

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
FIZIKAS, MATEMĀTIKAS UN OPTOMETRIJAS FAKULTĀTE



**KASPARS PUDŽS**

**ELEKTRISKO UN TERMOELEKTRISKO ĪPAŠĪBU  
PĒTĪJUMI DAŽĀDU MORFOLOĢIJU  
ORGANISKĀS PLĀNĀS KĀRTIŅĀS**

PROMOCIJAS DARBS

Doktora grāda iegūšanai Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātņu nozarē  
Apakšnozare: Cietvielu fizika

Rīga, 2018



---

Promocijas darbs ir izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā laika posmā no 2013. līdz 2018.gadam.

Darbs sastāv no ievada, trīs nodaļām, darba secinājumiem, aizstāvamām tēzēm un literatūras saraksta.

Darba forma: disertācija fizikas nozarē, cietvielu fizikas apakšnozarē.

Darba zinātniskais vadītājs: *Dr.phys.* **Aivars Vembris**, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta vadošais pētnieks, Latvijas Universitātes docents.

Darba recenzenti:

- *Dr.phys.* **Dmitrijs Bočarovs**, LU Cietvielu fizikas institūts;
- Asoc. prof. *Dr.chem.* **Donāts Erts**, Latvijas Universitāte;
- Prof. *Dr.* **Jens Pflaum**, Virzburgas Universitāte, Vācija.

Promocijas darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātņu nozares promocijas padomes atklātajā sēdē 2019. gada 11. janvārī plkst. 14:00, Ķengaraga ielā 8, konferenču zālē.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkas Daudznozaru bibliotēkā: datorika, juridiskās zinātnes, teoloģija, Rīgā, Raiņa bulv. 19.

LU Fizikas, astronomijas un mehānikas specializētās promocijas padomes priekšsēdētājs *Dr.habil.phys.* **Linards Skuja**, padomes sekretāre **Laureta Buševica**





# Anotācija

Cilvēce gadā patērē 565 EJ lielu enerģijas daudzumu, un ir aplēsts, ka 63 % no tā tiek izniekots kā siltums un 32 % no tiem, kā zema līmeņa siltums < 200 °C, kas veido  $10^{20}$  J gadā un ir aptuveni Eiropas enerģijas patēriņš gadā. Šo enerģiju var atgūt, izmantojot termoelektriskos ģeneratorus (TEG), kuri tiešā veidā siltumenerģiju pārvērš elektroenerģijā. Izmantojot efektīvus TEG, tiek risinātas vairākas problēmas reizē: tiek izmantota izniekotā siltumenerģija elektroenerģijas ražošanai, tiek samazināta globālā sasilšana un tiek risināta enerģētikas krīze. Šo apstākļu apzināšana ir stimulējusi plašus pētījumus termoelektrisko materiālu jomā, tajā skaitā arī organiskos materiālos.

Pēdējos gadu desmitos funkcionāli organiskie materiāli konkurē un aizstāj klasiskos neorganiskos pusvadītājus saules baterijās un gaismu emitējošās diodēs, kur organiskie materiāli ir aktīvā sastāvdaļa, piemēram, organisko gaismu emitējošo diodu displejos dažādās portatīvās ierīcēs un ne tikai.

Organisko materiālu salīdzinoši mazā elektrovadītspēja kavē to pielietojumu TEG jomā, tādēļ norit aktīvi pētījumi lādiņnesēju transporta izziņāšanai organiskajos materiālos un tā uzlabošanai.

Promocijas darba mērķis bija izpētīt mazmolekulāro materiālu plāno kārtiņu morfoloģijas ietekmi uz elektriskajām un termoelektriskajām īpašībām, kā arī no sistēmām ar vislabākajām termoelektriskajām īpašībām izveidot termoelektrisko ierīci.

Darba ietvaros tika pētīta organisko materiālu un plāno kārtiņu struktūras ietekme uz kārtiņu elektriskajām un termoelektriskajām īpašībām. Pirmo reizi tika pētīta jauni sintezētu indandionu fragmentu saturošu AZO savienojumu un tetratietetracēna atvasinājumu molekulas struktūras ietekme uz plāno kārtiņu morfoloģiju, elektriskajām un termoelektriskajām īpašībām. Tika noteikta telpisko molekulu grupu ietekme uz kārtiņu elektriskajām īpašībām un morfoloģiju. Plāno organisko kārtiņu morfoloģijas raksturošanai tika izmantota skenējošā elektronu mikroskopija. Lādiņnesēju transporta plānās kārtiņās raksturošanai, tika pētīti lokālie lādiņnesēju lamatu līmeņi, noteikts lādiņnesēju kustīgums un kārtiņu elektrovadītspēja. Mērījumu veikšanai tika

---

izveidota iekārta lādiņnesēju kustīguma noteikšanai ar lādiņnesēja caurplūdes laika metodi un lādiņnesēju ekstrahēšanas ar lineāri izvērsta sprieguma metodi. Termoelektrisko īpašību noteikšanai tika izveidota iekārta un mērīts Zēbeka koeficients, kā arī tika izveidota iekārta  $3\omega$  metodei siltumvadītspējas noteikšanai. P-tipa pusvadītāju plāno kārtiņu termoelektrisko īpašību uzlabošanai tika veikta plāno kārtiņu dopēšana ar jodu, kas ietvēra arī jaunas iekārtas izveidošanu plāno kārtiņu iegūšanai ar termiskās iztvaicēšanas metodi joda atmosfērā. N-tipa pusvadītāju plāno kārtiņu iegūšanai tika uzbūvēta iekārta divu vielu vienlaicīgai termiskajai iztvaicēšanai vakuumā. Darba ietvaros tika izveidots planāra tipa organisko materiālu plāno kārtiņu TEG un nodemonstrēta tā darbība.

Darba novitāte ir noskaidrota telpisko tritiloksietil grupu ietekme uz indandion grupu saturošu AZO savienojumu plāno kārtiņu elektriskajām īpašībām un morfoloģiju. Pirmo reizi ir pētītas elektriskās un termoelektriskās īpašības virknei tetratiotetracēna (TTT) atvasinājumu. Ir izpētītas termoelektriskās īpašības tetratiotetracēna un tā atvasinājumu plānās kārtiņās, kā arī šo kārtiņu dopēšanas ar jodu ietekme uz elektriskajām un termoelektriskajām īpašībām, kā arī uz kārtiņas morfoloģiju. Darba ietvaros ir izveidotas plānas n-tipa vadītspējas kārtiņas, kas sastāv no tetratiotetracēna un tetraciānohinodimetāna (TCNQ), izmantojot divu vielu vienlaicīgu iztvaicēšanas vakuumā metodi, kā arī izpētītas to termoelektriskās īpašības un raksturota to morfoloģijas atkarība no dažādām TTT un TCNQ koncentrācijām.

**Atslēgvārdi:** termoelektriskais efekts, organiskie materiāli, plānas kārtiņas, TEG

# Abstract

In the year humanity consumed 565 EJ large energy amount. It is estimated that 63% of all global energy consumption is wasted as heat and 20% are discarded as low-level heat  $< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  forming  $10^{20}$  J per year. It is about as much as the energy consumption of Europe per year. The wasted energy could be harvested by thermoelectric generators (TEG) which directly converts heat into electricity. With effective TEG, a number of problems are addressed at a time: the wasted heat for electricity generation is used reducing global warming and dealing with the energy crisis. The identification of these conditions has stimulated extensive studies in the field of thermoelectric materials, including organic materials.

In recent decades, functional organic materials compete and replace classic inorganic semiconductors in solar cells and light emitting diodes, where organic materials are in active part, such as organic light emitting diode displays on various portable devices and not only.

Unfortunately, the relatively low electrical conductivity of organic materials hampers their use in the TEG and therefore active studies are ongoing for the exploration and improvement of the charge carrier transport in organic materials.

The purpose of the this work was to explore the effects of the morphology of low molecular weight materials on electrical and thermal electrical properties. Create a thermoelectric device from systems with the best thermoelectric properties.

