $25\ \mu\text{m}$ storio sluoksnių (adaptuota pagal 3.7 pav., b).

minėta anksčiau 3.6 pav., e-f paveikslo aptarime). 2CBr + W atveju minėti energijos nuostoliai yra nedideli, nes didžioji dalis fotoelektronų yra generuojami Br atomuose. Dėl to skirtumas tarp ($j_{th.hom}$) ir (j_{th}) 2CBr + W atveju, yra palyginti mažas (žr. 3.2 lentelę b). 2C + W ir 2Ph + W atveju didžioji dalis elektronų sukuriama volframo dalelėse, ir šie elektronai praranda maždaug 75% savo energijos W dalelėje prieš išstrūkdami į matricą. Taigi, matrica susidarančių jonizuotų antrinių elektronų skaičių sumažina 4 kartus lyginant su homogenine medžiaga ir tuo pačiu dydžiu sumažina teorinę fotosrovę.

Kadangi teorinė fotosrovė buvo apskaičiuota neatsižvelgiant į krūvininkų rekombinaciją, pagavimą ir elektrinio lauko poveikį, 3.2 lentelėje pateiktos teorinės vertės žymiai skiriasi nuo eksperimentinių verčių. Tai, kad eksperimentinė fotosrovė daugeliu atvejų yra žymiai mažesnė nei teorinė, taip

3.2 lentelė. Šešių 25 μm storio sluoksnių didžiausios eksperimentinės bei teorinės fotosrovės vertės ir atitinkamai rentgeno spinduliuotės jautris

Medžiaga	$j_{exp.max}$ (nA cm ⁻²)	j_{th} (nA cm ⁻²)	$j_{th.hom.}$ (nA cm ⁻²)	S_n (nC Gy ⁻¹ cm ⁻²)
2C	0.60	1.7	-	95
2Ph	0.39	1.7	-	62
2CBr	0.96	49.8	-	3.7
2C+W	4.67	4.1	17.0	74
2Ph+W	2.97	4.1	17.0	47
2CBr+W	9.19	49.7	57.4	30

pat tai, kad eksperimentinė fotosrovė priklauso nuo elektrinio lauko stiprio visame šiame darbe ištirtų įtampų ruože (žr. 3.10 pav.), rodo, kad krūvininkų nuostoliai dėl rekombinacijos daro didelę įtaką išmatuotam srovės stipriui. Minėta rekombinacija sumažina sugeneruotų ir pasiekiančių elektrodus krūvininkų dalį, o jų kiekis didėja didėjant elektrinio lauko stipriui, todėl fotosrovė didėja keliant įtampą. Ypač didelis skirtumas tarp teorinių ir eksperimentinių fotosrovių pastebimas sluoksnių, kuriuose yra bromo (žr. 3.2 lentelę). Tai reiškia, kad krūvininkų nuostoliai dėl rekombinacijos yra

didesni 2CBr nei 2C ir 2Ph. Kitas akivaizdus skirtumas tarp eksperimentinių ir teorinių rezultatų yra daug didesnis išmatuotos fotosrovės padidėjimas įdedant volframo daleles į sluoksnį. Santykinis padidėjimas stebimas lyginant su supaprastintais teoriniais skaičiavimais (žr. 3.2 lentelę). Šį neatitikimą galima paaiškinti volframo atomų elektrinio lauko sukeltą elektronų jonizacija (kaip minėta, apskaičiuojant teorinę fotosrovę nebuvo atsižvelgiama į elektrinio lauko efektus, įskaitant jonizaciją). Išsamus pastarojo poveikio aptarimas pateiktas 3.3.1 skyriuje. j^{th} apskaičiavimo metodas, kuriame atsižvelgiama į jonizacijos energijos nuostolius metalinių nanodalelių viduje (tačiau neatsižvelgiama į rekombinaciją ir el. lauko poveikį), bus aprašytas 3.3.2 skyriuje.

Netoli šiluminės pusiausvyros (kai krūvininkų energija yra maždaug kT), organinių medžiagų srovės stiprį daugiausia sukelia skylių judėjimas. Tačiau šis faktas nėra svarbus esant žymiai aukštesnei energijai, kai krūvininkus iš atomų išlaisvina elektronai. Kadangi tolesnėje diskusijoje daugiausiai bus kalbama apie 1 eV ar didesnę kinetinę energiją, bus laikoma, kad krūvininkai yra elektronai. Be to, kadangi didėjant energijai, mažėja cheminio ryšio (įskaitant krūvininkų energijos juostų struktūrą) vaidmuo, ir turint omenyje, kad toliau aprašytas teorinis modelis yra apytikslis, visi kiekybiniai įvertinimai bus atlikti medžiagas laikant kaip izoliuotų neutralių atomų rinkinius.

Paskutiniame 3.2 lentelės stulpelyje pateiktos sluoksnių rentgeno spinduliuotės jautrio vertės (S_x), kurios apibrėžiamos fotosrovės tankio ir sugertosios dozės galios santykio (pastarasis apskaičiuojamas pagal sluoksnio elementinę sudėtį). Šiuo atveju didžiausią jautrį apibrėžia ne signalo lygis (fotosrovės vertė). Priešingai, sluoksniai, sudaryti iš medžiagų turinčių mažesnę atominę numerį, pasižymi didesniu jautriu, pavyzdžiui, 2C ir 2Ph. Taigi šiuo darbu įrodoma, kad medžiagos, sudarytos iš organinių molekulių, yra perspektyvios ir tinkamos rentgeno spinduliuotės detektavimui. Be to, mišinių sluoksnių jautris nesikeičia (2C + W arba 2Ph + W) ir netgi (lyginant su nehibridiniais sluoksniais) padidėja (2CBr + W), o tai rodo, kad volframas efektyviai atlieka numatytą funkciją.

3.3.1. Elektrinio lauko sukurta antrinė emisija iš volframo nanodalelių

Yra žinoma, kad rekombinacijos skerspjūvis mažėja didėjant elektronų energijai. Taigi dominuojanti elektronų sąveikos energija (E) yra 1 eV eilės, tai yra tamprioji sklaida (nulinis elektronų energijos pokytis kiekvieno susidūrimo metu) ir smūginė jonizacija. Tamprioji sklaida yra labiausiai

tikėtina esant $1 \text{ eV} < E < 100 \text{ eV}$ [120], ji lemia elektronų laisvojo kelio ilgį. Volframo jonizacijos slenkstis yra mažesnis (7,8 eV) nei kitų elementų, esančių tiriamuosiuose sluoksniuose. Tarp pastarųjų elementų anglis turi mažiausią jonizacijos slenkstį (11,3 eV). Darant prielaidą, kad rekombinacija ir energijos nuostoliai dėl kitų tipų netampriosios sklaidos yra nereikšmingi, elektronus, kurių energija yra mažesnė už jonizacijos slenkstį E' , elektrinis laukas gali pagreitinti, kad energija būtų didesnė už E' , ir sukelti smūginę jonizaciją. Jei du elektronai, esantys po tokio įvykio, nerekombinuos ir jei jų energija nebus prarasta netampriajai sklaidai, jie taip pat bus pagreitinti ir susikurs elektronų griūtis. Vidutinį atstumą (l_i), kurį nukeliauja elektronas (kurio pradinė energija yra nulinė) prieš susiduriant su volframo atomu, galima lengvai apskaičiuoti, darant prielaidą, kad:

- (1) volframo atomai yra tolygiai pasiskirstę medžiagos matricoje;
- (2) l_i yra daug didesnis nei laisvasis kelias λ (vidutinis atstumas tarp dviejų tamprųjų susidūrimų);
- (3) tamprioji sklaida yra izotropinė (taip yra, kai E yra kelių eV eilės),
- (4) nėra jokių kitų mechanizmų sukeliančių energijos nuostolius.

Kaip matyti iš 2 prielaidos, elektronas patiria labai daug tamprųjų susidūrimų prieš sukeldamas smūginę jonizaciją volframo atomų aplinkoje. Iš 3 prielaidos, elektronų judėjimo krypties pokytis po kiekvieno tampraus susidūrimo dažniausiai yra didelis (yra 50% tikimybė, kad išsibarstymo kampas bus didesnis nei 90°). Vadinasi, elektronų trajektorija yra netvarki ir priklauso palyginti mažam tūriui, kurio matmenys yra daug mažesni už suminį elektrono nueitą kelią (l). Esant išoriniam elektriniam laukui, minėtasis betvarkis judėjimas vyksta kartu su elektrono slenkamuuju judėjimu išorinės jėgos kryptimi. Jei elektronų kelias yra pakankamai didelis, dreifo (x) sukeltas poslinkis dėl atsitiktinio judesio gali tapti daug didesnis nei šoninis poslinkis. Tokiu atveju elektronų kelio forma tampa panaši į tiesę, lygiagrečią išorinei jėgai. Tačiau mikroskopiškai tai apima daugybę atsitiktinių kryptinių pokyčių. Tai reiškia, kad suminis elektrono nueitas kelias yra daug didesnis nei poslinkis dėl dreifo ($l \gg x$).

Remiantis tomis prielaidomis, vidutinis kelias dl , kurį elektronas nukeliavo per nykstantįjį laiko tarpą dt , gali būti susietas su vidutiniu poslinkiu dx elektrinio lauko kryptimi lygybe.

$$dl = (v / v_{dr}) dx, \quad (3.1)$$

v yra suminis elektrono greitis, o v_{dr} - dreifo greitis:

$$v_{dr} = \mu F, \quad (3.2)$$

čia μ yra krūvininkų judris ir F yra elektrinio lauko stipris (jei F išreiškiamas V/m, tada jo skaitinė vertė gali būti suprantama kaip jėga veikianti elektroną, kurią sukuria elektrinis laukas eV/m vienetais). Kaip minėta, $dl \gg dx$, nes $v \gg v_{dr}$. (3.1) daroma prielaida, kad poslinkis, kurį sukelia dreifas (žymimas dx), įvyksta per labai daug elastinių susidūrimų, taigi atsitiktiniai nuokrypiai vidutiniškai kompensuoja vienas kitą, o suminis poslinkis yra tos pačios krypties kaip išorinė jėga, nors vienas tamprusis susidūrimas gali sukelti laikiną poslinkį kita kryptimi (pavyzdžiui, tai atsitinka, kai elektronas yra išsklaidomas priešinga išorinei jėgai kryptimi). Kita vertus, poslinkis, kurį sukelia dreifas, taip pat yra lygus

$$dx = dE / (eF), \quad (3.3)$$

čia dE yra elektronų energijos padidėjimas po jo poslinkio dx lauko kryptimi, o e yra elementarus krūvis. v ir μ reikšmės yra susijusios su E taip:

$$v = \sqrt{2E/m}, \quad (3.4)$$

kur m yra elektronų masė, ir

$$\mu = e\lambda / \sqrt{2Em}, \quad (3.5)$$

o laisvasis kelias λ

$$\lambda = 1 / \Sigma_{elast}, \quad (3.6)$$

ir Σ_{elast} yra makroskopinis elastingo išsibarstymo skerspjuvis, kuris priklauso nuo E . Naudojant lentelėse pateiktus elektronų išsklaidymo skerspjuvius neutraliems atomams [120], nustatyta, kad minėta priklausomybė yra maždaug laipsninė funkcija, kai E yra kelių elektronvoltų eilės:

$$\Sigma_{elast} = \Sigma_1 E^{-\alpha}. \quad (3.7)$$

Jei tai yra homogeninis 2CBr + W mišinys, kurio tankis yra 2,5 g/cm³, o volframo masės dalis yra 0,04, laipsnis α yra lygus 0,76, o $\Sigma_1 = 7.19 \cdot 10^8$

(darant prielaidą, kad E yra išreikšta elektronvoltais, o Σ_{elast} yra išreikšta m^{-1}).
Sujungus visas aukščiau pateiktas lygtis, gaunamas toks ryšys tarp l ir E :

$$dl = \frac{1}{f} E^\beta dE, \quad (3.8)$$

arba integruojant

$$l = \frac{1}{f(1+\beta)} E^{1+\beta}, \quad (3.9)$$

čia

$$\beta = 1 - \alpha \quad (3.10)$$

ir

$$f = \frac{F^2}{2\Sigma_1} \quad (3.11)$$

(daroma prielaida, kad F matuojamas V/m). Jei $F = 1.2 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ (tai atitinka 300 V įtampą $25 \text{ }\mu\text{m}$ storio sluoksnyje), o kitos sąlygos yra tokios, kaip nurodyta aukščiau, tada $f \approx 1.0 \cdot 10^5$. Vidutinis kelias iki smūginės jonizacijos (l_i) gali būti apskaičiuojamas taip:

$$l_i = \int_0^\infty l \frac{dP}{dl} dl, \quad (3.12)$$

čia dP/dl yra kelio l verčių smūginės jonizacijos momentu tikimybės tankis. Dėl sąryšio (3.9) tarp l ir E , smūgio jonizacijos metu patogiau naudoti krįntančio elektrono vidutinę energiją (E_i), o ne l_i :

$$E_i = \int_0^\infty E \frac{dP}{dE} dE, \quad (3.13)$$

čia dP/dE yra elektronų energijos E smūginės jonizacijos momentu tikimybės tankis:

$$\frac{dP}{dE} = \frac{1}{f} \Sigma_{\text{ion}}(E) E^\beta \exp \left[-\frac{1}{f} \int_0^E \Sigma_{\text{ion}}(E') E'^\beta dE' \right], \quad (3.14)$$

čia $\Sigma_{\text{ion}}(E)$ yra makroskopinis smūginės jonizacijos skerspjūvis. Eksponentinis koeficientas (3.14) yra lygus elektronų smūginės jonizacijos tikimybės tankio energijos E funkcijai, tuo tarpu eksponentinis koeficientas yra lygus tikimybei, kad prieš smūgio jonizaciją elektronas įsibėgės nuo 0 iki E arba daugiau, prieš susiduriant (kitai variant, jo kelias bus $l(E)$ arba didesnis, kai funkcija $l(E)$ apibrėžta (3.9)). Apytikslę l_i vertę galima gauti pakeičiant E_i į (3.9).

l_i vertė, atitinkanti volframo atomų jonizaciją aukščiau nurodytomis sąlygomis, yra 155 μm . l_i vertė, atitinkanti anglies (C) atomų jonizaciją tomis pačiomis sąlygomis, yra 170 μm . Elektrono tiesinio poslinkio per tą patį laikotarpį dėl atsitiktinio judesio, kurį sukelia tampriųjų sklaidų suma, vidutinė kvadratinė vertė yra lygi

$$\Delta x = \sqrt{2Dt} \approx \sqrt{2\lambda l_i / 3}, \quad (3.15)$$

čia $D = v\lambda / 3$ yra apytikslis difuzijos koeficientas (ši D išraiška galioja izotropinės tampriosios sklaidos atveju), o $t = l_i / v$ yra apytikslis pagreičio laikas. Δx yra lygus poslinkiui, kuriame būtų didžioji dalis elektronų trajektorijos, jei pagreičio proceso metu nebūtų dreifo. Naudojant aukščiau paminėtas l_i vertes ir darant prielaidą, kad λ atitinka kelių elektronvoltų kinetinę energiją, pagal (3.15) apskaičiuota Δx vertė yra 0,1 m. Elektrono poslinkis dėl dreifo tomis pačiomis sąlygomis yra 1 μm . Kadangi šios poslinkio vertės yra daug mažesnės nei sluoksnio storis, smūginė jonizacija gali įnešti svarbų indėlį į elektros srovę. Minėtos l_i vertės rodo, kad volframo smūgio jonizacija yra labiau tikėtina nei organinės matricos smūginė jonizacija.

Kitas veiksnys, į kurį reikia atsižvelgti svarstant elektronų lavinos galimybę organiniame-neorganiniame mišinyje, yra dviejų elektronų, esančių po smūginės jonizacijos, energija. Netampriosios sklaidos ir rekombinacijos skerspjūviai organinėje matricoje yra daug didesni esant $E < 1$ eV, nei esant 1 eV ar didesnei energijai. Pirmiausia, gerai žinoma, kad rekombinacijos skerspjūvis padidėja, kai sumažėja elektronų greitis. Taigi, jei krūvininkų energija yra mažesnė nei maždaug 1 eV, pagreitis iki E' gali tapti neįmanomas. Skaičiavimai rodo, kad vykstant jonizacijai volframe, elektronų energija E_i

nuėjus kelią l_i aukščiau nurodytomis sąlygomis, viršija E' net 3,1 eV. Jei jonizuojama C - 0,45 eV. Pastarųjų dviejų verčių skirtumą lemia daug didesnė C koncentracija, lyginant su volframu. Minėta $E_i - E'$ vertė yra lygi dviejų elektronų, esančių po jonizacinio smūgio, vidutinei suminei energijai. Taigi organinės matricos smūginė jonizacija negali sukelti elektronų lavinos (intensyvus neelastingas išsibarstymas neleidžia toliau įsibėgėti dviems mažos energijos elektronams, esantiems po smūginės jonizacijos organinėje matricoje). Dėl tos pačios priežasties elektronų lavina neatsiranda be rentgeno spinduliuotės: intensyvi netamprioji sklaida (įskaitant rekombinacijos procesą) išlaiko krūvininkų energiją kT vertės reikšmėmis net ir santykinai stipriame elektriniame lauke. Tačiau volframo aplinkoje dviejų elektronų energija (po smūginės jonizacijos) priklauso aukštesniajam energijos siekiui ($E \sim 1$ eV) ir įmanomas pagreitėjimas iki E' , kuris išvystytų elektronų griūtis.

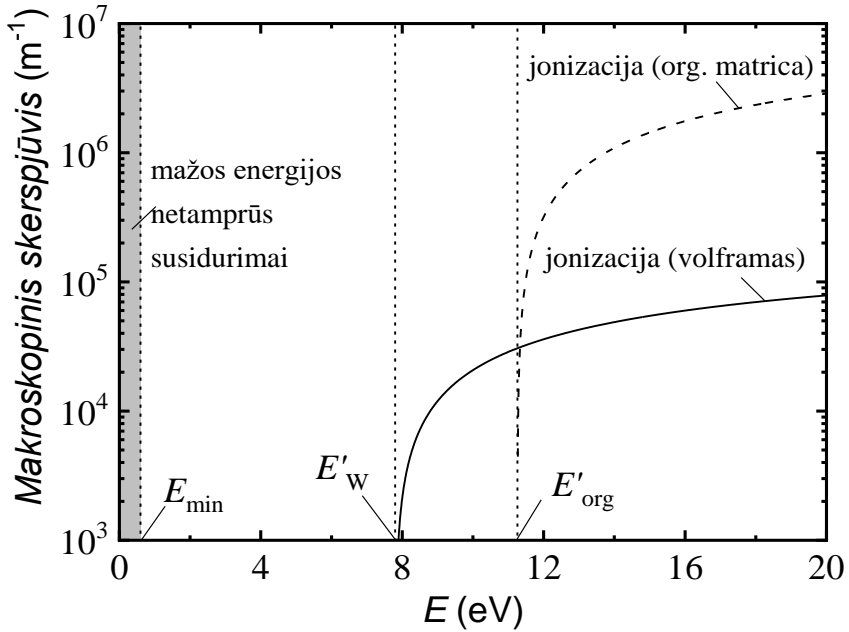
Iš aukščiau pateiktos diskusijos, pagal minėtas prielaidas sąlygos susidaryti smūginei jonizacijai volframo atomų aplinkoje kokybiškai skiriasi nuo smūginės jonizacijos sąlygų organinėje matricoje. Volframe gali kilti elektronų griūtis ir sukurti eksponentinį fotosrovės augimą didėjant elektrinio lauko stipriui, o organinėje aplinkoje srovės stipris gali padidėti daugiausiai dvigubai (negali kilti papildoma jonizacija dėl per mažos elektronų energijos po jų susidūrimo). Pagamintų sluoksnių fotosrovės priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio yra šių dviejų procesų „konkurencijos“ rezultatas. Minėta priklausomybė yra maždaug lygi fotosrovės, (stebimos nesant elektrinio lauko stimuliuojamo elektronų dauginimo) ir dauginimo koeficiento (K), atspindinčio pastarąjį efektą, sandaugai. Apytikslis K apskaičiavimas pateiktas žemiau.

Remiantis ankstesne diskusija, bus daroma prielaida, kad elektronų netamprios sklaidos makroskopinio skerspjūvio energetinė priklausomybė susideda iš trijų sričių (žr. 3.11 pav.):

- (I) mažos energijos sritis ($E < E_{\min}$), kur netampri sąveika yra ypač dažna ir užkerta kelią dideliame elektrinio lauko pagreičiui,
- (II) vidutinės $E_{\min} < E < E'$, kur netamprūs susidūrimai yra gana reti ir netrukdo pagreičiui elektriniame lauke,
- (III) $E > E'$, kur smūginė jonizacija yra stipri.

Jonizacijos slenkstis E' yra atskirai apibrėžtas volframo atomams (E'_w) ir organinei matricai (E'_{org}). 3.11 pav. daroma prielaida, kad $E_{\min} = 0,6$ eV, $E'_w = 7,8$ eV ir $E'_{org} = 11,26$ eV (pastaroji vertė yra anglies atomų jonizacijos slenkstis). Pirmoje srityje paminėta E' vertė yra mažesnė už pastaruosius dviejų jonizacijos slenksčius, t. y. $E' = E'_w$. Jei E priklauso II-ajai sričiai, tada

elektronas elektriniu lauku gali būti pagreitintas iki energijos $E > E'$ ir tai gali sukelti volframo atomo arba organinės matricos molekulės jonizacinį poveikį. Galima manyti, kad dviejų elektronų, esančių po tokio įvykio, energija tolygiai pasiskirsto tarp 0 ir $E - E'_w$ ir 0 iki $E - E'_{org}$ [120]. Taigi nėra nulinio tikimybės, kad vieno ar abiejų šių elektronų energija yra mažesnė už E_{min} . Tie elektronai išvengs lavinos. Taigi, elektronų dauginimo procese sukuriama dviejų tipų elektronai: didelės energijos elektronai, kurių energija didesnė nei



3.11 pav. Apytikslė netampriosios sklaidos makroskopinio skerspjūvio priklausomybė nuo elektronų energijos $2CBr + W$. Homogeninis mišinys $2CBr + W$, kurio tankis yra $2,5 \text{ g/cm}^3$, o volframo masės dalis - 0,04.

E_{min} , kurie gali sukelti smūgio jonizaciją (jų skaičius bus žymimas N_h), ir mažai energijos turintys elektronai, kurių energija mažesnė nei E_{min} , kurių dreifas išoriniame lauke nesukelia smūginės jonizacijos (jų skaičius bus žymimas „ N_{low} “). Vidutinis N_h pokytis dėl vieno smūgio jonizacijos įvykio bus žymimas γ (galimos jo vertės yra nuo -1 iki 1). Jei vidutinis elektrono poslinkis (išilgai X ašies, lygiagretus elektriniam laukui) iki smūginės jonizacijos bus lygus x_i , tada N_h reikšmė priklauso nuo x pagal lygtį:

$$\frac{dN_h}{dx} = \frac{\gamma N_h}{x_i}, \quad (3.16)$$

t.y.,

$$N_h(x) = \exp\left(\frac{\gamma}{x_i} x\right) \quad (3.17)$$

(kadangi tikslas yra apskaičiuoti dauginimo koeficientą, pradinė sąlyga yra $N_h(0) = 1$). Vidutinis N_{low} pokytis dėl vieno jonizacijos smūgio yra lygus $1 - \gamma$, nes pilnutinio elektronų skaičiaus pokytis yra lygus 1. Vadinasi, N_{low} vertė priklauso nuo x pagal lygtį.

$$\frac{dN_{\text{low}}}{dx} = \frac{(1-\gamma)N_h}{x_i}, \quad (3.18)$$

t. y.,

$$N_{\text{low}}(x) = \frac{1-\gamma}{x_i} \int_0^x N_h(x') dx' = \left(\frac{1}{\gamma} - 1\right) \left[\exp\left(\frac{\gamma}{x_i} x\right) - 1 \right] = \left(\frac{1}{\gamma} - 1\right) [N_h(x) - 1] \quad (3.19)$$

Suminis elektronų skaičius lygus

$$N(x) = N_h(x) + N_{\text{low}}(x) = \frac{1}{\gamma} (N_h - 1) + 1 = \frac{1}{\gamma} \exp\left(\frac{\gamma}{x_i} x\right) - \frac{1}{\gamma} + 1. \quad (3.20)$$

Esant vienodai fotogeneracijai, pradinis elektronas gali būti sukurtas bet kuriame gylyje su vienoda tikimybe. Tai reiškia, kad poslinkis x yra tolygiai pasiskirstęs nuo 0 iki sluoksnio storio d . Tokiu atveju elektronų dauginimo koeficientas yra lygus

$$K = \frac{1}{d} \int_0^d N(x) dx = \frac{x_i}{\gamma^2 d} \left[\exp\left(\frac{\gamma}{x_i} d\right) - 1 \right] - \frac{1}{\gamma} + 1. \quad (3.21)$$

x_i vertė yra proporcinga vidutiniam elektronų energijos pokyčiui tarp dviejų smūginės jonizacijos įvykių:

$$x_i \approx \frac{E_i - E_{\text{sec}}}{F}, \quad (3.22)$$

E_i yra vidutinė krintančio elektrono energija smūginės jonizacijos metu, E_{sec} yra vidutinė bet kurio iš dviejų antrinių elektronų, esančių po smūginės jonizacijos įvykio, energija, o F yra elektrinio lauko stipris (energijos yra išreiškiamos eV, o F laikoma išreikšta V/m, kad x_i vertė būtų gaunama m vienetais). Taigi, norint apskaičiuoti dauginimo koeficientą, reikia žinoti tris dydžius: γ , E_i , ir E_{sec} . Apskaičiuojant K priklausomybę nuo F , svarbiausia yra γ reikšmė, nes jos priklausomybė nuo F yra pati stipriausia. Taigi K priklausomybę nuo F lemia apytikslis sąryšis $x_i \sim F^{-1}$ (žr. (3.22)) ir priklausomybė γ , E_i ir E_{sec} skaičiavimas yra nesudėtingas, jei žinomos volframo ir organinės matricos smūginės jonizacijos makroskopinių skerspjuvių (atitinkamai Σ_W ir Σ_{org}) energetinės priklausomybės. Tos priklausomybės parodytos 3.11 pav., Naudojant vientisą ir brūkšniuotą liniją, jei tai yra homogeninis 2CBr + W mišinys, kurio tankis yra 2,5 g / cm³, o volframo masės dalis - 0,04 (4 wt%).

Pagrindinis dydis, kuris turi būti žinomas atliekant šiuos skaičiavimus, yra elektronų energijos tikimybės tankis (dP/dE), kuris apibūdina elektronų energijos tikimybę smūginės jonizacijos metu bet kokio iš anksto nustatyto intervalo ribose. dP/dE išraiška, išplaukianti iš prielaidos, kad makroskopinis tampriosios sklaidos skerspjuvis yra lygus $\Sigma_i E^{\beta-1}$ ir yra daug didesnis už visų kitų rūšių sąveikos makroskopinius skerspjuvius, yra pateiktas 3.14 lygtyje. Ta išraiška $\Sigma_{\text{ion}}(E)$ yra dviejų dėmenų, atitinkančių volframo ir organinės matricos smūginę jonizaciją, suma:

$$\Sigma_{\text{ion}}(E) = \Sigma_W(E) + \Sigma_{\text{org}}(E). \quad (3.23)$$

γ išraiška yra tokia:

$$\gamma = \int_0^{\infty} N'(E) \frac{dP}{dE} dE - 1, \quad (3.24)$$

$N'(E)$ yra vidutinis elektronų (energijos didesnės nei E_{min}) skaičius po vieno smūginės jonizacijos įvykio, kurį sukelia elektronas su energija E . $N'(E)$ yra dviejų skaičių svertinis vidurkis, atitinkantis volframo ir organinės matricos (N_W ir N_{org}):

$$N'(E) = \frac{\Sigma_w(E)N_w(E) + \Sigma_{org}(E)N_{org}(E)}{\Sigma_w(E) + \Sigma_{org}(E)}. \quad (3.25)$$

atitinkamai $N_w(E)$ ir $N_{org}(E)$ yra vidutinis elektronų skaičius (kurių energija viršija E_{min}) jonizavus volframą ir organinę matricą. Šiuos du skaičius galima lengvai gauti iš minėtos prielaidos, kad antrinių elektronų energijos skirstinys yra tolygus:

$$N_w(E) = 2 \left(1 - \frac{E_{min}}{E - E'_w} \right) \quad (E > E'_w + E_{min}),$$

$$N_{org}(E) = 2 \left(1 - \frac{E_{min}}{E - E'_{org}} \right) \quad (E > E'_{org} + E_{min}). \quad (3.26)$$

Tai, kad N' yra N_w ir N_{org} svertinis vidurkis (žr. (3.25)), yra svarbu priklausomybei $\gamma(F)$, nes padidėjus elektriniam laukui padidėja E_i , t. y., tipinės elektronų E energijos vertės, kurios labiausiai prisideda prie integralo (3.24) (matematiškai tai sąlygoja sumažėjusią įtaką $1/f$ eksponentės vardiklyje (3.14)). Kai E_i tampa artima E'_{org} ar didesnis, tipiškos Σ_{org} reikšmės tampa daug didesnės nei Σ_w (žr. 3.11 pav.). Tai reiškia, kad tipinės N' vertės tampa artimos N_{org} (žr. (3.25)). Šios vertės yra daug mažesnės nei N_w dėl to, kad $E - E'_{org}$ yra daug mažesnės nei $E - E'_w$ (žr. (3.26)). T. y., po jonizacijos organinėje matricoje vienas arba abu elektronai turi daug mažesnę energiją nei E_{min} . Fiziškai tai yra dėl to, kad elektronui, kurio energija yra šiek tiek aukščiau E'_{org} , nepakanka laiko pagreitėjimui iki pakankamai didelės kinetinės energijos ir jis beveik iš karto netampriai susiduria su organinės matricos molekulėmis dėl didelės Σ_{org} vertės. Dėl to γ sumažėja esant pakankamai stipriems laukams. Jei šis sumažėjimas neutralizuoja x_i mažėjimą didėjant F , dauginimo koeficientas K pradeda mažėti. Tai galėtų paaiškinti, kodėl fotosrovės priklausomybė nuo įtampos nėra eksponentinė (žr. 3.10 pav.): elektronų dauginimasis „gesinamas“ dėl padidėjusios elektronų netamprios sąveikos su organine matrica ir didelės energijos elektronai tampa mažos energijos elektronais.

Reikėtų pažymėti, kad „gesinimo“ procesas nebūtinai turi būti smūginė jonizacija. Tai taip pat gali būti sužadinimas, jei jo makroskopinis skerspjūvis virš sužadinimo energijos (E_{exc}) yra pakankamai didelis, kad energijos

praradimas E_{exc} sužadavimo metu greičiausiai sumažins elektronų energiją žemiau nei E_{min} . Šiuo atveju $N_{\text{org}}(E)$ yra lygus 1, kai $E > E_{\text{exc}} + E_{\text{min}}$, ir 0, kai $E < E_{\text{exc}} + E_{\text{min}}$.

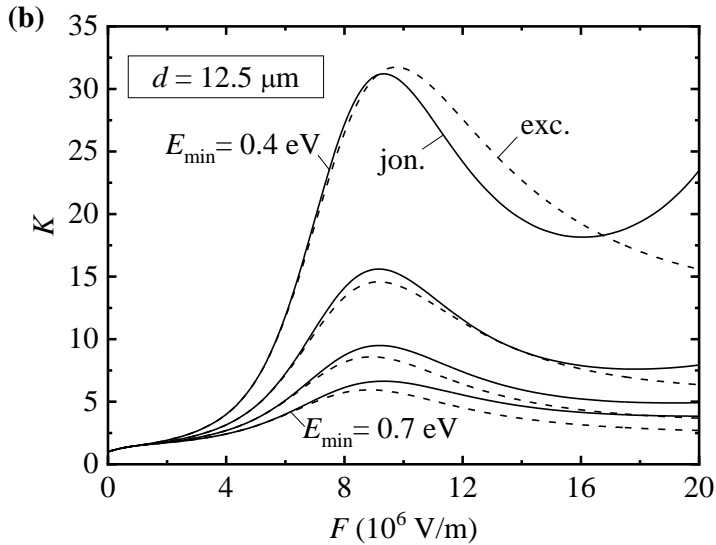
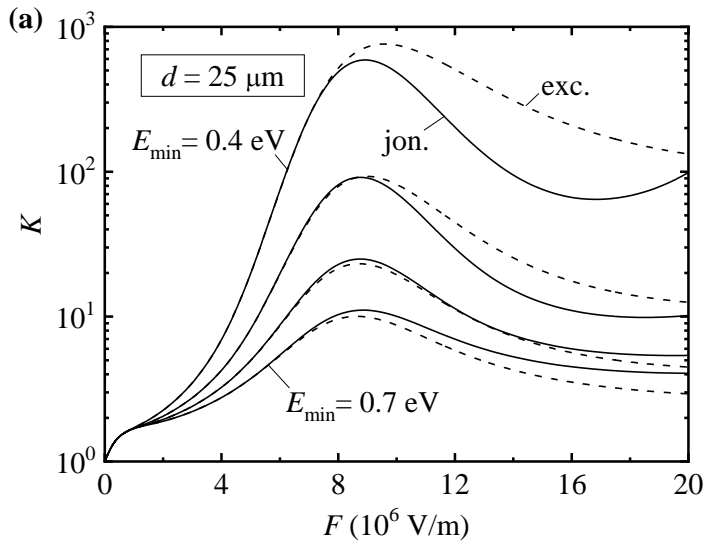
3.12 pav. pavaizduota dauginimo koeficiento K priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio pagal 3.11 pav. esant keturioms slenkstinės energijos E_{min} vertėms: 0,4 eV, 0,5 eV, 0,6 eV ir 0,7 eV. Tuose skaičiavimuose smūgio jonizacijos skerspjūviai buvo apytiksliai apskaičiuoti

$$\Sigma_{\text{ion}}(E) = B \ln(E / E') \quad (E > E'), \quad (3.27)$$

$B = 83500 \text{ m}^{-1}$, $E' = 7.8 \text{ eV}$ volframo atveju ir $B = 5 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$, $E' = 11.26 \text{ eV}$ organinės matricos atveju, t. y. anglis. Abi E' vertės buvo gautos iš [121]. Dvi minėtos B vertės buvo gautos pritaikius atitinkamai [120] ir [121] duomenis. Taikant aproksimaciją (3.27), integralas (3.14) gali būti išreikštas analitiškai. Taigi, norint apskaičiuoti γ , E_i ir E_{sec} (žr. (3.23) ir (3.24)), reikia apskaičiuoti svertinius dP/dE integralus, kuriems reikalinga tik viena skaitmeninė kvadratūra.

Akivaizdu, kad prielaida, kad $E_{\text{min}} < E < E'$ energijos srityje nėra netampriųjų susidūrimų (įskaitant rekombinacijos procesą), nėra realistiška. Tikroje medžiagoje netampriosios sklaidos ir rekombinacijos skerspjūviai yra tolydžios elektronų energijos (E) funkcijos, kurios nėra lygios nuliui. Pvz., Elektronų energijos nuostoliai, atsirandantys dėl stabdomosios spinduliuotės, yra įmanomi esant bet kuriai energijai (nors jo skerspjūvis mažėja mažėjant E). Minėtas energijos ruožas turėtų būti aiškinamas kaip ruožas, kuriame vidutiniai elektronų energijos nuostoliai dėl netampriųjų susidūrimų yra daug mažesni nei vidutiniai energijos padidėjimai dėl pagreičio elektriniame lauke. Tiksliai priklausomybės $K(F)$ forma nustatoma atsižvelgiant į minėtų skerspjūvių priklausomybę nuo E ir tikėtina, kad realybėje K priklausomybė nuo F žymiai nukrypsta nuo 3.12 pav. parodytų teorinių kreivių. Tikslas iš šių kreivių yra tik parodyti, kad elektronų dauginimo koeficiento priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio gali būti daug lėtesnė nei eksponentinis augimas, kuris dažniausiai susijęs su elektronų griūtimi. Taip paaiškiname, kodėl nematome nuolatinio eksponentinio fotosrovės augimo keliant įtampą (3.10 pav.)

Aukščiau pateikti skaičiavimai grindžiami prielaida, kad volframo atomai pasiskirsto tolygiai, todėl rezultatai nėra visiškai taikomi volframo dalelėms, kurių skersmuo yra 100 nm ar didesnis. Tačiau kai kurios kokybinės prognozės (pavyzdžiui, minėtas gesinimo efektas) turėtų galioti ir pastaruoju



3.12 pav. Teorinė dauginimo koeficiento K priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio, $2\text{CB} + \text{W}$ homogeninio mišinio atveju, kurio tankis yra $2,5 \text{ g/cm}^3$, o volframo masės dalis yra $0,04$. Dvejomis sluoksnio storio reikšmėms: (a) $d = 25 \mu\text{m}$, (b) $d = 12,5 \mu\text{m}$. Ištinės linijos atitinka atvejį, kai gesinimo smūginė jonizacija vyksta organinėje matricoje, o punktyrinės linijos atitinka atvejį, kai gesinimo procesą sąlygoja sužadimas, o sužadimo energija lygi E'_{org} , skerspjūvis lygus Σ_{org} (punktyrinė linija 3.11 pav.). Parodytos keturios kreivių poros, atitinkančios $E_{\text{min}} = 0,4 \text{ eV}$, $0,5 \text{ eV}$, $0,6 \text{ eV}$ ir $0,7 \text{ eV}$.

atveju. Sumažėjus volframo dalelių dydžiui, eksperimentiniai duomenys ir aukščiau pateikti skaičiavimo rezultatai turėtų sutapti tiksliau.

3.3.2. Jonizacijos energijos nuostolių metalinių nanodalelių viduje modelis

3.2 lentelės trečiojo ir ketvirtojo stulpelių verčių skirtumas nurodo elektronų energijos nuostolių svarbą volframo dalelėse. Nors fotoelektronai, sukurti rentgeno fotonų sugerties, kuriuos skleidžia Mo rentgeno vamzdis 35 kV anodo įtampa, turi vidutinę (6 - 7) keV energiją, antriniai elektronai (antriniai elektronai, kurie išlaisvinami iš atomų, kai kiekvienas fotoelektronas palaispniui lėtėja medžiagoje) turi daug mažesnę energiją, t. y. 10 eV. Šie elektronai dažniausiai sustabdomi Wp dalyje ir neprisideda prie fotosrovės (nes metalinių nanodalelių viduje nėra elektrinio lauko). Taigi didžioji dalis eksperimentinę fotosrovę įtakančių elektronų sukuriama jonizuojant organinę matricą. Šių elektronų skaičius yra proporcingas vidutinei energijai, sugertai organinėje matricoje (o ne Wp). Kadangi fotoelektronų generacija yra beveik vienoda visoje volframo dalelių dalyje, energija, prarasta volframo dalelėse, didėja jų skersmeniui (spėjama, kad Wp grupavimasis turi panašų efektą). 2CBr + W atveju minėti energijos nuostoliai yra nesvarbūs, nes fotoelektronai daugiausia generuojami Br atomuose. Vadinasi, 2CBr + W sluoksnio $j^{\text{th. hom.}}$ ir j^{th} skirtumas yra palyginti mažas (žr. 3.2 lentelę). 2C + W ir 2Ph + W atveju fotoelektronai daugiausia generuojami Wp viduje, ir šie elektronai praranda maždaug 75% savo energijos volframo dalelėje prieš išstrūkdami į organinę matricą. Dėl to antrinių elektronų (susidarančių dėl jonizacijos) skaičius matricoje sumažėja 4 kartus, (lyginant su homogenine medžiaga), taigi teorinė fotosrovė sumažėja tuo pačiu koeficientu (žr. 3.2 lentelę).

Teorinės fotosrovės vertės, pateiktos 3.2 lentelės 3 ir 4 skiltyse, buvo apskaičiuotos remiantis elektrono-fotono poros pernašos modeliu Monte Karlo (modeliavimui naudojami elektronų ir fotonų sąveikos skerspjūviai paimti iš atitinkamai [120] ir [119], o atominės relaksacijos duomenys paimti iš [122]). Išsamesnis skaičiavimo procedūros aprašymas pateiktas žemiau.

Keturi pagrindiniai veiksniai, lemiantys elektronų kūrimo greitį sluoksnyje dėl fotoelektrinės sugerties, yra šie:

- a) krintančios rentgeno spinduliuotės spektras,
- b) masinis sugerties koeficientas (sluoksnio),
- c) sluoksnio storis,
- d) vidutinė energija, reikalinga jonų porai sukurti (ji toliau bus žymima W).

Minėtas krintančios rentgeno spinduliuotės spektras parodytas 3.13 pav., a, o organinės matricos medžiagų ir volframo užpildo fotoelektrinės sugerties koeficientai parodyti 3.13 pav., b.

Rentgeno spinduliuotės kuriama srovė yra proporcinga elektronų generavimo greičiui, padaugintam iš elektronų skaičiaus (neprarastų rekombinacijos ir pagavimo). Elektronų kūrimo sparta (sluoksnio medžiagos masės vienetui) tam tikrame gylyje x yra lygus

$$g(x) = A(x)/W, \quad (3.28)$$

A yra energijos sugerties sparta (sluoksnio medžiagos masės vienetui). Energinių sugerties greitį $A(x)$ sudaro du dėmenys:

1) volframo dalelių antrinės spinduliuotės energija, atsirandanti dėl rentgeno spindulių sugerties jose (darant prielaidą, kad ši antrinė spinduliuotė yra visiškai sugerama organinėje matricoje),

(2) pirminių rentgeno fotonų, sugertų organinėje matricoje, energija.

Fotoelektrinė rentgeno spindulių sugertis volframo dalelėse sukuria greitus elektronus ir antrinę būdingą rentgeno spinduliuotę (vadinamąją „rentgeno fluorescenciją“). Tačiau didžioji būdingosios spinduliuotės energijos dalis ištrūksta iš sluoksnio dėl didelės fotonų energijos (didesnė nei 8 keV volframo atveju). Taip pat nereikšmingas K_α ir K_β rentgeno spinduliuotės iš Br atomų (atitinkamai fotonų energija 11,9 keV ir 13,29 keV) indėlis į fotosrovę. Greitųjų elektronų energija, priešingai, yra praktiškai visiškai sugerama matricoje (dėl jų mažo siekio). Todėl į minėtą rentgeno fluorescencinių fotonų pabėgimą iš sluoksnio galima atsižvelgti modifikuojant lygtį (3.28) taip:

$$g(x) = \frac{1}{W} (A_w(x) + A_{\text{matrix}}(x)f), \quad (3.29)$$

čia A_w yra elektronų, išsiskiriančių iš W_p , energija (laiko vienetui ir sluoksnio medžiagos masės vienetui), A_{matrix} yra krintančių rentgeno fotonų energija, sugerta matricoje, o f yra tos energijos dalis, kuri buvo paversta greitųjų elektronų energija (t. y., kuri nebuvo pakartotinai skleidžiama iš sluoksnio antrinės rentgeno spinduliuotės pavidalu). Dėl fotoelektrinės sugerties organinėje medžiagoje ir didelės energijos rentgeno fluorescencinių fotonų pabėgimo energijos nuostoliai yra dideli tik tada, kai matricoje yra aukšto Z atomų. Tai reiškia, kad esant 2C ir 2Ph, $f \approx 1$. 2CBr, kuriame yra Br ($Z = 35$), $f < 1$. 2CBr f vertė buvo apskaičiuota atlikus 25 μm storio 2,5 g/cm³ tankio

vienalyčio sluoksnio elektronų sąveikos Monte Karlo modeliavimą. Imituojant 10^7 fotonų šaltinio sąveiką su sluoksniu nustatyta, kad pilnutinė sugerta energija yra $E_{\text{abs}} = 1.1 \cdot 10^{10}$ eV, o pabėgusių Br K_{α} and K_{β} rentgeno fluorescencinių fotonų energija yra $E_{\text{loss}} = 5.0 \cdot 10^9$ eV. Tai reiškia, kad $f = E_{\text{abs}} / (E_{\text{abs}} + E_{\text{loss}}) \approx 0.7$.