The impact of the structure of organic materials for electrical and thermoelectrical properties was studied in the work. For the first time, the effects of the molecule structure of newly synthesized indandione fragment containing AZO molecules and molecular structure of tetrathiotetracene derivatives on thin film morphology, electrical and thermoelectrical properties have been studied. The effects of certain spatial molecular groups on electrical properties and morphology was studied. The scanning electron microscopy was used to characterize the morphology of the organic layers. In order to characterize the charge carrier transport in the organic thin films,

---

local trapping states of charge carriers were studied by space charge limited current methods, the mobility of the charge carriers and the electrical conductivity of the thin films were determined. Within the work equipment has been established for measuring and the study of charge carrier mobility by Time of Flight method and charge extraction by linearly increased voltage method. The equipment for Seebeck coefficient measurements were created for determination of thermoelectrical properties. The facility for the determination of thermal conductivity by the  $3\omega$  method was created. The organic thin film doping with iodine was realised to improve the electrical conductivity of p-type organic semiconductor thin films, which also included the creation of a new equipment for material thermal evaporation in the iodine atmosphere. The equipment for the simultaneous thermal evaporation of two substances in a vacuum was built to acquire n-type organic semiconductor thin films. As part of the work, planar-type organic thin film TEG was made and the working principle was demonstrated.

The scientific novelty of the work is as follows: the effects of bulk tritiloxyethyl groups on electrical properties and morphology have established at work. For the first time, electrical and thermal properties have studied for a range of tetrathiotetracene (TTT) derivatives. Thermoelectric properties of thin films of TTT and its derivatives have studied, as well as the effect of doping with iodine on electrical and thermoelectrical properties and morphology. Thin films of n-type conductivity of TTT and tetracyanoquinodimethane (TCNQ) have been established using the co-deposition in a vacuum, their thermoelectric properties and their morphology dependence on different TTT and TCNQ concentrations are described.

**Keywords:** thermoelectric effect, organic materials, thin films, TEG

# Pateicība

Vislielāko pateicību vēlos izteikt manam darba vadītājam Dr.Phys. **Aivaram Vembrim** par darba vadīšanu, vērtīgām diskusijām, iedvesmošanu un ideju ģenerēšanu. Liels paldies par motivēšanu un pierunāšanu nepadoties.

Paldies Organisko materiālu laboratorijas kolēģiem un vadītājam **Mārtiņam Rutkim** par sadarbību, iespēju strādāt laboratorijā un palīdzīgām rokām un padomiem dažādos jautājumos. Īpašs paldies **Jānim Busenbergam** par palīdzību elektronisko iekārtu pilnveidošanā un izveidē. Paldies **Jānim Užulim**, par palīdzību TTT atvasinājumu termoelektriko īpašību mērīšanā un paraugu gatavošanā, **Igoram Mihailovam** par pedantisku IUPAC nomenklatūras skaidrošanu un kvantu ķīmiskajiem aprēķiniem, **Raitim Gržibovskim** par draudzīgām sarunām un diskusijām, **Edgaram Nitišam** par vērtīgām diskusijām un litogrāfijas apgūšanu, **Andrejam Tokmakovam** par palīdzību ķīmisku un praktisku problēmu risināšanā, kā arī visiem pārējiem kolēģiem.

Paldies Cietvielu fizikas institūta kolēģiem: **Kārlim Kundziņam** par apmācību un padomiem darbā ar SEM, **Linardam Skujam** par apmācību un padomiem XRF mērījumiem.

Paldies Rīgas tehniskās Universitātes Lietišķās Ķīmijas fakultātes kolēģiem un Notingemas Universitātes kolēģiem par pētāmo vielu sintēzi.

Paldies visiem tiem, kas skubināja uz rakstīšanu un nelika mierā ar nepabeigta darba sajūtu.

Paldies ģimenei, draugiem un īpaši **Ingai** par paciešanu un sapratni.

Paldies visiem pārējiem, kurus es šeit neesmu pieminējis, bet kuri uzskata, ka ir pelnījuši "Paldies!".



# Saturs

<b>Saturs</b>	<b>vii</b>
<b>Apzīmējumu saraksts</b>	<b>xi</b>
<b>Attēlu saraksts</b>	<b>xix</b>
<b>Tabulu saraksts</b>	<b>xxv</b>
<b>1 Ievads</b>	<b>1</b>
<b>2 TEORĒTISKĀ DAĻA</b>	<b>5</b>
2.1 Organiskie materiāli . . . . .	5
2.1.1 Lādiņnesēju kustīgums . . . . .	6
2.1.2 Lādiņnesēju daba organiskajās cietvielās . . . . .	7
2.1.3 Lādiņnesēju transports nesakārtotās organiskās cietvielās	11
2.1.4 Kontakti un lādiņnesēju injekcija . . . . .	13
2.2 Plānas kārtiņas un to iegūšanas metodes . . . . .	16
2.2.1 Vielas termiskā iztvaicēšana vakuumā . . . . .	17
2.2.2 Plāno kārtiņu veidošanās mehānismi . . . . .	19
2.2.3 Uznešanas parametru ietekme uz plāno kārtiņu morfoloģiju . . . . .	23
2.2.4 Plāno kārtiņu morfoloģija un tās ietekme uz elektrisko vadītspēju . . . . .	24
2.3 Elektrisko īpašību un lādiņnesēju lamatu līmeņu pētīšanas metodes . . . . .	25
2.3.1 Telpas lādiņa ierobežotās strāvas metode . . . . .	25
2.3.2 Temperatūras modulētā telpas lādiņa ierobežotās strāvas metode . . . . .	27
2.4 Lādiņnesēja kustīguma mērīšanas metodes . . . . .	28
2.4.1 Metožu veidi . . . . .	28
2.4.2 Lādiņnesēju caurplūdes laika metode . . . . .	29
2.5 Materiālu dopēšana . . . . .	32

2.6	Termoelektriskais efekts . . . . .	34
2.7	Siltumvadītspējas noteikšana ar $3\omega$ metodi . . . . .	37
<b>3</b>	<b>LITERATŪRAS APSKATS</b>	<b>41</b>
3.1	Termoelektriskie ģeneratori . . . . .	41
3.2	Neorganiskie termoelektriskie materiāli . . . . .	42
3.3	Organiskie termoelektriskie materiāli . . . . .	45
3.3.1	Termoelektriski aktīvi polimēri . . . . .	47
3.3.2	Mazmolekulāri organiskie savienojumi . . . . .	49
3.3.3	Jauktās sistēmas ar jodu . . . . .	50
<b>4</b>	<b>EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA</b>	<b>53</b>
4.1	Paraugu pagatavošanas un mērīšanas iekārtas un metodes . . . . .	53
4.1.1	Rotējošā diska uznešanas metode un iekārta . . . . .	53
4.1.2	Vakuumiekārta dopētu plānu kārtiņu iegūšanai . . . . .	54
4.1.3	Plānas kārtiņas biezuma noteikšana ar profilometru . . . . .	55
4.1.4	Morfoloģijas pētīšana ar skenējošo elektronu mikroskopu . . . . .	56
4.1.5	Voltampēru raksturlīkņu uzņemšanas un lādiņnesēju lamatu līmeņu noteikšanas mēriekārta . . . . .	56
4.1.6	Lādiņnesēju kustīguma noteikšanas mēriekārta . . . . .	58
4.1.7	Elektriskās vadītspējas mērīšanas mēriekārta un 4 kontaktu metode . . . . .	60
4.1.8	Zēbeka koeficienta mērīšanas mēriekārta un mērīšanas metode . . . . .	61
4.1.9	Mēriekārta plānu kārtiņu siltumvadītspējas noteikšanai . . . . .	62
4.1.10	Termoelektriskā ģeneratora raksturošanas mēriekārta . . . . .	64
4.1.11	Litogrāfijas iekārta . . . . .	64
4.2	Paraugu pagatavošanas metodes un pētāmie paraugi . . . . .	64
4.2.1	Paraugu pamatnes sagatavošana . . . . .	65
4.2.2	Kārtiņu izveidošana ar rotējošā diska uznešanas metodi . . . . .	65
4.2.3	Termiskā vielas iztvaicēšana vakuumā . . . . .	66
4.2.4	Plānu kārtiņu dopēšana ar jodu . . . . .	66
4.2.5	Divu vielu vienlaicīga sublimēšana . . . . .	67
4.2.6	Paraugi jonizācijas potenciāla noteikšanai . . . . .	67
4.2.7	Paraugi lādiņnesēju lamatu līmeņu un lādiņnesēju kustīguma noteikšanai . . . . .	68
4.2.8	Paraugi plānās kārtiņas morfoloģijas ietekmes uz elektriskajām īpašībām pētīšanai . . . . .	68
4.2.9	Paraugi termoelektrisko īpašību noteikšanai . . . . .	69
4.2.10	Paraugu izgatavošana $3\omega$ metodei . . . . .	69
4.2.11	Planārs termoelektriskais ģenerators, dizains un pagatavošana . . . . .	71



<b>5</b>	<b>REZULTĀTI UN DISKUSIJA</b>	<b>73</b>
5.1	Molekulas struktūras ietekme uz plānu kārtiņu elektriskajām īpašībām . . . . .	73
5.1.1	DMAAZi un tā atvasinājumi . . . . .	73
5.1.2	Tetratiotetracēns un tā atvasinājumi, potenciālo TE materiālu atlasīšanas procedūra . . . . .	84
5.1.3	Secinājumi par molekulas struktūras ietekmi uz plānu kārtiņu elektriskajām īpašībām . . . . .	88
5.2	Plānu kārtiņu morfoloģijas ietekme uz elektriskajām īpašībām	88
5.2.1	Tetratiotetracēna plānas kārtiņas veidošanās . . . . .	88
5.2.2	Dažādas morfoloģijas tetratiotetracēna plānās kārtiņas	89
5.2.3	Secinājumi par plāno kārtiņu morfoloģijas ietekmi uz elektriskajām īpašībām . . . . .	93
5.3	P-tipa plānas kārtiņas . . . . .	94
5.3.1	P-tipa TTT plānas kārtiņas . . . . .	94
5.3.2	P-tipa TTT atvasinājumu plānas kārtiņas . . . . .	98
5.3.3	Secinājumi par tetratiotetracēna un tā atvasinājumu dopētām kārtiņām . . . . .	99
5.4	N-tipa plānas kārtiņas . . . . .	99
5.4.1	N-tipa TTT plānas kārtiņas . . . . .	99
5.4.2	Secinājumi par n-tipa tetratiotetracēna kārtiņām . . . . .	101
5.5	Termoelektriskais ģenerators . . . . .	101
5.5.1	Planārs plāno kārtiņu termoelektriskais ģenerators . . . . .	101
5.5.2	Secinājumi par planāro plāno kārtiņu TEG . . . . .	103
<b>6</b>	<b>DARBA SECINĀJUMI UN AIZSTĀVĀMĀS TĒZES</b>	<b>105</b>
6.1	Secinājumi . . . . .	105
6.2	Aizstāvāmās tēzes . . . . .	107
	<b>Literatūra</b>	<b>109</b>
	AUTORA PUBLIKĀCIJU SARAKSTS . . . . .	133
	Ar darba tēzēm saistītas publikācijas . . . . .	133
	Ar darba tēzēm nesaisītas publikācijas . . . . .	134
	KONFERENČU TĒŽU SARAKSTS . . . . .	135



# Apzīmējumu saraksts

## Fizikālās konstantes [1]

$\epsilon_0$	dielektriskā konstante	$8,8541878(17) \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
$e$	elementārlādiņš	$1,6021766208(98) \times 10^{-19} \text{ C}$
$h$	Planka konstante	$6,626070040(81) \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
$k_B$	Boltsmaņa konstante	$1,38064852(79) \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ $= 8,6173303(59) \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$
$N_A$	Avogadro skaitlis	$6,022140857(74) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$R$	universālā gāzu konstante	$8,3144598(48) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

## Simboli

$(E_b)_{eff}$	elektroniskā polarona relaksācijas enerģija
$\alpha$	absorbcijas koeficients
$\alpha_e$	iztvaikošanas koeficients
$\alpha_h$	difūzijas pārlēkšanas attālums
$\beta$	lauka pastiprināšanas faktors
$\beta_T$	temperatūras koeficients pretestībai
$\Delta G^*$	nukleācijas barjera
$\Delta R_{ij}$	attālums starp dieviem stāvokļiem $i$ un $j$
$\Delta T$	temperatūras gradients
$\Delta T_{AC}$	maiņstrāvas izraisītā temperatūras izmaiņa
$\Delta T_{DC}$	līdzstrāvas izraisītā temperatūras izmaiņa

$\Delta U$	potenciālu starpība
$\Delta$	vakuuma līmeņa nobīde
$\epsilon$	vielas dielektriskā konstante
$\eta$	nesakārtotības faktors izkliedētam lādiņnesēju transportam
$\gamma$	rimšanas konstante eksponenciāli dilstošai viļņa funkcijai
$\kappa$	materiāla siltumvadītspēja
$\kappa_E$	elektronu siltumvadītspējas komponente
$\kappa_F$	plānas kārtiņas siltumvadītspēja
$\kappa_L$	fononu siltumvadītspējas komponente
$\kappa_T$	Tomsona koeficients
$\langle E_\infty \rangle$	saģenerēto lādiņnesēju līdzsvara enerģija
$\mu$	lādiņnesēju kustīgums
$\mu_0$	lādiņnesēju kustīgums hipotētiskā nesakārtotības brīvā pusvadītājā
$\mu_c$	ķīmiskais potenciāls cietā fāzē
$\mu_v$	ķīmiskais potenciāls gāzveida fāzē
$\mu_{E=0}$	nulles elektriskā lauka kustīgums
$\omega$	cikliskā frekvence jeb leņķiskais ātrums
$\Phi_B^n$	barjeras augstums elektroniem
$\Phi_B^p$	barjeras augstums caurumiem
$\Phi_B^{image}$	spoguļattēla lādiņa potenciāls
$\Phi_m$	izejas darbs metāliem
$\Phi_s$	izejas darbs pusvadītājiem
$\Pi$	Peltjē koeficients
$\rho$	īpatnējā elektriskā pretestība

$\sigma$	īpatnējā elektriskā vadītspēja
$\sigma_G$	Gausa sadalījuma dispersijas parametrs
$\sigma_{gr}$	elektriskā vadītspēja kristāla iekšienē
$\sigma_{st}$	starpgraudu elektriskā vadītspēja
$\tau_{RC}$	laika konstante RC ķēdei
$\tau_{tr}$	lādiņnesēja caurplūdes laiks
$\tau_t$	lādiņnesēju saķeršanas laiks lamatās
$\Theta_e$	iztvaicēšanas plūsma
$\nu_0$	lēcienu biežuma prefaktors
$\nu_{ij}$	lēcienu biežums starp stāvokļiem $i$ un $j$
$\Delta H$	entalpijas izmaiņa
$\Delta H_e$	molārais iztvaikošanas siltums
$\Delta V$	tilpuma izmaiņa
$\Lambda$	difūzijas garums
$\Psi_{interlayer}$	starpslāņu mijiedarbība
$\Psi_{mol-sub}$	molekulas-pamatnes virsmas mijiedarbība
$A$	elektronu afinitāte
$a$	vidējais attālums starp stāvokļiem
$A_C$	molekulas elektronu afinitāte kristālā
$A_C^V$	molekulas elektrona afinitātes elektroniskā komponente
$A_e$	iztvaicēšanas avota virsmas laukums
$a_f$	plāno kārtiņu kristāliskā režģa konstante
$A_G$	molekulas elektronu afinitāte vakuumā
$A_r$	virsmas elements
$a_s$	virsmas režģa konstante
$C$	elektriskā kapacitāte