Dydis A_W , kuris naudojamas (3.29) lygtyje, gali būti išreikštas taip:

$$A_W(x) = \int_0^{\infty} \Phi_{E'}(x) \mu_W(E') \bar{E}_{E'} dE', \quad (3.30)$$

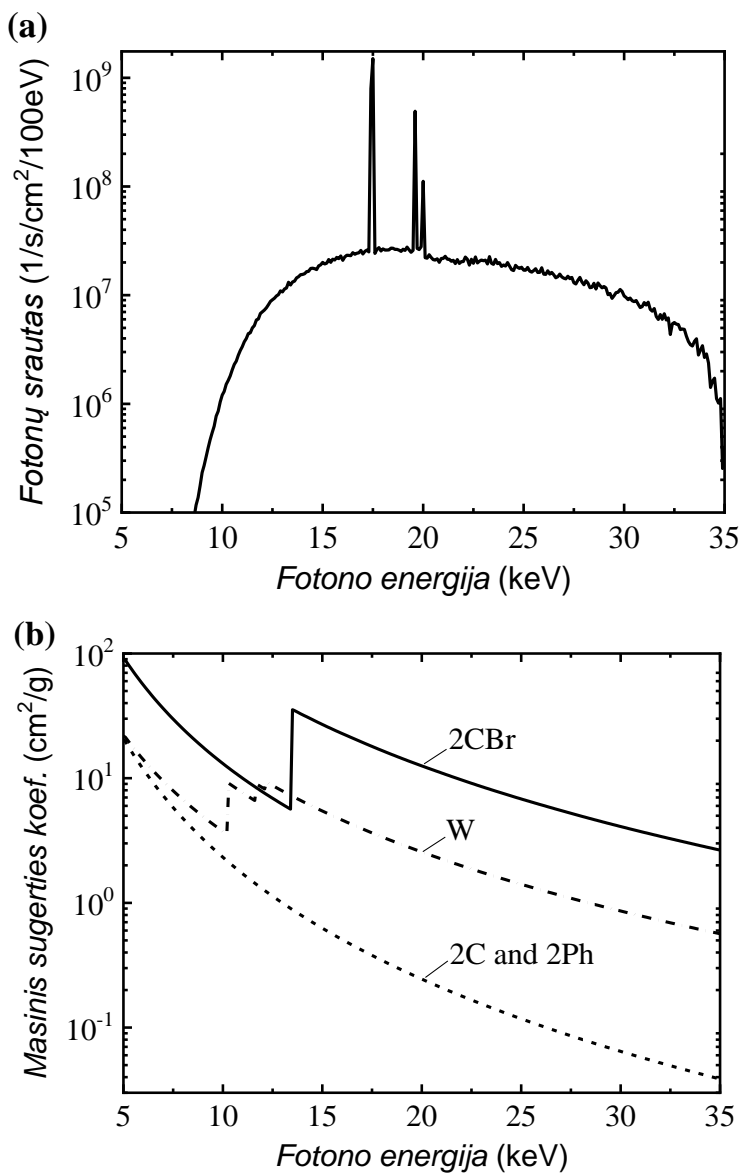
čia $\Phi_{E'}(x)$ yra spektrinis fotonų srauto tankis (parodytas 3.13 pav., a, kai $x = 0$), $\mu_W(E')$ yra masės fotoelektrinės absorbcijos koeficientas volframe fotono energijai E' ir $\bar{E}_{E'}$ yra vidutinė visų elektronų, išsiskiriančių iš vienos volframo dalelės, energija sugėrus vieną E' energijos fotoną. Šiame darbe vertės buvo apskaičiuotos atliekant Monte Karlo modeliavimą laikant, kad elektronai išlaisvinami iš 0,8 μm skersmens volframo rutulio, įdėto į vientisą vienpusį fotonų srautą (fiksotos energijos), kuris kinta 1 keV žingsniu nuo 5 keV iki 35 keV.

A_{matrix} reikšmę (3.29) galima išreikšti naudojant formulę, panašią į (3.30):

$$A_{\text{matrix}}(x) = \int_0^{\infty} \Phi_{E'}(x) \mu_{\text{matrix}}(E') E' dE', \quad (3.31)$$

$\mu_{\text{matrix}}(E')$ yra fotono energijos E' masės fotoelektrinės sugerties koeficientas organinėje matricioje.

Eksperimentinės W vertės devyniems paprasčiausiems angliavandeniliams, taip pat CH_3OH ir $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ apskaičiuojamos lentelėse p. 28 iš [38], ir jos svyruoja nuo 22 eV (C_6H_6) iki 27 eV (CH_4). W vertės šiame darbe taip pat buvo apskaičiuotos atliekant monoenerginio elektronų šaltinio Monte Karlo modeliavimą begalinėje terpėje matricinės medžiagos, tokios pačios sudėties kaip tirtos šiame darbe. Šie skaičiavimai buvo atlikti naudojant dvi elektronų energijas: 5 keV ir 35 keV, naudojant metodą, aprašytą [123]. Abiejų energijų ir visų trijų matricinių medžiagų apskaičiuotos W vertės yra panašios ir svyruoja nuo 23 eV iki 24 eV. Taigi bus laikoma, kad W vertė (3.29) yra lygi 23,5 eV.



3.13 pav. (a) Apskaičiuotas krintančios spinduliuotės fotonų srauto spektras; b) organinės matricos (2C, 2Ph, 2CBr) ir volframo užpildo (W) masės fotoelektrinės sugerties koeficientai.

Teorinis fotosrovės tankis (be krūvininkų rekombinacijos, pagavimo bei šalutinių lauko efektų) yra lygus

$$j_{\text{th}} = e\bar{g}d\rho, \quad (3.32)$$

e - elementarusis krūvis, \bar{g} - vidutinė sluoksnyje esančių elektronų kūrimo spartos (3.29) vertė, d - sluoksnio storis, ρ - sluoksnio tankis. Sluoksnio storis yra $25 \mu\text{m}$, o visų trijų matricos medžiagų tankis yra lygus $(2,5 \pm 0,5) \text{ g/cm}^3$. Atitinkamas sluoksnių, turinčių W_p ir kurių masės dalis yra $0,04$, tankis yra lygus $2,59 \text{ g/cm}^3$. j_{th} vertės, gautos pakeičiant (3.29) į (3.32) kartu su atitinkamomis teorinėmis fotosrovės tankio vienalytėje medžiagoje ($j_{\text{th.hom.}}$) ir eksperimentinėmis maksimaliomis fotosrovės tankio reikšmėmis ($j_{\text{exp.max}}$), yra pateiktos 3.2 lentelėje.

3.3.3. Eksperimentinių jautrio skirtumų aiškinimas remiantis teoriniu modeliu

$2C + W$ ir $2Ph + W$ sluoksnių fotoelektronai daugiausia generuojami volframo dalelių viduje. Volframo dalelės sluoksnyje sumažina elektrinio lauko palaikomos smūginės jonizacijos efektyvumą, taigi, šių sluoksnių jautris yra mažesnis nei gryno $2C$ ir $2Ph$ (žr. 3.2 lentelę). Vis dėlto šis jautrio sumažėjimas nėra toks stiprus, kaip tikimasi vien tik dėl energijos nuostolių volframo dalelėse: pagal 3.2 lentelę, jei dėl papildomo jautrio pasikeitimo dėl krūvininkų dauginimosi elektriniame lauke nebuvo, tada $2C + W$ ir $2Ph + W$ jautriai būtų mažesni už grynos organinės medžiagos jautrį daugiau nei 4 kartus (nes tai yra $j_{\text{th.hom.}}/j_{\text{th}}$ vertė). Tai rodo, kad elektronų dauginimosi mechanizmas, aprašytas 3.2. skyriuje, yra svarbus ne tik $2CBr + W$, bet ir $2C + W$ bei $2Ph + W$, ir galima tikėtis žymiai didesnio sluoksnių jautrio, jei volframo dalelės būtų mažesnės.

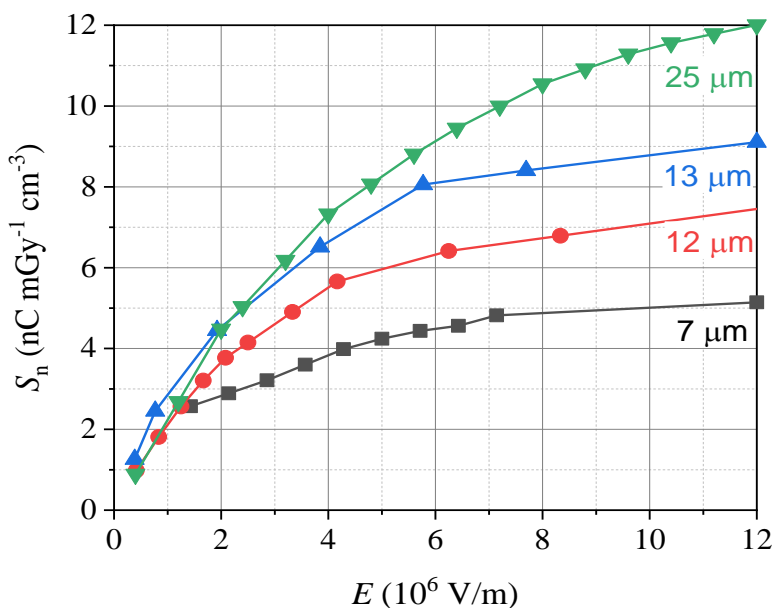
Du konkuruojantys procesai (krūvininkų rekombinacija ir dauginimasis), įtakojantys jautrio skirtumus, turi didelę priklausomybę nuo elektrinio lauko stiprio ir sluoksnio storio:

1) padidėjus elektrinio lauko stipriui, sumažėja vidutinė rekombinacijos sparta (nes krūvininkai turi didesnę dreifo greitį ir pasiekia elektrodus per trumpesnę laiką) ir padidėja dauginimo koeficientas K , išskyrus esant ypač stipriam laukui, kai K pradeda mažėti (žr. 3.12 pav.),

2) padidėjus sluoksnio storiui padidėja vidutinis rekombinacijos greitis (nes krūvininkai turi nueiti didesnę atstumą ir pasiekia elektrodus per ilgesnę laiką), o dauginimosi koeficientas padidėja (palyginkite 3.12 pav. a ir b).

Fotosrovės pokyčiai, atsirandantys dėl šių dviejų konkuruojančių procesų, turi tą patį ženklą, kai juos sukelia pasikeitęs elektrinis laukas, tačiau priešingą, jei keistume sluoksnių storį. Pastarasis faktas panaudotas tikrinant ar elektronų dauginimo efektas iš tiesų galioja šiame darbe tiriuose organinių medžiagų ir volframo mišiniuose. Jei dėl padidėjusio sluoksnio storio žymiai padidėja jautris, tai patvirtintų, kad pagrindinė jautrio padidėjimo priežastis yra elektrinio lauko stimuliuojamas elektronų dauginimasis. Nesant rekombinacijos, santykinis jautrio pokytis būtų lygus santykiniam dauginimosi faktoriaus pokyčiui. Pavyzdžiui, naudojant parametro vertę $E_{\min} = 0,7$ eV, 3.12 pav. padidinus sluoksnio storį nuo $12,5 \mu\text{m}$ iki $25 \mu\text{m}$, jautris esant $F = 6 \cdot 10^6$ V/m padidės 36% (nes atitinkamų K verčių santykis yra $5,444 / 4,010 = 1,36$). Kita vertus, jei dėl padidėjusio sluoksnio storio jautris sumažėja, tai reikštų, kad lauko stimuliuojamo elektronų dauginimo nėra arba jo nepakanka padidėjusio rekombinacijos greičio padariniams įveikti.

Dar kartą reikia pažymėti, kad aptartas fizikinis mechanizmas grindžiamas prielaida, kad krūvininkai fotogeneruojami tolygiai (t. y. pastovaus



3.14 pav. Rentgeno spinduliuotės jautrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio sluoksniuose, sudarytuose iš 2CBr + W, kurių storis yra 7, 12 μm , 13 μm ir 25 μm

sugertosios dozės greičio). Ši prielaida beveik patenkinama, kai rentgeno spinduliai sugeriami silpnai, ir ji gali būti taikoma šiame darbe aptariamiems sluoksniams (jie sugeria tik kelis procentus spinduliuojamų rentgeno fotonų).

3.14 pav. Rentgeno spinduliuotės jautrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio sluoksniuose, sudarytuose iš 2CBr + W, kurių storis yra 7, 12 μm , 13 μm ir 25 μm pavaizduota eksperimentiniu būdu išmatuota jautrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio sluoksniams, sudarytiems iš 2CBr, sumaišytų su Wp, esant keturioms sluoksnio storio reikšmėms. Jautris didėja didėjant sluoksnio storiui: padidėjus storiui nuo 7 μm iki 25 μm , padidėja jautris 2 kartus. Tai patvirtina, kad elektrinio lauko stimuliuojamas elektronų dauginimasis yra tikimiausia jautrio padidėjimo priežastis.

3.3.4. Apibendrinimas

Organinių-neorganinių mišinių su volframo nanodalelėmis elektronų dauginimosi koeficiento (K) skaičiavimo rezultatai rodo, kad egzistuoja elektronų energijos slenkstinė vertė (E_{min}), žemiau kurios elektronai negali būti pagreitinti elektriniu lauku iki energijų pakankamų smūginei jonizacijai. Tai lemia žymų elektronų dauginimosi koeficiento K priklausomybės nuo elektrinio lauko stiprio (F) nukrypimą nuo eksponentinio padidėjimo, kuris dažniausiai susijęs su elektronų griūtimi. Priešingai, K pradeda mažėti, kai F viršija tam tikrą vertę. Kadangi kambario temperatūroje termodinaminėje pusiausvyroje nėra elektronų, kurių energija būtų didesnė nei E_{min} , minėtas elektronų dauginimasis vyksta tik esant išoriniam elektronų energijos sužadavimo šaltiniui, tokiam kaip rentgeno spinduliai šiame darbe.

2CBr + W sluoksnių rentgeno jautrio matavimų rezultatai rodo, kad jautris (apibrėžiamas kaip vidutinis krūvis, surinktas iš tūrio vieneto, padalytas iš vidutinės sugertosios dozės galios) didėjant sluoksnio storiui (storio padidėjimas nuo 7 μm iki 25 μm padidina jautrį daugiau nei 2 kartus). Tai patvirtina, kad minėtas elektronų dauginimasis yra pagrindinė jautrio padidėjimo, pastebėto įvedus volframo daleles į organinių medžiagų sluoksnius, priežastis.

Kitas veiksnys, turintis įtakos fotojautriui, yra fotoelektronų jonizaciniai energijos nuostoliai, susidarantys metalo nanodalelėse. Šis reiškinys neigiamai veikia jautrį. Kaip parodė Monte Karlo skaičiavimai, kai fotoelektronai pagrinde generuojami volframo nanodalelėse, kurių vidutinis skersmuo yra 0,8 μm (kaip tai daroma 2C + W ir 2Ph + W atveju), santykinis jautrio sumažėjimas gali siekti iki 75 %. Norint sumažinti šį efektą, reikėtų sumažinti metalo dalelių dydį. Taip pat, susintetinus organinių medžiagų su

sunkiaisiais elementais esančiais pačioje molekulėje dauguma fotoelektronų galėtų būti generuojami organinėje matricoje, o ne nanodalelių viduje ir taip padidinti sluoksnių rentgeno spinduliuotės jautrį (tai buvo pademonstruota $2\text{CBr} + \text{W}$ atveju, kuriame rentgeno spindulių fotoelektrinė sugertis daugiausia vyksta Br atomuose).

IŠVADOS

Šiame darbe buvo ištirta rentgeno spinduliuotės sąveiką su sluoksniais, sudarytais iš organinių ir hibridinių organinių-neorganinių medžiagų. Terminio lydymo būdu pagaminti jautrūs rentgeno spinduliuotei sluoksniai iš mažamolekulinės organinės medžiagos su cinko kadmio sulfido dalelėmis ir trijų skirtingų karbazolilo šakų turinčių organinių molekulių su volframo nanodalelėmis. Ištyrus šiuos sluoksnius ir pritaikius teorinius modelius prieita tokių išvadų:

- Atlikti elektrinių savybių tyrimai parodo, kad terminio lydymo technologija yra perspektyvi kuriant rentgeno spinduliuotei jautrius organinius ir hibridinius organinius-neorganinius sluoksnius. Lydalo išsukimo (MSC) sluoksnių gamybos būdas nekeičia organinių molekulių su karbazolilo funkcinėmis grupėmis savybių. Tokiu būdu išlietų sluoksnių tyrimų rezultatai rodo, kad jų fotoelektrinės savybės nenusileidžia šiuo metu naudojamiems pramoniniams jutikliams.

- Organinės medžiagos rentgeno spinduliams jautriuose sluoksnuose atlieka dvi funkcijas: leidžia išlieti vienalyčius organinės medžiagos ir neorganinių dalelių mišinių sluoksnius ir yra krūvio pernašos sritys. Neorganinės dalelės veikia kaip centrai, kurie rentgeno spindulius tiesiogiai konvertuoja į elektronų ir skylių poras, o elektriniu lauku krūvininkai yra ištraukiami ir sukuria srovę elektrinėje grandinėje.

- Lyginant organinius su hibridiniais organiniais-neorganiniais sluoksniais, pastarųjų rentgeno spindulių indukuojama fotosrovė yra didesnė, o srovės priklausomybė nuo rentgeno fotonų srauto yra tiesinė. Molekulių su bromo šakomis sluoksniai, išsiskiria didžiausiu signalo ir triukšmo santykiu. Švitinant pastoviu molibdeno rentgeno vamzdžio fotonų srautu iki 1 h fotosrovė išlieka nepakitusi mažiausiai 1 metus. Impulsiniu fotoelektriniu tyrimu parodoma rentgeno spinduliuotės detektavimo realiuoju laiku galimybė, o tai ypatingai svarbu įvairių prietaisų taikymams.

- Monte-Karlo modeliavimo rezultatai rodo, kad tirtų sluoksnių fotosrovės amplitudei labai svarbus tolydus volframo nanodalelių pasiskirstymas hibridiniuose organiniuose-neorganiniuose sluoksnuose. Fotojautrio padidėjimas gali būti paaiškinamas elektronų ir skylių porų dauginimu, kurį sąlygojo rentgeno spinduliuotės antrinių elektronų kūrimas ir išlaisvinimas iš volframo dalelių.

SUMMARY

INTRODUCTION

Organic electronics are expanding rapidly with more and more applications being discovered for it, and electroactive hydrocarbons are receiving attention among researchers, especially in the fundamental fields of science. Over the last two decades, the applications of organic technology have become unique and valuable in the electronic device industry. The main directions of development are observed in electronics, various sensors, bioelectronics, optoelectronics and various functional applications in solar cells [1–10,124–126,11,127–129,12,130–134].

Organic layers are mainly produced by solution processing: drop-casting, spin-coating, “doctor blade” method and spraying purškiant [13–17]. These methods make it possible to produce large-area and flexible devices. However, such methods require the mixing of polymers or small molecules with solvents, which complicates manufacturing processes and reduces the purity of layered structures [18,19].

Researchers have recently been attracted to thermal melt processing methods because of their advantages over solution processing methods [31-43]. Toxic solvents (e.g. 1,4-epoxybutane) are not required for the production of layers by melt processing, there are no restrictions on the layer thickness due to the low viscosity of the prepared solutions and, most importantly, the method is compatible with current industry infrastructure: roll-to-roll printing, lamination, capillary filling, and extrusion methods.

In the context of modern chemistry, the variety of organic materials is constantly being expanded by new synthetic methods. New chemical compounds are synthesized more easily, with better electrical and mechanical properties of materials. This is the main engine for the development of organic functional materials [23–25]. Organic materials help to improve conventional electronic devices and their properties. Widespread crystalline compounds are also involved in the development of flexible electronics. We witness different industries of organic and inorganic materials starting to complement each other. The use of inorganic materials in organic structures increases the efficiency of devices and creates a new generation of hybrid organic-inorganic devices [26–29].

One of the alternative areas in which mixed organic and inorganic materials can be used is X-ray sensors. First, amine functional group polymers or molecules have been shown to be stable and applicable to direct X-ray

detection [30–32]. Particles of high atomic mass (large Z) elements increase the signal of these detectors [33–39]. As a result, hybrid organic-inorganic methods are becoming unprecedented competitors for direct conversion (amorphous selenium or silicon) and indirect scintillator detectors (mostly CsI) used in industrial X-ray displays [40–45].

The absorption of X-rays in a material (attenuation coefficient α) has a strong dependence on the atomic number Z : $\alpha \sim Z^4 / E^3$, where E is the photon energy of X-rays [46].

Unfortunately, the photoelectric absorption coefficient of hydrocarbon compounds (composed of organic molecules) is too low for typical energies used in medical X-ray imaging [47,48]. For example, layers composed of semiconductors such as silicon or GaAs [49] have been widely used in X-ray devices, but their sensitivity is low, so to maintain a high signal level, it is necessary to increase the layer thickness. Fortunately, the available methods for forming organic layers allow organic molecules to be mixed with nanoparticles of heavy element crystals, then the signal increases significantly and the thickness of the active layers remains relatively small.

Regarding the synthesis of organic substances, when the photoconductivity of poly(9-vinylcarbazol) (PVK) was discovered, carbazole derivatives have been the subject of many studies [50]. Photoconductive compounds with a low molecular weight and capable of forming amorphous layers on substrates (glass or flexible) are clearly defined. These compounds were synthesized in the 1980s and used in the field of electrophotography. They have been prepared by reaction with oxiranes containing photoconductive groups with various bifunctional compounds such as aromatic diols, dimercapto compounds, and aniline derivatives [51,52]. Such branched molecules can be chemically bonded in a layer, for example, by reacting hydroxyl groups with polyisocyanates to obtain layers that are mechanically stable for decades and keep the electrical properties of the material (e.g., carrier mobility) unchanged [53].

In this work, we present the first X-ray sensitive layers fabricated using different solvent-free melt-processing methods. This paper will discuss the structural and electrical properties of the layers, calculated photogeneration of charge carriers by Monte Carlo modelling, and physical mechanism of sensor sensitivity. Also, short-term and long-term transients and the prospects of such layers in industrial applications is evaluated.

Main goals

The absorption of X-rays in a material depends to a large extent on the thickness of the material. The first goal of the work was to produce sufficiently thick (in the order of tens of μm) layers of organic matter suitable for X-ray absorption. Layers of good quality organic matter are produced using solvents with a thickness of several μm . Increasing the thickness of the layers causes the aforementioned viscosity problem, i.e., a sufficient amount of solution (to obtain the required thickness) must remain on the substrate without leaking. During the work, it was decided to test the thermal smelting method, which is almost not used by the researchers. In this case, the thermal melting of organic materials has a sufficient viscosity to produce layers larger than 10 μm . Layers of this thickness are thick enough to absorb part of the X-rays and by applying an electric field we can expect a direct current to be generated. **The first goal was to produce layers of organic and hybrid organic-inorganic materials of sufficient thickness and quality between two glass trays to measure the X-ray-induced current.**

Researchers at the University of Surrey [45] have shown that the incorporation of metal particles (tantalum) into organic materials has a higher X-ray sensitivity than the incorporation of other non-metallic heavy element compounds. **Thus, the second goal of the work was to produce organic and hybrid organic-inorganic layers of the required thickness and their mixtures with heavy element (tungsten) particles.**

The third aim of the work: To investigate the X-ray sensitivity and parameters of the manufactured layers important for X-ray recording. To evaluate the response time of the layers of the signal after applying the irradiation by generating X-ray pulses.

The application of hybrid organic-inorganic layers for X-ray recording is very relevant, but the detailed physical mechanism of charge excitation and transfer in such layers is still unknown and little discussed. In addition, the effect of the distribution of X-ray absorbing particles in the organic matrix has not been widely discussed, which may help to optimize such devices. **The fourth goal of the work is to theoretically evaluate the X-ray absorption, charge transfer and the effect of tungsten particles on the electrical signal generated by X-rays of the produced layers.**

Objectives

1. To produce thick ($> 10 \mu\text{m}$) layers of a mixture of organic small molecule material (TPTB) and ZnCdS particles by the thermal melting method. To investigate the sensitivity of the direct X-ray conversion of these layers to an electrical signal.

2. To develop equipment for the production of layers by melt spin coating. Make layers of several types of molecules with carbazolyl branches with tungsten particles.

3. To study the sensitivity of the manufactured layers to X-ray radiation and transient electrical processes and to find out the influence of inorganic material inclusions in the organic matrix on the electrical properties of these layers.

Statements to defend

1. In molten X-ray sensitive layers, low molecular weight organic matter allows the formation of solid layers of organic and inorganic mixtures and performs the function of charge transfer, while inorganic particles of heavy elements increase X-ray absorption.

2. Melt spin coated layers of a mixture of carbazolyl molecules and tungsten can be used to fabricate "soft" X-ray detectors.

3. The increase in photosensitivity of layers made of a mixture of carbazolyl molecules with tungsten can be explained by the multiplication of electron and hole pairs caused by the generation and release of secondary electrons from tungsten particles.

List of publications

1. Rokas Dobužinskas*, Andrius Poškus, Kęstutis Arlauskas. X-Ray Sensitivity of Small Organic Molecule and Zinc Cadmium Sulfide Mixture Layers Deposited Using Thermal Melting Technique. *Organic Electronics* 18, pp. 37–43, (2015).

2. Rokas Dobužinskas*, Andrius Poškus, Mindaugas Viliūnas, Vyngintas Jankauskas, Marytė Daškevičienė, Vytautas Getautis, Kęstutis Arlauskas. Melt Spin Coating for X-Ray-Sensitive Hybrid Organic–Inorganic Layers of Small Carbazolyl-Containing Molecules Blended with Tungsten. *Physica Status Solidi (A): Applications and Materials Science*. 1900635 (2019).

3. A. Poškus, R. Dobužinskas*, M. Viliūnas, and K. Arlauskas. A Physical Mechanism of Sensitivity Enhancement in Organic X-Ray Detectors with Tungsten Nanoparticles. Lithuanian Journal of Physics, Vol. 60, No. 2, pp. 91–107 (2020).

*Corresponding author

Conference presentations

1. Rokas Dobužinskas*, Justas Varpučianskis, Andrius Poškus, Kęstutis Arlauskas. Influence of X-rays to electric features of organic-inorganic layers sensitized by PbO and PbI₂. International Winterschool on Bioelectronics (BioEl 2015), March 1-7, 2014, Kirchberg, Austria.

2. Rokas Dobužinskas*, Justas Varpučianskis, Andrius Poškus, Kęstutis Arlauskas. Influence of X-rays to electric features of organic-inorganic layers sensitized by PbO and PbI₂. 16th International Conference-School ADVANCED MATERIALS AND TECHNOLOGIES (AMT 2014), August 27-31, 2014, Palanga, Lithuania.

3. Rokas Dobužinskas*, Andrius Poškus, Kęstutis Arlauskas. X-Ray Sensitivity of Small Organic Molecule and Zinc Cadmium Sulfide Mixture Layers Deposited Using Thermal Melting Technique. International Winterschool on Bioelectronics (BioEl 2015), March 1-7, 2014, Kirchberg, Austria.

4. Rokas Dobužinskas*, Andrius Poškus, Kęstutis Arlauskas. X-ray Sensitivity of Small Organic Molecule and Pbo Mixture Layers Deposited Using Thermal Melting Technique. International Workshop on Radiation Imaging Detectors (iWoRiD 2016), July 3-7, Barcelona, Spain.

*Poster presentation.

Author's contribution

In the first article, the author developed the melt-processing method to produce the layers. Electrical properties and X-ray sensitivity of the layers were measured also by the author. In the second article, the author, together with undergraduate students supervised by him, developed a method for melt spin coating and applied it to the production of X-ray sensitive layers. All measurements and their preparation were also performed by the author. The third article describes the theoretical models of the second article. Additional experimental work was performed by the author to confirm the theoretical considerations.

1. MATERIALS AND METHODS

1.1. Investigation methods of TPTB and ZnCdS compounds

The method of thermal melting of the layers between two glass substrates with electrodes on the surface was chosen. One of the two glass substrates was coated over the entire area with indium tin oxide (ITO) with a surface resistance of $10 \Omega/\text{cm}$ (Sigma-Aldrich). Also, PEDOT:PSS 1.3% sublayer was coated on the surface of the ITO substrate by rotating at 5000 rpm for 30 s with a thickness (approximately 70 nm). The thickness was measured using AFM (Nanonics Multiview 1000). On the surface of another glass substrate, circular aluminum (Al) electrodes with a diameter of 5 mm were evaporated in a vacuum with a thickness of about 400 nm and a surface resistance of $55 \Omega/\text{cm}^2$ was estimated. An image of the sample with two glass trays and a layer between them (green) is shown in Figure 1.1c.

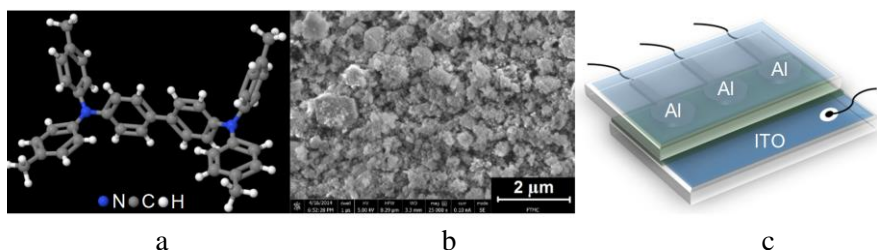


Figure 1.1. (a) 3D chemical structure of the TPTB material; (b) SEM image of ZnCdS powder on glass; (c) image of the sample

The thermally melted layers were composed of a powder mixture using TPTB (molecular weight M_{TPTB} 508 g/mol, dielectric constant 3.5) and $\text{Zn}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{S}$ (molecular weight 111 g/mol, dielectric constant 6.5). TPTB is a low molecular weight organic material (Figure 1.1a) [94], which is similar to the widely used organic semiconductor TPD [95–98] and demonstrates excellent hole transfer properties (carrier mobility up to $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [99]). This material was chosen because of its similar structure to PTAA, which is sensitive to X-rays [89]. ZnCdS is an electron transfer (n-type) crystalline semiconductor [100–106], synthesized by R. Baltramiejūnas group from Vilnius University [107]. The average ZnCdS grain diameter was measured to be less than $2 \mu\text{m}$ (Figure 1.1b) and the maximum surface area was approximately $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$.

TPTB was mixed with 15, 25, 35 or 50 wt% ZnCdS. Mixtures of organic matter and ZnCdS powder were placed in 1 ml glass containers, which were placed in a rotary vibrator for 30 min. The samples were prepared by thermal

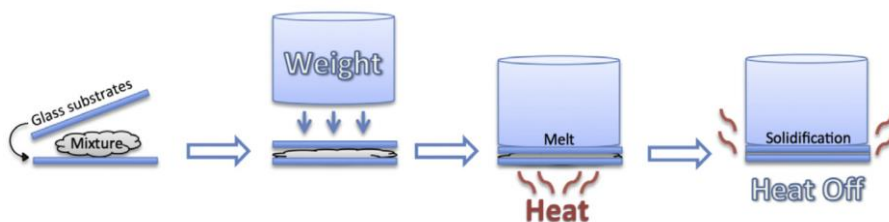


Figure 1.2. Melt-processing scheme

melting under room conditions using a specially made weight (Figure 1.2). The mixture of materials was melted between two ITO and Al coated glass trays under pressure with a press weight (400 g). The temperature was gradually increased while waiting for the TPTB to melt. After melting and spilling the layers between the overlapping area of two trays, heating was stopped and left until the layer cooled and solidified. To assess whether the mass of the material changed during melting, each sample was weighed before and after layer production. The maximum production temperature of the layers was determined by the melting temperature of TPTB ($T_{\text{TPTB}} = 210^{\circ}\text{C}$). In the study, several series of samples were prepared with increasing ZnCdS concentration in the TPTB material until the layer no longer formed (the amount of TPTB was insufficient to bond ZnCdS microcrystals). The maximum ZnCdS concentration in the layer was estimated to be 50 wt%. In Figure 1.1c is shown a specimen with glued wires for I - V measurements.

Using silver paste, Teflon-coated wires were glued to the sample electrodes and connected to the measuring circuit. The electrical contact sites formed in the sample were encapsulated in paraffin to avoid parasitic current caused by X-ray-induced air ionization. The prepared samples are stored under room conditions. Layer thicknesses were measured using the linear increasing voltage method (CELIV) [108]. The measured thickness of the samples was about 20 μm .

ITO and Al surface photographs were taken using an OLYMPUS BX41 optical microscope and a PixeLINK PL B623 camera. Electron scanning microscopy (SEM) was performed using a Helios NanoLab 650 microscope with 5 kV electron energy. I - V characteristics were measured using a HAMEG programmable voltage source HMP4040, a Phywe DC amplifier and a digital

oscilloscope TECTRONIX DPO4054b. The X-ray-induced photocurrent was measured by a PHYWE X-ray machine with a molybdenum anode tube (17.5 keV K_{α}) connected to a voltage of 35 kV. The sample was placed at 10 cm distance from the anode by irradiating the layer through an ITO glass in the dark at room temperature.

It was estimated that the highest X-ray dose was absorbed in the layer with the highest ZnCdS amount. Additionally, introduction of ZnCdS particles strengthen absorption in higher energy (from 27 to 35 keV) range. As shown in Figure 1.3 the absorption starts from 10 keV. That is because lower-energy photons are mostly absorbed in the X-ray glass tube and, to a lesser extent, in the glass substrate. Consequently, under X-ray irradiation using a Mo-tube with anode voltage 35 kV and anode current 1 mA, X-ray flux of $3.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ reaches the layer. Therefore the estimated integral dose rates were 2.5 mGy/s for pure layer, 38.0 mGy/s for 15 wt%, 59.8 mGy/s for 25 wt%, 80.4 mGy/s for 35 wt% and 108.7 mGy/s for 50 wt% of ZnCdS in the layer.

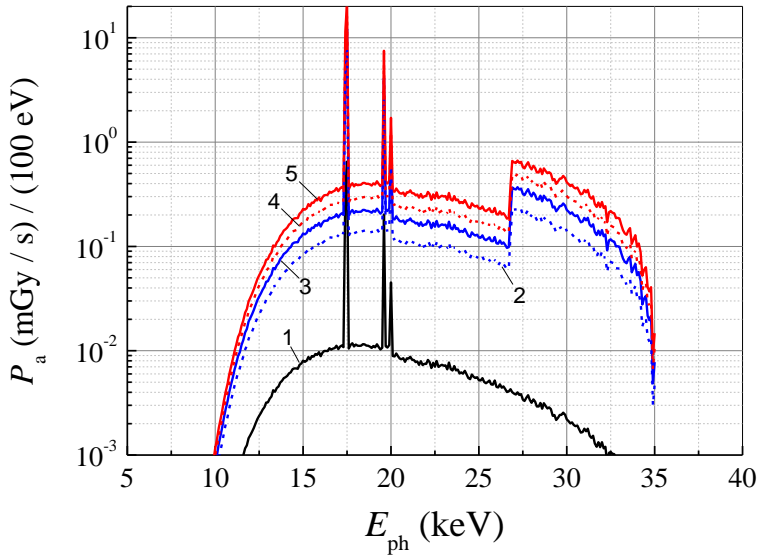


Figure 1.3. The absorbed dose rate (P_a) dependence on photon energy (E_{ph}): 1 – Pure TPTB, 2 – TPTB+ZnCdS 15 wt%, 3 – TPTB+ZnCdS 25 wt%, 4 – TPTB+ZnCdS 35 wt%, 5 – TPTB+ZnCdS 50 wt%

1.2. Layers of carbazole molecular derivatives with tungsten nanoparticles

1.2.1. Materials and their origin

In Figure 1.4a are shown well-defined molecular glasses with carbazolyl branches for the first time synthesized by the group of Vytautas Getautis in 2001: 1,3-bis [6- (carbazol-9-yl) -5- (carbazol-9-methyl) -2-hydroxy-4-oxahexyloxy] benzene (2C), 1,3-bis [6- (carbazol-9-yl) -5- (diphenylamino-N-methyl) -2-hydroxy-4-oxahexyloxy] benzene (2Ph), and 1,3-bis [5- (3, 6-dibromocarbazole) -9-methyl) -6- (carbazol-9-yl) -2-hydroxy-4-oxahexyloxy] -benzene (2CBr) was prepared by nucleophilic opening of 1,3-di (carbazol-9-yl) -2-propanol, 1- (carbazol-9-yl) -3-diphenylamino-2-propanol or 1- (3,6-dibromocarbazol-9-yl) -3- (carbazol-9-yl) -2-propanol glycidyl ether with 1,3-benzenediol, with triethylamine [110]. The X-ray diffraction patterns of these compounds show only a broad distribution (amorphous materials). The glass transition temperatures (T_g) for 2C, 2Ph and 2CBr, as determined by differential scanning calorimetry (DSC), are 76 ° C, 52 ° C and 96 ° C, respectively. The hole mobility at the electric fields used in this research ($F = 10^6 \text{ Vcm}^{-1}$) ranges from $10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ to $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ in the layers of various types of molecules deposited by solution methods. The mobility of holes were measured using the xerographic time-of-flight (XTOF) method [51,111].

The monocrystalline tungsten powder (Figure 1.4b) with a particle diameter of 0.6–1 μm and a purity of more than 99.9% was used to prepare hybrid organic-inorganic mixtures (purchased from Sigma-Aldrich).

The MSC processing is schematically illustrated in Figure 1.4. Briefly, for the first time, small carbazolyl-containing organic molecules 2C, 2Ph, and 2CBr were mixed with Wp and deposited by the MSC technique (Figure 1a-c). The technique is similar to the commonly applied spin-coating method, when the organic liquid phase needed for the deposition is established by mixing desired materials with solvents. However, when a material is thermally melted, the liquid phase is obtained, too, thus, a solvent is irrelevant for the deposition. The three types of molecules were blended with Wp. The weight fraction of Wp was 4 wt% (the optimal value). The glass substrates with on top of it vacuum evaporated bottom aluminum electrodes were used to form hybrid layers. Then, repeatedly, circular aluminum electrodes were vacuum evaporated on top of the layers. The final view of the sample with a measurement circuit is shown in Figure 1.4d.

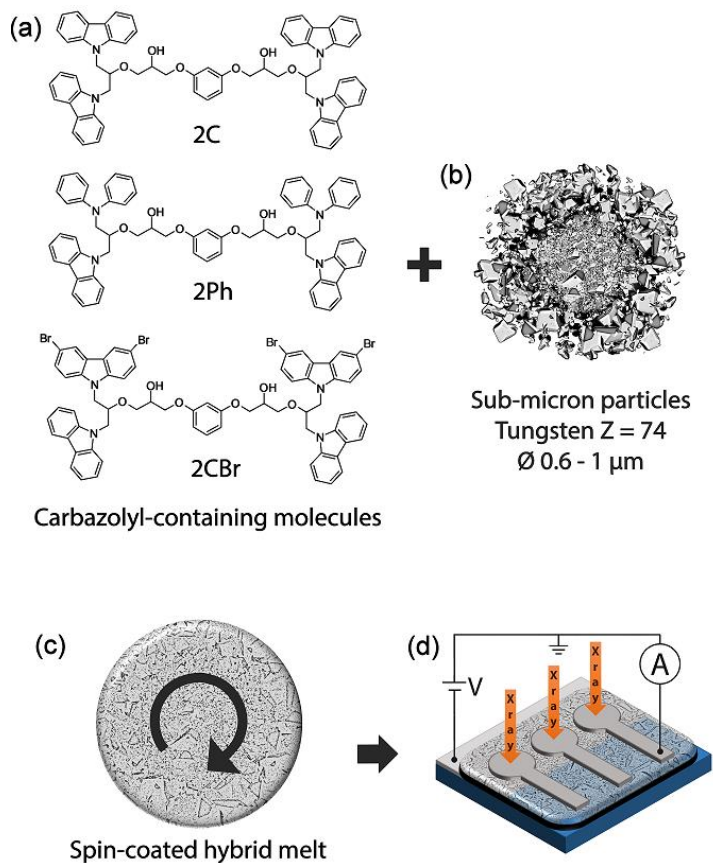


Figure 1.4. Schematic representation of materials and a method of sample preparation by MSC. a) Three types of carbazoyl containing molecules used for the sample preparation with two & two carbazoles (2C), two carbazoles & two phenyls (2Ph) and two carbazoles & two carbazoles with bromine (2CBr) functional groups. b) Monocrystalline tungsten particles for the mixture with molecules. c) MSC processing the mixture of molten small molecules and tungsten on the glass substrate with a bottom aluminum electrode. d) The final view of the sample exposed by X-rays (orange arrows) through the top circle-shaped aluminum electrodes. The top and bottom electrodes are connected to the *I-V* measurement equipment

1.2.2. Methods

Raman spectra were measured using a Bruker MultiRAM FT Raman spectrometer. Scanning electron microscopy (SEM) and dispersive X-ray

spectroscopy (EDS) were performed using a Helios NanoLab 650 electron microscope with an electron energy of 5 keV.

For burst stress measurements the 5, 10, 15, and 20 wt% Wp mass fractions were prepared consisting of layers with 2C, 2Ph, and 2CBr materials. The study was performed by applying a voltage until dielectric decay occurred in the layer. The event was identified by the first current jump in the circuit.

I-V characteristics were measured using a transimpedance amplifier with 1 G Ω feedback resistance. Each experimental point was measured in the dark and at a fixed voltage when exposed to X-rays. X-ray radiation measurements of the samples were performed using a molybdenum anode X-ray lamp (continuous spectrum with the strongest peak of 17.5 keV K α) at a voltage of 35 kV and an anode current of 1 mA. The distance between the target and the sample was maintained at 10 cm. The X-ray flux at the sample was $\Phi = 3,5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. The long-term dark current and photocurrent of the hybrid layers were measured once every 3 months at 50 V ($F = 20 \text{ kV cm}^{-1}$).

Measurements of the switching processes were made under the same room conditions for a maximum of 8 hours per sample. Continuous X-ray exposure measurements were recorded on a Tektronix series oscilloscope (DPO4000B) with a selected resolution of 40 points in 40 s and 10,000 points in 1 hour.

The device, shown in Figure 1.5, generates equilateral triangular X-ray pulses collected by the author and with the advice of the Institute of Chemical Physics, the Scientific Group on Solid State Physics. The pulse was generated by a circular iron plate 100 mm in diameter, 1 mm thick (Figure 1.5, 1), with a diaphragm (Figure 1.5, 2) of the same width as the sample electrode diameter (3 mm). The plate covers the X-ray source (Figure 1.5, 3), and by rotating it with an electric motor (Figure 1.5, 4) a diaphragm is reached, which exposes the X-rays and illuminates the electrode to be measured (Figure 1.5, 5). The diaphragm opens at a cyclic frequency as the plate rotates. The speed of the plate is regulated by a voltage source connected to an electric motor. The disk is placed between the sample (Figure 1.5, 6) and the X-ray source and rotated at the desired frequency. The higher the disk speed, the narrower the X-ray pulse caused by the aperture opening time. The disk pulse width (*t*-FWHM) duration can be calculated from the disk geometry:

$$t\text{-FWHM} = D / 4\pi Rv \quad (1.1)$$

where *D* is the diaphragm diameter, *R* is the disc radius, and *v* is the rotational speed.

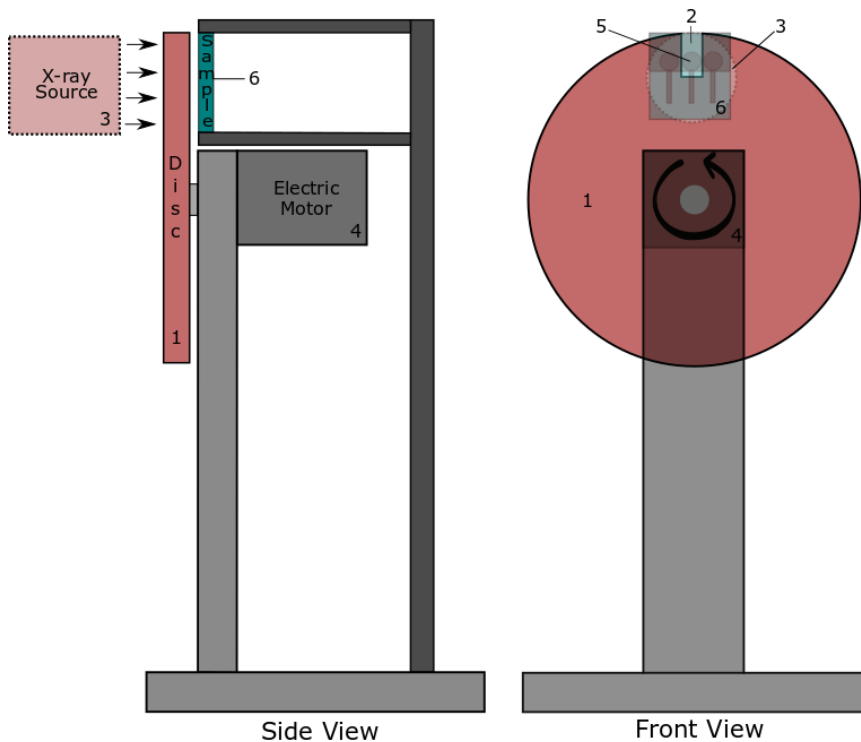


Figure 1.5. The outline of the X-ray pulse instrument. 1 – Iron disc (thickness 1 mm), 2 – Diaphragm (3 mm) in the iron disc, 3 – X-ray Source (circle shaped 10 mm diameter), 4 – Electric motor (2 W), 5 - Circle shaped electrode (3 mm) in the sample, 6 – Sample position

2. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

2.1. Investigation of TPTB layers with ZnCdS

For investigation of electric properties, from series of layers with different concentration of ZnCdS, samples were chosen that demonstrated the most stable electric characteristics. The current-voltage dependences (Figure 2.1), which show rectifying behavior typical of a diode, demonstrate that the lowest reverse bias current (10 - 100 pA) was obtained for pure TPTB. An

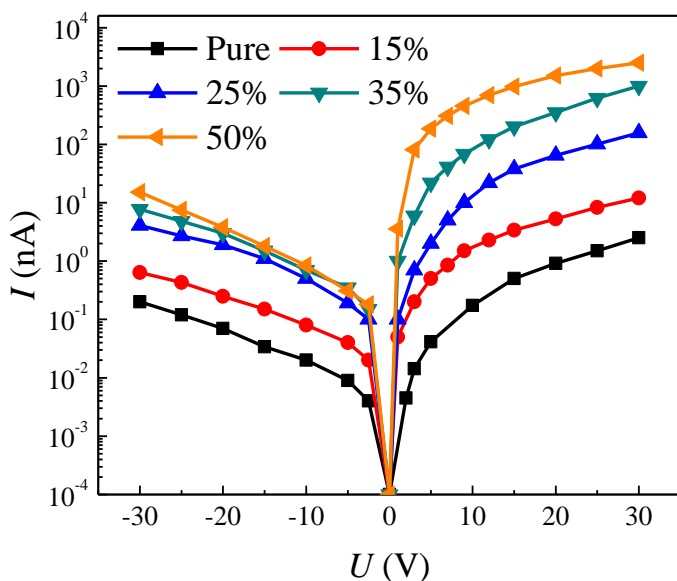


Figure 2.1. Current-voltage characteristics for pure TPTB (squares), 15 wt% ZnCdS (circles), 25 wt% ZnCdS (up-triangles), 35 wt% ZnCdS (down-triangles) and 50 wt% ZnCdS (left-triangles) mixtures with TPTB

introduction of ZnCdS particles induced doping effect which led to higher values of current (up to $2 \mu\text{A}$) of all layers with increasing concentration of ZnCdS in the mixture. Surprisingly, the magnitudes of reverse current for layers with 25 wt%, 35 wt% and 50 wt% of ZnCdS particles are very similar and are in the range from one to ten of nanoamperes. In contrast, the magnitude of direct current drastically rises with increasing amount of ZnCdS powder in the bulk of the layer. Unfortunately, at higher than 30 V voltages

the I - V measurements were impossible due to instabilities of the current with subsequent breakdown.