$D$	difūzijas koeficients
$d$	plānās kārtiņas biezums
$E$	elektriskais lauks
$E_a$	aktivācijas enerģija
$E_F$	Fermī līmenis
$E_F^K$	Fermī kvazilīmenis
$E_g$	aizliegtā enerģētiskā zona pusvadītājiem
$E_G^{Ad}$	adiabātiskā enerģijas sprauga
$E_G^{Opt}$	optiskā enerģijas sprauga
$E_p^+$	caurumu elektroniskā polarona līmenis
$E_p^-$	elektronu elektroniskā polarona līmenis
$E_t$	lādiņnesēju lamatu līmenis
$E_\mu$	lādiņnesēja transporta līmenis
$E_{des}$	enerģijas barjera desorbcijai
$E_{dif}$	difūzijas aktivācijas enerģija
$E_{elas}$	elastīgo deformāciju enerģija
$f(E)$	Fermī sadalījuma funkcija
$G(E)$	stāvokļu blīvuma funkcija
$h(E)$	lokālo stāvokļu enerģētiskais sadalījums
$h_g(E)$	Gausa tipa lamatu grupas sadalījums aizliegto enerģiju spraugā
$I$	jonizācijas potenciāls
$I_C$	molekulas jonizācijas enerģija kristālā
$I_G$	molekulas jonizācijas enerģija vakuumā
$J$	elektriskā strāva
$j$	elektriskās strāvas blīvums

$k_s$	difūzijas ātrums
$M_e$	kopējā iztvaicētā masa
$M_p^+$	caurumu molekulārā polarona līmenis
$M_p^-$	elektronu molekulārā polarona līmenis
$M_r$	uznestais masas daudzums
$n$	lādiņnesēju koncentrācija
$N_D$	nukleācijas blīvums
$n_d$	brīvo lādiņu nesēju blīvums
$N_e$	stāvokļu blīvums vadāmības līmenī
$N_t$	lokālo stāvokļu grupas summārais blīvums
$n_{volt}$	voltampēru raksturlīkņu slīpuma koeficients
$P_e$	elektronu polarizācijas enerģija
$P_h$	caurumu polarizācijas enerģija
$P_h$	elektriskā jauda
$p_h$	apkārtējās vides spiediens
$p_v$	tvaiku spiediens
$P_{AC}$	jaudas maiņstrāvas komponente
$P_{DC}$	jaudas līdzstrāvas komponente
$P_{eff}^+$	caurumu efektīvā elektroniskā polarizācijas enerģija
$P_{eff}^-$	elektronu efektīvā elektroniskā polarizācijas enerģija
$P_{rms}$	vidējā jauda
$Q_P$	siltuma daudzums
$R$	elektriskā pretestība
$R_d$	vielas uznešanas ātrums
$S$	Zēbeka koeficients

## APZĪMĒJUMU SARAKSTS

---

$S_0^+$	molekulārā jona pamatlīmenis
$T$	temperatūra
$t$	laiks
$T_D$	Debaja temperatūra
$T_s$	pamatnes virsmas temperatūra
$U$	spriegums
$U_{3\omega}$	$3\omega$ spriegums
$v_d$	dreifa ātrums lādiņnesējiem
$VL$	vakuuma līmenis

### Abreviatūras

2,8-diMeOTTT	4,10-dimetoksi[1,2]Ditiolo[3',4',5':11,12]tetraceno[5,6-cd][1,2]ditiols
2,8-diMeTTT	4,10-dimetil[1,2]Ditiolo[3',4',5':11,12]tetraceno[5,6-cd][1,2]ditiols
2,8-iPrMeTTT	4-izopropil-8-metil[1,2]Ditiolo[3',4',5':11,12]tetraceno[5,6-cd][1,2]ditiols
2,8-MeOMeTTT	4-metil-10-metoksi[1,2]Ditiolo[3',4',5':11,12]tetraceno[5,6-cd][1,2]ditiols
2-MeOTTT	4-metoksi[1,2]Ditiolo[3',4',5':11,12]tetraceno[5,6-cd][1,2]ditiols
2-MeTTT	4-metil[1,2]Ditiolo[3',4',5':11,12]tetraceno[5,6-cd][1,2]ditiols
2-PhTTT	4-fenil[1,2]Ditiolo[3',4',5':11,12]tetraceno[5,6-cd][1,2]ditiols
CELIV	(no angļu valodas <i>Charge Extrapolation by Linearly Increasing Voltage</i> ) lādiņnesēju ekstrahēšana ar lineāri izvērstu spriegumu
DMAAzi	2-(4-((4-(dimetilamino)fenil)diazilidēn)benzilidēn)-1H-indān-1,3(2H)-dions



DMAAzi-3Ph	2-(4-(4-N-etil, N-tritiletilamino)-fenil-diazilidēn)-benzilidēn-indān-1,3-dions
DMAAzi-6Ph	2-(4-((4-(Bi(2(tritiloksi)etill)amino)fenil) diazilidēn)benzilidēn)-1H-indene-1,3(2H)-dions
DMAAzi-Si-6Ph	2-(4-(4-N,N-di-trifenilsililoksietilamino)-fenil-diazilidēn)-benzilidēn-indān-1,3-dions
HOMO	(no angļu valodas <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> ) augstākā aizpildītā molekulārā orbitāle
ITO	indija alvas oksīds
LB-TLIS	lamatu brīvas telpas lādiņa ierobežotās strāvas
LUMO	(no angļu valodas <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> ) zemākā neaizpildītā molekulārā orbitāle
NDI	naftalēna diimīds
P3HT	poli(3-heksiltiofēns)
PDI	perilēna diimīds
PEDOT	poli(3,4-etilēndioksitiofēns)
PF	(no angļu valodas <i>Power Factor</i> ) termoelektriskais jaudas faktors
TCNQ	(2,5-cikloheksadiēn-1,4-diilidēn)-dimalonodinitrils
TEG	termoelektriskais ģenerators
TI-TLIS	tumsas injekcijas telpas lādiņa ierobežotās strāvas
TLIS	telpas lādiņa ierobežotās strāvas
TM-TLIS	temperatūras modulētās telpas lādiņa ierobežotās strāvas
ToF	(no angļu valodas <i>Time of Flight</i> ) Lādiņnesēja caurplūdes laika metode
TTT	[1,2]Ditiolo[3',4',5':11,12]tetraceno[5,6-cd][1,2]ditiols
VAR	voltampēru raksturlīkne
ZT	(no angļu valodas <i>figure of merit</i> ) bezdimensionāls labuma faktors



# Attēlu saraksts

2.1.1	Kreisajā pusē: piemērs vienkāršākajai konjugētai $\pi$ elektronu sistēmai - $\sigma$ un $\pi$ saites etānā. Labajā pusē: enerģētiskie līmeņi $\pi$ konjugētā molekulā. Zemākais ierosinājums ir starp saistošo $\pi$ orbitāli un $\pi^*$ irdinošo orbitāli [6]. . . . .	6
2.1.2	Enerģētiskie līmeņi molekulai un molekulāram kristālam [6]. Apzīmējumi ir doti tekstā. . . . .	8
2.1.3	Polaronu stāvokļu veidošanās shematiskā diagramma poliacēna kristālos [12]. Apzīmējumi doti tekstā. . . . .	8
2.1.4	Molekulārā kristāla ar Gausa tipa lokālo stāvokļu enerģētisko sadalījumu shematiskā diagramma. $h_e(E)$ - Gausa tipa lamatu grupas sadalījums pie elektronu vadāmības līmeņa, $h_g(E)$ - Gausa tipa lamatu grupas sadalījums aizliegto enerģiju spraugā [16]. . . . .	10
2.1.5	Shematisks attēlojums lēcienveidīgam transportam nesakārtotās organiskās cietvielās. Saskaņā ar Bassler modeli stāvokļa blīvuma funkcija ir Gausa tipa. Attēls ņemts no [18]. . . . .	11
2.1.6	Lādiņnesēju enerģētiskā sadalījuma atkarība no laika kā Gausa funkcija stāvokļu blīvumiem [20]. . . . .	12
2.1.7	Enerģētisko līmeņu novietojšanās modeļi uz robežvirsmas pusvadītājs – metāls [22]. . . . .	14
2.1.8	Barjera elektronu injekcijai no metāla pusvadītājā [18]. . . . .	16
2.2.1	Virsmas elementa $dA_r$ pārklāšana ar iztvaicēto masu no avota ar mazu laukumu $dA_e$ . . . . .	18
2.2.2	Plāno kārtiņu veidošanās stadijas. . . . .	20
2.2.3	Plāno kārtiņu augšanas veidi. . . . .	22
2.3.1	Modelēta voltampēru raksturīgā molekularā kristālam ar Gausa lamatu sadalījumu. [17]. . . . .	27
2.3.2	Temperatūras modulētā telpas lādiņa ierobežotās strāvas metodes shematisks attēlojums. . . . .	28

2.4.1	Lādiņnesēju caurplūdes metodes shematisks attēlojums. . . . .	30
2.4.2	Tipiskas caurplūdes foto-strāvas: (a) neizkļiedētā gadījumā; (b) izkļiedētā gadījumā. . . . .	31
2.5.1	Shematisks attēlojums elektronu pārnesei dopēšanas procesā. (a) Augstākās aizpildītās molekulārās orbitāles (HOMO) un zemākās neaizpildītās molekulārās orbitāles (LUMO) novietojums un jonizācijas potenciāls $I_G$ un elektronu afinitāte $A$ , (b) elektronu pārnese no n-tipa piemaisījuma molekulas HOMO uz pamatvielas LUMO, (c) elektrona pāreja no pamatvielas HOMO uz p-tipa piemaisījuma molekulas LUMO. . . . .	33
2.6.1	Zēbeka efekta un lādiņnesēju pārdalīšanas shematisks attēlojums N un P-tipa pusvadītājos. . . . .	36
3.1.1	Potenciālie dažādu jaudu TEG pielietojumi. . . . .	42
3.2.1	Materiālu pētījumu īpatsvars pēdējo 3 gadu laikā zinātnisko rakstu datubāzē ScienceDirect.com. . . . .	43
3.2.2	Termoelektriskā labuma faktora $ZT$ (2.64), termoelektriskā jaudas faktora $PF$ (2.63), elektriskās vadītspējas $\sigma$ , Zēbeka koeficienta $S$ un siltumvadītspējas $\kappa$ atkarība no lādiņnesēju koncentrācijas matriālā. Attēls pielāgots no [183]. . . . .	45
4.1.1	(a) Rotējošā diska uznešanas metodes princips – 1) šķīduma uznešana uz pamatnes, 2) diska rotācija, rotācijas rezultātā šķīdums tiek izlīdzināts pa pamatni, 3) šķīdinātāja iztvaikošana, 4) cieta, plāna kārtiņa [232]. (b) Rotējošā diska uznešanas iekārta Laurell 650. . . . .	53
4.1.2	Vakuumiekārtas, divu vielu vienlaicīgai sublimēšanai un sublimēšanai joda tvaikos, shematisks attēlojums. . . . .	55
4.1.3	Iekārtas elektriskajiem mērījumiem blokshēma. . . . .	57
4.1.4	Programmatūras aktivācijas enerģiju mērīšanai priekšējais panelis. . . . .	57
4.1.5	Lādiņnesēju caurplūdes laiku mērījumu iekārtas shēma. . . . .	59
4.1.6	Strāvas pastiprinātāja elektriskā shēma. $R_1=10\text{ k}\Omega$ , $R_2=100\text{ k}\Omega$ , $R_3=1\text{ M}\Omega$ , $R_4=10\text{ k}\Omega$ , $R_5=90\text{ k}\Omega$ , $R_6=100\ \Omega$ , $R_7=50\ \Omega$ , $R_8=100\ \Omega$ , $C_1=3\text{ pF}$ , $C_2=2\text{ pF}$ . . . . .	59
4.1.7	4 kontaktu metodes shematisks attēlojums. . . . .	60
4.1.8	Programmatūras Zēbeka koeficienta mērīšanai priekšējais panelis. . . . .	61
4.1.9	Zēbeka koeficienta plānas kārtiņas plaknē mērīšanas metodes shematisks attēlojums. . . . .	62
4.1.10	Tomsona tilta slēgums $3\omega$ mērījumiem. . . . .	63

4.2.1	Shematiski attēlojumi TTT dopēšanai ar jodu: (a) Dopēšana, kārtiņu ievietojot joda tvaikos, (b) Reaktīvā sublimēšana joda tvaikos. . . . .	66
4.2.2	Shematisks attēlojums TTT un TCNQ vienlaicīgai sublimēšanai vakuumā. . . . .	67
4.2.3	Jonizācijas potenciāla mērījumu parauga shematisks attēlojums. . . . .	68
4.2.4	Paraugu lādiņnesēju lamatu līmeņu un lādiņnesēju kustīguma noteikšanai shematisks attēlojums. . . . .	68
4.2.5	Paraugu elektrisko īpašību mērīšanai shematisks attēlojums. . . . .	68
4.2.6	Paraugu termoelektriskajiem mērījumiem shematisks attēlojums. . . . .	69
4.2.7	Shematisks elektroda attēlojums $3\omega$ mērījumiem siltumvadītspējas noteikšanai. . . . .	69
4.2.8	1 - Stikla pamatne, 2 - Fotorezista AZ1518 uznešana, 3- Tiešā ieraksta lāzera litogrāfija, 4 - Fotorezista AZ1518 attīstīšana, 5 - Cu sublimēšana, 6 - Atlikušā fotorezista AZ1518 noņemšana, 7 - Stikla pamatne, 8 - Al sublimēšana, 9 - Fotorezista SU-8 uznešana, 10 - Litogrāfija ar ēnu masku, 11 - Fotorezista SU-8 attīstīšana, 12 - Al kodināšana, SU-8 kārtiņas noņemšana no pamatnes, 13 - Paraugi ar polikristālisku plānu kārtiņ, 14 - Cu sublimēšana caur pagatavoto ēnu masku, 15 - Gatavs paraugs $3\omega$ mērījumiem. . . . .	70
4.2.9	Shematisks planāra plānu kārtiņu termoelektriskā ģeneratora dizains. . . . .	71
4.2.10	1 - TTT plānas kārtiņas uznešana, 2 - TTT dopēšana ar jodu, 3 - TTT:TCNQ plānās kārtiņas uznešana, 4 - Cu elektrodu uznešana. . . . .	72
5.1.1	Vielas struktūrformulas. . . . .	74
5.1.2	a) Ekstincijas koeficients DMAAZi atvasinājumiem dihlormetāna šķīdumā, b) Absorbcijas koeficients DMAAZi atvasinājumu plānām kārtiņām. . . . .	74
5.1.3	Plāno kārtiņu attēli, kas uzņemti ar optisko mikroskopu. . . . .	75
5.1.4	Retgenstaru difrakcijas aina DMAAZi un DMAAZi-6Ph plānām kārtiņām. . . . .	75
5.1.5	DMAAZi-Si-6Ph plānās kārtiņas virsmas attēls 2 mēnešus pēc parauga pagatavošanas. . . . .	75
5.1.6	DMAAZi un to atvasinājumu enerģētisko līmeņu shematisks attēlojums. . . . .	77
5.1.7	DMAAZi un to tā atvasinājumu plāno kārtiņu voltampēru raksturlīknes. . . . .	78