The X-ray induced photocurrent of layers is calculated as the difference of reverse current-voltage characteristics under X-ray flux and in the dark ($I_{\text{ph}} = I_{\text{x-ray}} - I_{\text{dark}}$). The photocurrent measurements have been performed under the same X-ray flux of $3.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ for all samples. In Figure 2.2 is shown that in the pure layer of organic material TPTB this X-ray flux induced

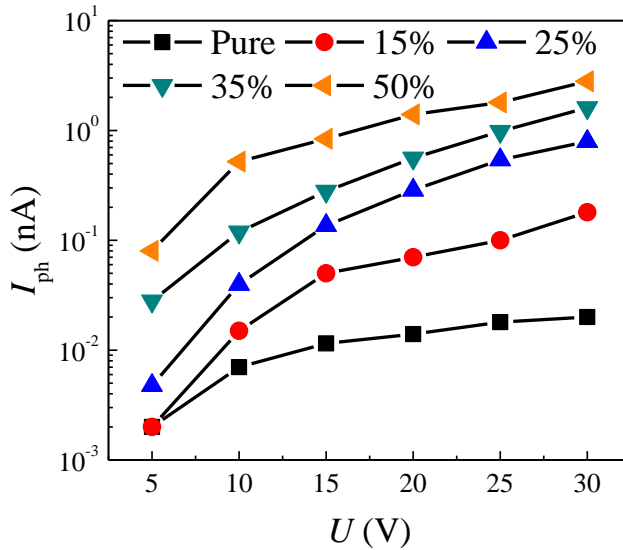


Figure 2.2. X-ray photocurrent dependence on applied reverse bias voltage for pure TPTB (squares), 15 wt% ZnCdS (circles), 25 wt% ZnCdS (up-triangles), 35 wt% ZnCdS (down-triangles) and 50 wt% ZnCdS (left-triangles) mixtures with TPTB. X-ray flux $3.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$

photocurrent which does not exceed 20 pA. In the sample with 50 wt% ZnCdS, the measured photocurrent (2.8 nA) was more than ten times higher in comparison with the layer of 15 wt% ZnCdS (0.18 nA) at the same electric field $F = 15 \text{ kV/cm}$. The magnitude of photocurrent of layers increases with ZnCdS concentration. Therefore, for example, at the electric field $F = 15 \text{ kV/cm}$ the photocurrent of layer with 35% ZnCdS was two times higher (1.6 nA) than one of the layers with 25 wt% ZnCdS (0.8 nA).

The linear dependence of photocurrent on magnitude of X-ray flux is one of the necessary conditions for X-ray detectors. Figure 2.3 demonstrates that under low X-ray flux the I_{ph} vs Φ dependencies deviate from linear while

above $2 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ the $I_{\text{ph}} \sim \Phi^1$ dependences are obtained for all samples. The photocurrent of pure organic material layer expresses very weak dependence on X-ray flux when $\Phi < 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ while adding of ZnCdS straightens up the dependencies under low flux rates. For instance, 15 wt% ZnCdS photocurrent dependence on Φ is closer to linear than one of pure layer of TPTB but lower than one of the samples with 25 wt% ZnCdS.

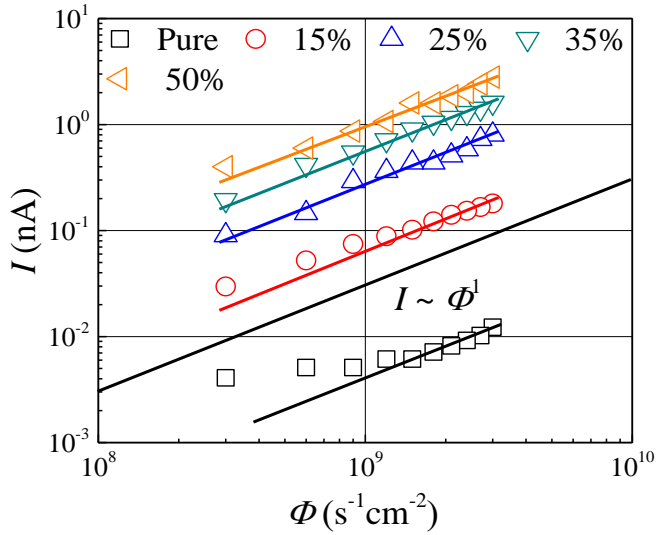


Figure 2.3. X-ray photocurrent dependence on X-ray photon flux for pure TPTB (squares), 15 wt% ZnCdS (circles), 25 wt% ZnCdS (up-triangles), 35 wt% ZnCdS (down-triangles) and 50 wt% ZnCdS (left-triangles) mixtures with TPTB. $F = 15 \text{ kV/cm}$

An important condition for successful applications of a layer as a sensor of ionizing radiation is a large magnitude of the ratio between the X-ray-induced current and reverse bias current ($M = (I_{\text{X-ray}} - I_0)/I_0$). The highest value of latter ratio (0.28) was measured in the sample with low 15 wt% concentration of ZnCdS while the lowest M (0.10) for pure TPTB layer was estimated. In layers with higher concentrations of 25, 35 and 50 wt% of ZnCdS ratio M was changing in the range of 0.2.

The Figure 2.4 makes it obvious that adding ZnCdS increases sensitivity of the layer. The sensitivity (S_n) is calculated from the numerically estimated dose rate, which was absorbed in active region of each sample, and from corrected photocurrent dependence on reverse bias voltage. Unlike ratio of M ,

the sensitivity of the pure layer is slightly higher than the sensitivity of sample with 15 wt% of ZnCdS ($S_n = 15 \text{ nC/mGy/cm}^3$). The further increasing of concentration of ZnCdS gradually increases the value of sensitivity where the highest $S_n = 52 \text{ nC/mGy/cm}^3$ was estimated for sample of 50 wt% ZnCdS.

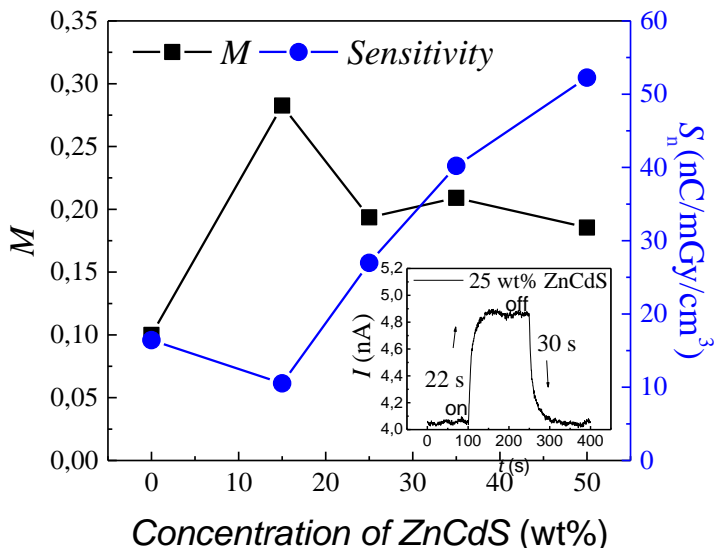


Figure 2.4. X-ray photocurrent and dark reverse current ratio (left-squares) and sensitivity (right-circles) dependences on concentration of ZnCdS. Inserted graph is showing typical time dependent kinetics of photocurrent measured for sample of 25 wt% ZnCdS. $F = 15 \text{ kV/cm}$

In the insert of Figure 2.4 the current transient of 25 wt% ZnCdS layer is shown, the shape of which is typical for all deposited samples. These measurements have been repeated after two weeks and demonstrated the same value and shape of pulse of current. The measured dependence on time of X-ray induced current demonstrated 22 s rise time and 30 s fall time when exposed to the X-ray flux of $3.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Rise and fall time were calculated using 10 % for low and 90% for high value of current pulse. As follows from the shape of pulse of current, the magnitude of photocurrent did not change during 150 s of measuring time and relaxed down to the initial value (4 nA) when X-ray flux was switched off. Thus, no drastic degradation of electric features of layers has been obtained.

Theoretically the direct absorption X-ray layers mainly depend on heavy atom density in the active area. More than 90% electrons ionized by X-rays are of K_{α} layer whereof absorption probability resulted in rule of $\sim Z^5$. After successful primary electron ionization, the secondary electron-hole pairs are created, density of which mainly cause the magnitude of photocurrent. According to Monte Carlo simulations, doubling the density of heavy particles doubles absorbed dose of X-rays. The latter results are reflected in I - V characteristics: photocurrent induced by X-rays is increased together with concentration of ZnCdS. Therefore, another reason of rise of photocurrent magnitude might be the increase of conductance while enriching layers with ZnCdS. This is supported by the almost independent M values for the layers with higher concentrations of ZnCdS. The increase of sensitivity with ZnCdS points to, that in X-ray induced photocurrent, the main role plays grains of ZnCdS and the organic material acts as a glue and a conducting tissue. The heavy particles of ZnCdS raise performance of diode-type characteristics of the layer by providing strict linear response for X-ray photon flux. The latter demonstrates possibilities of small-molecule and inorganic crystal particle hybrid system to be one of an X-ray sensing improvement solution.

However, the generation efficiency of secondary electron-hole pairs is not the only cause of photocurrent. Once the X-rays are absorbed, the primary electrons generate secondary electron-hole pairs, which have to move to opposite electrodes through ZnCdS or/and organic material. Thus, the charge carriers must move through the bulk of sample where the recombination and trapping take place. As follows from insert of Figure 2.4 the rise and fall times of current induced by X-ray pulse is of the order of tens of seconds. The time constant (RC) of measurement system is of the order of 200 ms, thus, is not responsible for long rise and fall times. On the other hand, the transit times of electrons through bulk of layer (ZnCdS grains and holes through organic material) are of the order of a few microseconds, because the electron mobility of ZnCdS ($\sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) is by three orders higher than mobility of holes in TPTB ($\sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [114,115]. Thus, for the slow rise and fall of current may be responsible deep trapping release of charge carriers in the interfaces between ZnCdS grains or/and between ZnCdS grains and organic material. The increasing of electric field or mobility of charge carriers should increase amount of collected charge on electrodes.

Finally, the layers have been deposited in air to ensure simplest technological solution. Further, the thermal melting technique may be applied to deposit even thicker (100 μm and more) pure organic material and hybrid

layers. Making layers with inorganic material particles of tens of nanometers diameter may significantly improve sensitivity and other electrical parameters. Consequently, there are still plenty of physical and chemical questions to be answered to make optimal device of highest performance.

2.2. Investigation of carbazolyl-containing molecule layers with tungsten particles

The Raman spectra of molecules measured of the different materials are shown in Figure 2.5. The peaks of each spectrum are typical for individual molecules 2C, 2Ph and 2CBr.[116,117] In Figure 2a-c, the spectra correspond to the different molecular substances: powder, melt, and hybrid melt. The peak intensities are normalized to 3055 cm^{-1} , corresponding to the strongest longitudinal C-O bond of the molecules [117]. The shifts of the peaks for

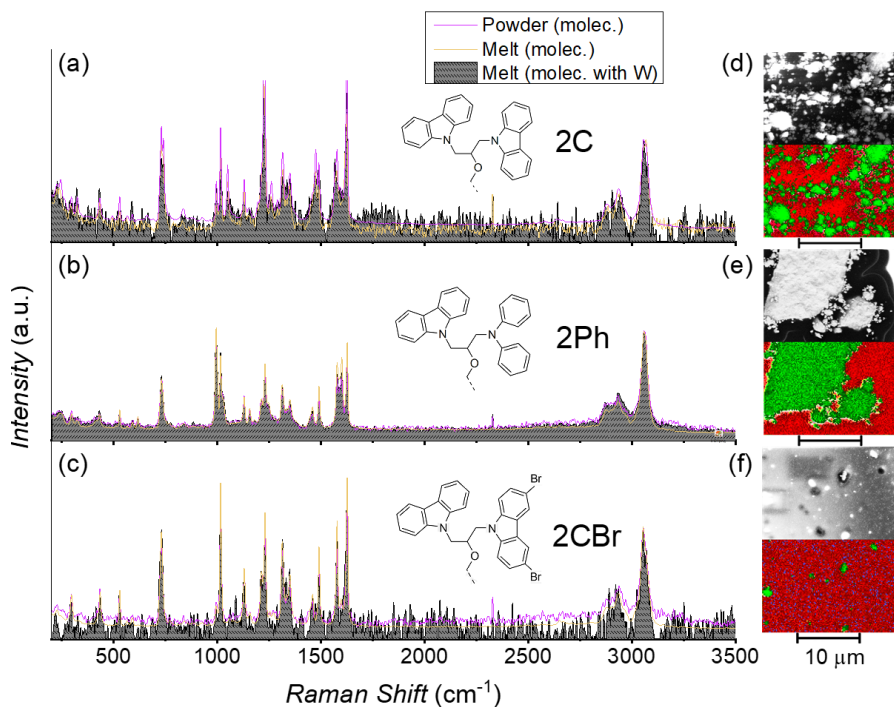


Figure 2.5. Raman spectra of 2C (a), 2Ph (b) and 2CBr (c) molecule powder, molecule melt, and melt of molecule blends with Wp. Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) images of hybrid layers produced with 2C+W (d), 2Ph+W (e) and 2CBr+W (f), scanned at the same area perpendicular to the layers. In EDS images, the distributions of elements are represented by red (carbon), green (tungsten) and blue (bromine) colors.

individual molecules conform to different substances. Likewise, the intensities of the peaks mostly match within the error limits.

Although the molecules do not react with Wp in amorphous state, the tungsten powder distributes differently in the bulk of substances composed of different molecules (Figure 2.5d-e). In the bulk of the layers composed of 2C and 2Ph, the Wp tend to collect into clusters during the meltdown, especially in the mixture of molecules with phenyl functional groups (2Ph). In the layers composed of 2C+W, the cluster diameter is up to 3 μm (Figure 2d), but the layers composed of 2Ph+W (Figure 1e) demonstrated larger clusters with a diameter up to 20 μm .

Table 2.1. Breakdown field in the layers of different parts of the mass of Wp; ↵- shortened upper and lower electrodes.

Wp (wt%)	Breakdown field (kV cm ⁻¹)		
	2C	2Ph	2CBr
5	390	120	480
10	110	20	140
15	10	7	20
20	7	7	7

Table 2.1 presents the values of the breakdown electric field corresponding to blends with various weight fractions of Wp in layers of different molecules. With an increase of Wp weight fraction in the bulk of layers, the breakdown electric field of a sample drops significantly. When the weight fraction of Wp is 5 wt%, the breakdown field for 2C+W and 2CBr+W is greater by a factor of 3 than for 2Ph. The weight fraction was chosen under 5 wt% to overcome the risk of a breakdown when the 300 V is applied to the layers produced of mixtures with 2Ph. Thus, in this research, the chosen weight fraction of Wp in the bulk is 4 wt%.

The results of I - V measurements in the dark (I_{dark}) at the applied voltage of -300 V to 300 V are shown in Figure 2.6a. At 300 V ($F = 120 \text{ kV cm}^{-1}$), the

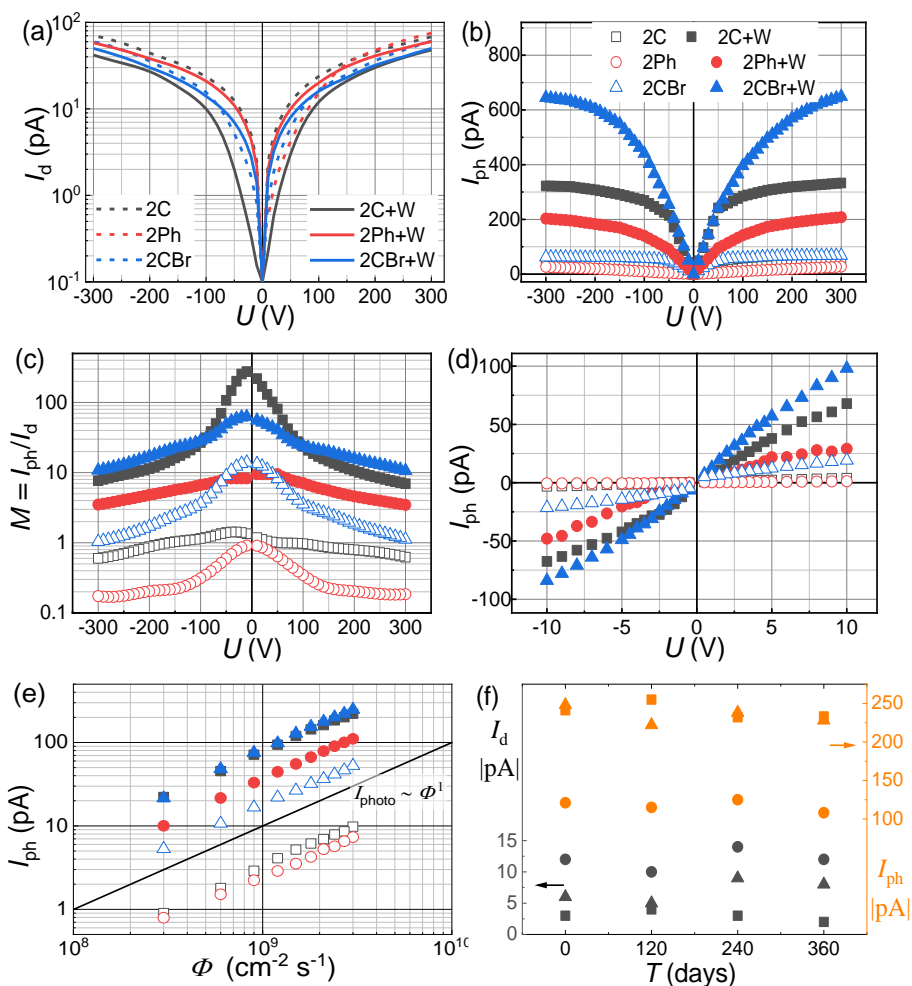


Figure 2.6. a) I - V curves in the dark; b) X-ray induced photocurrent; c) ratio of current in the dark vs. photocurrent dependencies on voltage; d) photocurrent performance in low voltage range; e) photocurrent dependence on X-ray flux; f) long-term stability of dark current and photocurrent for the hybrid layers (■ – 2C+W, ● – 2Ph+W, ▲ – 2CBr+W).

dark current of different layers ranges from 48 pA to 78 pA (0.68 - 1.1 nA cm^{-2}).

Figure 2.6b shows the voltage dependence of the photocurrent ($I_{\text{photo}} = I_{\text{X-ray}} - I_{\text{dark}}$), where $I_{\text{X-ray}}$ is the current measured under X-ray exposure. All the measured curves show a tendency to saturate. The layers with Wp generate significantly higher photocurrent in comparison with those

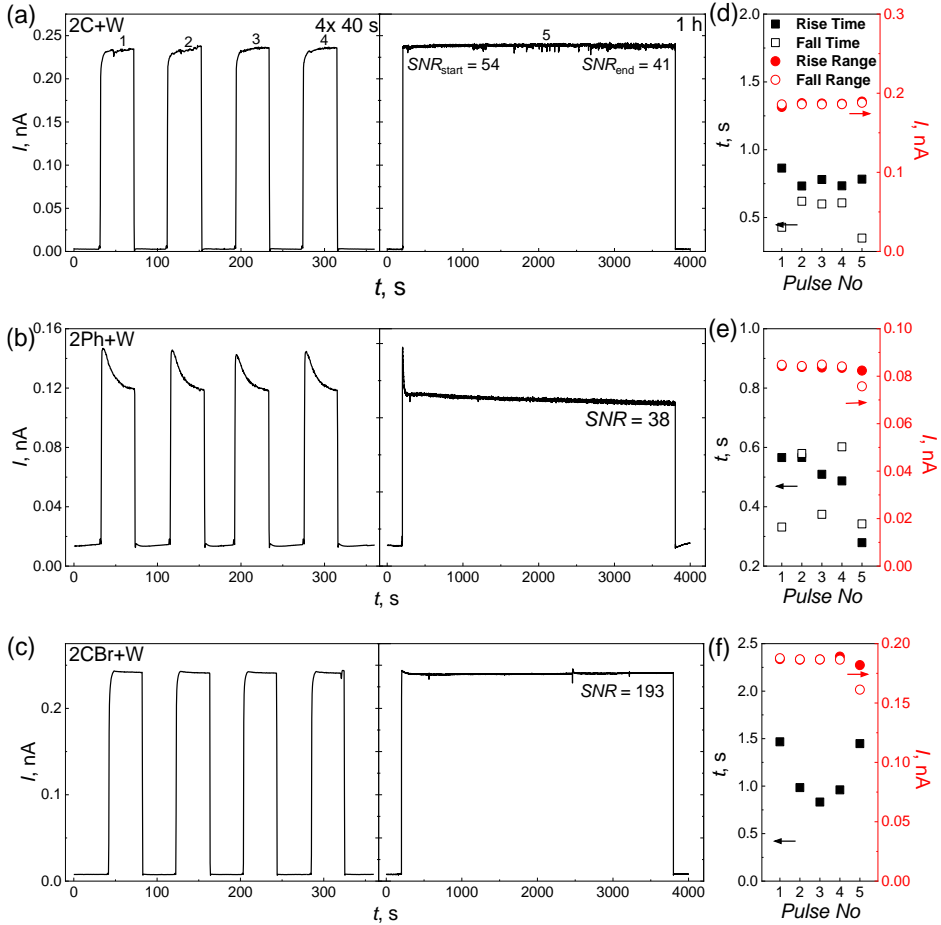


Figure 2.7. Photocurrent behavior of the 2C+W (a), 2Ph+W (b) and 2CBr+W (c) layers under alternating ON and OFF cycles of an X-ray tube. The numbered pulses 1 to 4 are to indicate the short period (40 s) signal behavior and the 5th pulse (1 h) is for representation of the long-term sample stability. *SNR* – Signal-to-noise ratio. The X-ray tube Rise-Fall durations are shown to the 2C+W (d), 2Ph+W (e) and 2CBr+W (f), respectively, and the Rise-Fall Ranges stand for the photocurrent of the samples induced by X-rays at 50V.

where tungsten is absent. The highest photocurrent (650 pA, or 9.19 nA cm^{-2})

has been measured in the case of the 2CBr+W layer at electric field $F = 120 \text{ kV cm}^{-1}$ (300 V).

The ratio of photocurrent and dark current ($M = I_{\text{photo}}/I_{\text{dark}}$) determines the possibility of incorporating the sensor layers in imaging devices. It is noteworthy that this ratio increases with decreasing voltage (Figure 2.6c). For instance, the blended layers 2C+W and 2CBr+W demonstrate the most significant increase of ratio M : at 10 V, the ratio is 275 and 62, respectively.

The dependence of photocurrent on the dose rate (Φ) was measured at 50 V ($F = 20 \text{ kV cm}^{-1}$) for the blended and unblended layers (Figure 2.6e). The curves demonstrate a linear response proportional to the X-ray flux.

The hybrid layers are stable for a long term, and the dark current and photocurrent remains almost unchanged over a period of 12 months

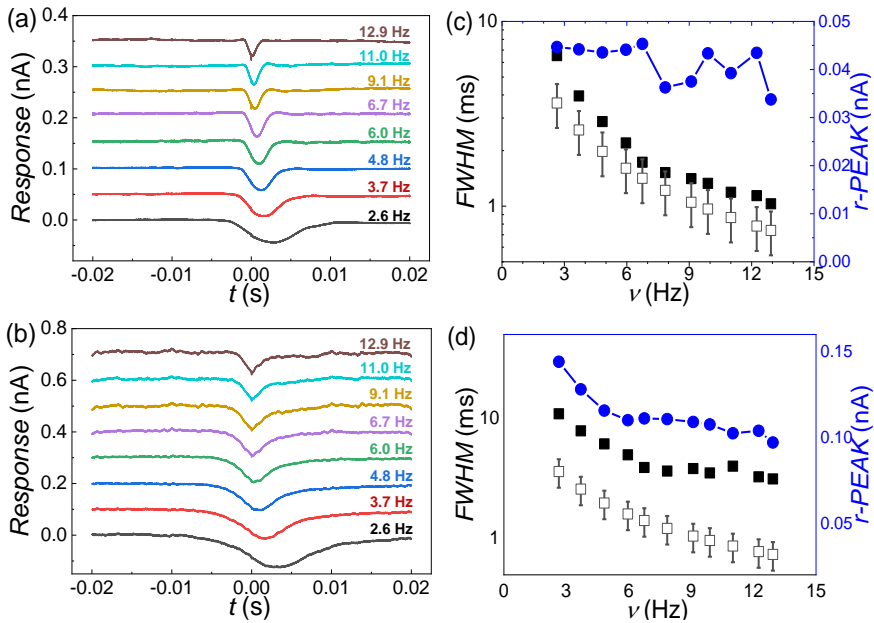


Figure 2.8. The current transients induced by the X-ray pulse of 2CBr (a) and 2CBr+W (b) dependently on various frequencies of the iron disc rotation. The full width at half-maximum (FWHM) and amplitude of response current dependence on the frequency of the disc rotation for 2CBr (c) and 2CBr+W (d); t-FWHM - X-ray pulse FWHM accounting to the disc geometry (\square), r-FWHM - FWHM of response current (\blacksquare), r-PEAK - amplitude of response current (\bullet).

(Figure 2.6f). The deviation of dark current up to 30% is acceptable because for high resistivity materials (of the order of a T Ω) such uncertainty is normal.

Figure 2.7 demonstrates the reliable and rapid response to exposure by X-rays. The photoelectric current of layers (while illuminated by X-rays for 40 s and for one hour) was stable. The best performance is observed for the layer 2CBr+W with the signal-to-noise ratio equal to 193 and stable for 1 h. This result is better than previously achieved by A. Intaniwet using solvent processing method (spin-coating) to produce layers of polymer blend with 60 wt% of bismuth nanoparticles (125 at 50V) [92].

In Figure 2.8, the current transient shapes are shown at various frequencies of 2CBr (a) and hybrid 2CBr+W (b) layers. The amplitude of the pulses of the current is lower than described in previous sections. Therefore, fewer carriers are collected during the period when the gap opens the X-rays. The amplitude of current pulse of 2CBr is stable up to 6 Hz, but at the higher frequency it decreases. In contrast, the amplitude of a pulse of the hybrid 2CBr+W layer drops notably when the frequency rises. The drop saturates at frequencies higher than 6 Hz. As a result, the response time of the layers produced is approximately of the order of milliseconds, which is more than enough to develop the real-time X-ray imaging (> 24 fps).

2.3. Physical mechanism of X-ray sensitivity increase

Figure 2.9 presents the voltage dependence of the X-ray-induced photocurrent in the six layers with thickness $25\ \mu\text{m}$. Table 2.2 presents the maximum photocurrent densities ($j_{\text{exp.max}}$) measured for those layers, the corresponding values of the sensitivity (S_n), and the theoretical current densities (j_{th} and $j_{\text{th.hom.}}$) calculated as described in Section 2.3.2. j_{th} has been calculated by taking into account the ionization energy losses inside the Wp , whereas $j_{\text{th.hom.}}$ has been calculated for the case when those losses are negligible (i.e., a homogeneous mix of atoms, or extremely small

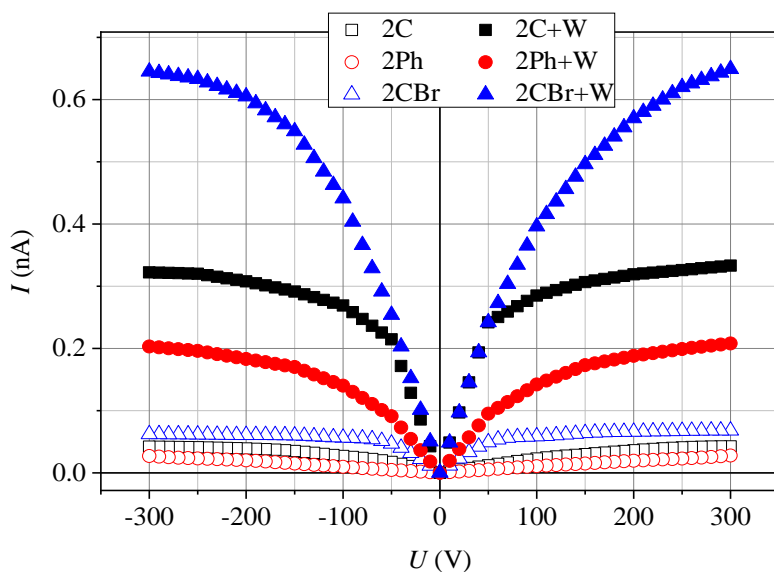


Figure 2.9. Voltage dependence of the X-ray-induced photocurrent in the six investigated layers with thickness $25\ \mu\text{m}$

nanoparticles). Both j_{th} and $j_{\text{th.hom}}$ have been calculated ignoring the effects of recombination and acceleration in the external electric field (because of the complexity of the simulations, and because the relevant material parameters are unknown). The uncertainty of the theoretical values of the photocurrent presented in Table 2.2 is approximately 30 % (mainly caused by the uncertainty of the density of the matrix material, which was approximately equal to $2.5\ \text{g/cm}^3$).

Table 2.2. The values of the maximum photocurrent and the corresponding sensitivity of the six layers with thickness 25 μm

Material	$j_{\text{exp.max}}$ [nA cm ⁻²]	j_{th} [nA cm ⁻²]	$j_{\text{th.hom.}}$ [nA cm ⁻²]	S_n [nC mGy ⁻¹ cm ⁻³]
2C	0.60	1.7	-	38
2Ph	0.39	1.7	-	25
2CBr	0.96	49.8	-	1.5
2C+W	4.67	4.1	17.0	30
2Ph+W	2.97	4.1	17.0	19
2CBr+W	9.19	49.7	57.4	12

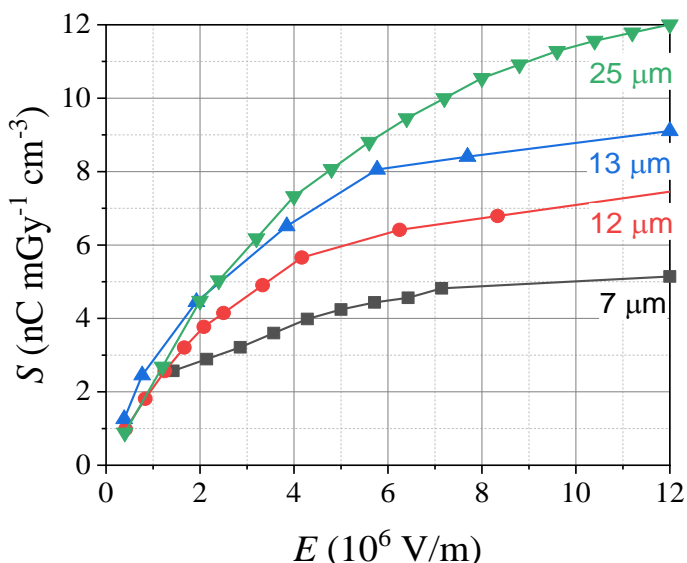


Figure 2.10. Dependence of the X-ray sensitivity on electric field strength in the layers composed of 2CBr+W with thicknesses 7 μm , 12 μm , 13 μm , and 25 μm .

Figure 2.10 presents the dependence of the sensitivity on the electric field strength for the layers composed of 2CBr blended with Wp in the case of four values of the layer thickness.

Since the theoretical photocurrent has been calculated neglecting charge carrier recombination, trapping and the electric field effects, the theoretical values presented in Table 2.2 are significantly different from the experimental values. The fact that the experimental photocurrent is in most cases significantly less than the theoretical one, as well as the fact that the

experimental photocurrent depends on the electric field strength in the entire range of voltages investigated in the present work (see Figure 2.9) indicates that the charge carrier loss due to recombination has a strong influence on the measured current density. The mentioned recombination reduces the fraction of generated carriers that reach the electrodes, and this fraction increases with electric field strength. Accordingly, the photocurrent increases with increasing voltage. An especially large difference between the theoretical and experimental photocurrents is observed in the case of the layers containing Br (see Table 2.2). This means that the charge carrier loss due to recombination is more important in 2CBr than in 2C and 2Ph. Another obvious difference between the experimental and theoretical results is a much larger relative increase of the measured photocurrent after adding tungsten particles into the layer in comparison with the relative increase predicted by the simplified theoretical calculations (see Table 2.2). This discrepancy can be explained by the field-assisted impact ionization of tungsten atoms (as mentioned, the electric field effects, including the field-assisted ionization, have not been considered when calculating the theoretical photocurrent). A detailed discussion of the latter effect is presented in Section 2.3.1. The method of calculation of j_{th} , which considers the ionization energy losses inside the metallic nanoparticles (but does not take into account recombination and field effects), will be described in Section 2.3.2.

Near the thermal equilibrium (when the charge carrier energies are of the order of kT), the electric current in organic materials is mainly caused by motion of holes. However, this fact is not important at much higher energies when the charge carriers are mainly generated by electron impact. Since the following discussion will deal mainly with kinetic energies of the order of 1 eV or greater, the charge carriers will be assumed to be electrons. Moreover, since the role of chemical binding effects (including the band structure of the charge carrier energy levels in the material) decreases with increasing energy, and bearing in mind that the theoretical model described below is intended to be only a crude approximation of the physical reality, all quantitative estimates will be done by treating the materials as collections of isolated neutral atoms.

2.3.1. The effect of the field-assisted secondary emission from high-Z nanoparticles

It is known that the recombination cross section decreases with increasing electron energy. Consequently, the dominant interaction mechanisms of the electrons with energy (E) of the order of 1 eV are the elastic scattering

(defined by zero change of the electron energy during each collision) and the impact ionization. The elastic scattering is by far the most probable interaction at $1 \text{ eV} < E < 100 \text{ eV}$ [120], and it determines the free path. Tungsten has a lower ionization threshold (7.8 eV) than the other elements present in the investigated layers. Among the latter elements, carbon has the lowest ionization threshold (11.3 eV). Assuming that recombination and energy loss to other types of inelastic scattering are negligible, the electrons with energies less than the ionization threshold E' can be accelerated by the electric field to energies higher than E' and cause impact ionization. If the two electrons existing after such an event are not lost to recombination and if their energy is not lost to other types of inelastic scattering, they will be accelerated, too, so that an electron avalanche develops. The mean distance (l_i) traveled by an electron with zero initial energy before an impact ionization of a tungsten atom can be easily calculated assuming that:

- (1) tungsten atoms are uniformly mixed with the matrix material,
- (2) l_i is much greater than the free path λ (the average distance between two elastic collisions),
- (3) elastic scattering is isotropic (this is approximately true when E is of the order of a few eV),
- (4) there are no other energy loss mechanisms.

As it follows from assumption 2, an electron experiences a very large number of elastic collisions before causing an impact ionization of a tungsten atom. As it follows from assumption 3, the change of the electron direction after each elastic collision is typically large (there is a 50 % chance that the scattering angle will be greater than 90°). Consequently, the electron path is very erratic, and it stays inside a relatively small volume, whose linear dimensions are much less than the total path (l) traveled by the electron. In the presence of an external electric field, the mentioned random motion is superimposed on the gradual drift of the electron in the direction of the external force. If the electron path is large enough, the displacement caused by the drift (x) may become much greater than the lateral displacement due to the random motion. In such a case, the overall shape of the electron path becomes similar to a straight line parallel to the external force. However, microscopically, it includes a large number of random changes of direction. This means that the total path traveled by the electron is much greater than the displacement due to the drift ($l \gg x$).

Under those assumptions, the average path dl traveled by the electron during the infinitesimal period of time dt can be related to the average displacement dx along the direction of the electric field by the equality

$$dl = (v / v_{\text{dr}}) dx, \quad (2.1)$$

where the v is the total speed of the electron, and v_{dr} is the drift speed:

$$v_{\text{dr}} = \mu F, \quad (2.2)$$

where μ is the mobility and F is the electric field strength (if F is expressed in V/m, then its numerical value may be interpreted as the force exerted by the field on the electron in units of eV/m). As mentioned, $dl \gg dx$, because $v \gg v_{\text{dr}}$. In (2.1), it is assumed that the displacement caused by drift (denoted dx) occurs over a very large number of elastic collisions, so that the random fluctuations average out and the net displacement has the same direction as the external force, although a single elastic collision may cause a temporary displacement in a different direction (for example, this happens when the electron is scattered in the direction opposite to the external force). On the other hand, the displacement caused by drift is also equal to

$$dx = dE / (eF), \quad (2.3)$$

where dE is the increase of the electron energy after its displacement by dx along the direction of the field, and e is the elementary charge. The values of v and μ are related to E as follows:

$$v = \sqrt{2E/m}, \quad (2.4)$$

where m is the electron mass, and

$$\mu = e\lambda / \sqrt{2Em}, \quad (2.5)$$

where λ is the free path:

$$\lambda = 1 / \Sigma_{\text{elast}}, \quad (2.6)$$

and Σ_{elast} is the macroscopic cross section of elastic scattering, which depends on E . Using the tabulated electron scattering cross sections for neutral atoms [120], it has been determined that the mentioned dependence is approximately a power function when E is of the order of a few electronvolts:

$$\Sigma_{\text{elast}} = \Sigma_1 E^{-\alpha}. \quad (2.7)$$

In the case of a homogeneous blend 2CB_r+W with density 2.5 g/cm³ and tungsten weight fraction 0.04, the exponent α is equal to 0.76, and $\Sigma_1 = 7.19 \cdot 10^8$ (assuming that E is expressed in electronvolts and Σ_{elast} is expressed in m⁻¹). By combining all equations presented above, the following relationship between l and E is obtained:

$$dl = \frac{1}{f} E^\beta dE, \quad (2.8)$$

or, equivalently,

$$l = \frac{1}{f(1+\beta)} E^{1+\beta}, \quad (2.9)$$

where

$$\beta = 1 - \alpha \quad (2.10)$$

and

$$f = \frac{F^2}{2\Sigma_1} \quad (2.11)$$

(it is assumed that F is measured in V / m). If $F = 1.2 \cdot 10^7$ V / m (which corresponds to voltage 300 V applied to a layer with thickness 25 μm) and the other conditions are as indicated above, then $f \approx 1.0 \cdot 10^5$. The average path until impact ionization (l_i) can be calculated as follows:

$$l_i = \int_0^\infty l \frac{dP}{dl} dl, \quad (2.12)$$

where dP/dl is the probability density of the path l at the moment of impact ionization. Because of the functional relationship (2.9) between l and E , it is more convenient to use the average energy of the incident electron at the moment of impact ionization (E_i) instead of l_i :

$$E_i = \int_0^{\infty} E \frac{dP}{dE} dE, \quad (2.13)$$

where dP/dE is the probability density of the electron energy E at the moment of impact ionization:

$$\frac{dP}{dE} = \frac{1}{f} \Sigma_{\text{ion}}(E) E^{\beta} \exp \left[-\frac{1}{f} \int_0^E \Sigma_{\text{ion}}(E') E'^{\beta} dE' \right], \quad (2.14)$$

where $\Sigma_{\text{ion}}(E)$ is the macroscopic cross section of impact ionization. The preexponential factor in (2.14) is equal to the probability density of impact ionization as a function of electron energy E , whereas the exponential factor is equal to the probability that the electron will be accelerated from 0 to energy E or greater before the impact ionization event (in other words, that its path will be $l(E)$ or greater, where the function $l(E)$ is defined by (2.9)). The approximate value of l_i can be obtained by substituting E_i into (2.9).

The value of l_i corresponding to ionization of tungsten atoms at the conditions indicated above is 155 μm . The value of l_i corresponding to ionization of carbon (C) atoms under the same conditions is 170 μm . The root mean square value of the linear displacement of the electron during the same period due to random motion caused by multiple elastic scattering is equal to

$$\Delta x = \sqrt{2Dt} \approx \sqrt{2\lambda l_i / 3}, \quad (2.15)$$

where $D = \nu\lambda / 3$ is the approximate diffusion coefficient (this expression of D is valid in the case of isotropic elastic scattering), and $t = l_i / \nu$ is the approximate time of the acceleration. Δx is equal to the size of the region that would contain most of the electron trajectory if there was no drift during the process of acceleration. Using the values of l_i mentioned above and assuming that λ corresponds to kinetic energy of a few electronvolts, the value of Δx calculated according to (2.15) is of the order of 0.1 μm . The displacement of the electron due to drift under the same conditions is of the order of 1 μm . Since these values of the displacement are much less than the layer thickness, the impact ionization can be an important contribution to the total electric current. The mentioned values of l_i indicate that the impact ionization of tungsten is more probable than the impact ionization of the organic matrix.

Another factor to consider when discussing the possibility of an electron avalanche in an organic-inorganic blend is the energy of the two electrons existing after an impact ionization event. This is because the cross sections of inelastic scattering and recombination in the organic matrix are much greater at $E < 1$ eV than at energies of the order of 1 eV or greater. In particular, it is a well-known fact that the recombination cross section increases when the electron speed is decreased. Consequently, if the charge carrier energy is less than approximately 1 eV, then acceleration to E' may become impossible. The calculations show that the electron energy E_i after traveling the path l_i at the conditions indicated above exceeds E' by 2. eV in the case of ionization of tungsten, and by 0.45 eV in the case of ionization of C (the difference of the latter two values is caused by the much higher concentration of C in comparison with tungsten). The mentioned value of $E_i - E'$ is equal to the average total energy of the two electrons existing after an impact ionization event. Thus, impact ionization of the organic matrix cannot cause an electron avalanche (the intense inelastic scattering prevents the further acceleration of the two low-energy electrons existing after an impact ionization of the organic matrix). For the same reason, the electron avalanche does not occur without exposure to X-ray radiation: the intense inelastic scattering (including the process of recombination) keeps the energy of the charge carriers at values of the order of kT even in the case of a relatively strong electric field. On the other hand, the energies of the two electrons existing after an impact ionization of tungsten belong to the high-energy range ($E \sim 1$ eV), where the acceleration to E' is possible, so that an electron avalanche develops.

As it is clear from the discussion presented above, the effect of the impact ionization of tungsten atoms under the mentioned assumptions is qualitatively different from the effect of the impact ionization of the organic matrix. The former can potentially lead to an electron avalanche and a consequent exponential growth of the photocurrent with increasing electric field strength, whereas the latter can only cause an increase of the current by a factor of two at most (due to creation of two low-energy electrons, which cannot cause further impact ionization). The overall dependence of the photocurrent on the electric field strength is a result of a “competition” between these two processes. The mentioned dependence is approximately equal to the product of the photocurrent observed in absence of the field-stimulated electron multiplication, and of the multiplication factor (K) reflecting the latter effect. The approximate calculation of K is presented below.

In accordance with the previous discussion, it will be assumed that the energy dependence of the macroscopic cross section of electron inelastic scattering consists of three regions (see Figure 2.11): (I) the low-energy region ($E < E_{\min}$), where the inelastic interactions are extremely frequent and prevent a significant acceleration in an electric field, (II) the range $E_{\min} < E < E'$, where the inelastic collisions are relatively infrequent and do not interfere with acceleration in an electric field, (III) the range $E > E'$, where impact ionization is significant. The ionization threshold E' is defined separately for the tungsten atoms (E'_{w}) and the organic matrix (E'_{org}). In Figure 2.11, it is assumed that

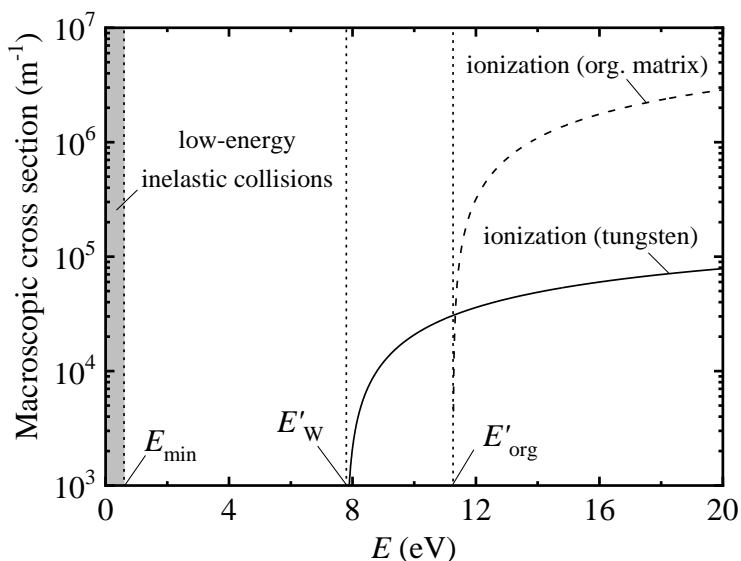


Figure 2.11. Approximate dependence of the macroscopic cross section of inelastic scattering on electron energy in the case of a homogeneous blend 2CBr+W with density 2.5 g/cm^3 and tungsten weight fraction 0.04.