5.1.8	Caur paraugu plūstošās strāvas un rekombinācijas shematiskais attēlojums.. . . . .	79
5.1.9	DMAazi un to tā atvasinājumu plāno kārtiņu aktivācijas enerģiju spektri no pieliktā elektriskā lauka. Melni kvadrāti - ITO pozitīva polaritāte, sarkani aplī - Al pozitīva polaritāte.. . . . .	80
5.1.10	Lādiņnesēju caurplūdes laika mērījumu elektronu foto-strāvas signāls a) lineārā mērogā, b) logaritmiskā mērogā. Paraugam uzlikts 140V pozitīvs spriegums uz alumīnija elektroda. . . . .	81
5.1.11	Elektronu (a) un caurumu (b) radītās foto-strāvas signāls paraugā ITO/DMAAzi-3Ph/Al. . . . .	82
5.1.12	Elektronu (a) un caurumu (b) kustīguma atkarība no pieliktā elektriskā lauka.. . . . .	82
5.1.13	Caurumu un elektronu pārnese shematiskais attēlojums ekstremālos gadījumos starp DMAAzi-6Ph molekulām. . . . .	83
5.1.14	TTT un tā atvasinājumu struktūrformulas. . . . .	85
5.1.15	TTT un tā atvasinājumu plānu kārtiņu morfoloģija. Skenējošā elektronu mikroskopa attēli. . . . .	86
5.2.1	Lineāra (a) un logaritmisko (b) elektriskās vadītspējas atkarību no uznestās TTT masas uz parauga. Uznesšanas ātrums $45 \text{ ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ uz stikla 222 K temperatūrā. . . . .	89
5.2.2	Skenējošā elektronu mikroskopa attēli TTT plānām kārtiņām uz dažādām pamatnēm dažādās temperatūrās pie uznesšanas ātruma $45 \text{ ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .. . . .	90
5.2.3	Skenējošā elektronu mikroskopa attēli TTT plānām kārtiņām, kas iegūtas ar dažādiem uznesšanas ātrumiem uzstikla pamatnes 300 K temperatūrā.. . . . .	92
5.2.4	Elektriskās vadītspējas izmaiņas, kamerā ielaižot slāpekli un gaisu. 1 - Vakuums, spiediens $6 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ , turbomolekulārā sūkņa apstāšanās, 2 - Slāpeklis tiek ielaists kamerā, 3 - kamerā tiek ielaists gaiss, 4 - turbomolekulārā sūkņa ieslēgšana, vakuums. . . . .	93
5.3.1	Elektriskās vadītspējas izmaiņas TTT dopēšanas joda tvaikos laikā. Ievietotie attēli parāda Skenējošā elektronu mikroskopa attēlus plānas kārtiņas virsmai, kad tiek novērota plaisu veidošanās kārtiņā.. . . . .	95
5.3.2	Skenējošā elektronu mikroskopa attēli TTT jodīda plānām kārtiņām, kas iegūtas (a) plānās kārtiņas dopējot joda tvaikos, (b) veidojot plānas kārtiņas reaktīvā sublimēšanas procesā. . . . .	95

---

5.3.3	Zēbeka koeficientu un elektriskās vadītspējas izmaiņas atkarībā no dopēšanas ciklu skaita (a) un Joda koncentrācijas gradienta shematisks attēlojums (b). . . . .	96
5.3.4	Zēbeka koeficientu un jaudas faktoru atkarība no plāno kārtiņu elektriskā vadītspējas. Ar aizpildītiem vidiem attēloti rezultāti ar pēc pagatavošanas dopēšanu un tukšiem vidiem ir attēloti rezultāti reakīvajai sublimēšanai joda tvaikos.. . . .	97
5.4.1	Skenējoša elektronu mikroskopa attēli TCNQ:TTT plānām kārtiņām ar dažādu TCNQ:TTT molāro attiecību (noteikta no masu attiecības): (a) 1,8, (b) 2,6, (c) 3,9 un (d) 18,6. . . . .	100
5.4.2	(a) Zēbeka koeficienta un elektriskās vadītspējas atkarība no TCNQ un TTT molārās attiecības. (b) TCNQ:TTT plāno kārtiņu termoelektriskās jaudas faktora atkarība no TCNQ un TTT molārās attiecības. . . . .	100
5.5.1	Jaudas līknes nesabalansētam planāram TEG: (a) p-tipa daļai, (b) n-tipa daļai, (c) TEG jeb abām daļām kopā. . . . .	102
5.5.2	TEG voltampēru raksturlīknes (a) un jaudas līknes (b) atkarībā no sprieguma. . . . .	103





# Tabulu saraksts

5.1.1 DMAAzi atvasinājumu enerģētisko lielumu vērtības un molekulas tilpums. . . . .	76
5.1.2 Lādiņnesēju nulles lauka kustīgumi un lauka pastiprināšanas faktori. . . . .	83
5.1.3 Termoelektriskās īpašības TTT atvasinājumu plānām kārtiņām, TTT* - iepriekš ar gradientās sublimēšanas metodi attīrīts TTT. . . . .	87
5.2.1 Elektriskās īpašības TTT paraugiem, kas izveidoti uz pamatnēm dažādās temperatūrās. TTT uznešanas ātrums $45 \text{ ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ uz stikla mērījumiem plānās kārtiņas plaknē, un uz ITO priekš mērījumiem perpendikulāri plaknei. . . . .	91
5.2.2 Plāno kārtiņu, kas iegūtas ar dažādiem uznešanas ātrumiem, blīvums un elektriskā vadītspēja. Pamatnes temperatūra 300 K. . . . .	92
5.3.1 Termoelektriskās īpašības ar jodu dopētām TTT atvasinājumu plānām kārtiņām. . . . .	98



# 1. nodaļa

## Ievads

Enerģijas krīze un vides piesārņošana ir vienas no 21. gadsimta aktuālākajām problēmām. Elektroenerģijas ražošana ir svarīga mūsu sabiedrībai, jo bez tās nedarbotos neviena no mūsdienu tehnoloģiskajām ierīcēm. Samazinoties fosilajiem kurināmajiem, aizvien lielāku lomu spēlē atjaunojamo dabas resursu izmantošana elektroenerģijas ražošanā. Termoelektriskie ģeneratori (TEG) ir ierīces, kas tiešā veidā siltumenerģiju pārvērš elektroenerģijā. Par siltumenerģiju, kas tiek izmantota, var kalpot ne tikai speciāli radīta siltumenerģija, bet arī siltuma pārpalikumi ražošanas un citos procesos, tā sauktais izniekotais siltums. Ir aprēķināts, ka gadā cilvēce patērēja 565 EJ lielu enerģijas daudzumu [2]. Ir aplēsts, ka 63% no visa globālā enerģijas patēriņa tiek izniekots kā siltums [3–5] un 20% tiek izmesti, kā zema līmeņa siltums  $< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , kas veido  $10^{20}\text{ J}$  gadā. Tas ir aptuveni Eiropas enerģijas patēriņš gadā. Tādējādi TEG risina vairākas problēmas reizē, izmanto izniekoto siltumenerģiju ražojot elektroenerģiju, samazinot globālo sasilšanu un risinot enerģētikas krīzi.

## Motivācija

Organiskie funkcionālie materiāli līdz šim ir veiksmīgi sevi pierādījuši organiskajās gaismu emitējošās diodēs un tiek plaši pielietoti dažādu displeju veidošanā televizoros, viedtālrunos un citās portatīvās ierīcēs. Tāpat arī saules paneļos tie paver iespējas veidot lokanus saules paneļus ar pietiekami augstu efektivitāti. Diemžēl līdz šim termoelektģībā organiskie materiāli vēl nav nostiprinājuši savas pozģcijas, jo līdz šim nav sasniegtas pietiekami augstas efektivitātes, lai organisko materiālu izmantošana būtu lietderģga. Lģdz šim pģtģtģjiem organiskģjiem materiģliem ar lielu Zģbeka koefģcientu elektriskģ vadģtģspģja ir maza, savukģrt polimģriem ar augstu elektrovadģtģspģju Zģbeka koefģcģents ir mazs. Veģksmģģ organģsko materiģlu attģtģtģba citģs jomģs un TEG potenciģlģs priekģrocģbas veģcina aizģvien vairģk organģsko

materiālu pētījumus ar pielietojumu termoelektībā, galvenokārt fokusējoties uz lādiņnesēju transporta uzlabošanu.

### **Darba mērķis un uzdevumi**

Šī darba mērķis ir izpētīt organisko mazmolekulāro materiālu plāno kārtiņu morfoloģijas ietekmi uz elektriskajām un termoelektiskajām īpašībām. No labākajām sistēmām izveidot termoelektisko ierīci.