$E_{\min} = 0.6 \text{ eV}$, $E'_{\text{w}} = 7.8 \text{ eV}$ and $E'_{\text{org}} = 11.26 \text{ eV}$ (the latter value is the ionization threshold of atomic carbon). The value of E' mentioned above is the smaller of the latter two ionization thresholds, i.e., $E' = E'_{\text{w}}$. If E belongs to range II, then the electron may be accelerated by the electric field to an energy $E > E'$ and possibly cause impact ionization of a tungsten atom or of a molecule of the organic matrix. The energies of the two electrons existing after such an event may be assumed to be uniformly distributed between 0 and

$E - E'_w$ or between 0 and $E - E'_{org}$, respectively [120]. Consequently, there is a non-zero probability that the energy of one or both of those electrons is less than E_{min} . Those electrons will be lost from the avalanche. Thus, two types of electrons are created during the electron multiplication process: high-energy electrons with energy greater than E_{min} , which can cause impact ionization (their number will be denoted N_h), and low-energy electrons with energy less than E_{min} , which drift in the external field without causing impact ionization (their number will be denoted N_{low}). The average change of N_h due to a single impact ionization event will be denoted γ (its possible values are from -1 to 1). If the average displacement of the electron along the X axis (parallel to the electric field) until an impact ionization is equal to x_i , then the value of N_h depends on x according to the equation

$$\frac{dN_h}{dx} = \frac{\gamma N_h}{x_i}, \quad (2.16)$$

i.e.,

$$N_h(x) = \exp\left(\frac{\gamma}{x_i} x\right) \quad (2.17)$$

(since the aim is calculation of the multiplication factor, the initial condition is $N_h(0) = 1$). The average change of N_{low} due to a single impact ionization is equal to $1 - \gamma$, because the total change of the number of electrons is equal to 1. Consequently, the value of N_{low} depends on x according to the equation

$$\frac{dN_{low}}{dx} = \frac{(1-\gamma)N_h}{x_i}, \quad (2.18)$$

i.e.,

$$N_{low}(x) = \frac{1-\gamma}{x_i} \int_0^x N_h(x') dx' = \left(\frac{1}{\gamma} - 1\right) \left[\exp\left(\frac{\gamma}{x_i} x\right) - 1 \right] = \left(\frac{1}{\gamma} - 1\right) [N_h(x) - 1] \quad (2.19)$$

The total number of electrons is equal to

$$N(x) = N_h(x) + N_{low}(x) = \frac{1}{\gamma} (N_h - 1) + 1 = \frac{1}{\gamma} \exp\left(\frac{\gamma}{x_i} x\right) - \frac{1}{\gamma} + 1.$$

(2.20)

In the case of uniform photogeneration, the initial electron can be created at any depth with equal probability. This means that the total displacement x is uniformly distributed from 0 to the layer thickness d . In such a case, the electron multiplication factor is equal to

$$K = \frac{1}{d} \int_0^d N(x) dx = \frac{x_i}{\gamma^2 d} \left[\exp\left(\frac{\gamma}{x_i} d\right) - 1 \right] - \frac{1}{\gamma} + 1. \quad (2.21)$$

The value of x_i is proportional to the average change of the electron energy between two impact ionization events:

$$x_i \approx \frac{E_i - E_{sec}}{F}, \quad (2.22)$$

where E_i is the average energy of the incident electron at the moment of impact ionization, E_{sec} is the average energy of either of the two secondary electrons existing after an impact ionization event, and F is the electric field strength (the energies are assumed to be expressed in eV, and F is assumed to be expressed in V/m, so that the value of x_i is obtained in units of m). Thus, three quantities have to be known in order to be able to calculate the multiplication factor: γ , E_i , and E_{sec} . For calculating the dependence of K on F , the value of γ is the most important, because its dependence on F is strongest. Thus, the dependence of K on F is governed by the approximate relationship $x_i \sim F^{-1}$ (see (2.22)), and by the dependence $\gamma(F)$. The calculation of γ , E_i and E_{sec} is straightforward, if the energy dependences of the macroscopic cross sections of impact ionization of tungsten and the organic matrix (Σ_w and Σ_{org} , respectively) are known. Those dependences are shown in Figure 2.11 by the solid and dashed lines, respectively, for the case of a homogeneous blend 2CBr+W with density 2.5 g/cm³ and tungsten weight fraction 0.04.

The main quantity that has to be known for those calculations is the electron energy probability density (dP/dE), which defines the probability for the electron energy at the moment of impact ionization to be inside any predefined interval. The expression of dP/dE , which follows from the assumption that the macroscopic cross section of elastic scattering is equal to

$\Sigma_i E^{\beta-1}$ and is much greater than the total macroscopic cross section of all other types of interaction, is given by Eq. (2.14). In that expression, $\Sigma_{\text{ion}}(E)$ is a sum of two terms corresponding to impact ionization of tungsten and of the organic matrix:

$$\Sigma_{\text{ion}}(E) = \Sigma_{\text{W}}(E) + \Sigma_{\text{org}}(E). \quad (2.23)$$

The expression of γ is the following:

$$\gamma = \int_0^{\infty} N'(E) \frac{dP}{dE} dE - 1, \quad (2.24)$$

where $N'(E)$ is the average number of electrons with energy greater than E_{min} after a single impact ionization event caused by an electron with energy E . $N'(E)$ is a weighted average of the two numbers corresponding to ionization of tungsten and of organic matrix (N_{W} and N_{org}):

$$N'(E) = \frac{\Sigma_{\text{W}}(E)N_{\text{W}}(E) + \Sigma_{\text{org}}(E)N_{\text{org}}(E)}{\Sigma_{\text{W}}(E) + \Sigma_{\text{org}}(E)}. \quad (2.25)$$

$N_{\text{W}}(E)$ and $N_{\text{org}}(E)$ are the average numbers of electrons with energy above E_{min} after ionization of tungsten and of the organic matrix, respectively. Those two numbers can be easily obtained from the mentioned assumption that the energy distributions of the secondary electrons are uniform:

$$N_{\text{W}}(E) = 2 \left(1 - \frac{E_{\text{min}}}{E - E'_{\text{W}}} \right) \quad (E > E'_{\text{W}} + E_{\text{min}})$$

$$N_{\text{org}}(E) = 2 \left(1 - \frac{E_{\text{min}}}{E - E'_{\text{org}}} \right) \quad (E > E'_{\text{org}} + E_{\text{min}}). \quad (2.26)$$

The fact that N' is a weighted average of N_{W} and N_{org} (see (2.25)) is crucial for the dependence $\gamma(F)$, because an increase of electric field causes an increase of E_i , i.e., of the typical values of the electron energy E , which contribute most to the integral in (2.24) (mathematically, this is caused by the decrease of the factor $1/f$ in the exponent of (2.14)). When E_i becomes close

to E'_{org} or greater, the typical values of Σ_{org} become much greater than Σ_{W} (see Figure 2.11). This means that the typical values of N' become close to N_{org} (see (2.25)). Those values are much less than N_{W} due to the fact that $E - E'_{\text{org}}$ is much less than $E - E'_{\text{W}}$ (see (2.26)). I.e., after ionization of the organic matrix, one or both electrons are much more likely to have energy less than E_{min} . Physically, this is a result of the fact that an electron with energy just above E'_{org} does not have enough time for a significant acceleration and undergoes an inelastic collision with a molecule of the organic matrix almost immediately because of a large value of Σ_{org} . This causes a decrease of γ at sufficiently strong fields. If this decrease counteracts the decrease of x_i with increasing F , the multiplication factor K starts to decrease. This could explain why the dependence of photocurrent on voltage is not exponential (see Figure 2.9): the electron multiplication is “quenched” due to increased frequency of electron inelastic interactions with the organic matrix and the consequent rapid “conversion” of high-energy electrons to low-energy electrons.

It should be noted that the “quenching” process is not required to be impact ionization. It could also be excitation, with the condition that its macroscopic cross section above the excitation energy (E_{exc}) is sufficiently large, so that the loss of the energy amount E_{exc} during the excitation is likely to make the electron energy less than E_{min} . In this case, $N_{\text{org}}(E)$ is equal to 1 when $E > E_{\text{exc}} + E_{\text{min}}$, and to 0 when $E < E_{\text{exc}} + E_{\text{min}}$.

Figure 2.12 presents the dependence of the multiplication factor K on electric field strength at the conditions corresponding to Figure 2.11, and at four equidistant values of E_{min} from 0.4 eV to 0.7 eV. In those calculations, the impact ionization cross sections have been approximated by the expression

$$\Sigma_{\text{ion}}(E) = B \ln(E / E') \quad (E > E'), \quad (2.27)$$

where $B = 83500 \text{ m}^{-1}$, $E' = 7.8 \text{ eV}$ in the case of tungsten, and $B = 5 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$, $E' = 11.26 \text{ eV}$ in the case of the organic matrix, i.e., carbon. Both values of E' were obtained from [121]. The two mentioned values of B were obtained by fitting the data of [120] and [121], respectively. Using the approximation (2.27), the integral in (2.14) can be expressed analytically. Consequently, calculation of the weighted integrals of dP / dE , which have to be calculated in order to estimate γ , E_i and E_{sec} (see (2.13) and (2.24)), requires only a single numerical quadrature.

Clearly, the assumption of complete absence of inelastic collisions (including the process of recombination) in the energy range $E_{\text{min}} < E < E'$ is

not realistic. In a real material, the cross sections of inelastic scattering and recombination are smooth functions of electron energy (E), which are never exactly equal to zero. For example, the electron energy loss due to bremsstrahlung is possible at any energy (although its cross section decreases with decreasing E). The mentioned energy range should be interpreted as the range where the average electron energy loss due to inelastic collisions is much less than the average energy gain due to acceleration in the electric field. The exact shape of the dependence $K(F)$ is determined by the dependence of the mentioned cross sections on E , and it is likely that the dependence of the exact K on F deviates significantly from the theoretical curves shown in Figure 2.12. The purpose of these curves is only to demonstrate that the dependence of the electron multiplication factor on electric field strength may be much slower than the exponential increase, which is commonly associated with an electron avalanche, and to explain why we do not see an exponential growth of the photocurrent with voltage in Figure 2.9.

Since the discussion and calculations presented above are based on the assumption that tungsten atoms are distributed uniformly, the results are not entirely applicable in the case of tungsten particles with diameter of the order of 100 nm or greater. However, some qualitative predictions (such as the mentioned quenching effect) should be valid in the latter case, too. The agreement between the experimental data and the calculation results presented above should improve with decreasing size of the tungsten particles.

2.3.2. The effect of the ionization energy losses inside metallic nanoparticles

The difference of the values in the third and fourth columns of Table 2.2 demonstrates the importance of the electron energy loss inside the tungsten particles. Although the photoelectrons created by absorption of the photons emitted by a Mo X-ray tube with anode voltage 35 kV have the average energy of (6 – 7) keV, the secondary electrons (the “knock-on electrons”), which are emitted from the atoms of the material during the gradual slowing down of each photoelectron, have typically a much lower energy of the order of 10 eV. Those electrons are usually stopped inside the bulk of Wp and do not contribute to the photocurrent (because there is no electric field inside metallic nanoparticles). Thus, most of the electrons contributing to the photocurrent are created by impact ionization of the organic matrix. The number of those

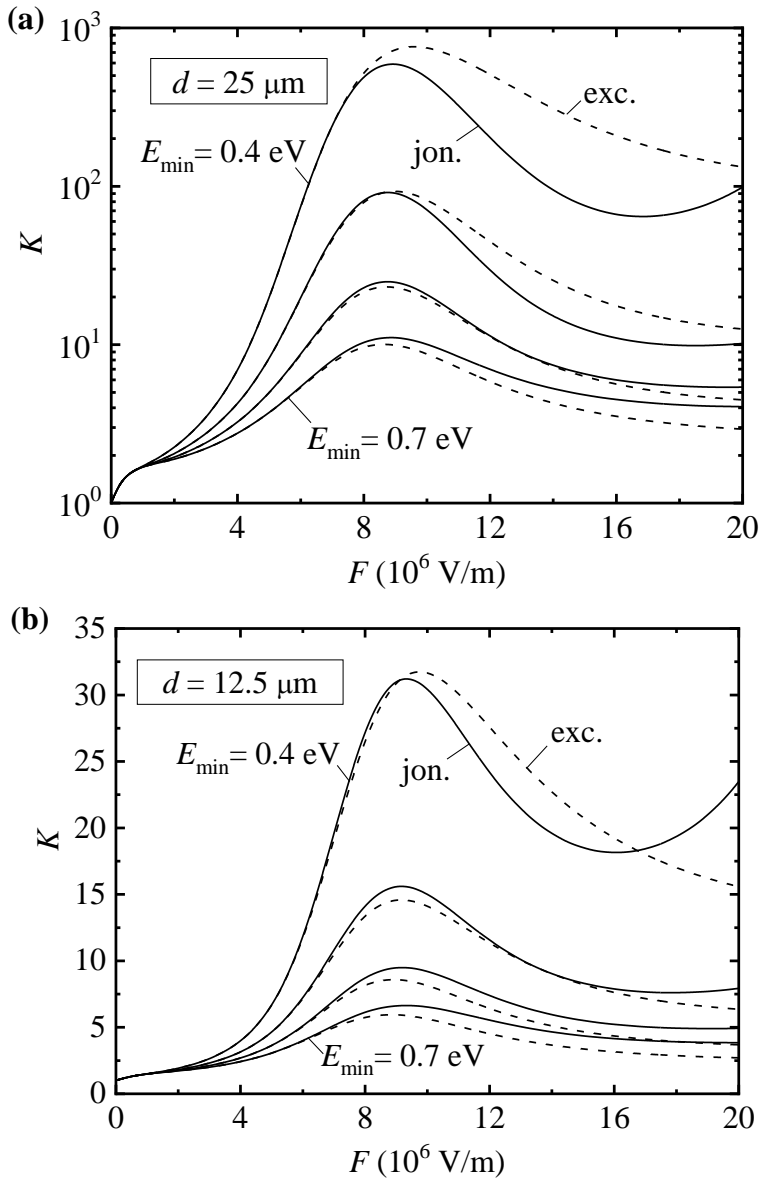


Figure 2.12. Theoretical dependence of the multiplication factor K on electric field strength in the case of a homogeneous blend 2CBr+W with density 2.5 g/cm^3 and tungsten weight fraction 0.04, for two values of the layer thickness: (a) $d = 25 \mu\text{m}$, (b) $d = 12.5 \mu\text{m}$. The solid lines is impact ionization of the organic matrix, and the dashed lines is excitation with the excitation energy equal to E'_{org}

electrons is proportional to the average energy absorbed in the organic matrix (rather than in Wp). Since the generation of photoelectrons is approximately uniform over the entire bulk of a tungsten particle, the energy lost in tungsten particles increases with their diameter (presumably, clustering of Wp has a similar effect). In the case of 2CBr+W, the mentioned energy loss is relatively unimportant because the photoelectrons are mainly generated in the Br atoms. Consequently, the difference of $j_{th.hom.}$ and j_{th} in the case of 2CBr+W is relatively small (see Table 2.2). In the case of 2C+W and 2Ph+W, the photoelectrons are mainly generated inside Wp, and these electrons lose approximately 75 % of their energy in a tungsten particle before escaping into the matrix. As a result, the number of secondary electrons generated by impact ionization in the matrix is reduced by a factor of 4 in comparison with the homogeneous material, and the theoretical photocurrent is reduced by the same factor (see Table 2.2).

The theoretical values of the photocurrent, which are presented in columns 3 and 4 of Table 2.2, have been calculated by Monte Carlo simulation of coupled electron-photon transport (the electron and photon interaction cross sections that have been used for the Monte Carlo simulations have been taken from [120] and [119], respectively, and the atomic relaxation data have been taken from [122]). A more detailed description of the calculation procedure is presented below.

The four main factors determining the rate of electron generation in the layer due to photoelectric absorption are the following:

- (a) the spectrum of the incident X-ray radiation,
- (b) the mass absorption coefficient of the layer,
- (c) the mass thickness of the layer,
- (d) the average energy required to produce an ion pair (it will be further denoted W).

The mentioned spectrum is shown in Figure 2.13a, and the mass photoelectric absorption coefficients of the matrix materials and the tungsten filler are shown in Figure 2.13b.

The X-ray-induced current is proportional to the electron generation rate multiplied by the fraction of electrons that were not lost to recombination and trapping inside the layer. The electron generation rate (per unit mass of the layer material) at a given depth x is equal to

$$g(x) = A(x)/W, \quad (2.28)$$

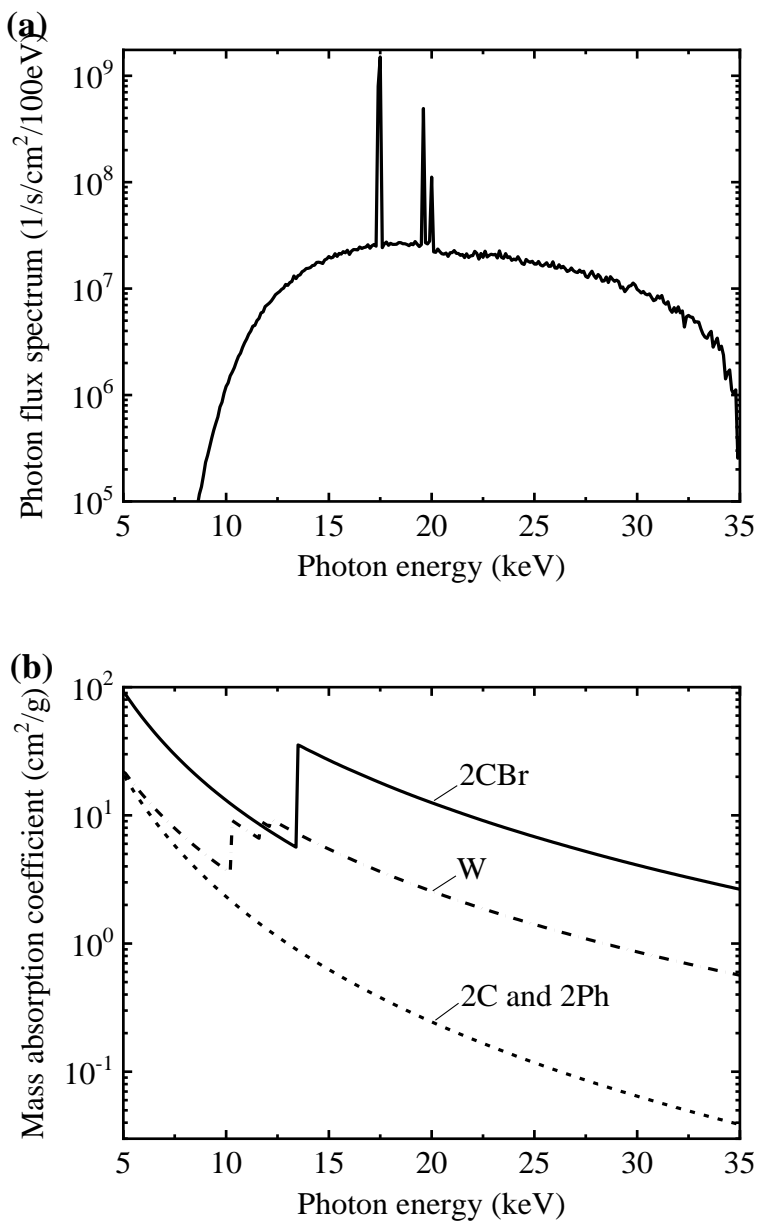


Figure 2.13. (a) The calculated photon flux spectrum of the incident X-ray radiation. (b) The mass photoelectric absorption coefficients of the organic matrix (2C, 2Ph, 2CBr) and the tungsten filler (W).

where A is the energy absorption rate (per unit mass of the layer material) and W is the average energy required to produce an ion pair (or an electron-hole pair). The energy absorption rate $A(x)$ consists of two terms:

(1) energy of the secondary radiation from tungsten particles due to absorption of X-rays in them (assuming that this secondary radiation is completely absorbed in the organic matrix),

(2) energy of the primary X-ray photons absorbed in the organic matrix.

Photoelectric absorption of X-rays in tungsten particles produces fast electrons and secondary characteristic X-ray radiation (the so-called “X-ray fluorescence”). However, most of the energy of the X-ray fluorescence radiation escapes from the layer due to high photon energy (greater than 8 keV in the case of tungsten). The contribution of K_α and K_β X-ray fluorescence radiation from Br atoms (photon energies 11.9 keV and 13.29 keV, respectively) to the photocurrent is also negligible. In contrast, the energy of fast electrons is practically completely absorbed in the matrix (because of their short range). The mentioned escape of X-ray fluorescence photons from the layer can therefore be taken into account by modifying Eq. (2.28) as follows:

$$g(x) = \frac{1}{W} (A_w(x) + A_{\text{matrix}}(x)f), \quad (2.29)$$

where A_w is the energy of electrons released from Wp (per unit time and unit mass of the layer material), A_{matrix} is the energy of the incident X-ray photons that were absorbed in the matrix per unit time and unit mass of the layer material, and f is the fraction of that energy that was converted to energy of fast electrons (i.e., that was not re-emitted from the layer in the form of secondary X-ray radiation). The energy loss due to escape of high-energy X-ray fluorescence photons caused by photoelectric absorption in the organic material is significant only when the matrix contains high- Z atoms. This means that for 2C and 2Ph, $f \approx 1$. For 2CBr, which contains Br ($Z = 35$), $f < 1$. The value of f for 2CBr has been calculated by a Monte Carlo simulation of a 25 μm -thick homogeneous layer of 2CBr with density 2.5 g/cm^3 exposed to a normally incident beam of X-ray radiation. After simulating interaction of 10^7 source photons with the layer, it has been determined that the total absorbed energy is $E_{\text{abs}} = 1.1 \cdot 10^{10}$ eV, and the total energy of the escaping Br K_α and K_β X-ray fluorescence photons is $E_{\text{loss}} = 5.0 \cdot 10^9$ eV. This means that $f = E_{\text{abs}} / (E_{\text{abs}} + E_{\text{loss}}) \approx 0.7$.

The value of A_w in Eq.(2.29) can be expressed as follows:

$$A_W(x) = \int_0^{\infty} \Phi_{E'}(x) \mu_W(E') \bar{E}_{E'} dE', \quad (2.30)$$

where $\Phi_{E'}(x)$ is the spectral photon flux density (shown in Figure 2.13a for $x = 0$), $\mu_W(E')$ is the mass photoelectric absorption coefficient in tungsten for photon energy E' , and $\bar{E}_{E'}$ is the average total energy of all electrons released from a single tungsten particle after absorption of a single photon with energy E' in it. The values of $\bar{E}_{E'}$ have been determined in the present work by performing Monte Carlo simulations of electron release from a sphere of tungsten with diameter $0.8 \mu\text{m}$ placed into a uniform unidirectional flux of photons with a fixed energy, which was varied from 5 keV to 35 keV in increments of 1 keV.

The value of A_{matrix} in Eq.(2.29) can be expressed using a formula similar to Eq.(2.30):

$$A_{\text{matrix}}(x) = \int_0^{\infty} \Phi_{E'}(x) \mu_{\text{matrix}}(E') E' dE', \quad (2.31)$$

where $\mu_{\text{matrix}}(E')$ is the mass photoelectric absorption coefficient in the organic matrix for photon energy E' .

The experimental values of W for nine simplest hydrocarbons, as well as for CH_3OH and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, are tabulated on p. 28 of [38], and they range from 22 eV (for C_6H_6) to 27 eV (for CH_4). The values of W have been also calculated in the present work by a Monte Carlo simulation of a monoenergetic electron source in an infinite medium with the same composition as the matrix materials investigated in the present work. Those calculations were performed at two electron energies: 5 keV and 35 keV, by the method described in [123]. For both energies and for all three matrix materials, the calculated values of W are similar, and they range from 23 eV to 24 eV. Consequently, the value of W in (2.29) will be assumed to be equal to 23.5 eV.

The theoretical photocurrent density (which corresponds to absence of recombination and trapping of charge carriers, as well as absence of any field effects) is equal to

$$j_{\text{th}} = e\bar{g}d\rho, \quad (2.32)$$

where e is the elementary charge, \bar{g} is the average value of the electron generation rate (2.29) in the layer, d is the layer thickness, and ρ is the layer density. The layer thickness is 25 μm , and the density of all three matrix materials is equal to $(2.5 \pm 0.5) \text{ g/cm}^3$. The corresponding density of the layers containing Wp with mass fraction 0.04 is equal to 2.59 g/cm^3 . The values of j_{th} obtained by substituting Eq. (2.29) into Eq. (2.32), along with the corresponding theoretical values of the photocurrent density in a homogeneous material ($j_{\text{th.hom.}}$) and experimental maximum values of the photocurrent density ($j_{\text{exp.max}}$) are presented in Table 2.2.

2.3.3. Interpretation of the experimental differences of sensitivity in terms of the theoretical model

The fact that in the case of 2C+W and 2Ph+W layers the photoelectrons are mainly generated inside tungsten particles reduces the effectiveness of the field-assisted impact ionization, hence the sensitivity of those layers is even less than the sensitivity of pure 2C and 2Ph (see Table 2.2). Still, this decrease of sensitivity is not as pronounced as expected from the energy loss inside the tungsten particles alone: according to Table 2.2, if there was no additional change of sensitivity caused by charge carrier multiplication in the electric field, then the sensitivity of 2C+W and 2Ph+W would be less than the sensitivity of the pure matrix material by a factor greater than 4 (because such is the value of $j_{\text{th.hom.}} / j_{\text{th}}$). This demonstrates that the mechanism of quenched electron multiplication described in Section 2.3.1 is important not only in 2CBr+W, but in 2C+W and 2Ph+W, too, and one could expect a significant increase of sensitivity of those layers if the size of tungsten nanoparticles was reduced.

The two competing processes (charge carrier recombination and multiplication) that are responsible for the observed differences of sensitivity are both characterized by a strong dependence on the electric field strength and on the layer thickness:

- 1) an increase of electric field strength causes a decrease of the average recombination rate (because the charge carriers have a greater drift velocity and reach the electrodes in a shorter time) and an increase of the multiplication factor K , except at extremely strong fields when K starts to decrease (see Figure 2.12),
- 2) an increase of the layer thickness causes an increase of the average recombination rate (because the charge carriers have to travel a longer

distance and reach the electrodes in a longer time), and an increase of the multiplication factor (compare Figure 2.12a and Figure 2.12b).

Thus, the changes of the photocurrent due to each of those two processes have the *same* sign when they are caused by a change of electric field, but *opposite* signs when they are caused by a change of the layer thickness. The latter fact could be used to check if the electron multiplication effect is present. If an increase of the layer thickness causes a significant *increase* of the sensitivity, then this would confirm that the field-stimulated electron multiplication is the main reason of the sensitivity increase. In absence of recombination, the relative change of sensitivity would be equal to the relative change of the multiplication factor. For example, using the parameter value $E_{\min} = 0.7$ eV in Figure 2.12, an increase of the layer thickness from $12.5 \mu\text{m}$ to $25 \mu\text{m}$ would cause an increase of the sensitivity at $F = 6 \cdot 10^6$ V/m by 36 % (because the ratio of the corresponding K values is $5.448 / 4.010 = 1.36$). If, on the other hand, an increase of the layer thickness causes a *decrease* of the sensitivity, then this would mean that the field-stimulated electron multiplication is absent or insufficient to overcome the effects of the increased recombination rate.

It should be noted again that all the above is based on the assumption of uniform photogeneration of charge carriers (i.e., constant absorbed dose rate). This assumption is approximately satisfied in the case of weak absorption of X-rays, and it may be applied in the case of the layers discussed in the present work (they absorb only a few percent of incident X-ray photons at most).

The measured dependence of the sensitivity on electric field strength, which is shown in Figure 2.10 for four values of the layer thickness, indicates that the sensitivity increases with layer thickness: an increase of the thickness from $7 \mu\text{m}$ to $25 \mu\text{m}$ causes an increase of the sensitivity by a factor greater than 2. As explained above, this confirms that the field-stimulated electron multiplication is the main reason of the sensitivity increase.

CONCLUSIONS

In this work, the interaction of X-rays with layers composed of organic and hybrid organic-inorganic materials was investigated. X-ray-sensitive layers were produced by thermal melting from a low-molecular-weight organic material with zinc cadmium sulfide particles and organic molecules with three different carbazolyl branches with tungsten nanoparticles. After studying these layers and applying theoretical models, the following conclusions were reached:

- Studies of electrical properties show that thermal melting technology is promising for the development of X-ray sensitive organic and hybrid organic-inorganic layers. The method of producing melt-spinning (MSC) layers does not alter the properties of organic molecules with carbazolyl functional groups. The results of the studies of the layers show that their photoelectric properties meet or overcome those of the industrial sensors currently in use.

- Organic materials in X-ray sensitive layers perform two functions: they allow the pouring of homogeneous layers of mixtures of organic material with inorganic particles and are the bulk for charge transfer. Inorganic particles act as centers that directly convert X-rays into electron and hole pairs.

- Comparing organic with hybrid organic-inorganic layers, the latter X-ray-induced photocurrent is higher and the current dependence of X-ray photon flux is linear. Layers of molecules with bromine branches are distinguished by the highest signal-to-noise ratio. When irradiated with a constant flow of photons from a molybdenum X-ray tube for up to 1 h, the photocurrent remains unchanged for at least 1 year. Pulsed photoelectric measurements demonstrate the ability of the layers to detect X-rays in real time, which is especially important for a variety of device applications.

- Monte-Carlo modeling results show that the continuous distribution of tungsten nanoparticles in hybrid organic-inorganic layers is very important for the photocurrent amplitude of the studied layers. The increase in photosensitivity can be explained by the multiplication of electron and hole pairs caused by the generation and release of secondary electrons from X-rays from tungsten particles.

LITERATŪROS SĄRAŠAS / REFERENCES

1. M. Jacob, "Organic Semiconductors: Past, Present and Future," *Electronics* **3**(4), 594–597 (2014).
2. Y. Yang and F. Wudl, "Organic Electronics: From Materials to Devices," *Advanced Materials* **21**(14–15), 1401–1403 (2009).
3. H. Sirringhaus, "25th Anniversary Article: Organic Field-Effect Transistors: The Path Beyond Amorphous Silicon," *Advanced Materials* **26**(9), 1319–1335 (2014).
4. M. Irimia-Vladu, P. A. Troshin, M. Reisinger, L. Shmygleva, Y. Kanbur, G. Schwabegger, M. Bodea, R. Schwödiauer, A. Mumyatov, J. W. Fergus, V. F. Razumov, H. Sitter, N. S. Sariciftci, and S. Bauer, "Biocompatible and Biodegradable Materials for Organic Field-Effect Transistors," *Advanced Functional Materials* **20**(23), 4069–4076 (2010).
5. H. Klauk, "Organic thin-film transistors," *Chemical Society Reviews* **39**(7), 2643 (2010).
6. X. Guo, X. Liu, F. Lin, H. Li, Y. Fan, and N. Zhang, "Highly Conductive Transparent Organic Electrodes with Multilayer Structures for Rigid and Flexible Optoelectronics," *Scientific Reports* **5**(1), (2015).
7. K. Sun, S. Zhang, P. Li, Y. Xia, X. Zhang, D. Du, F. H. Isikgor, and J. Ouyang, "Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **26**(7), 4438–4462 (2015).
8. Y. Ho Lee, O. Young Kweon, H. Kim, J. Heun Yoo, S. Gi Han, and J. Hak Oh, "Recent advances in organic sensors for health self-monitoring systems," *Journal of Materials Chemistry C* **6**(32), 8569–8612 (2018).
9. B. Li and D. N. Lambeth, "Chemical Sensing Using Nanostructured Polythiophene Transistors," *Nano Letters* **8**(11), 3563–3567 (2008).
10. L. Kergoat, B. Piro, M. Berggren, M.-C. Pham, A. Yassar, and G. Horowitz, "DNA detection with a water-gated organic field-effect transistor," *Organic Electronics* **13**(1), 1–6 (2012).
11. O. Inganäs, "Lessons Learned in Organic Optoelectronics," *Chem. Mater.* **31**(17), 6309–6314 (2019).
12. I. D. W. Samuel and G. A. Turnbull, "Organic Semiconductor Lasers," *Chemical Reviews* **107**(4), 1272–1295 (2007).
13. J. Park, S. Lee, and H. H. Lee, "High-mobility polymer thin-film transistors fabricated by solvent-assisted drop-casting," *Organic Electronics* **7**(5), 256–260 (2006).

14. Y. Yuan, G. Giri, A. L. Ayzner, A. P. Zoombelt, S. C. B. Mannsfeld, J. Chen, D. Nordlund, M. F. Toney, J. Huang, and Z. Bao, "Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method," *Nature Communications* **5**(1), (2014).
15. M. V. Kelso, N. K. Mahenderkar, Q. Chen, J. Z. Tubbesing, and J. A. Switzer, "Spin coating epitaxial films," *Science* **364**(6436), 166–169 (2019).
16. H. Yang and P. Jiang, "Large-Scale Colloidal Self-Assembly by Doctor Blade Coating," *Langmuir* **26**(16), 13173–13182 (2010).
17. C. Girotto, D. Moia, B. P. Rand, and P. Heremans, "High-Performance Organic Solar Cells with Spray-Coated Hole-Transport and Active Layers," *Advanced Functional Materials* **21**(1), 64–72 (2011).
18. C. S. Kim, S. Lee, E. D. Gomez, J. E. Anthony, and Y.-L. Loo, "Solvent-dependent electrical characteristics and stability of organic thin-film transistors with drop cast bis(triisopropylsilylethynyl) pentacene," *Applied Physics Letters* **93**(10), 103302 (2008).
19. A. Sharenko and M. F. Toney, "Relationships between Lead Halide Perovskite Thin-Film Fabrication, Morphology, and Performance in Solar Cells," *Journal of the American Chemical Society* **138**(2), 463–470 (2016).
20. T. Li, W. A. Dunlap-Shohl, Q. Han, and D. B. Mitzi, "Melt Processing of Hybrid Organic–Inorganic Lead Iodide Layered Perovskites," *Chemistry of Materials* **29**(15), 6200–6204 (2017).
21. D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos, J. Rosner, D. R. Medeiros, Z. Xu, and C. Noyan, "Hybrid Field-Effect Transistor Based on a Low-Temperature Melt-Processed Channel Layer," *Advanced Materials* **14**(23), 1772–1776 (2002).
22. Y. Zhao, X. Zhao, M. Roders, A. Gumyusenge, A. L. Ayzner, and J. Mei, "Melt-Processing of Complementary Semiconducting Polymer Blends for High Performance Organic Transistors," *Advanced Materials* **29**(6), 1605056 (2017).
23. S. V. Ley, D. E. Fitzpatrick, Richard. J. Ingham, and R. M. Myers, "Organic Synthesis: March of the Machines," *Angewandte Chemie International Edition* **54**(11), 3449–3464 (2015).
24. A. Wiebe, T. Gieshoff, S. Möhle, E. Rodrigo, M. Zirbes, and S. R. Waldvogel, "Electrifying Organic Synthesis," *Angewandte Chemie International Edition* **57**(20), 5594–5619 (2018).

25. B. Del Secco, L. Ravotto, T. V. Esipova, S. A. Vinogradov, D. Genovese, N. Zaccheroni, E. Rampazzo, and L. Prodi, "Optimized synthesis of luminescent silica nanoparticles by a direct micelle-assisted method," *Photochemical & Photobiological Sciences* (2019).
26. T. M. Brenner, D. A. Egger, L. Kronik, G. Hodes, and D. Cahen, "Hybrid organic—inorganic perovskites: low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties," *Nature Reviews Materials* **1**(1), (2016).
27. S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, and R. Kumar, "Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic—inorganic nanocomposites—A review," *Progress in Polymer Science* **38**(8), 1232–1261 (2013).
28. P. Grey, S. N. Fernandes, D. Gaspar, E. Fortunato, R. Martins, M. H. Godinho, and L. Pereira, "Field-Effect Transistors on Photonic Cellulose Nanocrystal Solid Electrolyte for Circular Polarized Light Sensing," *Advanced Functional Materials* **29**(21), 1805279 (2019).
29. P. Rodríguez-Garnica, M. M. Salazar-Hernández, J. Maldonado-Estudillo, N. Saldaña-Piña, G. Sotelo-Rodríguez, B. Huichapa-Rocha, G. González-García, A. Alatorre-Ordaz, and J. A. Gutiérrez, "Nonordered porous silica-based pure inorganic and hybrid organic-inorganic materials prepared by a nonaqueous, nonthermal sol-gel process," *Materials Chemistry and Physics* **229**, 156–166 (2019).
30. L. Basiricò, A. Ciavatti, T. Cramer, P. Cosseddu, A. Bonfiglio, and B. Fraboni, "Direct X-ray photoconversion in flexible organic thin film devices operated below 1 V," *Nature Communications* **7**(1), (2016).
31. A. Intaniwet, C. A. Mills, M. Shkunov, H. Thiem, J. L. Keddie, and P. J. Sellin, "Characterization of thick film poly(triarylamine) semiconductor diodes for direct x-ray detection," *Journal of Applied Physics* **106**(6), 064513 (2009).
32. B. Elshahat, H. S. Gill, I. Filipyev, S. Shrestha, J. Hesser, J. Kumar, A. Karellas, P. Zygmanski, and E. Sajo, "Technical Note: Nanometric organic photovoltaic thin film detectors for dose monitoring in diagnostic x-ray imaging: Nanometric organic thin film detectors for dose monitoring," *Medical Physics* **42**(7), 4027–4032 (2015).
33. R. Dobužinskas, A. Poškus, and K. Arlauskas, "X-ray sensitivity of small organic molecule and zinc cadmium sulfide mixture layers deposited using thermal melting technique," *Organic Electronics* **18**, 37–43 (2015).

34. A. Intaniwet, C. A. Mills, M. Shkunov, P. J. Sellin, and J. L. Keddie, "Heavy metallic oxide nanoparticles for enhanced sensitivity in semiconducting polymer x-ray detectors," *Nanotechnology* **23**(23), 235502 (2012).
35. C. A. Mills, H. Al-Otaibi, A. Intaniwet, M. Shkunov, S. Pani, J. L. Keddie, and P. J. Sellin, "Enhanced x-ray detection sensitivity in semiconducting polymer diodes containing metallic nanoparticles," *Journal of Physics D: Applied Physics* **46**(27), 275102 (2013).
36. Y. C. Kim, K. H. Kim, D.-Y. Son, D.-N. Jeong, J.-Y. Seo, Y. S. Choi, I. T. Han, S. Y. Lee, and N.-G. Park, "Printable organometallic perovskite enables large-area, low-dose X-ray imaging," *Nature* **550**(7674), 87–91 (2017).
37. H. M. Thirimanne, K. D. G. I. Jayawardena, A. J. Parnell, R. M. I. Bandara, A. Karalasingam, S. Pani, J. E. Huerdler, D. G. Lidzey, S. F. Tedde, A. Nisbet, C. A. Mills, and S. R. P. Silva, "High sensitivity organic inorganic hybrid X-ray detectors with direct transduction and broadband response," *Nature Communications* **9**(1), (2018).
38. Y. Wang, X. Liu, X. Li, F. Zhai, S. Yan, N. Liu, Z. Chai, Y. Xu, X. Ouyang, and S. Wang, "Direct Radiation Detection by a Semiconductive Metal–Organic Framework," *Journal of the American Chemical Society* (2019).
39. J. Xie, Y. Wang, W. Liu, X. Yin, L. Chen, Y. Zou, J. Diwu, Z. Chai, T. E. Albrecht-Schmitt, G. Liu, and S. Wang, "Highly Sensitive Detection of Ionizing Radiations by a Photoluminescent Uranyl Organic Framework," *Angewandte Chemie International Edition* **56**(26), 7500–7504 (2017).
40. T. Evans, B. Burlton, G. Devenish, G. Stevens, M. Lewis, and K. Gower Thomas, "A comparison of two digital mammography systems: are there any differences?," *Clinical Radiology* **71**(1), 27–31 (2016).
41. B. Lazzari, G. Belli, C. Gori, and M. Rosselli Del Turco, "Physical characteristics of five clinical systems for digital mammography: Clinical systems for digital mammography," *Medical Physics* **34**(7), 2730–2743 (2007).
42. F. Fischbach, T. Freund, M. Pech, M. Werk, C. Bassir, B. Stoeber, R. Felix, and J. Ricke, "Comparison of indirect CsI/A:Si and direct a: SE digital radiography An assessment of contrast and detail visualization," *Acta Radiologica* **44**(6), 616–621 (2003).

43. M. Hoheisel and L. Bätz, "Requirements on amorphous semiconductors for medical X-ray detectors," *Journal of Non-Crystalline Solids* **266–269**, 1152–1157 (2000).
44. M. Spahn, "Flat detectors and their clinical applications," *European Radiology* **15**(9), 1934–1947 (2005).
45. K. Bacher, P. Smeets, L. Vereecken, A. De Hauwere, P. Duyck, R. De Man, K. Verstraete, and H. Thierens, "Image Quality and Radiation Dose on Digital Chest Imaging: Comparison of Amorphous Silicon and Amorphous Selenium Flat-Panel Systems," *American Journal of Roentgenology* **187**(3), 630–637 (2006).
46. S. Kasap, J. B. Frey, G. Belev, O. Tousignant, H. Mani, J. Greenspan, L. Laperriere, O. Bubon, A. Reznik, G. DeCrescenzo, K. S. Karim, and J. A. Rowlands, "Amorphous and Polycrystalline Photoconductors for Direct Conversion Flat Panel X-Ray Image Sensors," *Sensors* **11**(5), 5112–5157 (2011).
47. R. N. Cahn, B. Cederström, M. Danielsson, A. Hall, M. Lundqvist, and D. Nygren, "Detective quantum efficiency dependence on x-ray energy weighting in mammography," *Medical Physics* **26**(12), 2680–2683 (1999).
48. P. Després, G. Beaudoin, P. Gravel, and J. A. de Guise, "Physical characteristics of a low-dose gas microstrip detector for orthopedic x-ray imaging: Physical characteristics of a x-ray gas detector," *Medical Physics* **32**(4), 1193–1204 (2005).
49. M. Lindner, P. Fischer, S. Florin, R. Go, K. Runge, C. Schwarz, and A. So, "Comparison of hybrid pixel detectors with Si and GaAs sensorsq," *466*(1), 63–73 (2001).
50. J. Heller, D. Lyman, and W. Hewett, "The Synthesis and Polymerization Studies of Some Higher Homologues of 9-Vinylcarbazole," **73**(1), 48–59 (1963).
51. M. Daskeviciene, V. Getautis, J. V. Grazulevicius, A. Stanisauskaite, J. Antulis, V. Gaidelis, V. Jankauskas, and J. Sidaravicius, "Crosslinkable Carbazolyl-Containing Molecular Glasses for Electrophotography," *J. Imaging Scie. Techn.* **46**(5), 467–472 (2002).
52. S. Kutkevicius, A. Stanisauskaite, V. Getautis, A. Railaite, and S. Uss, "Synthesis of carbazole containing Organic Photoconductors using dimercapto compounds," *Journal fur Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung* **337**(1), 315–318 (1995).

53. V. Gaidelis, J. Gavutiene, V. Getautis, J. V. Grazulevicius, V. Jankauskas, R. Kavaliunas, R. Lazauskaite, O. Paliulis, M. A. Rossman, D. J. Sidaravicius, T. P. Smith, and A. Stanishauskaite, "Organophotoreceptors for electrophotography featuring novel charge transport compounds based upon hydroxy-functional compounds, US 6214503B1," United States patent US6214503B1 (April 10, 2001).
54. T. P. Brody, "CdSe: the ideal semiconductor for active matrix displays (Invited Paper)," in E. Schlam and M. M. Slusarczyk, eds. (1992), pp. 2–13.
55. S. O. Kasap and J. A. Rowlands, "Direct-conversion flat-panel X-ray image detectors," *IEE Proceedings - Circuits, Devices and Systems* **149**(2), 85–96 (2002).
56. K. Bacher, P. Smeets, L. Vereecken, A. De Hauwere, P. Duyck, R. De Man, K. Verstraete, and H. Thierens, "Image Quality and Radiation Dose on Digital Chest Imaging: Comparison of Amorphous Silicon and Amorphous Selenium Flat-Panel Systems," *American Journal of Roentgenology* **187**(3), 630–637 (2006).
57. S. Kasap, J. B. Frey, G. Belev, O. Tousignant, H. Mani, J. Greenspan, L. Laperriere, O. Bubon, A. Reznik, G. DeCrescenzo, K. S. Karim, and J. A. Rowlands, "Amorphous and Polycrystalline Photoconductors for Direct Conversion Flat Panel X-Ray Image Sensors," *Sensors* **11**(5), 5112–5157 (2011).
58. M. Spahn, "Flat detectors and their clinical applications," *European Radiology* **15**(9), 1934–1947 (2005).
59. "Smith - The Principles of Contrast Mammography.pdf," (n.d.).
60. O. Tousignant, Y. Demers, L. Laperriere, H. Mani, P. Gauthier, and J. Leboeuf, "Spatial and temporal image characteristics of a real-time large area a-Se x-ray detector," in *Medical Imaging 2005: Physics of Medical Imaging* (International Society for Optics and Photonics, 2005), **5745**, pp. 207–215.
61. A. Qamar, K. LeBlanc, O. Semeniuk, A. Reznik, J. Lin, Y. Pan, and A. Moewes, "X-ray spectroscopic study of amorphous and polycrystalline PbO films, α -PbO, and β -PbO for direct conversion imaging," *Scientific Reports* **7**(1), 1–10 (2017).
62. S. Tokuda, H. Kishihara, S. Adachi, and T. Sato, "Improvement of the temporal response and output uniformity of polycrystalline CdZnTe films for high-sensitivity x-ray imaging," in *Medical Imaging 2003:*

- Physics of Medical Imaging* (International Society for Optics and Photonics, 2003), **5030**, pp. 861–870.
63. M. Yun, S. Cho, R. Lee, G. Jang, Y. Kim, W. Shin, and S. Nam, "Investigation of PbI₂ Film Fabricated by a New Sedimentation Method as an X-ray Conversion Material," *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**(4R), 041801 (2010).
 64. N. Destefano and M. Mulato, "Influence of multi-depositions on the final properties of thermally evaporated TlBr films," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **624**(1), 114–117 (2010).
 65. G. Zentai, L. Partain, and R. Pavlyuchkova, "Dark current and DQE improvements of mercuric iodide medical imagers," in *Medical Imaging 2007: Physics of Medical Imaging* (International Society for Optics and Photonics, 2007), **6510**, p. 65100Q.
 66. M. J. Yaffe, "Detectors for Digital Mammography," in *Digital Mammography*, U. Bick and F. Diekmann, eds., Medical Radiology (Springer, 2010), pp. 13–31.
 67. W. R. Hendee and E. R. Ritenour, *Medical Imaging Physics* (John Wiley & Sons, Inc., 2002).
 68. S. O. Kasap and J. A. Rowlands, "Direct-conversion flat-panel X-ray image detectors," *IEE Proceedings - Circuits, Devices and Systems* **149**(2), 85–96 (2002).
 69. Paolo Russo, *Handbook of X-Ray Imaging: Physics and Technology* (CRC Press, 2017).
 70. G. Belev and S. O. Kasap, "Amorphous selenium as an X-ray photoconductor," *Journal of Non-Crystalline Solids* **345–346**, 484–488 (2004).
 71. J. M. Henry, M. J. Yaffe, B. Pi, J. E. Venzon, F. Augustine, and T. O. Tumer, "Solid state x-ray detectors for digital mammography," in *Medical Imaging 1995: Physics of Medical Imaging* (International Society for Optics and Photonics, 1995), **2432**, pp. 392–401.
 72. R. C. Weingart, R. H. Barlett, R. S. Lee, and W. Hofer, "X-ray-induced photoconductivity in dielectric films," *IEEE Transactions on Nuclear Science* **19**(6), 15–22 (1972).
 73. M. A. Abdel-Rahman, A. Lohstroh, and P. J. Sellin, "The effect of annealing on the X-ray induced photocurrent characteristics of CVD diamond radiation detectors with different electrical contacts," *physica status solidi (a)* **208**(9), 2079–2086 (2011).

74. H. Han, S. Lee, J. Seo, C. Mahata, S. H. Cho, A.-R. Han, K.-S. Hong, J.-H. Park, M.-J. Soh, C. Park, and T. Lee, "Enhancement of X-ray detection by single-walled carbon nanotube enriched flexible polymer composite," *Nanoscale Res Lett* **9**(1), 610 (2014).
75. Q. Zhao, L. E. Antonuk, Y. El-Mohri, Y. Wang, H. Du, A. Sawant, Z. Su, and J. Yamamoto, "Performance evaluation of polycrystalline photoconductors for radiation therapy imaging," *Medical Physics* **37**(6Part1), 2738–2748 (2010).
76. S. O. Kasap, "X-ray sensitivity of photoconductors: application to stabilized a-Se," *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**(21), 2853–2865 (2000).
77. L. E. Antonuk, J. Boudry, J. Yorkston, C. F. Wild, M. J. Longo, and R. A. Street, "Radiation damage studies of amorphous-silicon photodiode sensors for applications in radiotherapy X-ray imaging," (1990).
78. L. E. Antonuk, J. M. Boudry, C.-W. Kim, M. Longo, E. J. Morton, J. Yorkston, and R. A. Street, "Signal, noise, and readout considerations in the development of amorphous silicon photodiode arrays for radiotherapy and diagnostic x-ray imaging," in *Medical Imaging V: Image Physics* (International Society for Optics and Photonics, 1991), **1443**, pp. 108–119.
79. W. Zhao, G. DeCrescenzo, and J. A. Rowlands, "Investigation of lag and ghosting in amorphous selenium flat-panel x-ray detectors," in *Medical Imaging 2002: Physics of Medical Imaging* (International Society for Optics and Photonics, 2002), **4682**, pp. 9–20.
80. L. N. McDermott, R. J. W. Louwe, J.-J. Sonke, M. B. Van Herk, and B. J. Mijnheer, "Dose–response and ghosting effects of an amorphous silicon electronic portal imaging device," *Medical physics* **31**(2), 285–295 (2004).
81. W. Zhao, G. DeCrescenzo, and J. A. Rowlands, "Investigation of lag and ghosting in amorphous selenium flat-panel x-ray detectors," in *Medical Imaging 2002: Physics of Medical Imaging* (International Society for Optics and Photonics, 2002), **4682**, pp. 9–20.
82. D. M. Pai, "Organic photoconductors in electrophotography," *Journal of Non-Crystalline Solids* **59**, 1255–1263 (1983).
83. S. O. Kasap and C. Juhasz, "Kinematical transformations in amorphous selenium alloys used in xerography," *Journal of materials science* **21**(4), 1329–1340 (1986).
84. A. Fouras, M. J. Kitchen, S. Dubsy, R. A. Lewis, S. B. Hooper, and K. Hourigan, "The past, present, and future of x-ray technology for in vivo

- imaging of function and form," *Journal of Applied Physics* **105**(10), 102009 (2009).
85. K. Spartiotis and T. Pantsar, "High energy, real time capable, direct radiation conversion X-ray imaging system for Cd-Te and Cd-Zn-Te based cameras," United States patent US8530850B2 (September 10, 2013).
 86. Saulius Juršėnas, *Organinės Optoelektronikos Prietaisai* (Vilniaus universiteto leidykla, 2008), **7**.
 87. D. Natali and M. Sampietro, "Detectors based on organic materials: status and perspectives," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **512**(1), 419–426 (2003).
 88. F. A. Boroumand, M. Zhu, A. B. Dalton, J. L. Keddie, P. J. Sellin, and J. J. Gutierrez, "Direct x-ray detection with conjugated polymer devices," *Appl. Phys. Lett.* **91**(3), 033509 (2007).
 89. A. Intaniwet, C. A. Mills, M. Shkunov, H. Thiem, J. L. Keddie, and P. J. Sellin, "Characterization of thick film poly(triarylamine) semiconductor diodes for direct x-ray detection," *Journal of Applied Physics* **106**(6), 064513 (2009).
 90. A. Intaniwet, J. L. Keddie, M. Shkunov, and P. J. Sellin, "High charge-carrier mobilities in blends of poly(triarylamine) and TIPS-pentacene leading to better performing X-ray sensors," *Organic Electronics* **12**(11), 1903–1908 (2011).
 91. Poškus, Andrius, *Atomo Fizika Ir Branduolio Fizikos Eksperimentiniai Metodai* (Vilniaus universiteto leidykla, 2008).
 92. A. Intaniwet, C. A. Mills, M. Shkunov, P. J. Sellin, and J. L. Keddie, "Heavy metallic oxide nanoparticles for enhanced sensitivity in semiconducting polymer x-ray detectors," *Nanotechnology* **23**(23), 235502 (2012).
 93. C. A. Mills, H. Al-Otaibi, A. Intaniwet, M. Shkunov, S. Pani, J. L. Keddie, and P. J. Sellin, "Enhanced x-ray detection sensitivity in semiconducting polymer diodes containing metallic nanoparticles," *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**(27), 275102 (2013).
 94. "Chemical Structure Search," <http://www.chemspider.com/StructureSearch.aspx>.
 95. C. Garcias-Morales, D. Romero-Borja, J.-L. Maldonado, A. Roa, M. Rodríguez, J. García-Merinos, and A. Ariza-Castolo, "Small Molecules

- Derived from Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (TPD) and Their Use in Solution Processed Organic Solar Cells," *Molecules* **22**(10), 1607 (2017).
96. Y. Shirota, Y. Kuwabara, D. Okuda, R. Okuda, H. Inada, S. Kawamib, and K. Imaib, "Starburst molecules based on x-electron systems as materials for organic electroluminescent devices," 7 (n.d.).
 97. S. Heun and P. M. Borsenberger, "A comparative study of hole transport in vapor-deposited molecular glasses of N,N',N'',N'''-tetrakis(4-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine and N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine," *Chemical Physics* **11** (1995).
 98. S. Heun and P. M. Borsenberger, "A comparative study of hole transport in vapor-deposited molecular glasses of N,N',N'',N'''-tetrakis(4-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine and N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine," *Chemical Physics* **11** (1995).
 99. Y. Shen, M. W. Klein, D. B. Jacobs, J. Campbell Scott, and G. G. Malliaras, "Mobility-Dependent Charge Injection into an Organic Semiconductor," *Phys. Rev. Lett.* **86**(17), 3867–3870 (2001).
 100. Y. Lu, D. Wang, P. Yang, Y. Du, and C. Lu, "Coupling Zn_xCd_{1-x}S nanoparticles with graphene-like MoS₂: superior interfacial contact, low overpotential and enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation," *Catal. Sci. Technol.* **4**(8), 2650–2657 (2014).
 101. P. J. Low, M. A. J. Paterson, A. E. Goeta, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, J. C. Cherryman, D. R. Tackley, and B. Brown, "The molecular structures and electrochemical response of "twisted" tetra(aryl)benzidenes," *J. Mater. Chem.* **14**(16), 2516–2523 (2004).
 102. I. Bâldea, R. Grecu, E. Indrea, and E.-J. Popovici, "GROWTH AND CHARACTERISATION OF ZINC-CADMIUM SULPHIDE THIN FILMS WITH SPECIAL OPTICAL PROPERTIES," 9 (n.d.).
 103. T. A. Chynoweth and R. H. Bube, "Electrical transport in ZnCdS films deposited by spray pyrolysis," *Journal of Applied Physics* **51**(3), 1844–1846 (1980).
 104. W. B. Hsu and L. C. Burton, "A MODEL FOR LATERALLY GRADED," 19 (n.d.).
 105. R. Wang, Y. Zhang, C. Gan, J. Muhammad, and M. Xiao, "Controlling blinking in multilayered quantum dots," *Applied Physics Letters* **96**(15), 151107 (2010).

106. N. A. Al-Tememe, N. M. Saeed, S. M. A. Al-Dujayli, and B. T. Chiad, "The Effect of Zn Concentration on the Optical Properties of Cd_{1-x}Zn_xS Films for Solar Cells Applications," *Advances in Materials Physics and Chemistry* **02**(02), 69–74 (2012).
107. Juozas Vaitkus, K.A. Dmitrenko, R. Baltrameynas, and Vladimir Gavryushin, "Two-Photon Absorption Spectra of Mixed ZnCdS Single Crystals," *Soviet Physics Semiconductors* **11**(1), 60–61 (1977).
108. G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliūnas, and J. Kočka, "Extraction Current Transients: New Method of Study of Charge Transport in Microcrystalline Silicon," *Physical Review Letters* **84**(21), 4946–4949 (2000).
109. S. Seltzer, "XCOM-Photon Cross Sections Database, NIST Standard Reference Database 8," (1987).
110. S. Kutkevicius, A. Stanisauskaite, V. Getautis, A. Railaite, and S. Uss, "Synthesis of carbazole containing Organic Photoconductors using dimercapto compounds," *Journal fur Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung* **337**(1), 315–318 (1995).
111. S. M. VAEZI-NEJAD, "Xerographic time of flight experiment for the determination of drift mobility in high resistivity semiconductors," *International Journal of Electronics* **62**(3), 361–384 (1987).
112. B. M. Dhar, G. S. Kini, G. Xia, B. J. Jung, N. Markovic, and H. E. Katz, "Field-effect-tuned lateral organic diodes," *PNAS* **107**(9), 3972–3976 (2010).
113. G. Juška, M. Viliūnas, K. Arlauskas, N. Nekrašas, N. Wyrsh, and L. Feitknecht, "Hole drift mobility in $\mu\text{-Si:H}$," *Journal of Applied Physics* **89**(9), 4971–4974 (2001).
114. T. A. Chynoweth and R. H. Bube, "Electrical transport in ZnCdS films deposited by spray pyrolysis," *Journal of Applied Physics* **51**(3), 1844–1846 (1980).
115. T. Mori, E. Sugimura, and T. Mizutani, "Estimate of hole mobilities of some organic photoconducting materials using the time-of-flight method," *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26**(3), 452–455 (1993).
116. R. A. Nyquist, *Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra* (Academic Press, San Diego, CA, USA, 2001).
117. D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, and J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules* (Elsevier, Academic Press, San Diego, CA, USA, 1991).

118. M. F. Piccaro and E. Toker, "Development and evaluation of a CCD-based digital imaging system for mammography," in H. Marz and R. L. Nielsen, eds. (1993), pp. 109–119.
119. D. E. Cullen, J. H. Hubbell, and L. Kissel, *EPDL97: The Evaluated Photo Data Library `97 Version* (1997).
120. S. T. Perkins, D. E. Cullen, and S. M. Seltzer, Tables and Graphs of Electron-Interaction Cross Sections from 10 eV to 100 GeV Derived from the LLNL Evaluated Electron Data Library (EEDL), Z = 1–100 (1991).
121. K. Irikura, "Electron-Impact Cross Section for Ionization and Excitation, NIST Standard Reference Database 107," (1997).
122. S. T. Perkins, D. E. Cullen, M. H. Chen, J. Rathkopf, J. Scofield, and J. H. Hubbell, Tables and Graphs of Atomic Subshell and Relaxation Data Derived from the LLNL Evaluated Atomic Data Library (EADL), Z = 1–100 (1991).
123. A. Pořkus, "Monte Carlo estimation of average energy required to produce an ion pair in noble gases by electrons with energies from 1 keV to 100 MeV," *Journal of Nuclear Science and Technology* **52**(5), 675–686 (2015).
124. T. Someya, Z. Bao, and G. G. Malliaras, "The rise of plastic bioelectronics," *Nature* **540**(7633), 379–385 (2016).
125. M. Berggren and A. Richter-Dahlfors, "Organic Bioelectronics," *Advanced Materials* **19**(20), 3201–3213 (2007).
126. E. D. Głowacki, E. Stavrinidou, and D. Khodagholy, "Bioelectronics Research Reaches New Heights," *Advanced Materials Technologies* **5**(3), 2000106 (2020).
127. G. Gruner, "The Electronics – Biological Matter Interface," 6 (n.d.).
128. C. Zhang, H. von Seggern, K. Pakbaz, B. Kraabel, H.-W. Schmidt, and A. J. Heeger, "Blue electroluminescent diodes utilizing blends of poly(p-phenylphenylene vinylene) in poly(9-vinylcarbazole)," *Synthetic Metals* **62**(1), 35–40 (1994).
129. F. Dumur, L. Beouch, S. Peralta, G. Wantz, F. Goubard, and D. Gigmes, "Solution-processed blue phosphorescent OLEDs with carbazole-based polymeric host materials," *Organic Electronics* **25**, 21–30 (2015).
130. P. Meredith, C. J. Bettinger, M. Irimia-Vladu, A. B. Mostert, and P. E. Schwenn, "Electronic and optoelectronic materials and devices inspired by nature," *Reports on Progress in Physics* **76**(3), 034501 (2013).

131. M. Kaltenbrunner, M. S. White, T. Sekitani, N. S. Sariciftci, S. Bauer, and T. Someya, "Breakthroughs in Photonics 2012: Large-Area Ultrathin Photonics," *IEEE Photonics Journal* **5**(2), 0700805–0700805 (2013).
132. D. Zielke, A. Pazidis, F. Werner, and J. Schmidt, "Organic-silicon heterojunction solar cells on n-type silicon wafers: The BackPEDOT concept," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **131**, 110–116 (2014).
133. M. Kaltenbrunner, M. S. White, E. D. Głowacki, T. Sekitani, T. Someya, N. S. Sariciftci, and S. Bauer, "Ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility," *Nature Communications* **3**(1), 1–7 (2012).
134. B. Walker, A. B. Tamayo, X.-D. Dang, P. Zalar, J. H. Seo, A. Garcia, M. Tantiwiwat, and T.-Q. Nguyen, "Nanoscale Phase Separation and High Photovoltaic Efficiency in Solution-Processed, Small-Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells," *Advanced Functional Materials* **19**(19), 3063–3069 (2009).
135. Y. Zhao, A. Gumyusenge, J. He, G. Qu, W. W. McNutt, Y. Long, H. Zhang, L. Huang, Y. Diao, and J. Mei, "Continuous Melt-Drawing of Highly Aligned Flexible and Stretchable Semiconducting Microfibers for Organic Electronics," *Advanced Functional Materials* **28**(4), 1705584 (2018).
136. G. Xue, Y. Zhao, X. Zhao, H. Li, and J. Mei, "Zone-Annealing-Assisted Solvent-Free Processing of Complementary Semiconducting Polymer Blends for Organic Field-Effect Transistors," *Advanced Electronic Materials* **4**(1), 1700414 (2018).
137. A. Rahmanudin, L. Yao, X. A. Jeanbourquin, Y. Liu, A. Sekar, E. Ripaud, and K. Sivula, "Melt-processing of small molecule organic photovoltaics *via* bulk heterojunction compatibilization," *Green Chemistry* **20**(10), 2218–2224 (2018).
138. T. Li, W. A. Dunlap-Shohl, E. W. Reinheimer, P. Le Magueres, and D. B. Mitzi, "Melting temperature suppression of layered hybrid lead halide perovskites *via* organic ammonium cation branching," *Chemical Science* **10**(4), 1168–1175 (2019).
139. R. Ma, B. Zhu, Q. Zeng, P. Wang, Y. Wang, C. Liu, and C. Shen, "Melt-Processed Poly(Ether Ether Ketone)/Carbon Nanotubes/Montmorillonite Nanocomposites with Enhanced Mechanical and Thermomechanical Properties," *Materials* **12**(3), 525 (2019).
140. T. Li, A. M. Zeidell, G. Findik, W. A. Dunlap-Shohl, J. Euvrard, K. Gundogdu, O. D. Jurchescu, and D. B. Mitzi, "Phase-Pure Hybrid

- Layered Lead Iodide Perovskite Films Based on a Two-Step Melt-Processing Approach," *Chemistry of Materials* (2019).
141. A. Sharenko and M. F. Toney, "Relationships between Lead Halide Perovskite Thin-Film Fabrication, Morphology, and Performance in Solar Cells," *Journal of the American Chemical Society* **138**(2), 463–470 (2016).
 142. G. C. Papavassiliou, G. A. Mousdis, and G. C. Anyfantis, "Organic-Inorganic Hybrid Compounds Based on Lead Halide Units: Preparation from Melts and through Grinding Effects," *Zeitschrift für Naturforschung B* **65**(4), 516–520 (2010).
 143. J.-C. Ribierre, Z. Li, X. Liu, E. Lacaze, B. Heinrich, S. Méry, P. Slezekowski, Y. Xiao, F. Lafalet, D. Hashizume, T. Aoyama, M. Uchiyama, J. W. Wu, E. Zaborova, F. Fages, A. D'Aléo, F. Mathevet, and C. Adachi, "A solvent-free and vacuum-free melt-processing method to fabricate organic semiconducting layers with large crystal size for organic electronic applications," *Journal of Materials Chemistry C* **7**(11), 3190–3198 (2019).
 144. T. Sasaki, M. Sakai, T. Ko, Y. Okada, H. Yamauchi, K. Kudo, Y. Sadamitsu, and S. Shinamura, "Solvent-Free Printing of Flexible Organic Thin Film Transistors by Ultrasonic Welding," *Advanced Electronic Materials* **2**(3), 1500221 (2016).

PADĖKOS ŽODIS

Padėkos žodžiu norėčiau ne tik padėkoti žmonėms, kurie prisidėjo prie mano disertacijos, bet ir peržvelgti metus, praleistus Vilniaus universitete, Fizikos fakultete, paminėti žmones, akademikus, kurie formavo mano supratimą ir pasaulėžiūrą.

Pirmiausia norėčiau padėkoti tiems žmonėms, kurie sudomino ir leido suvokti, kad fizika – nuostabus mokslas. Pirmajam savo mokytojui Stanislovui Vičiui, kurio parašytas ir išleistas storas uždavinynas man kėlė susižavėjimą. Mokytojai Linai Tamošiūnienei, kuri visada mane palaikė ir įžvelgė manyje tikrą fiziką. Rimantui Rozgai, kuris labiausiai įkvėpė pasirinkti fiziko kelią: jo požiūris, patarimai ir pedagoginiai įgūdžiai leido suvokti, kad fizika tai mokslas, skirtas man ir kiekvienam iš mūsų.

Bakaluro studijų metai buvo vieni iš geriausių, tačiau ir sudėtingiausių, - išmokė, kad gyvenimas gali būti be galo džiaugsmingas, bet tuo pačiu trapus ir nenusipėjamas. Meilė mokslui buvo beveik išblėsusi, tačiau ją susigrąžinti padėjo dėstytojai, be kurių studijų metai nebūtų tokie gražūs. Dėkoju tuometiniam dekanui prof. Vytautui Balevičiui, už tą "gerą penketą" nuopolio metu, taip pat prof. Algirdui Petruui Stabiniui už nuostabias "Atomo ir branduolio fizikos" paskaitas, kurios labiausiai padėjo atsitiesti ir kilti aukšty, taip pat doc. Kazimierui Glemžai – už draugiškumą ir nuolatinį palaikymą visų studijų metu.

Išskirtinis dėstytojas ir bendradarbis, publikacijų bendraautoris, ypatingai prisidėjęs prie šio darbo kokybės, akademikas, iš kurio daug išmokau ir dar daug išmoksiu, yra doc. Andrius Poškus. Kiti studentai paantrintų, kad tai vienas tvarkingiausių ir nuodugniausiai dėstančių pedagogų fakultete. Jo vadovėliai ir eksperimentinio mokymo metodika yra pavyzdys ne tik Vilniaus universitetui, bet ir Lietuvos bei užsienio aukštosioms mokykloms. Dėkoju docentui už bakaluro ir magistro laiku išklaustytus tris vertingus mokymo kursus, taip pat už pagalbą rašant publikacijas ir konstruktyvią kritiką, kuri reikalinga norint tapti geru akademiku.

Didžiausią akademinę padėką skiriu savo darbo vadovui prof. Kęstučiui Arlauskui, kuris lydėjo nuo pirmojo bakaluro kurso dėstydamas legendinę "Mechaniką". Šis vienas pirmųjų Bendrosios fizikos dalykų žavėjo daugelį studentų kartų, o profesoriaus dėka į Fizikos fakultetą traukė „magnetiniu lauku“ – apie tai dar ilgai kalbėsime ir prisiminsime su džiaugsmu. Nepamiršiu pirmojo susitikimo ir pokalbio apie bakalaurinį darbą Saulėtekio

III-ųjų rūmų 605 kabinete, kuriame "vykdavo visas veiksmas". Šalia už širmos susikaupęs dirbdavo ir prof. Gytis Juška – jis akimirksniu sugalvodavo paaiškinimą eksperimentiniams rezultatams, dėl kurių laužė galvą didžioji dalis kolektyvo. Tarptautinėse mokslinėse konferencijose visi žinodavo tris lietuviškas pavardes: Sabonis, Juška ir Arlauskas. Dėl to turėti tokį darbo vadovą ir dirbti šioje mokslinėje grupėje buvo ir bus didžiulė garbė.

Norėčiau padėkoti kartu daktaro laipsnio siekusiems kolegoms: dr. Bronei Lenkevičiūtei už mokymus dirbti su elektriniais prietaisais, už kompaniją konferencijose ir ilgus pokalbius apie sluoksnių morfologiją; dr. Egidijui Kamarauskui už "šviežių" disertacijos rašymo patirtį; Martynui Veličkai už labai svarbią pagalbą spektroskopijoje; Arnei Naujokaičiui už atliktus tyrimus ir subtilų humoro jausmą; Giedriui Juškai taip pat už tyrimus bei pamokas "mylėti laboratoriją".

Prielankumą laboratorijai labiausiai išugdė dr. Kristijonas Genevičius, jo greita pagalba ypatingai padėdavo darbų metu. Dr. Mindaugui Viliūnui dėkoju už požiūrį į elektroniką: sugedus reikia nebijoti jos taisyti, o ardymo metu labai padeda aptarti, dažniausiai kritiškai pažvelgti į jos politinį aspektą. Kristijono ir Mindaugo patarimai padėjo išgryninti ir suvokti darbų esmę, pirminiams conceptams tapti realiais eksperimentiniais instrumentais.

Dėkoju habil. dr. Valentui Gaideliui už patarimus ir organinių medžiagų atsargas, o prof. Vygintui Jankauskui – už technologines diskusijas ir naudingas smulkmenas. dr. Liudui Tumoniui esu dėkingas už kosminius pasikalbėjimus, svajones ir projektus. Taip pat sulaukiau aukščiausio lygio administracinės pagalbos – ačiū Julijai Gorbaniovai. Dėkoju Cheminės fizikos instituto direktoriui prof. Valdui Šablinskui už gerą toną ir įvairią pagalbą darbiniais klausimais. Už bendradarbiavimą, nuolatinius apsilankymus ir įkvepiančius pokalbius tariau ačiū prof. Vytautui Getaučiui ir dr. Marytei Daškevičienei iš Kauno technologijos universiteto.

Didelė padėka mano studentams bakalaurantams, ypatingai Edvinui Navakauskui, dėl kurių bakalaурinių darbų metu praminto kelio skyniau kokybiškus mokslo vaisius.

Didelę įtaką eiti ilguoju studijų keliu turėjo mano šeima. Pirmiausia norėčiau prisiminti tėtį, kuris išėjo amžinatilsui mano bakalaурinio darbo rašymo laikotarpiu. Jis visada palaikė mano idėjas, tačiau labai vertino kruopštumą ir skatino laikytis, nepasiduoti įgyvendinant užsibrėžtus tikslus. Dėkoju savo mamai už viską, - ji visada norėjo, kad studijuočiau rimtą specialybę. Taip pat vyresniajam broliui, kuris nuo mažens padėdavo atrasti jėgų įgyvendinant aukštus ir sudėtingus tikslus. Norėčiau prisiminti į amžinąjį

atilsį išėjusį dėdę dr. Vytautą Laučį, kurio mokslinis laipsnis, karjera molekuliniėje biologijoje ir įmonėje "Fermentas" buvo nuolatinis įkvėpimas siekti karjeros aukštųjų technologijų srityje. Taip pat dėkoju savo tetai Rūtai už tai, kad nuo mažens davė suvokti šių tikslų svarbą.

Šios disertacijos, greičiausiai ir studijų Fizikos fakultete nebūtų be mano gyvenimo meilės ir artimiausio žmogaus – žmonos Julijos. Visas šis darbas nieko vertas be mūsų.

Dedikuoju sūnui Jonui, kurio pirmaisiais gyvenimo metais rašiau disertaciją, ir tariau: "Jeigu dabar laikai tai rankose, perskaitęs atrasi didžiąją dalį mano meilės mokslui".

Vilnius, 2020

Rokas Dobužinskas

CURRICULUM VITAE

Vardas, pavardė	Rokas Dobužinskas
Gimimo data	1988-08-24
El. paštas	rokas.dobuzinskas@ff.vu.lt
Išsilavinimas	
Nuo 2007 iki 2011	Taikomiosios fizikos bakalauras, Fizikos fakultetas, Vilniaus universitetas
Nuo 2011 iki 2013	Fizikinių technologijų ir jų vadybos magistras, Fizikos fakultetas, Vilniaus universitetas
Nuo 2013 iki 2016 ir nuo 2019 iki 2020	Medžiagų inžinerijos doktorantūros studijos, Fizikos fakultetas, Vilniaus universitetas
Darbo patirtis	
Nuo 2012	Laborantas, Kieto kūno elektronikos katedra, Fizikos fakultetas, Vilniaus universitetas
Nuo 2016 iki 2020	Jaunesnysis mokslo darbuotojas, Cheminės fizikos institutas, Fizikos fakultetas, Vilniaus universitetas

PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS IR JŲ KOPIJOS / LIST OF
PUBLICATIONS AND THEIR COPIES

P1. Rokas Dobužinskas, Andrius Poškus, Kęstutis Arlauskas. X-Ray Sensitivity Of Small Organic Molecule And Zinc Cadmium Sulfide Mixture Layers Deposited Using Thermal Melting Technique. *Organic Electronics* **18**, pp. 37–43, (2015).

P2. Rokas Dobužinskas, Andrius Poškus, Mindaugas Viliūnas, Vyginas Jankauskas Marytė Daškevičienė, Vytautas Getautis, Kęstutis Arlauskas. Melt Spin Coating for X-Ray-Sensitive Hybrid Organic–Inorganic Layers of Small Carbazolyl-Containing Molecules Blended with Tungsten. *Physica Status Solidi (A): Applications and Materials Science*. 1900635 (2019).

P3. A. Poškus, R. Dobužinskas, M. Viliūnas, and K. Arlauskas. A Physical Mechanism of Sensitivity Enhancement in Organic X-Ray Detectors with Tungsten Nanoparticles. *Lithuanian Journal of Physics*, Vol. 60, No. 2, pp. 91–107 (2020).

1-oji publikacija / 1st publication

X-Ray Sensitivity Of Small Organic Molecule And Zinc Cadmium
Sulfide Mixture Layers Deposited Using Thermal Melting Technique
Rokas Dobužinskas, Andrius Poškus, Kęstutis Arlauskas

Organic Electronics **18** (2015) 37-43
DOI:10.1016/j.orgel.2015.01.004

Perspausdinta su *Elsevier* leidimu
Reprinted with permission from the *Elsevier*



X-ray sensitivity of small organic molecule and zinc cadmium sulfide mixture layers deposited using thermal melting technique

Rokas Dobužinskas*, Andrius Poškus, Kęstutis Arlauskas

Department of Solid State Electronics, Vilnius University, Saulėtekio al. 9, Building III, 10222 Vilnius, Lithuania

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 July 2014

Received in revised form 10 December 2014

Accepted 1 January 2015

Available online 9 January 2015

Keywords:

Thermal melting

Hybrid organic–inorganic layers

X-ray sensitivity

ABSTRACT

Recently the spin-coating technique was employed to deposit X-ray sensitive layers of polymer mixture with high atomic number nanoparticles. Here, we demonstrate thermal melting method for deposition of X-ray absorptive thick layers. For investigations of X-ray photocurrent the thermally melted layers of various content of *N,N,N',N'*-Tetra (p-tolyl) benzidine (TPTB) and Zinc Cadmium Sulfide (ZnCdS) powder have been formed between two ITO-glass and Al-glass substrates. Under X-ray flux of $3.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ the estimated integral dose rates were 2.5 mGy/s for pure layer, 38.0 mGy/s for 15 wt%, 59.8 mGy/s for 25 wt%, 80.4 mGy/s for 35 wt% and 108.7 mGy/s for 50 wt% of ZnCdS in layers. An introduction of ZnCdS particles led to higher conductivity of the layers where the values of reverse bias current estimated up to 75 nA/cm^2 . In the sample with 50 wt% ZnCdS, the measured photocurrent ($I_{\text{ph}} = 2.8 \text{ nA}$) was almost ten times higher than that in the layer with 15 wt% of ZnCdS (0.18). Under low X-ray flux (Φ) I_{ph} vs. Φ dependences deviate from linear while above $2 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ linear dependences are obtained for all samples. The highest sensitivity is estimated for 50 wt% of ZnCdS layer reaching 50 nC/mGy/cm^2 .

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Organic technologies are rapidly advancing in most of the fields of electronics such as photovoltaic [1], light emitting diodes [2], flexible transistor structures [3], and sensor applications [4–6]. Moreover, first ultrathin flexible matrices of various functional layers were introduced [7]. However, the need of alternative approaches and more efficient solutions is undeniable. The search and optimization of technological solutions has been recently undertaken for highly effective organic layers, according to requirements for environmentally friendly [8–10] and biocompatible [11] device applications.

There are also other specialized fields for organic electronics to be applied. One of these could be ionizing radiation detection or even X-ray imaging systems [12]. However, as it was pointed out in recent studies [13], progress in creating direct organic X-ray sensors suffers from low X-ray photocurrent due to low absorbed dose rate. Furthermore, since implementation of such devices requires a bridge to conventional solutions, alternative approach to state of the art is necessary for faster integration and contribution to modern demands [14,15].

Medical imaging devices are produced using stabilized amorphous selenium (a-Se) and other heavy-atom (PbO, HgI₂) polycrystalline structures [16]. Usually these X-ray sensitive sheets are manufactured in vacuum or at a high temperature. Recently X-ray sensitive layers were successfully produced using polymer active layers such as poly (triarylamine) (PTAA) [17] and poly[1-methoxy-4-

* Corresponding author.

E-mail address: rokas.dobuzinskas@ff.vu.lt (R. Dobužinskas).

(2-ethylhexyloxy)-phenylenevinylene] (MEH-PPV) [18]. In addition, mixtures of organic polytriarylamine (PTAA) and inorganic bismuth oxide (BiO_2) compound layers were implemented for direct X-ray detection [19]. Organic X-ray sensitive layers are mainly produced using regular technologies: either spin-coating or drop casting. These solution-processing techniques are ideal for thin film preparation, although submicron thickness of the layers may be insufficient for high X-ray absorption [16].

For deposition of organic active layers, which are suitable for detection of ionizing radiation, a straightforward but, according to our observations, most suitable thermal melting technique has been introduced [20]. Thermal melting of organic materials is more suitable for small organic molecules due to higher energy bonds [21], although with proper treatment the melting technique could presumably be used for formation of polymer layers, too.

Solution free method is implemented for different mixtures of small molecule hole transport *N,N,N',N'*-Tetra(*p*-tolyl)benzidine (TPTB) with Zinc Cadmium Sulfide (ZnCdS) particles. These composites have been prepared for electrical measurements such as current–voltage and X-ray photon flux characteristics. Dependences of sensitivity and ratio between reverse bias and photocurrent generated by X-rays have been estimated.

2. Technique and methods

Two different substrates were employed to make compatible electrodes for thermally deposited layers. One of two glass substrates is covered by Indium Tin Oxide (ITO) with sheet resistance of 10Ω . The sub-layer of Sigma-Aldrich PEDOT:PSS 1.3% was spin-coated onto ITO surface under 5000 rpm, 30 s, and the thickness (approximately 70 nm) has been measured using AFM (Nanonics Multi-view 1000). Onto the surface of another glass substrate an Aluminum (Al) electrode was vacuum evaporated. The thickness of 5 mm diameter circle-shaped Al electrode was approximately 400 nm and the estimated sheet resistance was $5 \Omega/\text{cm}$.

The thermally melted layers for investigations of X-ray photocurrent have been formed using mixtures of TPTB (molecular weight M_{TPTB} of 508 g/mol, permittivity of 3.5) and $\text{Zn}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{S}$ (molecular weight 111 g/mol, permittivity of 6.5) powder. TPTB is a small molecule material (Fig. 1a), which is TPD type unipolar organic semiconductor

[22] and has superior hole transport properties with charge carrier mobility up to $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V s}$ [23]. Material was synthesized by Small Molecules, Inc. TPTB organic material was also chosen because its structure is similar to PTAA, which is sensitive to X-rays [17]. The ZnCdS is unipolar electron carrier crystal semiconductor and was synthesized by group of Baltrameynas from Vilnius University [24]. The average size of ZnCdS grains has been estimated to be less than $2 \mu\text{m}$ (Fig. 1b), having maximum surface area approximately for $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$.

TPTB has been mixed with 15 wt%, 25 wt%, 35 wt% or 50 wt% of ZnCdS . Glass bottled powders of both mixtures have been placed into rotary vibrator for 30 min to mix up the two materials. The samples have been formed by thermal melting using specially produced cylindrical plummet under normal air conditions (Fig. 2). The mixture of materials, which have been sandwiched between two ITO-glass and Al-glass substrates have been slightly compressed by the weight (400 g) of cylindrical plummet. The temperature of the weighed down pre-sample has been gradually increased waiting for TPTB to be melted. After meltdown and total coverage of the substrate the heating have been shut down and left for solidification. In order to determine if the mass of material have been changed during melting, the each sample have been weighted before and after melting procedure. The maximal deposition temperature of active layers has been predetermined by melting temperature of TPTB ($T_{\text{TPTB}} = 210 \text{ }^\circ\text{C}$). It should be noted that it was made a few series of samples, in every of which the TPTB has been mixed with increasing concentration of ZnCdS until the layer could not be formed because TPTB has been unable to glue the microcrystals. Therefore, the highest concentration of the layer formation for 50 wt% has been obtained. Fig. 1c illustrates the principal view of sample.

For electric measurements, the Teflon-isolated wires were glued to electrodes of the sample using silver paste. Both sides of double-substrate samples were encapsulated by paraffin to prevent parasitic current caused by ionization of air by X-rays. As a result prepared samples can be stored in the atmosphere under normal conditions. The thicknesses of layers were measured using charge extraction by linearly increasing voltage (CELIV) technique [26]. The measured thickness of samples was approximately $20 \mu\text{m}$.

The photos of ITO and Al surfaces were taken by using optical microscope OLYMPUS BX41 and camera PixelINK PL-B623. Scanning electron microscopy (SEM) was

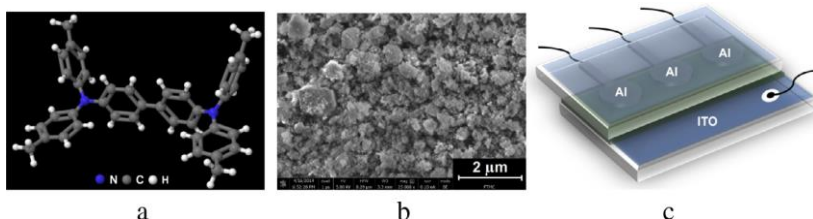


Fig. 1. 3D chemical structure of TPTB material [25] (a), SEM image of ZnCdS powder on glass (b), and principal view of the sample (c).

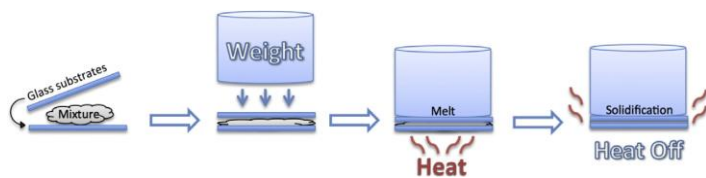


Fig. 2. Preparation scheme of thermally melted sample.

performed by employing Helios NanoLab 650 electron microscope with electron energy of 5 kV. The current–voltage characteristics and current transients were estimated by HAMEG programmable power supply HMP4040, Phywe DC amplifier and digital phosphor oscilloscope TECTRONIX DPO4054b. The X-ray induced photocurrent was measured by PHYWE 35 kV X-ray basic unit molybdenum target tube (17.5 keV K_{α}). The sample was placed 10 cm away from the tube while irradiation performed through ITO electrode at room temperature and in the dark.

3. Experiment and results

In order to evaluate influence of heavy ZnCdS particles to absorption of Mo X-ray spectrum, for 25% and 50% of ZnCdS densities in layer, the absorbed dose rate (P_a) dependence on photon energy (E_{ph}) was calculated for every 100 eV interval (Fig. 3). The photon absorption spectrum was estimated using the Monte Carlo code MCNP5 in conjunction with the measured X-ray spectrum of the Mo tube.

The X-ray spectrum was measured with Amptek XR-100CR Si-PIN X-ray detector. Because of relatively long dead time of the detector, the X-ray flux incident upon it during the measurements had to be limited by placing a 5-mm aluminum plate between the X-ray tube and the detector, and the X-ray tube anode current was close to the lowest value that could be reliably measured. Thus, the directly measured spectrum was very different from the spectrum incident upon the investigated sample.

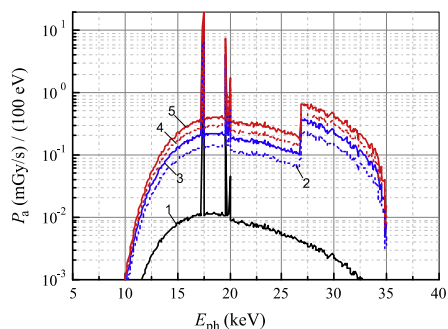


Fig. 3. The Absorbed dose rate (P_a) dependence on photon energy (E_{ph}): 1 – Pure TPTB, 2 – TPTB + ZnCdS 15 wt%, 3 – TPTB + ZnCdS 25 wt%, 4 – TPTB + ZnCdS 35 wt%, 5 – TPTB + ZnCdS 50 wt%.

Consequently, the latter spectrum was estimated by Monte Carlo simulation, and the experimental spectrum was only used for verification of the simulation method. The simulated system consisted of a Mo anode (with anode angle 19°) and a beam of electrons with energy 35 keV incident upon the anode. The Monte Carlo code MCNP5 calculated the energy distribution of photons emitted inside a cone with angular aperture of 32.2° and with axis perpendicular both to the primary electron beam and to the sample layer (the mentioned large angular aperture was used in order to decrease the simulation time; the actual angular aperture of the X-ray beam incident upon the investigated samples was only 3.5°). The attenuated photon spectrum after passage through the X-ray tube glass, ambient air and the sample layer, or, for comparison with experiment, after passage through the Al plate and the silicon layer of the detector, was calculated under the assumption that the primary physical mechanism of photon interaction with matter is photoelectric absorption. This allowed to eliminate additional lengthy Monte Carlo simulations, because the attenuated spectrum due to passage through each homogeneous layer of the system can be calculated simply by multiplying the incident spectrum by $\exp(-\mu x)$, where μ is the energy-dependent total attenuation coefficient (its values for all energies of interest can be calculated using the XCOM database [27]). The energy distribution of absorbed photons (i.e., the number of absorbed photons per unit energy of incident photon) is obtained by using the weight factor $[1 - \exp(-\mu_{pe}x)]$ instead of $\exp(-\mu x)$, where μ_{pe} is the photoelectric absorption coefficient. The energy distribution of absorbed energy (i.e., the amount of energy absorbed per unit energy of incident photon) is obtained by using an additional weight factor equal to the photon energy E_{ph} . The energy distribution of absorbed dose is obtained by dividing the previously-mentioned energy distribution by the mass of the layer. The calculated energy distribution of photons absorbed in the Si layer of the detector (taking into account the known anode current during the measurements and the finite energy resolution of the detector) is in a very good agreement with the measured spectrum (for example, the calculated pulse count is within 6% of the experimental value), which indicates that the same method can be applied for calculating the absorbed dose in the investigated samples. As an additional test, the absorbed dose rate was also calculated using a full Monte Carlo simulation with the X-ray tube anode replaced by an isotropic point source of photons with energy distribution obtained from the previously-mentioned MCNP run. As expected, the obtained spectrum

was practically identical to the one calculated using attenuation coefficients. The calculated energy distribution of absorbed dose rate is shown in Fig. 3.

It was estimated that the highest X-ray dose was absorbed in the layer with the highest ZnCdS amount. Additionally, introduction of ZnCdS particles strengthen absorption in higher energy (from 27 to 35 keV) range. As shown in Fig. 3 the absorption starts from 10 keV. That is because lower-energy photons are mostly absorbed in the X-ray glass tube and, to a lesser extent, in the glass substrate (Fig. 1a). Consequently, under X-ray irradiation using a Mo-tube with anode voltage 35 kV and anode current 1 mA, X-ray flux of $3.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ reaches the layer. Therefore the estimated integral dose rates were 2.5 mGy/s for pure layer, 38.0 mGy/s for 15 wt%, 59.8 mGy/s for 25 wt%, 80.4 mGy/s for 35 wt% and 108.7 mGy/s for 50 wt% of ZnCdS in the layer.

The transmittance views of three type layers using optical microscope are exposed in Fig. 4. The pure TPTB layers, which are thermally melted between two glass substrates, tend to crack and bubble (Fig. 4a). The admixture of 25 wt% of ZnCdS particles rarely infill the layer (Fig. 4b) while 50 wt% of ZnCdS fills the layer almost completely (Fig. 4c).

For investigation of electric properties, from series of layers with different concentration of ZnCdS, samples were chosen that demonstrated the most stable electric characteristics. The current–voltage dependences (Fig. 5), which show rectifying behavior typical of a diode, demonstrate that the lowest reverse bias current (10–100 pA) was obtained for pure TPTB. An introduction of ZnCdS particles induced doping effect which led to higher values of current (up to 2 μA) of all layers with increasing concentration of ZnCdS in the mixture. Surprisingly, the magnitudes of reverse current for layers with 25 wt%, 35 wt% and 50 wt% of ZnCdS particles are very similar and are in the range from one to ten of nanoamperes. In contrast, the magnitude of direct current drastically rises with increasing amount of ZnCdS powder in the bulk of the layer. Unfortunately, at higher than 30 V voltages the I – V measurements were impossible due to instabilities of the current with subsequent breakdown.