Lai sasniegtu darba mērķi, tika izvirzīti sekojoši darba uzdevumi:

- Izpētīt molekulas struktūras ietekmi uz plāno kārtiņu elektriskajām īpašībām;
- Noskaidrot tetratietetracēna plāno kārtiņu morfoloģijas ietekmi uz elektriskajām un termoelektiskajām īpašībām. Morfoloģiju mainot ar vielas sublimēšanas parametriem;
- Izveidot un optimizēt uz tetratietetracēna bāzētas p-tipa un n-tipa plānās kārtiņas;
- Izveidot organisko materiālu plāno kārtiņu termoelektisko ģeneratoru.

### **Darba uzbūve**

Promocijas darbs sastāv no piecām lielām daļām: teorētiskās daļas, literatūras pārskata, eksperimentālās daļas, rezultātu un diskusijas daļas, darba secinājumiem un aizstāvamajām tēzēm.

Darba teorētiskajā daļā ir aplūkota organisko materiālu uzbūve, kā arī lādiņnesēju transports organiskās cietvielās. Ir apskatītas plāno kārtiņu iegūšanas metodes un veidošanās principi. Teorētiskās daļas otrajā pusē ir aplūkotas elektrisko un termoelektisko īpašību noteikšanas metodes.

Literatūras apskatā ir parādīti termoelektiskie ģeneratori, dots īss vispārējs apskats par neorganiskiem termoelektiskiem materiāliem un to sasniegtajiem raksturlielumiem. Plašāk ir aplūkoti organiskie termoelektiskie materiāli, tos iedalot 3 klasēs: termoelektiski aktīvi polimēri, mazmolekulāri savienojumi un jauktas sistēmas.

Eksperimentālajā daļā ir aprakstītas darbā izmantotās mēriekārtas un mērīšanas metodes. Eksperimentālās daļas otrajā pusē ir aprakstīta pētāmo paraugu izgatavošana.

Rezultātu un diskusijas daļa ir sadalīta piecās apakšnodaļās, pēc katras apakšnodaļas seko īsi apakšnodaļas secinājumi. Pirmajā apakšnodaļā ir apkopotī rezultāti par molekulas struktūras ietekmi uz plāno kārtiņu elektriskajām īpašībām. Otrajā apakšnodaļā ir aprakstīta plāno kārtiņu morfoloģijas ietekme uz elektriskajām īpašībām. Treša un ceturta apakšnodaļa ir veltīta attiecīgi p un n tipa plānām kārtiņām, un noslēdzošajā

---

5. apakšnodaļā ir aprakstīti rezultāti par pētīto organisko materiālu termoelektrisko ģeneratoru.

Darba beigās ir apkopoti secinājumi un noformulētas aizstāvamās tēzes.

## **Autora ieguldījums**

Darba autors ir pagatavojis visus darbā pētītos paraugus, kā arī veicis visus elektriskos un termoelektriskos mērījumus, izņemot foto-elektronu spektroskopijas mērījumus. Autors ir patstāvīgi veicis plāno kārtiņu izveidošanu ar termiskās iztvaicēšanas vakuumā metodi, turklāt pilnveidojis Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta Organisko materiālu laboratorijā esošās vakuumiekārtas un izveidojis jaunu vakuuma iekārtu divu vielu vienlaicīgai iztvaicēšanai vakuumā un vielas uznešanai joda tvaiku atmosfērā. Autors ir pats izveidojis paraugus ar rotējošā diska uznešanas metodi. Autors ir uzņēmis izgatavoto plāno kārtiņu optiskos un skenējošā elektronu mikroskopa attēlus un izmērijis kārtiņu absorbcijas spektrus un biezumus ar virsmas profilometru. Autors patstāvīgi veicis lādiņnesēju lamatu līmeņu mērījumus, kā arī mērījumus elektrisko un termoelektrisko raksturlielumu noteikšanai. Autors ir izveidojis iekārtas lādiņnesēju kustīguma noteikšanai ar lādiņnesēju caurplūdes laika metodi un lādiņnesēju ekstrahēšanas ar lineāri izvērstu spriegumu metodi, iekārtu Zēbeka koeficienta noteikšanai, kā arī kopā ar darba kolēģi Jāni Busenbergu ir izveidota iekārta siltumvadītspējas noteikšanai plānām kārtiņām ar  $3\omega$  metodi.

Autors pats ir veicis iegūto rezultātu un datu apstrādi, kā arī iegūto rezultātu analīzi un secinājumus. Darba gaitā iegūtos rezultātus autors ir prezentējis vietējās un starptautiskās konferencēs.

## **Zinātniskā novitāte**

Darbā ir noskaidrota telpisko tritiloksietil grupu ietekme uz plāno kārtiņu elektriskajām īpašībām un morfoloģiju.

Pirmo reizi ir pētītas elektriskās un termoelektriskās īpašības virknei tetratietetracēna atvasinājumu.

Ir izpētītas [1,2]ditiolo[3',4',5':11,12]tetraceno[5,6-cd][1,2]ditiola (TTT) un tā atvasinājumu plāno kārtiņu termoelektriskās īpašības, kā arī šo kārtiņu dopēšanas ar jodu ietekme uz elektriskajām un termoelektriskajām īpašībām, kā arī uz kārtiņas morfoloģiju.

Ir izveidotas plānas n-tipa vadītspējas kārtiņas, kas sastāv no TTT un (2,5-cikloheksadiēn-1,4-diilidēn)-dimalonodinitrila (TCNQ), izmantojot divu vielu vienlaicīgu iztvaicēšanas vakuumā metodi, kā arī izpētītas to termoelektriskās īpašības un raksturota to morfoloģijas atkarība no dažādām TTT un TCNQ koncentrācijām.



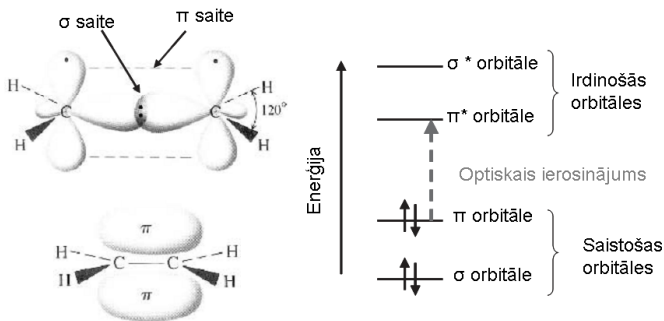
## 2. nodaļa

# TEORĒTISKĀ DAĻA

### 2.1 Organiskie materiāli

Organiskie savienojumi var būt gan mazmolekulāri, gan dendrimēri (lielmolekulāri), gan oligomēri (īsas molekulu ķēdes), gan polimēri. Tie sastāv no oglekļa atomiem, kuru pamatu veido oglekļa atomi, bet tiem var būt piesaistīti arī citi atomi, piemēram, skābeklis, slāpeklis, sērs u.c. Oglekļa atomam ir 6 elektroni, kas ir izvietoti  $1s^2$ ,  $2s^2$  un  $2p^2$  elektronu orbitālēs. Elektronu pirmā čaula ir aizpildīta, bet ārējā čaulā atrodas 4 valences elektroni, kas var veidot ķīmiskās saites. Veidojot saites ārējās čaulas elektroni var hibridizēties. Tas nozīmē, ka notiek  $2s$  un  $2p$  orbitāļu sajaukšanās. Viens elektrons no  $2s$  orbitāles pāriet uz  $2p$  orbitāli. Elektroni no  $2p$  orbitālēm var veidot superpozīciju ar  $2s$  orbitāles elektronu, veidojot orbitāļu hibridizāciju. Definē trīs hibridizācijas:  $sp$  hibridizācija nozīmē, ka ir hibridizēta viena  $2p$  orbitāle,  $sp^2$  hibridizācijas gadījumā ir hibridizētas divas  $2p$  orbitāles un  $sp^3$  gadījumā visas trīs  $2p$  orbitāles. Saites, kas satur molekulu, rodas no blakus esošu oglekļa atomu  $sp^2$  hibridizētām orbitālēm. Šīm orbitālēm pārkļājoties, rodas saistošas  $\sigma$  molekulārās orbitāles. Atlikušās  $p_z$  orbitāles veido saistošas  $\pi$  saites, kas ir vājākas par  $\sigma$  saitēm. Ierosināšanas gadījumā veidojas irdinošas  $\sigma^*$  un  $\pi^*$  molekulārās orbitāles. Zemākais ierosinātais stāvoklis ir  $\pi^*$  stāvoklis. Enerģijas starpība starp  $\pi$  un  $\pi^*$  parasti ir robežās no 1,5 līdz 3 eV. [6]. Lielākajai daļai neorganisko pusvadītāju aizliegtā zona ir mazāka.