The X-ray photocurrent of layers is calculated as the difference of reverse current–voltage characteristics under X-ray flux and in the dark ($I_{\text{ph}} = I_{\text{X-ray}} - I_0$). The

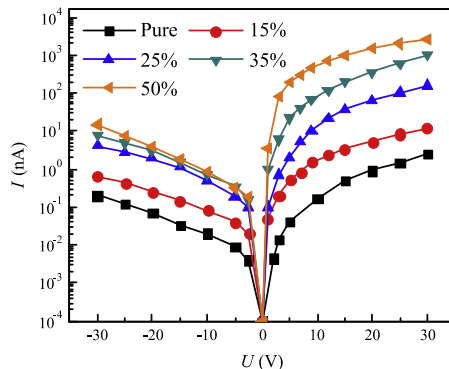


Fig. 5. Current–voltage characteristics for pure TPTB (squares), 15 wt% ZnCdS (circles), 25 wt% ZnCdS (up-triangles), 35 wt% ZnCdS (down-triangles) and 50 wt% ZnCdS (left-triangles) mixtures with TPTB.

photocurrent measurements have been performed under the same X-ray flux of $3.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ for all samples. In Fig. 6 it is shown that in the pure layer of organic material TPTB this X-ray flux induced the photocurrent which does not exceed 20 pA. In the sample with 50 wt% ZnCdS, the measured photocurrent (2.8 nA) was more than ten times higher in comparison with the layer of 15 wt% ZnCdS (0.18 nA) at the same electric field $F = 15 \text{ kV/cm}$. The magnitude of photocurrent of layers increases with ZnCdS concentration. Therefore, for example, at the electric field $F = 15 \text{ kV/cm}$ the photocurrent of layer with 35% ZnCdS was two times higher (1.6 nA) than one of the layer with 25 wt% ZnCdS (0.8 nA).

The linear dependence of photocurrent on magnitude of X-ray flux is one of the necessary conditions for X-ray detectors. Fig. 7 demonstrates that under low X-ray flux I_{ph} vs. Φ dependencies deviate from linear while above $2 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ $I_{\text{ph}} \sim \Phi^1$ dependences are obtained for all samples. The photocurrent of pure organic material layer expresses very weak dependence on X-ray flux when $\Phi < 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ while adding of ZnCdS straightens up the dependencies under low flux rates. For instance, 15 wt% ZnCdS photocurrent dependence on Φ is closer to linear

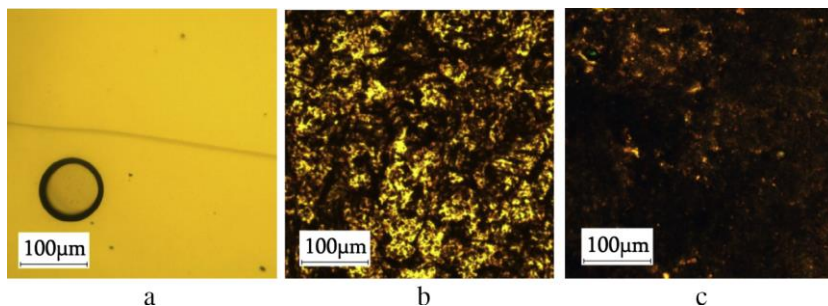


Fig. 4. Optical microscope views of layers: (a) pure TPTB; (b) 25 wt% ZnCdS with TPTB; and (c) 50 wt% ZnCdS with TPTB.

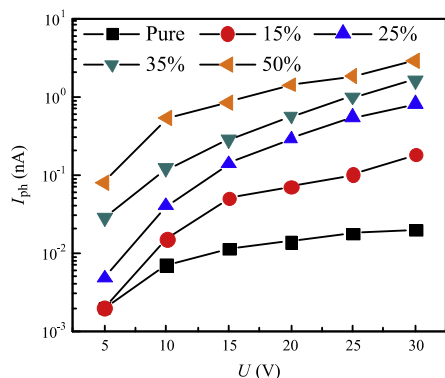


Fig. 6. X-ray photocurrent dependence on applied reverse bias voltage for pure TPTB (squares), 15 wt% ZnCdS (circles), 25 wt% ZnCdS (up-triangles), 35 wt% ZnCdS (down-triangles) and 50 wt% ZnCdS (left-triangles) mixtures with TPTB. X-ray flux $3.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

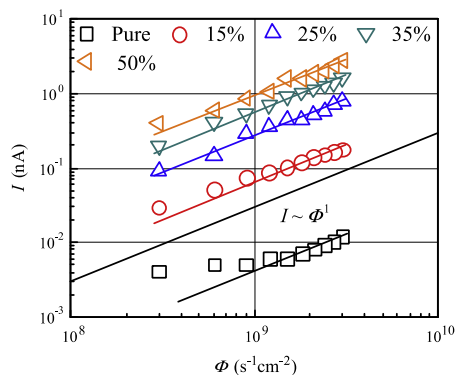


Fig. 7. X-ray photocurrent dependence on X-ray photon flux for pure TPTB (squares), 15 wt% ZnCdS (circles), 25 wt% ZnCdS (up-triangles), 35 wt% ZnCdS (down-triangles) and 50 wt% ZnCdS (left-triangles) mixtures with TPTB. $F = 15 \text{ kV/cm}$.

than one of pure layer of TPTB but lower than one of the sample with 25 wt% ZnCdS.

An important condition for successful applications of a layer as a sensor of ionizing radiation is a large magnitude of the ratio between the X-ray-induced current and reverse bias current ($M = (I_{X\text{-ray}} - I_0)/I_0$). The highest value of latter ratio (0.28) was measured in the sample with low 15 wt% concentration of ZnCdS while the lowest M (0.10) for pure TPTB layer was estimated. In layers with higher concentrations of 25, 35 and 50 wt% of ZnCdS ratio M was changing in the range of 0.2.

Fig. 8 makes it obvious that adding of ZnCdS increases sensitivity of the layer. The sensitivity (S) is calculated from the numerically estimated dose rate which was absorbed in active region of each sample and from corrected photocurrent dependence on reverse bias voltage. Unlike ratio of M , the sensitivity of the pure layer is slightly

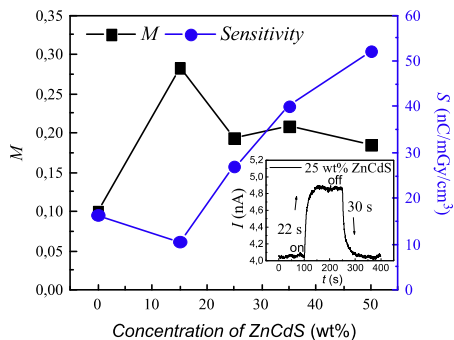


Fig. 8. X-ray photocurrent and dark reverse current ratio (left-squares) and sensitivity (right-circles) dependences on concentration of ZnCdS. Inset graph is showing typical time dependent kinetics of photocurrent measured for sample of 25 wt% ZnCdS. $F = 15 \text{ kV/cm}$.

higher than the sensitivity of sample with 15 wt% of ZnCdS ($S = 15 \text{ nC/mGy/cm}^3$). The further increasing of concentration of ZnCdS gradually increases the value of sensitivity where the highest $S = 52 \text{ nC/mGy/cm}^3$ was estimated for sample of 50 wt% ZnCdS.

In the insert of Fig. 8 the current transient of 25 wt% ZnCdS layer is shown, the shape of which is typical for all deposited samples. These measurements have been repeated after 2 weeks and demonstrated the same value and shape of pulse of current. The measured dependence on time of X-ray induced current demonstrated 22 s rise time and 30 s fall time when exposed to the X-ray flux of $3.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Rise and fall time was calculated using 10% for low and 90% for high value of current pulse. As follows from the shape of pulse of current, the magnitude of photocurrent did not change during 150 s of measuring time, and relaxed down to the initial value (4 nA) when X-ray flux was switched off. Thus, no drastic degradation of electric features of layers has been obtained.

Theoretically the direct absorption X-ray layers mainly depend on heavy atom density in the active area. More than 90% electrons ionized by X-rays are of K_{α} layer whereof absorption probability resulted in rule of $\sim Z^5$. After successful primary electron ionization the secondary electron-hole pairs are created, density of which mainly cause the magnitude of photocurrent. According to Monte Carlo simulations, doubling the density of heavy particles doubles absorbed dose of X-rays. The latter results are reflected in I - V characteristics: photocurrent induced by X-rays is increased together with concentration of ZnCdS. Therefore, another reason of rise of photocurrent magnitude might be the increase of conductance while enriching layers with ZnCdS. This is supported by the almost independent M values for the layers with higher concentrations of ZnCdS. The increase of sensitivity with ZnCdS points to, that in X-ray induced photocurrent, the main role plays grains of ZnCdS and the organic material acts as a glue and a conducting tissue. The heavy particles of ZnCdS raise performance of diode-type characteristics of the layer by providing strict linear response for X-ray photon flux. The latter demonstrates possibilities of small-molecule and

inorganic crystal particle hybrid system to be one of an X-ray sensing improvement solutions.

However, the generation efficiency of secondary electron–hole pairs is not the only cause of photocurrent. Once the X-rays are absorbed, the primary electrons generate secondary electron–hole pairs, which have to move to opposite electrodes through ZnCdS or/and organic material. Thus, the charge carriers have to move through the bulk of sample where the recombination and trapping takes place. As follows from insert of Fig. 8 the rise and fall times of current induced by X-ray pulse is of the order of tens of seconds. The time constant (RC) of measurement system is of the order of 200 ms, thus, is not responsible for long rise and fall times. On the other hand, the transit times of electrons through bulk of layer (ZnCdS grains and holes through organic material) are of the order of a few microseconds, because the electron mobility of ZnCdS ($\sim 1 \text{ cm}^2/\text{V s}$) is by three orders higher than mobility of holes in TPTB ($\sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V s}$) [23,28]. Thus, for the slow rise and fall of current may be responsible deep trapping release of charge carriers in the interfaces between ZnCdS grains or/and between ZnCdS grains and organic material. The increasing of electric field or mobility of charge carriers should increase amount of collected charge on electrodes.

Finally, the layers have been deposited in air to ensure simplest technological solution. Further, the thermal melting technique may be applied to deposit even thicker (100 μm and more) pure organic material and hybrid layers. Making layers with inorganic material particles of tens of nanometers diameter may significantly improve sensitivity and other electrical parameters. Consequently, there are still plenty of physical and chemical questions to be answered in order to make optimal device of highest performance.

4. Conclusions

In conclusion, X-ray active layers were successfully fabricated using thermal melting deposition of small-molecule material N,N,N',N' -Tetra(*p*-tolyl)benzidine (TPTB) and its mixture with heavy particles of ZnCdS. Organic TPTD material performs double functions: as mold of layer and as hole transport tissue, while microcrystals of ZnCdS perform absorption of the X-rays and transportation of electrons. From diode-type I – V characteristics of dark current follows that introduction of higher concentration of ZnCdS induces higher conductivity of layers. In addition it was estimated that the higher concentration of ZnCdS layers causes higher photocurrent. The X-ray photocurrent dependence on X-ray photon flux for mixture layers was estimated linear and linearity was improved by introduction of higher concentrations of ZnCdS. The research results indicate that thermal melting is a promising technique for deposition of thick organic and hybrid layers which may be applied for X-ray sensors.

Acknowledgements

The authors acknowledge financial support from the Department of Solid State Electronics of Vilnius University.

We would like to thank Dr. Kristijonas Genevičius, Bronė Lenkevičiūtė and Arnas Naujokaitis for meaningful support.

References

- [1] M. Kaltenbrunner, M.S. White, Eric D. Glowacki, T. Sekitani, T. Someya, N.S. Sariciftci, S. Bauer, Ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility, *Nat. Commun.* 3 (2012) 1–7, <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms1772> (Article number: 770).
- [2] Tae-Hee Han, Youngbin Lee, Mi-Ri Choi, Seong-Hoon Woo, Sang-Hoon Bae, Byung-Hee Hong, Jong-Hyun Ahn, Tae-Woo Lee, Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode, *Nat. Photon.* 6 (2012) 105–110, <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2011.318>.
- [3] T. Sekitani, U. Zschieschang, H. Klauk, T. Someya, Flexible organic transistors and circuits with extreme bending stability, *Nat. Mater.* 9 (2010) 1015–1022, <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2896>.
- [4] G. Gauglitz, Direct optical sensors: principles and selected applications, *Anal. Bioanal. Chem.* 381 (2005) 141–155, <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-004-2895-4>.
- [5] A. Operamolla, G.M. Farinola, Molecular and supramolecular architectures of organic semiconductors for field-effect transistor devices and sensors: a synthetic chemical perspective, *Eur. J. Org. Chem.* 2011 (3) (2011) 423–450, <http://dx.doi.org/10.1002/ejoc.201001103>.
- [6] L. Kergoat, B. Piro, M. Berggren, G. Horowitz, Minh-Chau Pham, Advances in organic transistor-based biosensors: from organic electrochemical transistors to electrolyte-gated organic field-effect transistors, *Anal. Bioanal. Chem.* 402 (2012) 1813–1826, <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-011-5363-y>.
- [7] M. Kaltenbrunner, T. Sekitani, J. Reeder, T. Yokota, K. Kuribara, T. Tokuhara, M. Drack, R.S. Diauer, I. Graz, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, T. Someya, An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics, *Nature* 499 (2013) 458–463, <http://dx.doi.org/10.1038/nature12314>.
- [8] M. Irimia-Vladu, E.D. Glowacki, G. Voss, S. Bauer, N.S. Sariciftci, Green & biodegradable electronics, *Mater. Today* 15 (7–8) (2012) 340–346, [http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70139-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70139-6).
- [9] P. Meredith, C.J. Bettinger, M. Irimia-Vladu, A.B. Mostert, P.E. Schwenn, Electronic and optoelectronic materials and devices inspired by nature, *Rep. Prog. Phys.* 76 (2013) 1–36, <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/76/3/034501>.
- [10] P.P. Yaney, T.T. Gorman, F. Ouchen, J.G. Grote, Time-of-flight studies of hole mobilities in DNA-CTMA films fabricated and passivated in a dry environment, *J. Nanophoton.* 6 (1) (2010) 063531, <http://dx.doi.org/10.1117/1.JNP.6.063531>.
- [11] E.D. Glowacki, M. Irimia-Vladu, S. Bauer, N.S. Sariciftci, Hydrogen-bonds in molecular solids – from biological systems to organic electronics, *J. Mater. Chem. B* 1 (31) (2013) 3719–3870, <http://dx.doi.org/10.1039/C3TB20193G>.
- [12] Y. Wang, N. Herron, X-ray photoconductive nanocomposites, *Science* 273 (1996) 632–634, <http://dx.doi.org/10.1126/science.273.5275.632>.
- [13] D. Natali, M. Sampietro, Detectors based on organic materials: status and perspectives, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 512 (2003) 419–426, [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-9002\(03\)01921-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-9002(03)01921-1).
- [14] A.J. Steckl, Circuits on cellulose, *IEEE Spectrum* 50 (2) (2013) 48–61, <http://dx.doi.org/10.1109/MSPEC.2013.6420146>.
- [15] S. Mandelkern, D. Michaeli, Jeffrey Slovin, Flexible Intra-oral X-ray Imaging Device, Patent US7563026 B2, 2009.
- [16] S. Kasap, J.B. Frey, G. Belev, O. Tounsgnant, H. Mani, J. Greenspan, L. Laperriere, O. Bubon, A. Reznik, G. DeCrescenzo, K.S. Karim, J.A. Rowlands, Amorphous and polycrystalline photoconductors for direct conversion flat panel X-ray image sensors, *Sensors* 11 (2011) 5112–5157, <http://dx.doi.org/10.3390/s1110505112>.
- [17] A. Intaniwet, C.A. Mills, M. Shkunov, H. Thiem, J.L. Keddie, Characterization of thick film poly(triarylamine) semiconductor diodes for direct X-ray detection, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 064513, <http://dx.doi.org/10.1063/1.3225909>.
- [18] F.A. Boroumand, M. Zhu, A.B. Dalton, J.L. Keddie, P.J. Sellin, Direct X-ray detection with conjugated polymer devices, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 033509, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2748337>.
- [19] A. Intaniwet, C.A. Mills, M. Shkunov, P.J. Sellin, J.L. Keddie, Heavy metallic oxide nanoparticles for enhanced sensitivity in semiconducting polymer X-ray detectors, *Nanotechnology* 23 (2012) 235502, <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/23/23/235502> (7 pp).

- [20] P.A. Bhadane, J. Cheng, M.D. Ellul, B.D. Favis, Decoupling of reactions in reactive polymer blending for nanoscale morphology control, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 50 (2012) 1619–1629, <http://dx.doi.org/10.1002/polb.23163>.
- [21] I.B. Johns, E.A. McElhill, J.O. Smith, Thermal stability of organic compounds, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1 (1) (1962) 2–6, <http://dx.doi.org/10.1021/i360001a001>.
- [22] P.J. Low, M.A.J. Paterson, A.E. Goeta, D.S. Yufit, J.A.K. Howard, J.C. Cherryman, D.R. Tackleyb, B. Brown, The molecular structures and electrochemical response of “twisted” tetra(aryl)benzidenes, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 2516–2523, <http://dx.doi.org/10.1039/B404731A>.
- [23] T. Mori, E. Sugimura, T. Mizutani, Estimate of hole mobilities of some organic photoconducting materials using the time-of-flight method, *J. Phys. D Appl. Phys.* 26 (1993) 452, <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/26/3/017>.
- [24] R. Baltramejūnas, Y. Vaitkus, V. Gavryushin, K. Dmitrenko, 2-Photon absorption spectra of mixed ZnCdS single-crystals, *Sov. Phys. Semicond.* 11 (1) (1977) 60–61. ISSN: 0038-5700.
- [25] ChemSpider 3D Structure Search. <<http://www.chemspider.com/StructureSearch.aspx>>.
- [26] G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliūnas, J. Kočka, Extraction current transients: new method of study of charge transport in microcrystalline silicon, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 4946–4949, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.4946>.
- [27] NIST XCOM Database: Cross Section Data for a Single Element, Compound, or Mixture. <<http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/html/xcom1.html>>.
- [28] T.A. Chynoweth, R.H. Bube, Electrical transport in ZnCdS films deposited by spray pyrolysis, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 1844, <http://dx.doi.org/10.1063/1.327755>.

2-oji publikacija / 2nd publication

Melt Spin Coating for X-Ray-Sensitive Hybrid Organic–Inorganic Layers
of Small Carbazolyl-Containing Molecules Blended with Tungsten
Rokas Dobužinskas, Andrius Poškus, Mindaugas Viliūnas, Vygintas
Jankauskas Marytė Daškevičienė, Vytautas Getautis, Kęstutis Arlauskas

Physica Status Solidi (A): Applications and Materials Science **216** (2019)
1900635

DOI:10.1002/pssa.201900635

Perspausdinta su *John Wiley and Sons* leidimu
Reprinted with permission from the *John Wiley and Sons*

Melt Spin Coating for X-Ray-Sensitive Hybrid Organic–Inorganic Layers of Small Carbazolyl-Containing Molecules Blended with Tungsten

Rokas Dobužinskas,* Andrius Poškus, Mindaugas Viliūnas, Vyngintas Jankauskas, Marytė Daškevičienė, Vytautas Getautis, and Kęstutis Arlauskas*



For the first time, a blend of carbazolyl-containing small molecules and tungsten particles for X-ray-sensitive layers is developed using the solvent-free melt spin-coating (MSC) method. The composite films fabricated on a glass substrate, using aluminum as electrodes, are applied for direct current conversion of X-rays with high signal-to-noise ratio, reliable on–off switching characteristics, and short- and long-term stability. To elucidate the processes of charge carrier generation by X-rays, Monte Carlo simulations of X-ray-induced current are performed. The response and charge transfer processes investigated by an X-ray pulse experiment indicate possibilities for real-time detection.

1. Introduction

Applications of organic technologies provide unique and valuable contributions to the electronic device industries.^[1–4] Organic films are mainly produced using various methods of liquid solvent solution processing: drop casting, spin coating, doctor blade, and spray.^[5–8] These methods make it possible to deposit a large-area and flexible fabrication at room conditions. However, such techniques require mixing polymers or small molecules with solvents, which complicates the manufacture processes and reduces the purity of layered structures.^[9,10]

Recently, techniques of melt processing have attracted researchers' attention due to their advantages over the solution-processing methods.^[10–22] Layer deposition by melt processing does not require toxic solvents (e.g., 1,4-epoxybutane), has no restrictions on the layer thickness related to low viscosity of prepared solutions, and, importantly, is more compatible with

infrastructure of present industry: roll-to-roll, lamination, capillary filling, and extrusion methods.

In the context of modern chemistry, the variety of organic materials is significantly increased by the new methods of synthesis. The new chemical compounds with simpler synthesis and improved electrical and mechanical properties are the key materials for prospective functional applications.^[23–25] Meanwhile, not only do organic applications help to improve conventional electronic devices but also the widespread crystal compounds are increasingly involved in the development of flexible electronics. Implementing inorganic materials in organic structures enhances the performance and gives rise to the next generation of organic devices.^[26–29]


One of the alternative areas where the blended hybrid organic–inorganic materials may be applied is X-ray sensors. In particular, it was shown that the polymers or molecules of amine functional groups are stable and applicable for direct sensing of X-rays.^[30–32] Incorporating particles with a high atomic mass (high-Z) increases the signal of these detectors.^[33–39] Therefore, hybrid organic–inorganic techniques become an unprecedented competitor for direct (amorphous selenium or silicon) and scintillator detectors (mostly CsI), which are commonly used for X-ray imaging.^[40,41]

The X-ray absorption (characterized by the attenuation coefficient X) of a material strongly depends on atomic number Z : $X \approx Z^4/E^3$, where E is the X-ray photon energy.^[42] Unfortunately, the photoelectric absorption coefficient of hydrocarbon compounds (consisting of organic molecules) is too small for typical energies used in medical X-ray imaging.^[43,44] For instance, layers based on a semiconductor such as silicon or GaAs^[45] have been widely used in X-ray devices, however, their sensitivity is low, so the layer thicknesses must be increased to maintain high signal level. Fortunately, the accessible methods of organic layer formation make it possible to blend organic molecules with high-Z crystal nanoparticles, and the sensitivity is significantly improved, whereas the thickness of the active layers remains relatively low.

Since the discovery of photoconductivity in poly(9-vinylcarbazole) (PVK), derivatives of carbazole became the subject of many investigations among material scientists.^[46] Well-defined photoconductive compounds with low molar mass and with the ability to form amorphous films on substrates, including

R. Dobužinskas, Dr. A. Poškus, Dr. M. Viliūnas, Prof. V. Jankauskas, Prof. K. Arlauskas
Institute of Chemical Physics
Physics Faculty
Vilnius University
Saulėtekio al. 3, LT-10257 Vilnius, Lithuania
E-mail: rokas.dobuzinskas@ff.vu.lt; kestutis.arlauskas@ff.vu.lt

Dr. M. Daškevičienė, Prof. V. Getautis
Department of Organic Chemistry
Kaunas University of Technology
Radvilenu pl. 19, Kaunas 50254, Lithuania

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/pssa.201900635>.

DOI: 10.1002/pssa.201900635

flexible ones, were synthesized in the 1980s for the application in electrophotography. They were produced by the reactions of oxiranes containing photoconductive groups with different bifunctional compounds, such as aromatic diols, dimercapto compounds, and derivatives of aniline.^[47,48] Such branched molecules can be chemically crosslinked in the layer, for example, by reaction of the hydroxyl groups with polyisocyanates to produce layers that would be mechanically stable for decades, and maintain superior mobility of charge carriers.^[49]

In this article, we report the first sensitive X-ray detector made by the solvent-free melt spin coating (MSC) method. The hybrid organic–inorganic intermix using carbazolyl-containing branched molecules with tungsten particles (Wp) was processed by MSC onto a glass substrate with aluminum electrodes. We investigated the structural and electrical characteristics of the functional layers, performed Monte Carlo simulations of charge carrier photogeneration, and estimated the response time, as well as the long-term stability of the produced sensors.

2. Results and Discussion

The MSC processing is schematically shown in **Figure 1**. The detailed procedure is described in Experimental Section. Briefly, for the first time, small carbazolyl-containing organic molecules 2C, 2Ph, and 2CBr were mixed with Wp and deposited by the MSC technique (Figure 1a–c). The technique is similar to the commonly applied spin coating method, when the organic liquid phase needed for the deposition is established by mixing desired materials with solvents. However, when a material is thermally melted, the liquid phase is obtained; thus, a solvent is irrelevant for the deposition. Three types of molecules were blended with Wp. The weight fraction of Wp was 4 wt% (the optimal value). The glass

substrates with on top of it vacuum evaporated bottom aluminum electrodes were used to form hybrid layers. Then, repeatedly, circular aluminum electrodes were vacuum evaporated on top of the layers. The final view of the sample with a measurement circuit is shown in Figure 1d. In energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) images, the distributions of elements are represented by red (carbon), green (tungsten), and blue (bromine) colors.

The Raman spectra of molecules measured for the different materials are shown in **Figure 2**. The peaks of each spectrum are typical for individual molecules 2C, 2Ph, and 2CBr.^[50,51] In Figure 2a–c, the spectra correspond to different molecular substances: powder, melt, and hybrid melt. The peak intensities are normalized to 3055 cm^{-1} , corresponding to the strongest longitudinal C–O bond of the molecules.^[49] The shifts of the peaks for individual molecules conform to different substances. Similarly, the intensities of the peaks mostly match within the error limits. Although in some regions, the peak magnitude slightly diverges, the spectrum of the powder is higher than that of the molten layers of 2C in the low band region. The increase occurs for most of the intense peaks in the middle starting from 1600 cm^{-1} (Figure 2a). For the 2Ph molecule, the powder spectrum intensity increases only for three C=C peaks at around 1600 cm^{-1} (Figure 2b).^[52] The spectrum of 2CBr is also characterized by the peak increase in the same low band region as 2C, although it is relatively less pronounced (Figure 2c). The relatively higher noise of Raman spectra for all the hybrid melts occurs because of low absorption, as a result of small thickness of the examined layers. To sum up, in this case, using melt processing has no significant destructive effect on the individual molecule structure, and no discernible reaction between molecules and tungsten occurs.

Although the molecules do not react with Wp in amorphous state, the tungsten powder distributes differently in the bulk of

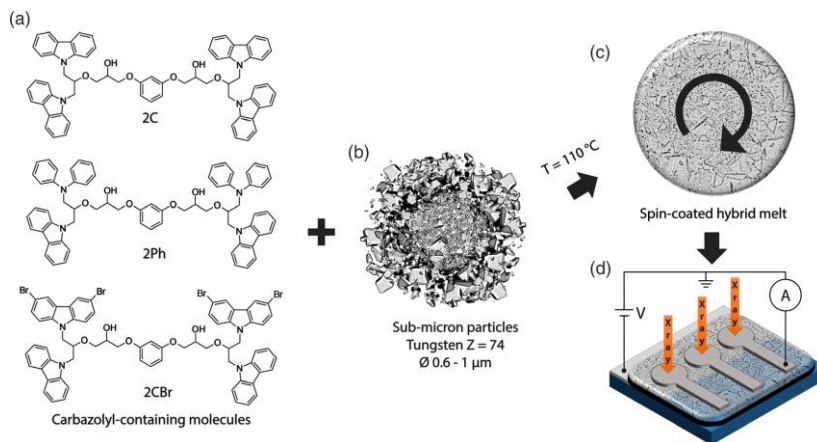


Figure 1. Schematic representation of materials and a method of sample preparation by MSC. a) Three types of carbazolyl-containing molecules used for the sample preparation with two and two carbazoles (2C), two carbazoles and two phenyls (2Ph), and two carbazoles and two carbazoles with bromine (2CBr) functional groups. b) Monocrystalline Wp for the mixture with molecules. c) MSC processing the mixture of molten small molecules and tungsten on the glass substrate with a bottom aluminum electrode. d) The final view of the sample exposed by X-rays (orange arrows) through the top circle-shaped aluminum electrodes. The top and bottom electrodes are connected to the I – V measurement scheme.

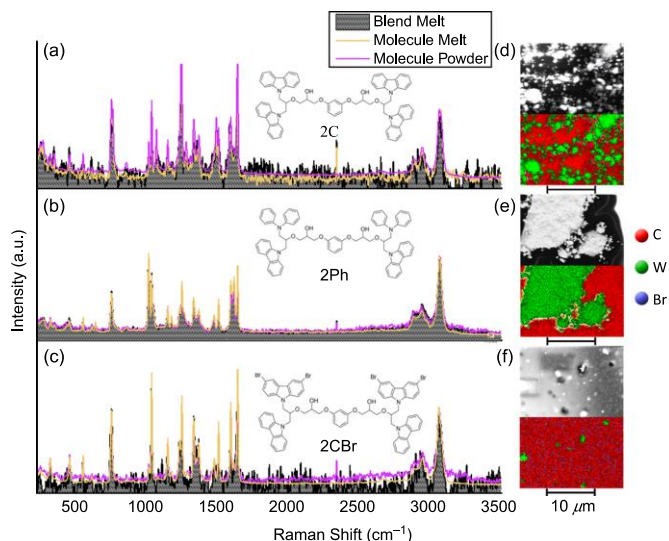


Figure 2. Raman spectra of a) 2C, b) 2Ph, and c) 2CBr molecule powder, molecule melt, and melt of molecule blends with Wp. SEM and EDS images of hybrid layers produced with d) 2C + W, e) 2Ph + W, and f) 2CBr + W, scanned at the same area perpendicular to the layers.

substances composed of different molecules (Figure 2d,e). In the bulk of layers composed of 2C and 2Ph, the Wp tend to collect into clusters during the meltdown, especially in the mixture of molecules with phenyl functional groups (2Ph). In the layers composed of 2C + W, the cluster diameter is up to 3 μm (Figure 2d), but the layers composed of 2Ph + W (Figure 1e) demonstrated larger clusters with a diameter up to 20 μm. The Wp cluster in Figure 2e, is one of many and largest clusters observed in the layers produced of 2Ph + W. The uniformity of distribution of clusters is enough to measure similar electric parameters between different top electrodes of a layer, though the size of clusters varies between the layers produced of different molecules. In the layers produced of 2Ph + W, the clusters are the largest, whereas in the case of 2CBr + W, the clusterization effect is almost absent. The Wp in 2CBr + W do not collect into clusters: as shown in Figure 2f, the size of clusters in this case does not exceed the one determined by the manufacturer. Although, there are no chemical interactions between organic molecules and Wp, tendency to form aggregates can be affected by the weaker van der Waals noncovalent interactions. In particular, bromine atoms in 2CBr are changing dipole moments of the material, affecting interface between 2CBr and Wp, therefore reducing tendency to aggregate. This indicates that the functional groups of the molecule play an essential role in the production of hybrid layers using melt processing.

Table 1a shows the values of the breakdown electric field corresponding to blends with various weight fractions of Wp in layers of different molecules. With an increase in Wp weight fraction in the bulk of layers, the breakdown electric field of a sample drops significantly. When the weight fraction of Wp is 5 wt%, the

breakdown field for 2C + W and 2CBr + W is greater by a factor of 3 than for 2Ph. When the weight fraction of Wp exceeds 10 wt %, the breakdown voltage of each sample drastically decreases. Finally, in the layers produced using 20 wt% of Wp (“←” in Table 1a), a short circuit occurs due to formation of a continuous chain of Wp between the top and bottom electrodes, irrespectively of the type of molecule. The breakdown voltage of the layers determines the weight fraction of Wp in the hybrid mixtures. The weight fraction was chosen under 5 wt% to overcome the risk of a breakdown when the 300 V is applied to the layers produced of mixtures with 2Ph. Thus, in this research, the chosen weight fraction of Wp in the bulk is 4 wt%.

The values of theoretical photocurrent density j_{th} (which corresponds to the absence of recombination and trapping of charge carriers) with the corresponding experimental maximum values of the photocurrent density ($j_{exp,max}$) are shown in Table 1b. The theoretical values of the photocurrent, which are shown in the third and fourth columns of Table 1b, have been calculated by Monte Carlo simulation (details in Experimental Section). The fourth column of Table 1b shows the theoretical values of the photocurrent density in a homogeneous material ($j_{th,hom.}$), i.e., the photocurrent in a uniform mix of W atoms with the matrix material. The uncertainty of the theoretical values of the photocurrent shown in Table 1b is approximately 30%. The uncertainty is chosen as a measurement deviation of density of organic material. Tungsten has a minor contribution to the overall density of mixtures due to its low weight fraction in the mixture.

The difference of the values in the third and fourth columns of Table 1b indicates the importance of the electron energy loss inside the Wp (the energy of the secondary electrons lost inside

Table 1. Experimental and theoretical electric characteristics: a) experimental breakdown electric field of the layers of various weight fractions of Wp in organic bulk; ⚡—Shortcut between a top and bottom electrode, b) Experimental maxima ($j_{\text{exp,max}}$) and Monte Carlo simulation of photocurrent in inhomogeneous (j_{th}) and homogeneous ($j_{\text{th,hom}}$) hybrid blend models. S_x – sensitivity (X-ray flux $\Phi = 3 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, details in Experimental Section).

Wp [wt%]	a			b				
	Breakdown Field [kV cm ⁻¹]			Material	$j_{\text{exp,max}}$ [nA cm ⁻²]	j_{th} [nA cm ⁻²]	$j_{\text{th,hom}}$ [nA cm ⁻²]	S_x [nC Gy ⁻¹ cm ⁻²]
	2C	2Ph	2CBr	2C	0.60	1.7		95
5	390	120	480	2Ph	0.39	1.7		62
10	110	20	140	2CBr	0.96	49.8		3.7
15	10	⚡	20	2C+W	4.67	4.1	17.0	74
20	⚡	⚡	⚡	2Ph+W	2.97	4.1	17.0	47
				2CBr+W	9.19	49.7	57.4	30

the particles does not contribute to the photocurrent). This energy loss increases with increasing diameter of Wp (presumably, clustering has a similar effect, as mentioned previously in the discussion of Figure 2e,f). In the case of 2CBr + W, the mentioned energy loss is relatively unimportant because the majority of photoelectrons are generated in the Br atoms. As a result, the difference of $j_{\text{th,hom}}$ and j_{th} in the case of 2CBr + W is relatively small (see Table 1b). In the case of 2C + W and 2Ph + W, the majority of electrons are generated inside the Wp, and these electrons lose approximately 75% of their energy in a W particle before escaping into the matrix. Thus, the number of secondary electrons generated by ionization in the matrix is reduced by a factor of 4 in comparison with the homogeneous material, and the theoretical photocurrent is reduced by the same factor.

The last column of Table 1b contains the values of the X-ray sensitivity of the layers (S_x), which is defined as the ratio of the photocurrent density and the absorbed dose rate (determined by the element composition of the layer). In this case, the highest sensitivity is estimated not at the samples with the highest signal level. In contrast, the layers consisting of the lower atomic number materials show higher sensitivities, such as 2C and 2Ph. Thus, the substances composed of organic molecules are proved once again to be promising materials for the production of X-ray active layers. Moreover, the sensitivities of mixture layers keep up (2C + W or 2Ph + W) and even increase (2CBr + W) when compared with the unblended layers, which demonstrates that the tungsten performs effectively in its function.

In Figure 3, different types of I - V characteristics of pure carbazolyl-branched molecules and their mixtures with Wp are presented. Every experimental I - V point was measured in the dark and under X-ray exposure at a fixed voltage at room temperature. Details are in Experimental Section.

The results of I - V measurements in the dark (I_{dark}) at the applied voltage of -300 to 300 V are shown in Figure 3a. At 300 V ($F = 120 \text{ kV cm}^{-1}$), the dark current of different layers ranges from 48 to 78 pA (0.68–1.1 nA cm⁻²). However, at 50 V ($F = 20 \text{ kV cm}^{-1}$), the current drops to values as low as 3 pA in the case of 2C + W. The dark current in various layers at the same electric field is 0.04–0.17 nA cm⁻². As a result, the dark current level of the layers is relatively low compared with conventional amorphous X-ray detectors.¹⁴⁰⁾

Figure 3b shows the voltage dependence of the photocurrent ($I_{\text{photo}} = I_{\text{X-ray}} - I_{\text{dark}}$), where $I_{\text{X-ray}}$ is the current measured under

X-ray exposure. All the measured curves show a tendency to saturate. The layers with Wp generate significantly higher photocurrent in comparison with those where tungsten is absent. The highest photocurrent (650 pA, or 9.19 nA cm⁻²) has been measured in the case of the 2CBr + W layer at electric field $F = 120 \text{ kV cm}^{-1}$ (300 V). Interestingly, the photocurrent of the 2C + W layer practically coincides with that of the 2CBr + W layer while the voltage is below 50 V. At higher voltages, the photocurrent of the 2C + W layer starts to saturate and reaches 330 pA (4.67 nA cm⁻²) at $F = 120 \text{ kV cm}^{-1}$ (300 V). The lowest photocurrent (210 pA, or 2.97 nA cm⁻²) is observed in the case of the 2Ph + W layer at $F = 120 \text{ kV cm}^{-1}$ (300 V). The 2C and 2Ph layers without W show much lower photocurrents at the same electric field: 40 nA (0.61 nA cm⁻²) and 30 nA (0.43 nA cm⁻²), respectively. To sum up, the photocurrent of 2CBr layers is higher than 2C and 2Ph, possibly because of Br situated in functional groups of the molecule. The higher photocurrent is also obtained for layers of 2CBr + W if compared with 2C + W and 2Ph + W. It is possible that functional groups with Br contribute not only as an absorbent of X-rays but also smoothen the distribution of Wp and enhance the photocurrent level (compare Figure 2d and e with f, and, in addition, compare inhomogeneous [j_{th}] and homogeneous [$j_{\text{th,hom}}$] photocurrents with the experimental maxima ($j_{\text{exp,max}}$) in Table 1b).

The ratio of photocurrent and dark current ($M = I_{\text{photo}}/I_{\text{dark}}$) determines the possibility of incorporating the sensor layers in imaging devices. It is noteworthy that this ratio increases with decreasing voltage (Figure 3c). For instance, the blended layers 2C + W and 2CBr + W demonstrate the most significant increase of ratio M : at 10 V, the ratio is 275 and 62, respectively. Therefore, Figure 3d shows the detailed photo- I - V characteristics of Figure 3b in the voltage range from -10 to 10 V. In this interval, the photocurrent of all the layers rapidly increases with voltage. However, when the voltage is higher than 10 V (Figure 3b), the photocurrent of all samples shows a tendency to saturation while the dark current (Figure 3a), in contrast, increases, thus causing the ratio M to decrease. These properties of ratio M are appealing for applications in devices where low voltage is required.

The dependence of photocurrent on the dose rate (Φ) was measured at 50 V ($F = 20 \text{ kV cm}^{-1}$) for the blended and unblended layers (Figure 3e). The curves demonstrate a linear response proportional to the X-ray flux, although a slight

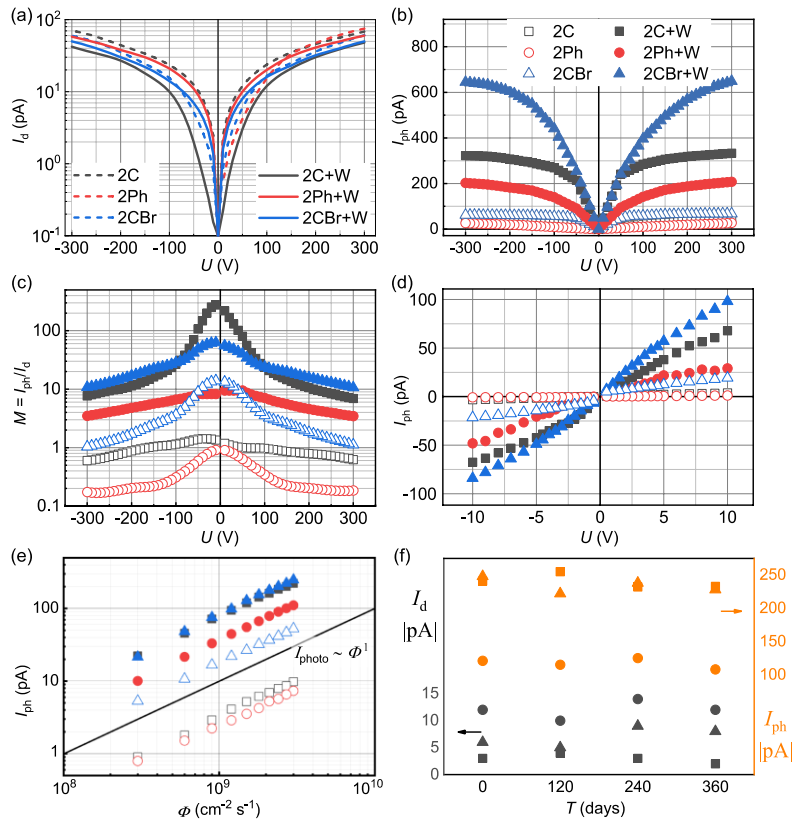


Figure 3. a) I - V curves in the dark; b) X-ray-induced photocurrent; c) ratio of current in the dark versus photocurrent dependencies on voltage; d) photocurrent performance in low voltage range; e) photocurrent dependence on X-ray flux; f) long-term stability of dark current and photocurrent for the hybrid layers (■—2C+W, ●—2Ph+W, ▲—2CBr+W).

deviation from the linear dependence has been observed below the lowest flux of $0.3 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. The latter may be caused by the X-ray tube intensity deviation at the low anode current (0.1 mA). The presented linearity is one of promising features for successful applications, especially for amorphous X-ray flat panel devices.^[40]

The hybrid layers are stable for a long term, and the dark current and photocurrent remains almost unchanged over a period of 12 months (Figure 3f). The deviations of photocurrent from the average measured at 50 V ($F = 20 \text{ kV cm}^{-1}$) are as follows. During the mentioned period, the photocurrent deviation is up to 8% for 2Ph+W layers and below 6% for 2C+W and 2CBr+W layers. The stability of the dark current is lower compared with the photocurrent by the magnitude difference of almost two orders. For layer 2C+W, the highest deviation of dark current from the average is up to 25%, of 2Ph+W ones

is 20% and of 2CBr+W ones is 30%. The deviation of dark current up to 30% is acceptable because for high resistivity materials (of the order of a T Ω) such uncertainty is normal.

The fact that the experimental photocurrent depends on the electric field strength in the entire range of voltages investigated in the present work indicates that the charge carrier loss because of recombination has a strong influence on the measured current density. The mentioned recombination reduces the fraction of generated electrons that reach the electrodes, and this fraction increases with electric field strength. Consequently, the photocurrent increases with increasing voltage. An especially large difference between the theoretical and experimental photocurrents is observed with the layers containing Br (see Table 1b). This means that the charge carrier loss due to recombination is more important in 2CBr than in 2C and 2Ph. Another obvious difference between the experimental and theoretical results is a much

larger relative increase of the measured photocurrent after adding W particles into the layer in comparison with the relative increase predicted by the simplified theoretical calculations (see Table 1b). This discrepancy (especially for 2CBr + W) can be explained by the field-assisted electron–hole pair multiplication induced in the bulk of organic material by secondary electrons which escaped from the surface of W particles. As mentioned earlier, because of complexity of the modeling, the electric field effects, including the acceleration of the photogenerated charge carriers in the external electric field, have not been considered when calculating the theoretical photocurrent (j_{th}). It is known that the recombination cross section decreases with increasing electron energy. The dominant interaction mechanisms of the electrons with energy (E) of the order of 1 eV are the elastic scattering and the impact ionization (the elastic scattering is by far the most probable interaction at $1\text{ eV} < E < 100\text{ eV}$, and it determines the free path). Tungsten has a lower ionization threshold (7.8 eV)

than the other elements present in the investigated layers.^[53] Among the latter elements, carbon has the lowest ionization threshold (11.3 eV). Assuming that recombination and energy loss to other types of inelastic scattering are negligible, the electrons with energies less than the ionization threshold E' can be accelerated by the electric field to energies higher than E' and cause impact ionization. If the two electrons existing after such an event are not lost to recombination and if their energy is not lost to other types of inelastic scattering, they will be accelerated too, so that an electron multiplication develops. Such a model may explain the drastic difference of photocurrent between organic and hybrid organic–inorganic (especially between 2CBr and 2CBr + W) layers.

Figure 4 shows the reliable and rapid response to exposure by X-rays. The photoelectric current of layers (while illuminated by X-rays for 40 s and for 1 h) was stable. As is common with radiation sensors, the saturation has the transition period, which

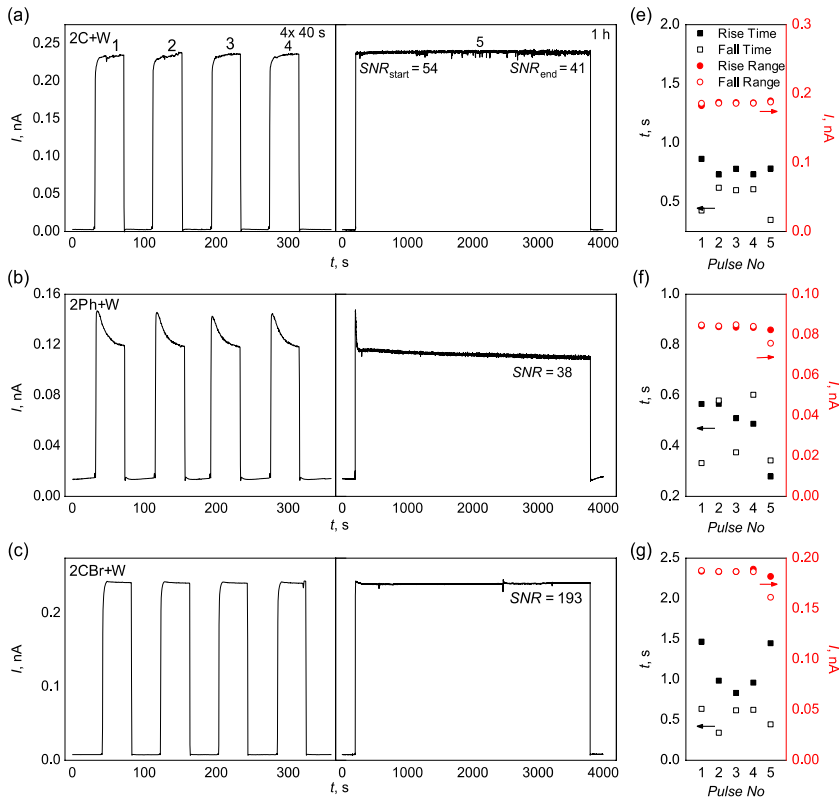


Figure 4. Photocurrent behavior of the a) 2C + W, b) 2Ph + W, and c) 2CBr + W layers under alternating ON and OFF cycles of an X-ray tube. The numbered pulses 1–4 are to indicate the short period (40 s) signal behavior and the fifth pulse (1 h) is for representation of the long-term sample stability. SNR—signal-to-noise ratio. The X-ray tube Rise–Fall durations show the d) 2C + W, e) 2Ph + W, and f) 2CBr + W, respectively, and the Rise–Fall ranges stand for the photocurrent of the samples induced by X-rays at 50 V.

is present in all the samples investigated. The top of a current pulse of 2Ph + W layer demonstrates relaxation when, after the illumination, the current drops by 20% in 30 s (Figure 4b). For representation of the detection stability of the produced layers, the photocurrent was measured under prolonged illumination by X-rays in ambient conditions (fifth pulses as shown in Figure 4a–c). The best performance is observed for the layer 2CBr + W with the signal-to-noise ratio equal to 193 and stable for 1 h. This result is better than previously achieved by Intaniwet et al. using solvent-processing method (spin coating) to produce layers of polymer blend with 60 wt% of bismuth nanoparticles (125 at 50 V).^[34] The 2C + W layer's noise level during the same period rises slightly, whereas the current remains stable. For the 2Ph + W sample, the slow current drop by 5% is observed during 1 h that is presumably caused by the charge collection during the time of exposure. Therefore, after the X-ray shutdown, the dark current was lower, but then gradually relaxed to the start value (Figure 4b, fifth pulse after 3600 s). As shown in Figure 4d–f, the Rise–Fall durations' results coincide with switching characteristics of an X-ray tube which are typically 0.5–1.5 s, however, photocurrent relaxation of examined layers is faster.

To obtain a quantitative picture of carrier dynamics, the equipment was assembled for the faster X-ray pulse generation. The detailed explanation is in Experimental Section. Briefly, an equilateral triangle X-ray pulse was formed by the 1 mm-thick iron disc with a gap. The rotating iron disc blocks X-rays, and the X-ray pulse begins when the turn reaches the edge of the gap. The cycle repeats every turnaround. The higher the frequency of the disc spin, the sharper the peak of the X-ray pulse.

In Figure 5, the current transient shapes are shown at various frequencies of 2CBr (Figure 5a) and hybrid 2CBr + W (Figure 5b) layers. The amplitude of the pulses of the current is lower than described in previous sections. Therefore, fewer carriers are collected during the period when the gap opens the X-rays. The amplitude of current pulse of 2CBr is stable up to 6 Hz, but at the higher frequency, it decreases. In contrast, the amplitude of a pulse of the hybrid 2CBr + W layer drops notably when the frequency rises. The drop saturates at frequencies higher than 6 Hz.

The full width at half maximum (r-FWHM) of the pulse can be calculated from the disc geometry. If a sensor is fast enough at the desired frequency, then the response full width at half maximum (r-FWHM) has to overlap the t-FWHM. The left coordinate in Figure 5c,d represents the dependence of t-FWHM and r-FWHM on the disc rotation frequency, respectively. The r-FWHM of the organic 2CBr layer at lower frequencies does not comply with t-FWHM. However, in the 6–13 Hz region, the values overlap within limits of error. In contrast, the r-FWHM of 2CBr + W does not match the one of t-FWHM. The r-FWHM of the 2CBr + W at 2.6 Hz is higher almost by a factor of 4 in comparison with t-FWHM. Subsequently, it saturates when the frequency exceeds 7 Hz and does not coincide with values of the t-FWHM. It must be noted that the frequency dependence of the response amplitude (r-PEAK) (Figure 5c,d ●) remains stable for organic layer (2CBr) and drops for hybrid organic–inorganic layer (2CBr + W) in the 3–6 Hz region. As a result, the response time of the layers produced in this work is approximately of the order of milliseconds, which is more than enough to develop the real-time X-ray imaging (>24 fps).

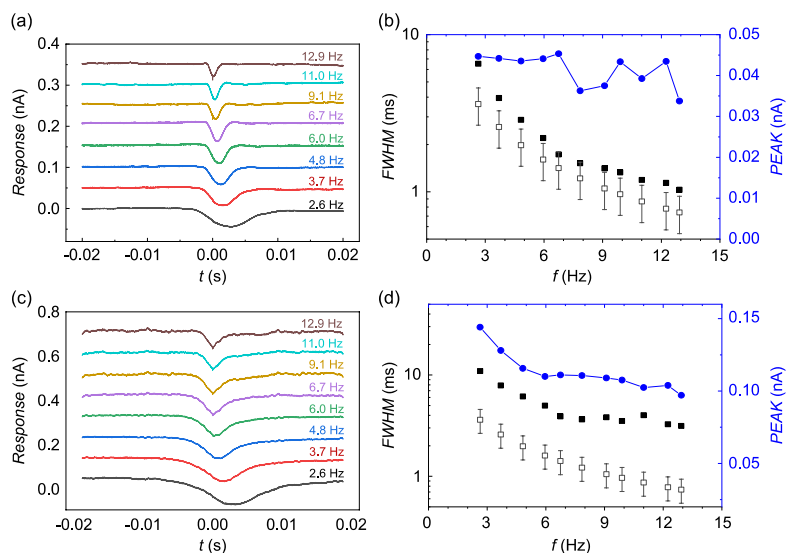


Figure 5. The current transients induced by the X-ray pulse of a) 2CBr and b) 2CBr + W dependent on various frequencies of the iron disc rotation. The full width at half maximum (FWHM) and amplitude of response current dependence on the frequency of the disc rotation for c) 2CBr and d) 2CBr + W; t-FWHM—X-ray pulse FWHM accounting to the disc geometry (\square), r-FWHM—FWHM of response current (\blacksquare), and r-PEAK—amplitude of response current (\bullet).

3. Conclusion

In conclusion, layers of small organic molecules blended with Wp were successfully produced for the first time by the MSC method. The Raman spectroscopy data indicated neither the reaction between the blended materials nor the destruction of an organic molecule. Although SEM and EDS images revealed that Wp collect into clusters in the blended layers containing the molecules with phenyl functional groups (2Ph+W), the distribution of Wp in the layers containing the molecules with carbazolyl-bromo groups (2CBr+W) is uniform. Among all the layers operating on the basis of direct X-ray conversion to an electric signal, the hybrid layers produced with molecules branched by the bromo (2CBr+W) stand out with high signal-to-noise ratio. Incorporation of Wp into the layers increased the photocurrent by approximately one order. The Monte Carlo calculations of the photocurrent in a uniform mix of W atoms and the organic material confirm the relationship between the photocurrent level and uniformity of distribution of Wp. The photocurrent increase may be explained by the multiplication of electron-hole pairs induced by the secondary electrons from the Wp, and as a result, the photocurrent level of the layers may be improved. It has been determined that the photocurrent dependence on X-ray flux is linear, so that the layers are applicable for detection of different X-ray doses. Importantly, the signal of layers consisting different types of molecules is stable during a permanent exposure to a flux of photons with energy of 17.5 keV up to 1 h, and the photocurrent level remains unchanged for at least 1 year. The responsiveness of the samples is fast enough to predict their successful applications in real-time X-ray imaging. Overall, our newly proposed approach, the MSC, showed the future applicability of hybrid organic-inorganic materials as an active layer for X-ray devices. In addition, this method can inspire future applications for X-ray devices to be drastically cheaper and thus accessible in the fields with a desperate need.

4. Experimental Section

Materials: Well-defined carbazolyl-containing molecular glasses 1,3-bis[6-(carbazol-9-yl)-5-(carbazol-9-methyl)-2-hydroxy-4-oxahexyloxy] benzene (2C), 1,3-bis[6-(carbazol-9-yl)-5-(diphenylamino-N-methyl)-2-hydroxy-4-oxahexyloxy]benzene (2Ph), and 1,3-bis[5-(3,6-dibromocarbazol-9-methyl)-6-(carbazol-9-yl)-2-hydroxy-4-oxahexyloxy]benzene (2CBr) were prepared by the nucleophilic opening of the oxirane ring of 1,3-di(carbazol-9-yl)-2-propanol, 1-(carbazol-9-yl)-3-diphenylamino-2-propanol or 1-(3,6-dibromocarbazol-9-yl)-3-(carbazol-9-yl)-2-propanol glycidyl ethers with 1,3-benzenediol in the presence of triethylamine. The synthesis was completed by Getautis and coworkers.^[47] X-ray diffraction patterns of these compounds show only broad halos. The glass transition temperatures (T_g) of the compounds 2C, 2Ph, and 2CBr established by a differential scanning calorimetric (DSC) method are 76, 52, and 96 °C, respectively. The mobility of holes for the layers produced using solution processing for various types of molecules range from 10^{-6} cm² V⁻¹ s⁻¹ (under electric fields used in this work) to 10^{-3} cm² V⁻¹ s⁻¹ ($F = 10^6$ V cm⁻¹) which was measured by the xerographic time of flight (XTOF) technique.

The tungsten powder (monocrystalline) was used in the preparation of hybrid organic-inorganic layers, bought from Sigma-Aldrich with particle diameter 0.6–1 μm and ≥99.9% trace metals basis.

Methods: In this research, the organic and hybrid organic-inorganic layers using small organic molecules and Wp were processed by MSC technique. First, the glass substrates were prepared for the deposition

of layers. The typical substrate dimensions were 10×10 mm². The aluminum electrode on the half area of a glass substrate surface was vacuum evaporated. The powder of organic materials was mixed with Wp. For a better mixture blending, the planetary mill FRITSCHER Pulverisette 7 was used. It should be noted that in this work, the layers were produced in room conditions without using solvents. The MSC technique comprises two steps: first, a melt is produced by heating the material or mixture and, second, the melt is evenly distributed on the substrate and cooled down while spinning. To reduce pause time between technological steps of melting and spinning, the spincoater SPI Supplies KW-4A was modified by a special stand with the heating element incorporated (More details in Supporting Information). After the melt was formed, the substrate was immediately spun with an acceleration of 250 rpm and continued to spin for 30 s at a rate of 500 rpm. Afterward, the circle-shaped aluminum top electrodes were vacuum-evaporated (diameter of 3 mm) with 1 mm width path. The purpose of the path to securely attach the second contact wire, not damaging the active zone of measurement. In this configuration, the connecting leads of electrodes are shifted to avoid possible shortening (details in Supporting Information). Usually three electrodes were maintained for a typical sample. The layer thickness was estimated from the capacitance leap by linearly increasing voltage and during the layer processing ensured to be 25–30 μm with no unwanted impurities incorporated. After attaching leads to the top and bottom electrodes, the sample was covered by paraffin wax film (Parafilm "M"). The samples were stored in dark room conditions without special maintenance.

The Raman spectra of the powder and of each individual layer were estimated by Bruker MultiRAM FT-Raman Spectrometer. Scanning electron microscopy (SEM) and EDS were performed using a Helios NanoLab 650 electron microscope with an electron energy of 5 keV.

For the breakdown voltage measurements, the 5, 10, 15, and 20 wt% weight fractions of Wp in the bulk of layers with 2C, 2Ph, and 2CBr materials were prepared. To compare the layers, the voltage was increased until the dielectric breakdown occurred in the layer. The breakdown was identified by the first current spike in the circuit.

The I - V characteristics were measured using a transimpedance amplifier with a 1 GΩ feedback resistor. Every experimental I - V point was measured in the dark and under the exposure to X-rays at a fixed voltage. The X-ray photocurrent measurements of the samples were performed using 17.5 keV K_α X-rays from a molybdenum-target X-ray tube under 35 kV with 1 mA anode current. The distance between the target and the sample was maintained 10 cm. X-ray flux was $\Phi = 3 \times 10^9$ cm⁻² s⁻¹. The long-term dark current and photocurrent were measured for hybrid layers once in 3 months at 50 V ($F = 20$ kV cm⁻¹).

For the best comparison of different samples, the photoswitching measurements were performed under same room conditions in 8 h. The current transient values were recorded by the Tektronix Series Mixed Signal Oscilloscope (DPO4000B) with the record length of 1000 points during the 40 s and 10 000 points for the 1 h of X-ray exposition.

The instrument, generating X-ray pulses with equilateral triangle intensity, was assembled by our technical group. The pulse was released by a diaphragm (a gap) situated on the edge of a rotating circle-shaped iron plate. The thickness of the plate was 1 mm. While the plate was spun, the X-rays were blocked, but when the diaphragm crosses the X-ray beam, the X-rays were opened and the exposure continued until the diaphragm turned away and the beam was again blocked by the iron cover. The diaphragm width was the same as an electrode of the sample (3 mm). The diameter of the iron plate was 100 mm. The disc-shaped plate was attached to an electric motor supplied by the adjustable voltage source. The plate was placed between the sample and the X-ray source and spun at the desired frequency. The higher the spin frequency of the disc, the sharper the peak of the X-ray pulse determined by the time when a diaphragm was opened. The duration of the full width at half maximum (f-FWHM) of the pulse was calculated from the disc geometry

$$\text{FWHM} = D/4\pi Rf \quad (1)$$

where D is the diameter of the diaphragm, R is the radius of the disc, and f is the frequency of rotation.

The theoretical values of the photocurrent which are presented in the third and fourth columns of Table 1b, were calculated by Monte Carlo simulation of coupled electron–photon transport (the electron and photon interaction cross sections that were used for the Monte Carlo simulations were taken from evaluated electron data library [EEDL]^[54] and the evaluated photo data library [EPDL]^[55] respectively, and the atomic relaxation data were taken from evaluated atomic data library [EADL]).^[56] Those simulations were performed neglecting charge carrier recombination, trapping, and the electric field effects.

Since the sensitivity was defined as the ratio of the photocurrent density and the absorbed dose rate, the accuracy of the sensitivity values (given in the last column of Table 1b) depends on the accuracy of estimation of the absorbed dose rate. In the present work, the absorbed dose rate was calculated using the cross sections of photoelectric absorption obtained from XCOM Photon Cross Sections Database.^[57] Such calculation is based on the assumption that the entire energy of the absorbed photons remains inside the layer (in the form of heat).

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

The authors acknowledge Center of Spectroscopic Characterization of Materials and Electronic/Molecular Processes (“SPECTROVERSUM” www.spectroversum.fv.vu.lt) at Lithuanian National Center for Physical Sciences and Technology for use of spectroscopic equipment.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords

hybrid organic–inorganic layers, melt spin coating processing, X-ray sensors

Received: July 29, 2019

Revised: September 19, 2019

Published online: October 21, 2019

- [1] Y. Yang, F. Wudl, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1401.
 [2] J. S. Chang, A. F. Facchetti, R. Reuss, *IEEE J. Emerg. Sel. Top. Circuits Syst.* **2017**, *7*, 7.
 [3] D. Li, W.-Y. Lai, Y.-Z. Zhang, W. Huang, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704738.
 [4] Y. van de Burgt, A. Melianas, S. T. Keene, G. Malliaras, A. Salleo, *Nat. Electron.* **2018**, *1*, 386.
 [5] J. Park, S. Lee, H. H. Lee, *Org. Electron.* **2006**, *7*, 256.
 [6] Y. Yuan, G. Giri, A. L. Ayzner, A. P. Zoombelt, S. C. B. Mannsfeld, J. Chen, D. Nordlund, M. F. Toney, J. Huang, Z. Bao, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3005.
 [7] H. Yang, P. Jjiang, *Langmuir* **2010**, *26*, 13173.
 [8] C. Giroto, D. Moia, B. P. Rand, P. Heremans, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 64.
 [9] C. S. Kim, S. Lee, E. D. Gomez, J. E. Anthony, Y.-L. Loo, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 103302.
 [10] A. Shareenko, M. F. Toney, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 463.

- [11] T. Li, W. A. Dunlap-Shohl, Q. Han, D. B. Mitzi, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 6200.
 [12] D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos, J. Rosner, D. R. Medeiros, Z. Xu, C. Noyan, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1772.
 [13] Y. Zhao, A. Gumyusenge, J. He, G. Qu, W. W. McNutt, Y. Long, H. Zhang, L. Huang, Y. Diao, J. Mei, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1705584.
 [14] Y. Zhao, X. Zhao, M. Roders, A. Gumyusenge, A. L. Ayzner, J. Mei, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1605056.
 [15] G. Xue, Y. Zhao, X. Zhao, H. Li, J. Mei, *Adv. Electron. Mater.* **2018**, *4*, 1700414.
 [16] A. Rahmanudin, L. Yao, X. A. Jeanbourquin, Y. Liu, A. Sekar, E. Ripaud, K. Sivula, *Green Chem.* **2018**, *20*, 2218.
 [17] T. Li, W. A. Dunlap-Shohl, E. W. Reinheimer, P. Le Magueres, D. B. Mitzi, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 1168.
 [18] R. Ma, B. Zhu, Q. Zeng, P. Wang, Y. Wang, C. Liu, C. Shen, *Materials* **2019**, *12*, 525.
 [19] T. Li, A. M. Zeidell, G. Findik, W. A. Dunlap-Shohl, J. Euvrard, K. Gundogdu, O. D. Jurchescu, D. B. Mitzi, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 4267.
 [20] G. C. Papavassiliou, G. A. Mousdis, G. C. Anyfantis, *Z. Für Naturforschung B* **2010**, *65*, 516.
 [21] J.-C. Ribierre, Z. Li, X. Liu, E. Lacaze, B. Heinrich, S. Méry, P. Slezckowski, Y. Xiao, F. Lafolet, D. Hashizume, T. Aoyama, M. Uchiyama, J. W. Wu, E. Zaborova, F. Fages, A. D’Aléo, F. Mathevet, C. Adachi, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 3190.
 [22] T. Sasaki, M. Sakai, T. Ko, Y. Okada, H. Yamauchi, K. Kudo, Y. Sadamitsu, S. Shinamura, *Adv. Electron. Mater.* **2016**, *2*, 1500221.
 [23] S. V. Ley, D. E. Fitzpatrick, R. J. Ingham, R. M. Myers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3449.
 [24] A. Wiebe, T. Gieshoff, S. Möhle, E. Rodrigo, M. Zirbes, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5594.
 [25] B. Del Secco, L. Ravotto, T. V. Espipova, S. A. Vinogradov, D. Genovesi, N. Zaccaroni, E. Rampazzo, L. Prodi, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2019**, *18*, 2142.
 [26] T. M. Brenner, D. A. Egger, L. Kronik, G. Hodes, D. Cahen, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 15007.
 [27] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, R. Kumar, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1232.
 [28] P. Grey, S. N. Fernandes, D. Gaspar, E. Fortunato, R. Martins, M. H. Godinho, L. Pereira, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1805279.
 [29] P. Rodríguez-Garnica, M. M. Salazar-Hernández, J. Maldonado-Estudillo, N. Saldaña-Piña, G. Sotelo-Rodríguez, B. Huichapá-Rocha, G. González-García, A. Alatorre-Ordaz, J. A. Gutiérrez, *Mater. Chem. Phys.* **2019**, *229*, 156.
 [30] L. Basirico, A. Ciavatti, T. Cramer, P. Cosseddu, A. Bonfiglio, B. Fraboni, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13063.
 [31] A. Intaniwet, C. A. Mills, M. Shkunov, H. Thiem, J. L. Keddie, P. J. Sellin, *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 064513.
 [32] B. Elshahat, H. S. Gill, I. Filipyev, S. Shrestha, J. Hesser, J. Kumar, A. Karellas, P. Zygmanski, E. Sajo, *Med. Phys.* **2015**, *42*, 4027.
 [33] R. Dobužinskas, A. Poškus, K. Arlauskas, *Org. Electron.* **2015**, *18*, 37.
 [34] A. Intaniwet, C. A. Mills, M. Shkunov, P. J. Sellin, J. L. Keddie, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 235502.
 [35] C. A. Mills, H. Al-Otaibi, A. Intaniwet, M. Shkunov, S. Pani, J. L. Keddie, P. J. Sellin, *J. Phys. Appl. Phys.* **2013**, *46*, 275102.
 [36] Y. C. Kim, K. H. Kim, D.-Y. Son, D.-N. Jeong, J.-Y. Seo, Y. S. Choi, I. T. Han, S. Y. Lee, N.-G. Park, *Nature* **2017**, *550*, 87.
 [37] H. M. Thiriranne, K. D. G. I. Jayawardena, A. J. Parnell, R. M. I. Bandara, A. Karalasingam, S. Pani, J. E. Huerdler, D. G. Lidzey, S. F. Tedde, A. Nisbet, C. A. Mills, S. R. P. Silva, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2926.
 [38] Y. Wang, X. Liu, X. Li, F. Zhai, S. Yan, N. Liu, Z. Chai, Y. Xu, X. Ouyang, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8030.

- [39] J. Xie, Y. Wang, W. Liu, X. Yin, L. Chen, Y. Zou, J. Diwu, Z. Chai, T. E. Albrecht-Schmitt, G. Liu, S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 7500.
- [40] T. Evans, B. Burlton, G. Devenish, G. Stevens, M. Lewis, K. Gower Thomas, *Clin. Radiol.* **2016**, 71, 27.
- [41] B. Lazzari, G. Belli, C. Gori, M. Rosselli Del Turco, *Med. Phys.* **2007**, 34, 2730.
- [42] S. Kasap, J. B. Frey, G. Belev, O. Tousignant, H. Mani, J. Greenspan, L. Laperriere, O. Bubon, A. Reznik, G. DeCrescenzo, K. S. Karim, J. A. Rowlands, *Sensors* **2011**, 11, 5112.
- [43] R. N. Cahn, B. Cederström, M. Danielsson, A. Hall, M. Lundqvist, D. Nygren, *Med. Phys.* **1999**, 26, 2680.
- [44] P. Després, G. Beaudoin, P. Gravel, J. A. de Guise, *Med. Phys.* **2005**, 32, 1193.
- [45] M. Lindner, P. Fischer, S. Florin, R. Go, K. Runge, C. Schwarz, A. So, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **2001**, 466, 63.
- [46] J. Heller, D. Lyman, W. Hewett, *Die Makromol. Chem.* **1963**, 73, 48.
- [47] M. Daskeviciene, V. Getautis, J. V. Grazulevicius, A. Stanisauskaite, J. Antulis, V. Gaidelis, V. Jankauskas, J. Sidaravicius, *J. Imaging Sci. Techn.* **2002**, 46, 467.
- [48] S. Kutkevicius, A. Stanisauskaite, V. Getautis, A. Railaite, S. Uss, *J. Für Prakt. Chemie/Chemiker-Ztg.* **1995**, 337, 315.
- [49] V. Gaidelis, J. Gavutiene, V. Getautis, J. V. Grazulevicius, V. Jankauskas, R. Kavaliunas, R. Lazauskaite, O. Paliulis, M. A. Rossman, D. J. Sidaravicius, T. P. Smith, A. Stanisauskaite, *US 6214503B1*, **2001**.
- [50] R. A. Nyquist, *Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra*; Academic Press, San Diego, CA, USA, **2001**.
- [51] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*; Elsevier, Academic Press, San Diego, CA, **1991**.
- [52] G. Juška, K. Arlauskas, K. Genevičius, *Lith. J. Phys.* **2016**, 56, 182.
- [53] K. Irikura, Electron-Impact Cross Section for Ionization and Excitation, NIST Standard Reference Database 107, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA **1997**.
- [54] S. T. Perkins, D. E. Cullen, S. M. Seltzer, *Tables and Graphs of Electron-Interaction Cross Sections from 10 eV to 100 GeV Derived from the LLNL Evaluated Electron Data Library (EEDL), Z = 1–100*, Lawrence Livermore National Lab., Livermore, CA **1991**.
- [55] D. E. Cullen, J. H. Hubbell, L. Kissel, *EPDL97: The Evaluated Photo Data Library '97 Version*, Lawrence Livermore National Lab., Livermore, CA **1997**.
- [56] S. T. Perkins, D. E. Cullen, M. H. Chen, J. Rathkopf, J. Scofield, J. H. Hubbell, *Tables and Graphs of Atomic Subshell and Relaxation Data Derived from the LLNL Evaluated Atomic Data Library (EADL), Z = 1–100*, Lawrence Livermore National Lab., Livermore, CA **1991**.
- [57] S. Seltzer, XCOM-Photon Cross Sections Database, NIST Standard Reference Database 8, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA **1987**.

3-oji publikacija / 3rd publication

A physical mechanism of sensitivity enhancement of organic X-ray
detectors with tungsten nanoparticles

Andrius Poškus, Rokas Dobužinskas, Mindaugas Viliūnas, Kęstutis
Arlauskas

Lithuanian Journal of Physics **60** (2020) 91–107

DOI:10.3952/physics.v60i2.4225

Perspausdinta su Lietuvos mokslų akademijos leidimu

Reprinted with permission from the *Lithuanian Academy of Sciences*

A PHYSICAL MECHANISM OF SENSITIVITY ENHANCEMENT OF ORGANIC X-RAY DETECTORS WITH TUNGSTEN NANOPARTICLES

A. Poškus, R. Dobužinskas*, M. Viliūnas, and K. Arlauskas

Institute of Chemical Physics, Faculty of Physics, Vilnius University, Saulėtekio 3, 10257 Vilnius, Lithuania

Email: rokas.dobuzinskas@ff.vu.lt

Received 19 November 2019; revised 22 January 2020; accepted 23 January 2020

A simple theoretical model explaining the increase of X-ray sensitivity caused by adding tungsten nanoparticles into thin layers of organic materials is proposed. The mentioned increase of sensitivity is caused by quenched electron multiplication due to secondary electron emission from tungsten particles. After some simplifying assumptions, an expression of the electron multiplication factor K is derived for the case when tungsten atoms are uniformly mixed with the matrix material. The main assumption of the model is the existence of a threshold energy E_{\min} of the order of 0.1 eV, below which the recombination of charge carriers prevents them from being accelerated by the electric field to energies sufficient for impact ionization. It is shown that this assumption makes the increase of K and photocurrent with increasing electric field much slower than the exponential increase commonly associated with an electron avalanche, and K may even start to decrease when the electric field strength exceeds a certain value. Another factor, which has an adverse effect on the X-ray sensitivity, is the ionization energy loss of photoelectrons inside metallic nanoparticles. The results of Monte Carlo simulations show that in the case of spherical tungsten particles with 0.8 μm diameter, the latter phenomenon may cause an additional decrease of the sensitivity by as much as 75%. In order to reduce this effect, the size of nanoparticles should be reduced, or, alternatively, most of the photoelectrons should be generated in the organic matrix rather than inside the nanoparticles.

Keywords: hybrid organic-inorganic X-ray sensors, physical mechanism, Monte Carlo simulation

PACS: 73.61.-r

1. Introduction

Organic thin film X-ray sensors are an emerging topic of organic electronics [1–7]. As demonstrated by recent applications of high sensitivity and signal-to-noise ratio organic devices, they can be used for efficient direct and indirect charge conversion of X-rays to electric current [8–11]. In addition, organic light emitting diodes (OLED) with organic field effect transistor arrays (OFET) are successfully applied for mobile devices, television and in flexible bio-compatible electronics [12–16], thus the organic X-ray imaging devices may also be immediately incorporated in the existing industry.

The production of organic functional films has important advantages over widespread silicon semiconducting technologies. Organic layers are mostly produced using solution processing techniques such as drop-casting, spin-coating and doctor blade [17–19]. These are applicable for fast production of large-area devices using roll-to-roll technologies under room conditions, making the manufacturing process vastly cheaper with a significant reduction of power consumption [20–23].

However, solution processing techniques have some disadvantages. The final layers are contaminated with trace amounts of solvents, degrading their electrical properties [24, 25]. Moreover, for

the multilayer production different solvents need to be carefully selected, thus the production design becomes difficult and so the high-quality materials may never be applied. We proposed a new approach, the melt spin-coating (MSC) technique [26], where during a layer production the liquid phase is achieved by applying higher temperature ($\sim 100^\circ\text{C}$) to the material until it melts. Then the melt is spun to form the layer with a smooth surface. In such a way solvents are not used, and this may overcome the problems of using solvents [27, 28].

The X-ray absorption is characterized by the attenuation coefficient X of a material Z : $X \sim Z^4/E^3$, where E is the X-ray photon energy and Z is the atomic number. Thus, the coefficient X strongly depends on the elemental composition of materials [29]. Organic compounds consist of low- Z chemical elements (mostly carbon and hydrogen) and possess low X-ray absorption. To increase the absorption of X-rays, we incorporated heavy metallic particles into the organic bulk and produced hybrid organic-inorganic films. Recently, such approach was demonstrated to be successful by different researchers [30–33], but the complete physical mechanism of charge excitation and transfer in such films is still not known and has been little discussed. Moreover, the effect of distribution of X-ray absorbent particles in the organic bulk has not been widely considered, although it may also contribute to the optimization of such devices.

Recently, we investigated the films composed of three types of carbazolyl-containing molecules mixed with tungsten particles [34–37]. The X-ray induced signal and the electrical properties of the films varied depending on a type of the molecules. The differences of X-ray sensitivities of these hybrid films raised the questions concerning the physical mechanism of sensitivity and signal magnitude. Interestingly, the shape of distribution of tungsten particles was different in different organic materials. In the layers produced of molecules branched with carbazole, the clustering of tungsten particles occurs (for example, see Fig. 2 in [26]). These effects underline the need for a deeper theoretical evaluation of X-ray absorption, charge transfer and the effect of tungsten particles on the X-ray-induced signal measured in these films.

In Refs. [8, 30, 33], the sensitivity is defined as the average charge collected from the unit volume divided by the average absorbed dose (i.e. by the av-

erage energy absorbed per unit mass). As a result, differences of the sensitivity values obtained for different materials or for different thicknesses cannot be explained in terms of different rates of photogeneration of charge carriers alone: an increase of the photogeneration rate due to a greater attenuation quantum efficiency (QE) is proportional to the corresponding increase of the absorbed dose rate, so the sensitivity would be independent of QE if the collected charge was equal to the photogenerated charge and if the photogenerated charge per unit absorbed energy was the same. Thus, there are two possible factors that can cause a change of sensitivity:

- 1) differences in the processes of charge carrier loss (for example, due to recombination) or additional generation sustained by sources of energy other than the incident X-ray radiation (for example, secondary electron emission due to acceleration of electrons by electric field),

- 2) differences in the W value of the material.

The W value is defined as the average energy required to create an ion pair. It is known [38] that the W values of organic materials composed of simple molecules are equal to (20–30) eV. Consequently, one should not observe a change of sensitivity greater than approximately 30% if the difference of W values of the organic matrix was the main factor causing the differences of sensitivities (presence of high- Z nanoparticles cannot have a significant effect on the overall W value of the layer, and this has been confirmed by Monte Carlo simulations). The actual relative differences of sensitivity measured in different layers of equal thickness and at equal applied voltage are frequently of the order of 100% [26]. Thus, those differences must be mainly caused by the first of the two mentioned factors, i.e. the charge carrier loss or additional generation. In particular, an increase of sensitivity may be a result of a more efficient charge collection (i.e. decrease of the recombination rate). However, if one compares the sensitivities of two thin layers differing by the mass fraction of high- Z nanoparticles, but having the same organic matrix, equal thickness, and at the same applied voltage, then it is hardly possible that the recombination rate will differ by a large factor that is frequently observed. An alternative mechanism of the sensitivity change caused by addition of the high- Z nanoparticles to the organic material is proposed in the present work. This change consists of two terms, one of which is positive, while another is negative:

1) an increase of sensitivity due to the field-stimulated secondary emission of charge carriers from the high- Z nanoparticles,

2) a decrease of sensitivity due to the ionization energy losses of secondary electrons inside the bulk of metallic high- Z nanoparticles.

A partial theoretical treatment of those two effects will be presented in Section 3. Before that, the experimental results are presented.

2. Experiment

Carbazolyl-containing molecular glasses 1,3-bis[6-(carbazol-9-yl)-5-(carbazol-9-methyl)-2-hydroxy-4-oxahexyloxy]benzene (**2C**), 1,3-bis[6-(carbazol-9-yl)-5-(diphenylamino- N -methyl)-2-hydroxy-4-oxahexyloxy]benzene (**2Ph**) and 1,3-bis[5-(3,6-dibromocarbazol-9-methyl)-6-(carbazol-9-yl)-2-hydroxy-4-oxahexyloxy]benzene (**2CBr**) were mixed with monocrystalline tungsten particles (W_p) and deposited by the melt spin-coating (MSC) technique. In all cases, the weight fraction of tungsten was 0.04. The average diameter of the tungsten particles was $0.8 \mu\text{m}$. The structural formulas of the organic matrix materials are shown in Fig. 1. The sample production diagram is shown in Fig. 2.

First, the glass substrates of a size of $10 \times 10 \text{ mm}$ were pre-cleaned (I). Second, the aluminum electrode was vacuum evaporated with a thickness of 400 nm (II). Then the MSC method was applied for the deposition of hybrid organic-inorganic layers (III). The powder of carbazolyl-containing molecules mixed with W_p was placed on the substrate, then the mixture was melted down and spun at a desired frequency to form a uniform layer with a thickness of $25 \mu\text{m}$. After the layer deposition, the sample was repeatedly put in a vacuum chamber to form top electrodes with a diameter of 3 and 1 mm wide path. The path width of 1 mm ensures a secure distance of the connections of filament wires between the top and bottom electrodes (V). The sample was encapsulated with paraffin wax and placed 10 cm from the X-ray source to avoid the possible influence of ionization effects on the signal.

The I - V characteristics were measured using a transimpedance amplifier with $1 \text{ G}\Omega$ feedback resistor. The dependence of photocurrent ($I = I_{X\text{-ray}} - I_{\text{dark}}$) on voltage, shown in Fig. 3, was calculated from I - V characteristics, where I_{dark} is the current measured in dark and $I_{X\text{-ray}}$ is the current measured under exposure of X-rays. The measurements were performed using X-rays from a molybdenum target

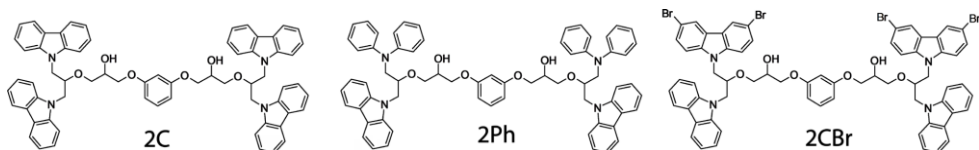


Fig. 1. Carbazolyl-containing molecules used in preparation of hybrid organic-inorganic films. **2C**, 4 functional groups of carbazole; **2Ph**, 2 of phenyl and 2 of carbazole; **2CBr**, 2 of carbazole and 2 of carbazole functional groups with bromine branches.

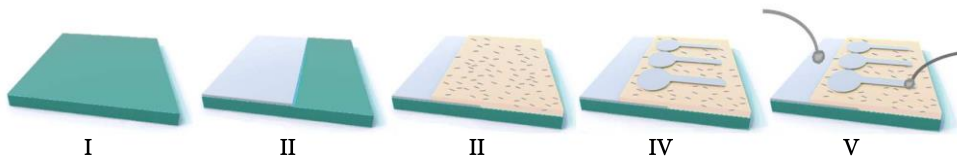


Fig. 2. Sample preparation diagram: I, pre-cleaned glass substrate; II, half-area vacuum evaporated aluminum electrode; III, a hybrid layer produced by MSC with a half-cleaned area of the bottom electrode; IV, vacuum evaporated top circle-shaped electrodes with 3 mm diameter and 1 mm width path; V, sample with filament wires attached to the top (1) and bottom (2) electrodes.

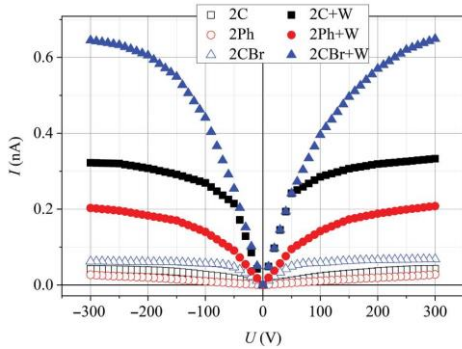


Fig. 3. Voltage dependence of the X-ray-induced photocurrent in the six investigated layers with a thickness of $25\ \mu\text{m}$ [26].

X-ray tube under 35 kV with 1 mA anode current. Approximately 40% of all incident X-ray photons correspond to the $17.5\ \text{keV}$ K_{α} line of characteristic Mo radiation. The flux of K_{α} photons reaching the top electrode of a sample is approximately equal to $\Phi = 2.4 \cdot 10^9\ \text{cm}^{-2}\ \text{s}^{-1}$. The remaining 60% of the total incident X-ray flux consists of characteristic K_{β} and K_{γ} radiation, as well as of bremsstrahlung photons with a continuous energy spectrum starting at approximately 5 keV (photons with energies less than 5 keV are practically completely absorbed in the glass of the X-ray tube) and ending at 35 keV.

Figure 3 presents the voltage dependence of the X-ray-induced photocurrent in the six layers with a thickness of $25\ \mu\text{m}$. Table 1 presents the maximum photocurrent densities ($j_{\text{exp. max}}$) measured for those layers, the corresponding values of the sen-

Table 1. Values of the maximum photocurrent and the corresponding sensitivity of six layers with a thickness of $25\ \mu\text{m}$ [26].

Material	$j_{\text{exp. max}}$, nA cm^{-2}	j_{th} , nA cm^{-2}	$j_{\text{th. hom.}}$, nA cm^{-2}	S , $\text{nC mGy}^{-1}\ \text{cm}^{-3}$
2C	0.60	1.7	–	38
2Ph	0.39	1.7	–	25
2CBr	0.96	49.8	–	1.5
2C+W	4.67	4.1	17.0	30
2Ph+W	2.97	4.1	17.0	19
2CBr+W	9.19	49.7	57.4	12

sitivity (S) and the theoretical current densities (j_{th} and $j_{\text{th. hom.}}$) calculated as described in Section 3. j_{th} has been calculated by taking into account the ionization energy losses inside Wp, whereas $j_{\text{th. hom.}}$ has been calculated for the case when those losses are negligible (i.e. a homogeneous mix of atoms, or extremely small nanoparticles). Both j_{th} and $j_{\text{th. hom.}}$ have been calculated ignoring the effects of recombination and acceleration in the external electric field (because of the complexity of the simulations, and because the relevant material parameters are unknown). The uncertainty of the theoretical values of photocurrent presented in Table 1 is approximately 30% (mainly caused by uncertainty of the density of the matrix material, which was approximately equal to $2.5\ \text{g/cm}^3$).

Figure 4 presents the dependence of sensitivity on the electric field strength for the layers composed of 2CBr blended with Wp in the case of four values of the layer thickness.

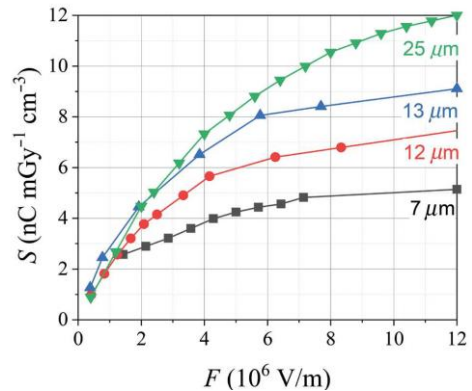


Fig. 4. Dependence of the X-ray sensitivity on electric field strength in the layers composed of 2CBr+Wp with thicknesses of 7, 12, 13 and $25\ \mu\text{m}$.

3. Discussion

Since the theoretical photocurrent has been calculated neglecting charge carrier recombination, trapping and electric field effects, the theoretical values presented in Table 1 are significantly different from the experimental values. The fact that the experimental photocurrent is in most cases significantly less than the theoretical one, as well as the fact that the experimental photocurrent

depends on the electric field strength in the entire range of voltages investigated in the present work (see Fig. 3) indicates that the charge carrier loss due to recombination has a strong influence on the measured current density. The mentioned recombination reduces the fraction of generated carriers that reach the electrodes, and this fraction increases with electric field strength. Accordingly, the photocurrent increases with increasing voltage. An especially large difference between the theoretical and experimental photocurrents is observed in the case of the layers containing Br (see Table 1). This means that the charge carrier loss due to recombination is more important in 2CBr than in 2C and 2Ph. Another obvious difference between the experimental and theoretical results is a much larger relative increase of the measured photocurrent after adding tungsten particles into the layer in comparison with the relative increase predicted by simplified theoretical calculations (see Table 1). This discrepancy can be explained by the field-assisted impact ionization of tungsten atoms (as mentioned, electric field effects, including field-assisted ionization, have not been taken into account when calculating the theoretical photocurrent). A detailed discussion of the latter effect is presented in Subsection 3.1. The method of calculation of j_{th} , which takes into account the ionization energy losses inside the metallic nanoparticles (but does not take into account recombination and field effects), will be described in Subsection 3.2.

Near the thermal equilibrium (when charge carrier energies are of the order of kT), the electric current in organic materials is mainly caused by motion of holes. However, this fact is not important at much higher energies when the charge carriers are mainly generated by electron impact. Since the following discussion will deal mainly with kinetic energies of the order of 1 eV or greater, the charge carriers will be assumed to be electrons. Moreover, since the role of chemical binding effects (including the band structure of charge carrier energy levels in the material) decreases with increasing energy, and bearing in mind that the theoretical model described below is intended to be only a crude approximation of the physical reality, all quantitative estimates will be done by treating the materials as collections of isolated neutral atoms.

3.1. The effect of the field-assisted secondary emission from high-Z nanoparticles

It is known that the recombination cross-section decreases with increasing electron energy. Consequently, the dominant interaction mechanisms of the electrons with energy (E) of the order of 1 eV are elastic scattering (defined by zero change of the electron energy during each collision) and impact ionization. The elastic scattering is by far the most probable interaction at $1 \text{ eV} < E < 100 \text{ eV}$ [39], and it determines the free path. Tungsten has a lower ionization threshold (7.8 eV) than the other elements present in the investigated layers. Among the latter elements, carbon has the lowest ionization threshold (11.3 eV). Assuming that recombination and energy loss to other types of inelastic scattering are negligible, the electrons with energies less than the ionization threshold E' can be accelerated by the electric field to energies higher than E' and cause impact ionization. If two electrons existing after such an event are not lost to recombination and if their energy is not lost to other types of inelastic scattering, they will also be accelerated, so that an electron avalanche develops. The mean distance (l_i) travelled by an electron with zero initial energy before an impact ionization of a tungsten atom can be easily calculated assuming that:

- 1) tungsten atoms are uniformly mixed with the matrix material,
- 2) l_i is much greater than the free path λ (the average distance between two elastic collisions),
- 3) elastic scattering is isotropic (this is approximately true when E is of the order of a few eV),
- 4) there are no other energy loss mechanisms.

As it follows from assumption 2, an electron experiences a very large number of elastic collisions before causing an impact ionization of a tungsten atom. As it follows from assumption 3, the change of the electron direction after each elastic collision is typically large (there is a 50% chance that the scattering angle will be greater than 90°). Consequently, the electron path is very erratic, and it stays inside a relatively small volume with linear dimensions that are much less than the total path (l) travelled by the electron. In the presence of an external electric field, the mentioned random motion is superimposed on the gradual drift of the electron in the direction of the external force. If the electron path is large enough, the displacement caused by

the drift (x) may become much greater than the lateral displacement due to the random motion. In such a case, the overall shape of the electron path becomes similar to a straight line parallel to the external force. However, microscopically, it includes a large number of random changes of the direction. This means that the total path travelled by the electron is much greater than the displacement due to the drift ($l \gg x$).

Under those assumptions, the average path dl travelled by the electron during the infinitesimal period of time dt can be related to the average displacement dx along the direction of electric field by the equality

$$dl = (v / v_{\text{dr}}) dx, \quad (1)$$

where v is the total speed of the electron, and v_{dr} is the drift speed:

$$v_{\text{dr}} = \mu F. \quad (2)$$

Here μ is the mobility and F is the electric field strength (if F is expressed in V/m, then its numerical value may be interpreted as the force exerted by the field on the electron in units of eV/m). As mentioned, $dl \gg dx$ because $v \gg v_{\text{dr}}$. In Eq. (1), it is assumed that the displacement caused by drift (denoted by dx) occurs over a very large number of elastic collisions, so that the random fluctuations average out and the net displacement has the same direction as the external force, although a single elastic collision may cause a temporary displacement in a different direction (for example, this happens when the electron is scattered in the direction opposite to the external force). Also, the displacement caused by drift is equal to

$$dx = dE / (eF), \quad (3)$$

where dE is the increase of the electron energy after its displacement by dx along the direction of the field, and e is the elementary charge. The values of v and μ are related to E as follows:

$$v = \sqrt{2E / m}. \quad (4)$$

Here m is the electron mass, and

$$\mu = e\lambda / \sqrt{2Em}, \quad (5)$$

where λ is the free path

$$\lambda = 1 / \Sigma_{\text{elast}}, \quad (6)$$

and Σ_{elast} is the macroscopic cross-section of elastic scattering, which depends on E . Using the tabulated electron scattering cross-sections for neutral atoms [39], it has been determined that the mentioned dependence is approximately a power function when E is of the order of a few electronvolts:

$$\Sigma_{\text{elast}} = \Sigma_1 E^{-\alpha}. \quad (7)$$

In the case of a homogeneous blend 2CBr+W with a density of 2.5 g/cm³ and a tungsten weight fraction of 0.04, the exponent α is equal to 0.76, and $\Sigma_1 = 7.19 \cdot 10^8$ (assuming that E is expressed in electronvolts and Σ_{elast} is expressed in m⁻¹). By combining all equations presented above, the following relationship between l and E is obtained,

$$dl = \frac{1}{f} E^\beta dE, \quad (8)$$

or, equivalently,

$$l = \frac{1}{f(1+\beta)} E^{1+\beta}, \quad (9)$$

where

$$\beta = 1 - \alpha \quad (10)$$

and

$$f = \frac{F^2}{2\Sigma_1} \quad (11)$$

(it is assumed that F is measured in V/m). If $F = 1.2 \cdot 10^7$ V/m (which corresponds to voltage of 300 V applied to a layer with 25 μm thickness) and the other conditions are as indicated above, then $f \approx 1.0 \cdot 10^5$. The average path until impact ionization (l_i) can be calculated as follows:

$$l_i = \int_0^\infty l \frac{dP}{dl} dl. \quad (12)$$

Here dP/dl is the probability density of the path l at the moment of impact ionization. Because of the functional relationship (9) between l and E , it

is more convenient to use the average energy of the incident electron at the moment of impact ionization (E_i) instead of l_i ,

$$E_i = \int_0^{\infty} E \frac{dP}{dE} dE, \quad (13)$$

where dP/dE is the probability density of the electron energy E at the moment of impact ionization:

$$\frac{dP}{dE} = \frac{1}{f} \Sigma_{\text{ion}}(E) E^{\beta} \times \exp \left[-\frac{1}{f} \int_0^E \Sigma_{\text{ion}}(y) y^{\beta} dy \right]. \quad (14)$$

Here $\Sigma_{\text{ion}}(E)$ is the macroscopic cross-section of impact ionization. The preexponential factor in Eq. (14) is equal to the probability density of impact ionization as a function of electron energy E , whereas the exponential factor is equal to the probability that the electron is accelerated from 0 to energy E or greater before the impact ionization event (in other words, that its path is $l(E)$ or greater, where the function $l(E)$ is defined by Eq. (9)). The approximate value of l_i can be obtained by substituting E_i into Eq. (9).

The value of l_i corresponding to the ionization of tungsten atoms at the conditions indicated above is $155 \mu\text{m}$. The value of l_i corresponding to the ionization of carbon (C) atoms under the same conditions is $170 \mu\text{m}$. The root mean square value of linear displacement of the electron during the same period due to random motion caused by multiple elastic scattering is equal to

$$\Delta x = \sqrt{2Dt} \approx \sqrt{2\lambda l_i / 3}, \quad (15)$$

where $D = \nu\lambda / 3$ is the approximate diffusion coefficient (this expression of D is valid in the case of isotropic elastic scattering), and $t = l_i / \nu$ is the approximate time of acceleration. Δx is equal to the size of the region that would contain most of the electron trajectory if there was no drift during the process of acceleration. Using the values of l_i mentioned above and assuming that λ corresponds to kinetic energy of a few electronvolts, the value of Δx calculated according to Eq. (15) is of the order of $0.1 \mu\text{m}$. The displacement of

the electron due to drift under the same conditions is of the order of $1 \mu\text{m}$. Since these values of the displacement are much less than the layer thickness, impact ionization can be an important contribution to the total electric current. The mentioned values of l_i indicate that the impact ionization of tungsten is more probable than the impact ionization of the organic matrix.

Another factor to consider when discussing the possibility of an electron avalanche in an organic-inorganic blend is the energy of two electrons existing after an impact ionization event. This is because the cross-sections of inelastic scattering and recombination in the organic matrix are much greater at $E < 1 \text{ eV}$ than at energies of the order of 1 eV or greater. In particular, it is a well-known fact that the recombination cross-section increases when the electron speed is decreased. Consequently, if the charge carrier energy is less than approximately 1 eV , then acceleration to E' may become impossible. The calculations show that the electron energy E_i after traveling the path l_i at the conditions indicated above exceeds E' by 3.1 eV in the case of ionization of tungsten, and by 0.45 eV in the case of ionization of C (difference of the latter two values is caused by much higher concentration of C in comparison with that of tungsten). The mentioned value of $E_i - E'$ is equal to the average total energy of the two electrons existing after an impact ionization event. Thus, impact ionization of the organic matrix cannot cause an electron avalanche (intense inelastic scattering prevents further acceleration of two low-energy electrons existing after an impact ionization of the organic matrix). For the same reason, the electron avalanche does not occur without exposure to X-ray radiation: intense inelastic scattering (including the process of recombination) keeps the energy of charge carriers at values of the order of kT even in the case of a relatively strong electric field. In contrast, the energies of two electrons existing after an impact ionization of tungsten belong to the high-energy range ($E \sim 1 \text{ eV}$), where the acceleration to E' is possible, so that an electron avalanche develops.

As it is clear from the discussion presented above, the effect of the impact ionization of tungsten atoms under the mentioned assumptions is qualitatively different from the effect of the impact ionization of the organic matrix. The former

can potentially lead to an electron avalanche and a consequent exponential growth of the photocurrent with increasing electric field strength, whereas the latter can only cause an increase of the current by a factor of two at most (due to creation of two low-energy electrons, which cannot cause further impact ionization). The overall dependence of the photocurrent on the electric field strength is a result of a ‘competition’ between these two processes. The mentioned dependence is approximately equal to the product of the photocurrent observed in absence of the field-stimulated electron multiplication, and of the multiplication factor (K) reflecting the latter effect. The approximate calculation of K is presented below.

In accordance with the previous discussion, it will be assumed that the energy dependence of the macroscopic cross-section of electron inelastic scattering consists of three regions (see Fig. 5): (I) the low-energy region ($E < E_{\min}$), where inelastic interactions are extremely frequent and prevent a significant acceleration in an electric field, (II) the range $E_{\min} < E < E'$, where the inelastic collisions are relatively infrequent and do not interfere with acceleration in an electric field, (III) the range $E > E'$, where impact ionization is significant. The ionization threshold E' is defined separately for the tungsten atoms (E'_w) and the organic matrix (E'_{org}). In Fig. 5,

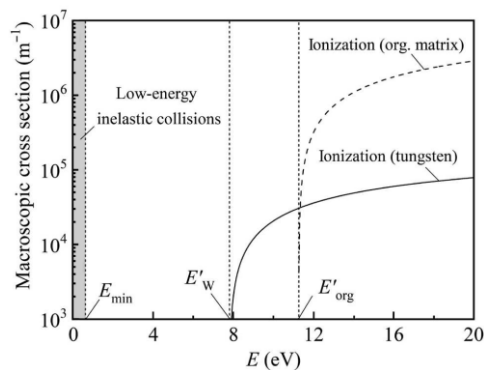


Fig. 5. Approximate dependence of the macroscopic cross-section of inelastic scattering on electron energy in the case of a homogeneous blend 2CBr+W with a density of 2.5 g/cm³ and a tungsten weight fraction of 0.04.

it is assumed that $E_{\min} = 0.6$ eV, $E'_w = 7.8$ eV and $E'_{\text{org}} = 11.26$ eV (the latter value is the ionization threshold of atomic carbon). The value of E' mentioned above is the smallest of the latter two ionization thresholds, i.e. $E' = E'_w$. If E belongs to range II, then the electron may be accelerated by electric field to energy $E > E'$ and may cause impact ionization of a tungsten atom or of a molecule of the organic matrix. Energies of the two electrons existing after such an event may be assumed to be uniformly distributed between 0 and $E - E'_w$ or between 0 and $E - E'_{\text{org}}$, respectively [39]. Consequently, there is a non-zero probability that the energy of one or both of those electrons is less than E_{\min} . Those electrons will be lost from the avalanche. Thus, two types of electrons are created during the electron multiplication process: high-energy electrons with energy greater than E_{\min} , which can cause impact ionization (their number will be denoted by N_h), and low-energy electrons with energy less than E_{\min} , which drift in the external field without causing impact ionization (their number will be denoted by N_{low}). The average change of N_h due to a single impact ionization event will be denoted by γ (its possible values are from -1 to 1). If the average displacement of the electron along the X axis (parallel to the electric field) until an impact ionization is equal to x_i , then the value of N_h depends on x according to the equation

$$\frac{dN_h}{dx} = \frac{\gamma N_h}{x_i}, \quad (16)$$

i.e.

$$N_h(x) = \exp\left(\frac{\gamma}{x_i} x\right) \quad (17)$$

(since the aim is calculation of the multiplication factor, the initial condition is $N_h(0) = 1$). The average change of N_{low} due to a single impact ionization is equal to $1 - \gamma$, because the total change of the number of electrons is equal to 1. Consequently, the value of N_{low} depends on x according to the equation

$$\frac{dN_{\text{low}}}{dx} = \frac{(1-\gamma)N_h}{x_i}, \quad (18)$$

i.e.

$$\begin{aligned} N_{\text{low}}(x) &= \frac{1-\gamma}{x_i} \int_0^x N_h(x') dx' \\ &= \left(\frac{1}{\gamma} - 1 \right) \left[\exp\left(\frac{\gamma}{x_i} x \right) - 1 \right] \\ &= \left(\frac{1}{\gamma} - 1 \right) [N_h(x) - 1]. \end{aligned} \quad (19)$$

The total number of electrons is equal to

$$\begin{aligned} N(x) &= N_h(x) + N_{\text{low}}(x) = \\ &= \frac{1}{\gamma} (N_h - 1) + 1 = \frac{1}{\gamma} \exp\left(\frac{\gamma}{x_i} x \right) - \frac{1}{\gamma} + 1. \end{aligned} \quad (20)$$

In the case of uniform photogeneration, the initial electron can be created at any depth with equal probability. This means that the total displacement x is uniformly distributed from 0 to the layer thickness d . In such a case, the electron multiplication factor is equal to

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{d} \int_0^d N(x) dx = \\ &= \frac{x_i}{\gamma^2 d} \left[\exp\left(\frac{\gamma}{x_i} d \right) - 1 \right] - \frac{1}{\gamma} + 1. \end{aligned} \quad (21)$$

The value of x_i is proportional to the average change of the electron energy between two impact ionization events:

$$x_i \approx \frac{E_i - E_{\text{sec}}}{F}. \quad (22)$$

Here E_i is the average energy of the incident electron at the moment of impact ionization, E_{sec} is the average energy of either of the two secondary electrons existing after an impact ionization event, and F is the electric field strength (energies are assumed to be expressed in eV, and F is assumed to be expressed in V/m, so that the value of x_i is obtained in units of m). Thus, three quantities have to be known in order to be able to calculate the multiplication factor: γ , E_i and E_{sec} . For calculating the dependence of K on F , the value of γ is the most important, because its dependence on F is strongest. Thus, the dependence of K

on F is governed by the approximate relationship $x_i \sim F^{-1}$ (see Eq. (22)), and by the dependence $\gamma(F)$. The calculation of γ , E_i and E_{sec} is straightforward if the energy dependences of the macroscopic cross-sections of impact ionization of tungsten and the organic matrix (Σ_w and Σ_{org} , respectively) are known. Those dependences are shown in Fig. 5 by solid and dashed lines, respectively, for the case of a homogeneous blend 2CBr+W with a density of 2.5 g/cm³ and a tungsten weight fraction of 0.04.

The main quantity that has to be known for those calculations is the electron energy probability density (dP/dE), which defines the probability for the electron energy at the moment of impact ionization to be inside any predefined interval. The expression of dP/dE , which follows from the assumption that the macroscopic cross-section of elastic scattering is equal to $\Sigma_1 E^{\beta-1}$ and is much greater than the total macroscopic cross-section of all other types of interaction, is given by Eq. (14). In that expression, $\Sigma_{\text{ion}}(E)$ is a sum of two terms corresponding to impact ionization of tungsten and of the organic matrix:

$$\Sigma_{\text{ion}}(E) = \Sigma_w(E) + \Sigma_{\text{org}}(E). \quad (23)$$

The expression of γ is the following:

$$\gamma = \int_0^\infty N'(E) \frac{dP}{dE} dE - 1. \quad (24)$$

Here $N'(E)$ is the average number of electrons with energy greater than E_{min} after a single impact ionization event caused by an electron with energy E . $N'(E)$ is a weighted average of the two numbers corresponding to ionization of tungsten and of organic matrix (N_w and N_{org}):

$$N'(E) = \frac{\Sigma_w(E) N_w(E) + \Sigma_{\text{org}}(E) N_{\text{org}}(E)}{\Sigma_w(E) + \Sigma_{\text{org}}(E)}. \quad (25)$$

$N_w(E)$ and $N_{\text{org}}(E)$ are the average numbers of electrons with energy above E_{min} after the ionization of tungsten and of the organic matrix, respectively. Those two numbers can be easily obtained from the mentioned assumption that the energy distributions of the secondary electrons are uniform:

$$N_w(E) = 2 \left(1 - \frac{E_{\min}}{E - E'_w} \right) \quad (E > E'_w + E_{\min}),$$

$$N_{\text{org}}(E) = 2 \left(1 - \frac{E_{\min}}{E - E'_{\text{org}}} \right) \quad (E > E'_{\text{org}} + E_{\min}). \quad (26)$$

The fact that N' is a weighted average of N_w and N_{org} (see Eq. (25)) is crucial for the dependence $\gamma(F)$, because an increase of electric field causes an increase of E_p , i.e. of the typical values of the electron energy E , which contribute most to the integral in Eq. (24) (mathematically, this is caused by the decrease of the factor $1/f$ in the exponent of Eq. (14)). When E_1 becomes close to E'_{org} or greater, the typical values of Σ_{org} become much greater than Σ_w (see Fig. 5). This means that the typical values of N' become close to N_{org} (see Eq. (25)). Those values are much less than N_w due to the fact that $E - E'_{\text{org}}$ is much less than $E - E'_w$ (see Eq. (26)), i.e. after ionization of the organic matrix, one or both electrons are much more likely to have energy less than E_{\min} . Physically, this is a result of the fact that an electron with energy just above E'_{org} does not have enough time for a significant acceleration and undergoes an inelastic collision with a molecule of the organic matrix almost immediately because of a large value of Σ_{org} . This causes a decrease of γ at sufficiently strong fields. If this decrease counteracts the decrease of x_1 with increasing F , the multiplication factor K starts to decrease. This could explain why the dependence of photocurrent on voltage is not exponential (see Fig. 3): the electron multiplication is 'quenched' due to increased frequency of electron inelastic interactions with the organic matrix and the consequent rapid 'conversion' of high-energy electrons to low-energy electrons.

It should be noted that the 'quenching' process is not required to be impact ionization. It could also be excitation, with the condition that its macroscopic cross-section above the excitation energy (E_{exc}) is sufficiently large, so that the loss of the energy amount E_{exc} during the excitation is likely to make the electron energy less than E_{\min} . In this case, $N_{\text{org}}(E)$ is equal to 1 when $E > E_{\text{exc}} + E_{\min}$, and to 0 when $E < E_{\text{exc}} + E_{\min}$.

Figure 6 presents the dependence of the multiplication factor K on electric field strength at the conditions corresponding to Fig. 5, and at

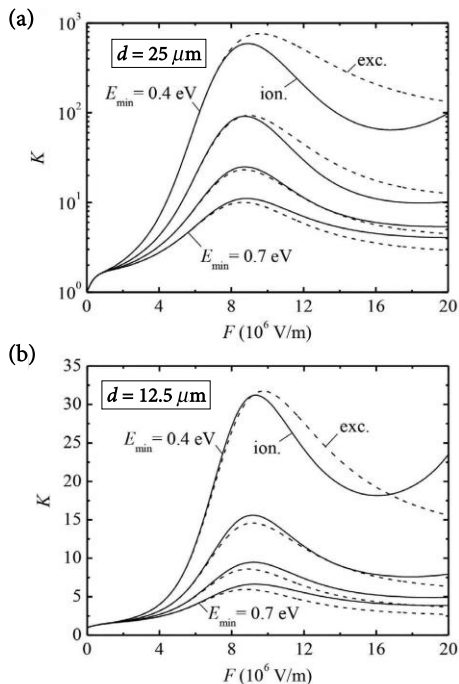


Fig. 6. Theoretical dependence of the multiplication factor K on electric field strength in the case of a homogeneous blend 2CBr+W with a density of 2.5 g/cm^3 and a tungsten weight fraction of 0.04, for two values of the layer thickness: (a) $d = 25 \mu\text{m}$, (b) $d = 12.5 \mu\text{m}$. Solid lines correspond to the case when the quenching process is impact ionization of the organic matrix, and dashed lines correspond to the case when the quenching process is excitation with the excitation energy equal to E'_{org} and the cross-section equal to Σ_{org} (shown by a dashed line in Fig. 5). Four pairs of curves are shown, corresponding to $E_{\min} = 0.4, 0.5, 0.6$ and 0.7 eV .

four equidistant values of E_{\min} from 0.4 to 0.7 eV. In those calculations, the impact ionization cross-sections have been approximated by the expression

$$\Sigma_{\text{ion}}(E) = B \ln(E/E') \quad (E > E'), \quad (27)$$

where $B = 83500 \text{ m}^{-1}$, $E' = 7.8 \text{ eV}$ in the case of tungsten, and $B = 5 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$, $E' = 11.26 \text{ eV}$ in the case of organic matrix, i.e. carbon. Both values of E' were obtained from [40]. The two mentioned values of B were obtained by fitting the data of [39] and [40], respectively. Using the approximation

(27), the integral in Eq. (14) can be expressed analytically. Consequently, calculation of the weighted integrals of dP/dE , which have to be calculated in order to estimate γ , E_1 and E_{sec} (see Eqs. (13) and (24)), requires only a single numerical quadrature.

Clearly, the assumption of complete absence of inelastic collisions (including the process of recombination) in the energy range $E_{\text{min}} < E < E'$ is not realistic. In a real material, the cross-sections of inelastic scattering and recombination are smooth functions of electron energy (E), which are never exactly equal to zero. For example, the electron energy loss due to bremsstrahlung is possible at any energy (although its cross-section decreases with decreasing E). The mentioned energy range should be interpreted as the range, where the average electron energy loss due to inelastic collisions is much less than the average energy gain due to acceleration in the electric field. The exact shape of the dependence $K(F)$ is determined by the dependence of the mentioned cross-sections on E , and it is likely that the dependence of the exact K on F deviates significantly from the theoretical curves shown in Fig. 6. The purpose of these curves is only to demonstrate that the dependence of the electron multiplication factor on electric field strength may be much slower than the exponential increase, which is commonly associated with an electron avalanche, and to explain why we do not see an exponential growth of the photocurrent with voltage in Fig. 3.

Since the discussion and calculations presented above are based on the assumption that tungsten atoms are distributed uniformly, the results are not entirely applicable in the case of tungsten particles with a diameter of the order of 100 nm or greater. However, some qualitative predictions (such as the mentioned quenching effect) should be also valid in the latter case. The agreement between the experimental data and the calculation results presented above should improve with decreasing the size of tungsten particles.

3.2. The effect of ionization energy losses inside metallic nanoparticles

The difference of the values in the third and fourth columns of Table 1 demonstrates the importance of the electron energy loss inside the tungsten particles. Although the photoelectrons created by absorption of the photons emitted by a Mo X-ray tube

with 35 kV anode voltage have the average energy of (6–7) keV, the secondary electrons ('knock-on electrons'), which are emitted from the atoms of the material during the gradual slowing down of each photoelectron, have typically a much lower energy of the order of 10 eV. Those electrons are usually stopped inside the bulk of Wp and do not contribute to the photocurrent (because there is no electric field inside metallic nanoparticles). Thus, most of the electrons contributing to the photocurrent are created by impact ionization of the organic matrix. The number of those electrons is proportional to the average energy absorbed in the organic matrix (rather than in Wp). Since the generation of photoelectrons is approximately uniform over the entire bulk of a tungsten particle, the energy lost in tungsten particles increases with their diameter (presumably, clustering of Wp has a similar effect). In the case of 2CBr+W, the mentioned energy loss is relatively unimportant because the photoelectrons are mainly generated in the Br atoms. Consequently, the difference of $j_{\text{th, hom.}}$ and j_{th} in the case of 2CBr+W is relatively small (see Table 1). In the case of 2C+W and 2Ph+W, the photoelectrons are mainly generated inside Wp, and these electrons lose approximately 75% of their energy in a tungsten particle before escaping into the matrix. As a result, the number of secondary electrons generated by impact ionization in the matrix is reduced by a factor of 4 in comparison with the homogeneous material, and the theoretical photocurrent is reduced by the same factor (see Table 1).

The theoretical values of the photocurrent, which are presented in columns 3 and 4 of Table 1, have been calculated by Monte Carlo simulation of coupled electron–photon transport (the electron and photon interaction cross-sections that have been used for the Monte Carlo simulations have been taken from [39] and [41], respectively, and the atomic relaxation data have been taken from [42]). A more detailed description of the calculation procedure is presented below.

The four main factors determining the rate of electron generation in the layer due to photoelectric absorption are the following:

- (a) spectrum of the incident X-ray radiation,
- (b) mass absorption coefficient of the layer,
- (c) mass thickness of the layer,
- (d) average energy required to produce an ion pair (it will be further denoted by W).

The mentioned spectrum is shown in Fig. 7(a), and the mass photoelectric absorption coefficients of the matrix materials and the tungsten filler are shown in Fig. 7(b).

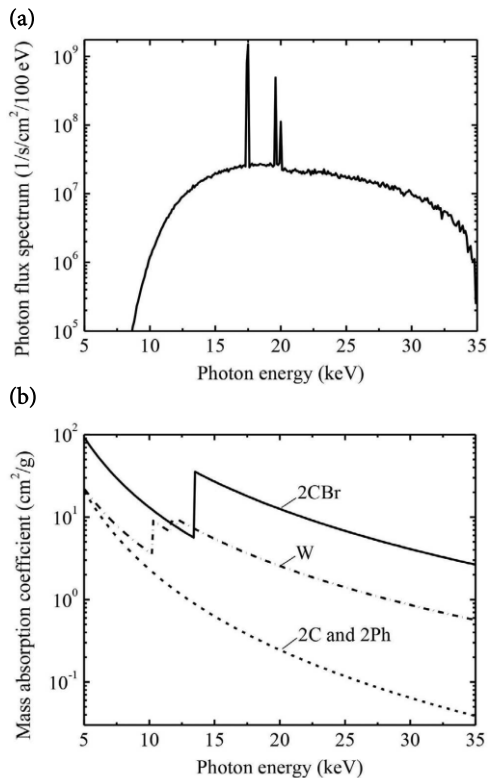


Fig. 7. (a) The calculated photon flux spectrum of the incident X-ray radiation. (b) The mass photoelectric absorption coefficients of the organic matrix (2C, 2Ph, 2CBr) and the tungsten filler (W).

The X-ray-induced current is proportional to the electron generation rate multiplied by the fraction of electrons that were not lost to recombination and trapping inside the layer. The electron generation rate (per unit mass of the layer material) at a given depth x is equal to

$$g(x) = A(x)/W, \quad (28)$$

where A is the energy absorption rate (per unit mass of the layer material). The energy absorption rate $A(x)$ consists of two terms:

1) energy of the secondary radiation from tungsten particles due to absorption of X-rays in them (assuming that this secondary radiation is completely absorbed in the organic matrix),

2) energy of the primary X-ray photons absorbed in the organic matrix.

Photoelectric absorption of X-rays in tungsten particles produces fast electrons and secondary characteristic X-ray radiation (the so-called 'X-ray fluorescence'). However, most of the energy of the X-ray fluorescence radiation escapes from the layer due to high photon energy (greater than 8 keV in the case of tungsten). The contribution of K_α and K_β X-ray fluorescence radiation from Br atoms (photon energies 11.9 and 13.29 keV, respectively) to the photocurrent is also negligible. In contrast, the energy of fast electrons is practically completely absorbed in the matrix (because of their short range). The mentioned escape of X-ray fluorescence photons from the layer can therefore be taken into account by modifying Eq. (28) as follows:

$$g(x) = \frac{1}{W} (A_w(x) + A_{\text{matrix}}(x)f). \quad (29)$$

A_w is the energy of electrons released from Wp (per unit time and unit mass of the layer material), A_{matrix} is the energy of the incident X-ray photons that were absorbed in the matrix per unit time and unit mass of the layer material, and f is the fraction of that energy that was converted to energy of fast electrons (i.e. that was not re-emitted from the layer in the form of secondary X-ray radiation). The energy loss due to escape of high-energy X-ray fluorescence photons caused by photoelectric absorption in the organic material is significant only when the matrix contains high-Z atoms. This means that for 2C and 2Ph, $f \approx 1$. For 2CBr, which contains Br ($Z = 35$), $f < 1$. The value of f for 2CBr has been calculated by the Monte Carlo simulation of a 25 μm -thick homogeneous layer of 2CBr with a density of 2.5 g/cm^3 exposed to a normally incident beam of X-ray radiation. After simulating interaction of 10^7 source photons with the layer, it has been determined that the total absorbed energy is $E_{\text{abs}} = 1.1 \cdot 10^{10}$ eV, and the total energy of the escaping Br K_α and K_β X-ray fluorescence photons is $E_{\text{loss}} = 5.0 \cdot 10^9$ eV. This means that $f = E_{\text{abs}} / (E_{\text{abs}} + E_{\text{loss}}) \approx 0.7$.

The value of A_w in Eq. (29) can be expressed as follows:

$$A_W(x) = \int_0^{\infty} \Phi_{E'}(x) \mu_W(E') \bar{E}_E dE'. \quad (30)$$

Here $\Phi_{E'}(x)$ is the spectral photon flux density (shown in Fig. 7(a) for $x = 0$), $\mu_W(E')$ is the mass photoelectric absorption coefficient in tungsten for photon energy E' , and \bar{E}_E is the average total energy of all electrons released from a single tungsten particle after absorption of a single photon with energy E' in it. The values of \bar{E}_E have been determined in the present work by performing Monte Carlo simulations of electron release from a sphere of tungsten with a diameter of 0.8 μm placed into a uniform unidirectional flux of photons with a fixed energy, which was varied from 5 to 35 keV in increments of 1 keV.

The value of A_{matrix} in Eq. (29) can be expressed using a formula similar to Eq. (30),

$$A_{\text{matrix}}(x) = \int_0^{\infty} \Phi_{E'}(x) \mu_{\text{matrix}}(E') E' dE', \quad (31)$$

where $\mu_{\text{matrix}}(E')$ is the mass photoelectric absorption coefficient in the organic matrix for photon energy E' .

The experimental values of W for the nine simplest hydrocarbons, as well as for CH_3OH and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, are tabulated on p. 28 of [38], and they range from 22 eV (for C_6H_6) to 27 eV (for CH_4). The values of W have also been calculated in the present work by the Monte Carlo simulation of a monoenergetic electron source in an infinite medium with the same composition as the matrix materials investigated in the present work. Those calculations were performed at two electron energies: 5 and 35 keV, by the method described in [43]. For both energies and for all three matrix materials, the calculated values of W are similar, and they range from 23 to 24 eV. Consequently, the value of W in Eq. (29) will be assumed to be equal to 23.5 eV.

The theoretical photocurrent density (which corresponds to absence of recombination and trapping of charge carriers, as well as absence of any field effects) is equal to

$$j_{\text{th}} = e \bar{g} d \rho, \quad (32)$$

where e is the elementary charge, \bar{g} is the average value of the electron generation rate (3.29) in the lay-

er, d is the layer thickness, and ρ is the layer density. The layer thickness is 25 μm , and the density of all three matrix materials is equal to $2.5 \pm 0.5 \text{ g/cm}^3$. The corresponding density of the layers containing Wp with a mass fraction of 0.04 is equal to 2.59 g/cm^3 . The values of j_{th} obtained by substituting Eq. (29) into Eq. (32), along with the corresponding theoretical values of the photocurrent density in a homogeneous material ($j_{\text{th, hom}}$) and experimental maximum values of the photocurrent density ($j_{\text{exp, max}}$), are presented in Table 1.

3.3. Interpretation of the experimental differences of sensitivity in terms of the theoretical model

The fact that in the case of 2C+W and 2Ph+W layers the photoelectrons are mainly generated inside tungsten particles reduces the effectiveness of the field-assisted impact ionization, hence the sensitivity of those layers is even less than the sensitivity of pure 2C and 2Ph (see Table 1). Still, this decrease of sensitivity is not as pronounced as expected from the energy loss inside the tungsten particles alone: according to Table 1, if there was no additional change of sensitivity caused by charge carrier multiplication in the electric field, then the sensitivity of 2C+W and 2Ph+W would be less than the sensitivity of the pure matrix material by a factor greater than 4 (because such is the value of $j_{\text{th, hom}}/j_{\text{th}}$). This demonstrates that the mechanism of quenched electron multiplication described in Subsection 3.1 is important not only in 2CBr+W but also in 2C+W and 2Ph+W, and one could expect a significant increase of sensitivity of those layers if the size of tungsten nanoparticles was reduced.

The two competing processes (charge carrier recombination and multiplication) that are responsible for the observed differences of sensitivity are both characterized by a strong dependence on the electric field strength and on the layer thickness:

1) increase of electric field strength causes a decrease of the average recombination rate (because the charge carriers have a greater drift velocity and reach the electrodes in a shorter time) and an increase of the multiplication factor K , except at extremely strong fields when K starts to decrease (see Fig. 6),

2) increase of the layer thickness causes an increase of the average recombination rate (because the charge carriers have to travel a longer distance

and reach the electrodes in a longer time), and an increase of the multiplication factor (compare Fig. 6(a, b)).

Thus, the changes of the photocurrent due to each of those two processes have the same sign when they are caused by a change of electric field, but opposite signs when they are caused by a change of the layer thickness. The latter fact could be used to check if the electron multiplication effect is present. If an increase of the layer thickness causes a significant increase of the sensitivity, then this would confirm that the field-stimulated electron multiplication is the main reason of the sensitivity increase. In absence of recombination, the relative change of sensitivity would be equal to the relative change of the multiplication factor. For example, using the parameter value $E_{\min} = 0.7$ eV in Fig. 6, an increase of the layer thickness from 12.5 to 25 μm would cause an increase of the sensitivity at $F = 6 \cdot 10^6$ V/m by 36% (because the ratio of the corresponding K values is $5.448/4.010 = 1.36$). If, on the other hand, an increase of the layer thickness causes a decrease of the sensitivity, then this would mean that the field-stimulated electron multiplication is absent or insufficient to overcome the effects of the increased recombination rate.

It should be noted again that all the above is based on the assumption of uniform photogeneration of charge carriers (i.e. constant absorbed dose rate). This assumption is approximately satisfied in the case of a weak absorption of X-rays, and it may be applied in the case of the layers discussed in the present work (they absorb only a few percent of incident X-ray photons at most).

The measured dependence of the sensitivity on electric field strength, which is shown in Fig. 4 for four values of the layer thickness, indicates that the sensitivity increases with layer thickness: an increase of the thickness from 7 to 25 μm causes an increase of the sensitivity by a factor greater than 2. As explained above, this confirms that the field-stimulated electron multiplication is the main reason of the sensitivity increase.

4. Conclusions

The results of calculations of the electron multiplication factor K in an organic-inorganic blend with tungsten nanoparticles demonstrate that

the assumption of existence of a threshold value of electron energy E_{\min} , below which the electrons cannot be accelerated by electric field to energies sufficient for impact ionization, leads to a significant departure of the dependence of the electron multiplication factor K on electric field strength F from a simple exponential increase, which is commonly associated with an electron avalanche. In fact, K even starts to decrease when F exceeds a certain value. Since there are no electrons with energy above E_{\min} at the thermodynamic equilibrium at room temperature, the mentioned electron multiplication occurs only under conditions of electron excitation by an external source of energy, such as X-rays in the present work.

The results of measurements of the X-ray sensitivity of 2CBr+W layers indicate that the sensitivity (defined as the average charge collected from the unit volume divided by the average absorbed dose) increases with the layer thickness (an increase of the thickness from 7 to 25 μm causes an increase of the sensitivity by a factor greater than 2). This confirms that the mentioned electron multiplication is the main reason of the sensitivity enhancement, which has been observed after adding tungsten particles into the organic material.

Another factor affecting the X-ray sensitivity is the ionization energy loss of photoelectrons generated inside metallic nanoparticles. This phenomenon has an adverse effect on the sensitivity. As demonstrated by Monte Carlo simulations, when the photoelectrons are mainly generated inside the tungsten nanoparticles with an average diameter of 0.8 μm (as is the case with 2C+W and 2Ph+W), the corresponding relative decrease of the sensitivity may be as large as 75%. In order to reduce this effect, the size of nanoparticles should be reduced, or, alternatively, most of the photoelectrons should be generated in the organic matrix rather than inside the nanoparticles (as is the case with 2CBr+W, where the photoelectric absorption of X-rays mainly occurs in Br atoms).

References

- [1] H. Mescher, E. Hamann, and U. Lemmer, Simulation and design of folded perovskite X-ray detectors, *Sci. Rep.* **9**, 5231 (2019).
- [2] L. Li, X. Liu, H. Zhang, B. Zhang, W. Jie, P.J. Sellin, C. Hu, G. Zeng, and Y. Xu, Enhanced X-ray

- sensitivity of MAPbBr₃ detector by tailoring the interface-states density, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 7522 (2019).
- [3] U. Lemmer and H. Mescher, Novel hybrid organic-inorganic perovskite detector designs based on multilayered device architectures: simulation and design, *Proc. SPIE* **10948**, 10948W (2019).
- [4] K.D.G.I. Jayawardena, H.M. Thirimanne, S.F. Tedde, J.E. Huedler, A.J. Parnell, R.M.I. Bandara, C.A. Mills, and S.R.P. Silva, Millimeter-scale unipolar transport in high sensitivity organic-inorganic semiconductor X-ray detectors, *ACS Nano* **13**, 6973 (2019).
- [5] A. Ciavatti, L. Basiricò, I. Fratelli, S. Lai, P. Cosseddu, A. Bonfiglio, J.E. Anthony, and B. Fraboni, Boosting direct X-ray detection in organic thin films by small molecules tailoring, *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1806119 (2019).
- [6] J. Oliveira, P.M. Martins, V. Correia, L. Hilliou, D. Petrovykh, and S. Lanceros-Mendez, Water based scintillator ink for printed X-ray radiation detectors, *Polym. Test.* **69**, 26 (2018).
- [7] H.S. Gill, B. Elshahat, A. Kokil, L. Li, R. Mosurkal, P. Zygmanski, E. Sajo, and J. Kumar, Flexible perovskite-based X-ray detectors for dose monitoring in medical imaging applications, *Phys. Med.* **5**, 20 (2018).
- [8] R. Dobužinskas, A. Poškus, and K. Arlauskas, X-ray sensitivity of small organic molecule and zinc cadmium sulfide mixture layers deposited using thermal melting technique, *Org. Electron.* **18**, 37 (2015).
- [9] A. Intaniwet, C.A. Mills, M. Shkunov, H. Thiem, J.L. Keddie, and P.J. Sellin, Characterization of thick film poly(triarylamine) semiconductor diodes for direct X-ray detection, *J. Appl. Phys.* **106**, 064513 (2009).
- [10] B. Elshahat, H.S. Gill, I. Filipyev, S. Shrestha, J. Hesser, J. Kumar, A. Karellas, P. Zygmanski, and E. Sajo, Technical Note: Nanometric organic photovoltaic thin film detectors for dose monitoring in diagnostic x-ray imaging, *Med. Phys.* **42**, 4027 (2015).
- [11] L. Basiricò, A. Ciavatti, T. Cramer, P. Cosseddu, A. Bonfiglio, and B. Fraboni, Direct X-ray photoconversion in flexible organic thin film devices operated below 1 V, *Nat. Commun.* **7**, 13063 (2016).
- [12] C.W. Han and Y.H. Tak, in: *Flat Panel Display Manufacturing* (John Wiley & Sons, Ltd, 2018) pp. 143–158.
- [13] H.-W. Chen, J.-H. Lee, B.-Y. Lin, S. Chen, and S.-T. Wu, Liquid crystal display and organic light-emitting diode display: present status and future perspectives, *Light Sci. Appl.* **7**, 17168 (2018).
- [14] H. Vartanian and J. Jurikson-Rhodes, *Mobile Device with a Flexible Organic Light Emitting Diode (OLED) Multi-touch Display*, U.S. Patent Application US20170337858A1 (2017).
- [15] N.S. Sariciftci, From organic electronics to bio-organic electronics, *Nonlinear Opt. Quantum Opt.* **50**, 137 (2019).
- [16] X. Cai, B. Gao, X.-L. Li, Y. Cao, and S.-J. Su, Singlet–triplet splitting energy management via acceptor substitution: complanation molecular design for deep-blue thermally activated delayed fluorescence emitters and organic light-emitting diodes application, *Adv. Funct. Mater.* **26**, 8042 (2016).
- [17] J. Park, S. Lee, and H.H. Lee, High-mobility polymer thin-film transistors fabricated by solvent-assisted drop-casting, *Org. Electron.* **7**, 256 (2006).
- [18] H. Yang and P. Jiang, Large-scale colloidal self-assembly by doctor blade coating, *Langmuir* **26**, 13173 (2010).
- [19] Y. Yuan, G. Giri, A.L. Ayzner, A.P. Zombelt, S.C.B. Mannsfeld, J. Chen, D. Nordlund, M.F. Toney, J. Huang, and Z. Bao, Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method, *Nat. Commun.* **5**, 3005 (2014).
- [20] *Roll-to-Roll Manufacturing: Process Elements and Recent Advances*, eds. J. Greener, G.H. Pearson, and M. Cakmak (Wiley, Hoboken, NJ, 2018).
- [21] S. Logothetidis and A. Laskarakis, in: *Solution-Processable Components for Organic Electronic Devices*, eds. J. Ulanski, B. Luszczynska, and K. Matyjaszewski (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2019) pp. 627–653.
- [22] F. Pastorelli, T.M. Schmidt, M. Hösel, R.R. Søndergaard, M. Jørgensen, and F.C. Krebs, The organic

- power transistor: roll-to-roll manufacture, thermal behavior, and power handling when driving printed electronics, *Adv. Eng. Mater.* **18**, 51 (2016).
- [23] D. Yu, D. Beckelmann, M. Opsölder, B. Schäfer, K. Moh, R. Hensel, P.W. De Oliveira, and E. Arzt, Roll-to-roll manufacturing of micropatterned adhesives by template compression, *Materials* **12**, 97 (2019).
- [24] H. Wang, Z. Zeng, P. Xu, L. Li, G. Zeng, R. Xiao, Z. Tang, D. Huang, L. Tang, C. Lai, et al., Recent progress in covalent organic framework thin films: fabrications, applications and perspectives, *Chem. Soc. Rev.* **48**, 488 (2019).
- [25] C.S. Kim, S. Lee, E.D. Gomez, J.E. Anthony, and Y.-L. Loo, Solvent-dependent electrical characteristics and stability of organic thin-film transistors with drop cast bis(triisopropylsilylethynyl) pentacene, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 103302 (2008).
- [26] R. Dobužinskas, A. Poškus, M. Viliūnas, V. Jankauskas, M. Daškevičienė, V. Getautis, and K. Arlauskas, Melt spin coating for X-ray-sensitive hybrid organic-inorganic layers of small carbazolyl-containing molecules blended with tungsten, *Phys. Status Solidi A* **216**(23), 1900635 (2019).
- [27] Y. Zhao, X. Zhao, M. Roders, A. Gumyusenge, A.L. Ayzner, and J. Mei, Melt-processing of complementary semiconducting polymer blends for high performance organic transistors, *Adv. Mater.* **29**, 1605056 (2017).
- [28] D.B. Mitzi, C.D. Dimitrakopoulos, J. Rosner, D.R. Medeiros, Z. Xu, and C. Noyan, Hybrid field-effect transistor based on a low-temperature melt-processed channel layer, *Adv. Mater.* **14**, 1772 (2002).
- [29] S. Kasap, J.B. Frey, G. Belev, O. Tousignant, H. Mani, J. Greenspan, L. Laperriere, O. Bubon, A. Reznik, D. DeCrescenzo, K.S. Karim, and J.A. Rowlands, Amorphous and polycrystalline photoconductors for direct conversion flat panel X-ray image sensors, *Sensors* **11**, 5112 (2011).
- [30] A. Intaniwet, C.A. Mills, M. Shkunov, P.J. Sellin, and J.L. Keddie, Heavy metallic oxide nanoparticles for enhanced sensitivity in semiconducting polymer X-ray detectors, *Nanotechnology* **23**, 235502 (2012).
- [31] Y. Wang, X. Liu, X. Li, F. Zhai, S. Yan, N. Liu, Z. Chai, Y. Xu, X. Ouyang, and S. Wang, Direct radiation detection by a semiconductive metal-organic framework, *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 8030 (2019).
- [32] Y.C. Kim, K.H. Kim, D.-Y. Son, D.-N. Jeong, J.-Y. Seo, Y.S. Choi, I.T. Han, S.Y. Lee, and N.-G. Park, Printable organometallic perovskite enables large-area, low-dose X-ray imaging, *Nature* **550**, 87 (2017).
- [33] C.A. Mills, H. Al-Otaibi, A. Intaniwet, M. Shkunov, S. Pani, J.L. Keddie, and P.J. Sellin, Enhanced X-ray detection sensitivity in semiconducting polymer diodes containing metallic nanoparticles, *J. Phys. Appl. Phys.* **46**, 275102 (2013).
- [34] M. Daskeviciene, V. Getautis, J.V. Grazulevicius, A. Stanisauskaitė, J. Antulis, V. Gaidelis, V. Jankauskas, and J. Sidaravicius, Crosslinkable carbazolyl-containing molecular glasses for electrophotography, *J. Imaging Sci. Technol.* **46**(5), 467 (2002).
- [35] W.D. Schubert and E. Lassner, Production and characterization of hydrogen-reduced submicron tungsten powders – Part 1: State of the art in research, production and characterization of raw materials and tungsten powders, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **10**, 133 (1991).
- [36] S. Kutkevicius, A. Stanisauskaitė, V. Getautis, A. Railaitė, and S. Uss, Synthesis of carbazole containing organic photoconductors using dimercapto compounds, *J. Prakt. Chem.*, **337**, 315 (1995).
- [37] J. Heller, D. Lyman, and W. Hewett, The synthesis and polymerization studies of some higher homologues of 9-vinylcarbazole, *Makromol. Chem.* **73**, 48–59 (1964).
- [38] *Average Energy Required to Produce an Ion Pair*, Report, ICRU-31 (Washington DC, 1979).
- [39] S.T. Perkins, D.E. Cullen, and S.M. Seltzer, *Tables and Graphs of Electron-Interaction Cross Sections from 10 eV to 100 GeV Derived from the LLNL Evaluated Electron Data Library (EEDL), Z = 1–100*, Technical Report, UCRL-50400-Vol. 31, 5691165 (1991).

- [40] K. Irikura, *Electron-Impact Cross Section for Ionization and Excitation, NIST Standard Reference Database 107* (National Institute of Standards and Technology, 1997).
- [41] D.E. Cullen, J.H. Hubbell, and L. Kissel, *EPDL97: The Evaluated Photo Data Library '97 Version*, Report, UCRL-50400-Vol. 6-Rev. 5, 295438 (1997).
- [42] S.T. Perkins, D.E. Cullen, M.H. Chen, J. Rathkopf, J. Scofield, and J.H. Hubbell, *Tables and Graphs of Atomic Subshell and Relaxation Data Derived from the LLNL Evaluated Atomic Data Library (EADL), Z = 1–100*, Report, UCRL-50400-Vol. 30, 10121422 (1991).
- [43] A. Poškus, Monte Carlo estimation of average energy required to produce an ion pair in noble gases by electrons with energies from 1 keV to 100 MeV, *J. Nucl. Sci. Technol.* 52, 675 (2015).

ORGANINIŲ RENTGENO SPINDULIUOTĖS DETEKTORIŲ JAUTRUMO PADIDINIMO SU VOLFRAMO NANODALELĖMIS FIZINIS MECHANIZMAS

A. Poškus, R. Dobužinskas, M. Viliūnas, K. Arlauskas

Vilniaus universiteto Cheminės fizikos institutas, Vilnius, Lietuva

Santrauka

Pateiktas paprastas teorinis modelis, paaiškinantis padidėjusį rentgeno spindulių jautrį įterpus volframo nanodalelių į plonus organinių medžiagų sluoksnius. Jautrio padidėjimą lemia elektronų dauginimas dėl anterinės elektronų emisijos iš volframo dalelių. Atlikus keletą supaprastinančių prielaidų, išvedama elektronų dauginimo faktoriaus K išraiška tuo atveju, kai volframo atomai yra tolygiai pasiskirstę matricos medžiagoje. Pagrindinė modelio prielaida yra 0,1 eV eilės energijos slenkstinė vertė E_{min} , žemiau kurios krūvininkų rekombinacija neleidžia jiems elektriniame lauke pagreitėti iki energijų, pakankamų smūginei jonizacijai. Įrodyta, kad, galiojant šiai prielaidai, K ir rentgeno spinduliuotės su-

kurtos srovės padidėjimas stiprėjant elektriniam laukui yra daug lėtesnis nei eksponentinis (įprastai susijęs su elektronų griūtimi), ir K gali netgi pradėti mažėti, kai elektrinio lauko stipris viršija tam tikrą vertę. Kitas veiksnys, darantis neigiamą įtaką rentgeno spindulių jautriui, yra fotoelektronų jonizaciniai energijos nuostoliai volframo nanodalelėse. Monte Karlo modeliavimo rezultatai rodo, kad esant 0,8 μm skersmens sferinėms volframo dalelėms dėl pastarojo reiškinio jautris gali papildomai sumažėti 75 %. Norint sumažinti šį poveikį reikėtų sumažinti nanodalelių dydį arba didžioji dalis fotoelektronų turėtų būti generuojami ne nanodalelėse, o organinėje matricioje.

Vilniaus universiteto leidykla
Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt,
www.leidykla.vu.lt
Tiražas 30 egz.