Klasificējot materiālus pēc to fizikālajām īpašībām, ir tendence uzsvērt svarīgākās īpašības, piemēram, elektriskā vadītspēja. Īpatnējā elektriskā vadītspēja ir svarīga fizikālā īpašība jebkuram funkcionālam materiālam un tā ir apgriezti proporcionāla elektriskajai pretestībai. Īpatnējā pretestība ir skaitlis, kas raksturo, to cik ļoti viela pretojas strāvas plūsmai materiālā un to apzīmē ar grieķu burtu  $\rho$ , un tās mērvienība ir  $\Omega\text{m}$ . Īpatnējo vadītspēju apzīmē ar grieķu burtu  $\sigma$  un tā mērvienība ir  $\text{S m}^{-1}$ . Istabas temperatūrā



**Att. 2.1.1:** *Kreisajā pusē: piemērs vienkāršākajai konjugētai  $\pi$  elektronu sistēmai -  $\sigma$  un  $\pi$  saites etānā. Labajā pusē: enerģētiskie līmeņi  $\pi$  konjugētā molekulā. Zemākais ierosinājums ir starp saistošo  $\pi$  orbitāli un  $\pi^*$  irdinošo orbitāli [6].*

Īpatnējā pretestība dažādiem materiāliem var atšķirties līdz pat  $10^{20}$  reizēm.

Pusvadītājiem elektriskā pretestība ir lielāka par vadītāju pretestību, bet mazāka par izolatoru pretestību. Organiskie pusvadītāji ir pusvadītāji, kas ir veidoti no organiskiem materiāliem.

Lai gan tiek runāts par organiskajiem pusvadītājiem, jāņem vērā, ka lielai daļai organisku cietvielu elektriskā vadītspēja ir kā izolatoriem. Vadītspēju nosaka lādiņnesēju koncentrācijas un kustīguma reizinājums. Līdz ar to materiāls var būt izolators, ja tajā nav lādiņnesēju, vai arī lādiņnesēji ir nekustīgi. Gadījumā, kad brīvo lādiņnesēju trūkuma dēļ viela ir izolators, to var pārvērst pusvadītājā, radot brīvos lādiņnesējus, tos injicējot vielā no elektrodiem [7], dopējot materiālu [8, 9] vai optiskās iedarbības rezultātā ģenerējot brīvos lādiņnesējus – elektronus un caurumus [10].

### 2.1.1 Lādiņnesēju kustīgums

Strāva ir lādētu daļiņu jeb lādiņnesēju virzīta plūsma. To var radīt difūzija, ja pastāv lādiņnesēju koncentrācijas gradients, vai pielikts elektriskais lauks. Materiālā ar homogēnu lādiņnesēju koncentrāciju bez pielikta elektriskā lauka lādiņnesēji kustas haotiski, un kopējā rezultējošā strāva ir nulle. Pieliekot elektrisko lauku, lādiņnesēji tiek paātrināti konkrētā virzienā. Vakuumā lādiņnesēji tiek paātrināti neierobežoti, un lādiņnesēju ātrums var sasniegt relatīvistiskus lielumus, nerasniedzot stacionāru vidējo ātrumu. Taču cietvielās sadursmes un izkliedes procesi ierobežo lādiņnesēju paātrināšanu, kas noved pie kāda noteikta vidējā lādiņnesēju dreifa ātruma. Dreifa ātrums ir atkarīgs no pieliktā elektriskā lauka pēc formulas:

$$v_d = \mu \cdot E, \tag{2.1}$$



kur proporcionalitātes koeficients starp dreifa ātrumu  $v_d$  un pielikto elektrisko lauku  $E$  ir lādiņnesēju kustīgums  $\mu$ . Visbiežāk lādiņnesēju kustīgumu izsaka  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , dreifa ātrumu  $\text{cm s}^{-1}$  un pielikto lauku  $\text{V cm}^{-1}$ . Ir jāņem vērā, ka nesakārtotos organiskos materiālos lādiņnesēju kustīgums ir atkarīgs no pieliktā elektriskā lauka.

Plūstošā strāva paraugā ir atkarīga no lādiņnesēju koncentrācijas  $n$  un dreifa ātruma:

$$j = e \cdot n \cdot v_d = e \cdot n \cdot \mu \cdot E = \sigma \cdot E, \quad (2.2)$$

kur  $e$  ir elementārlādiņš. Reizinājums  $e \cdot n \cdot \mu$  ir elektriskā vadītspēja  $\sigma$ , kuru mēra  $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  jeb  $\text{S m}^{-1}$ . Elektriskā vadītspēja  $\sigma$  ir inverss lielums īpatnējai pretestībai  $\rho$ , kuras mērvienība ir  $\Omega \text{m}$ :

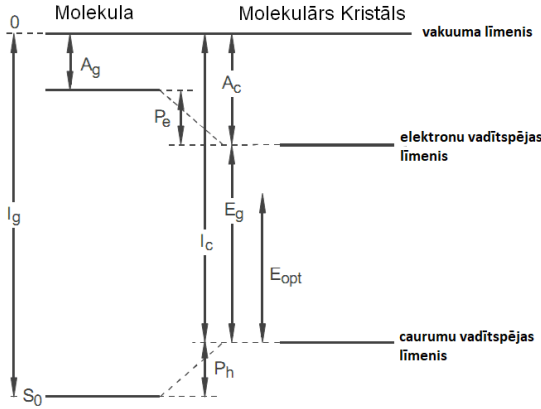
$$\sigma = 1/\rho \quad (2.3)$$

Pastāv divi ļoti atšķirīgi lādiņnesēju transporta veidi cietvielās. Pirmais veids izpaužas cietvielās, kurās lādiņnesēji ir stipri delokalizēti un to sauc par zonu transportu. Šāda veida transportā lādiņnesēji kustas kā delokalizēts vilnis plašā lādiņnesēju zonā ar lielu brīvā ceļa garumu. Šādam modelim pakļaujas neorganiskie pusvadītāji kā Si, Se un Ge un tiem parasti ir lieli lādiņnesēju kustīgumi ( $\mu \gg 1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ). Dažos darbos ir parādīts ka arī tīri organisko pusvadītāju kristāli zemās temperatūrās var piederēt šai grupai [11], tomēr lādiņnesēju kustīgums šiem materiāliem istabas temperatūrā ir salīdzinoši zems un nepārsniedz  $10 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Otrs lādiņnesēju transporta modelis izpaužas, kad lādiņnesēji ir stipri lokalizēti, un tas ir lēcienveida kustības modelis. Šajā modelī lādiņnesēji ir lokalizēti molekulās, un tie pārvietojas lēcienveidīgi. Varbūtība pārlēkt ir viļņu funkcijas pārklāšanās. Lēcienveida transports apgrūtina to kustību. Līdz ar to lādiņnesēju kustīgums ir daudz mazāks un nepārsniedz vērtības  $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Lielākā daļa no organiskajiem pusvadītājiem pieder šai transporta grupai. Tādēļ tālāk aplūkosim šo transporta veidu tuvāk.

### 2.1.2 Lādiņnesēju daba organiskajās cietvielās

Padziļinātai lādiņnesēju transporta izpratnei ir jāapskata lādiņnesēju daba organiskas cietvielās. Organiskā cietvielā pamatvienība ir molekula. Lai saprastu elektrona vai cauruma pārnesei vielā, ir jāapskata molekulārā jona stāvoklis. Pozitīvs lādiņnesējs – caurums rodas, ja elektrons tiek atrauts no neitrālas molekulas un izveidojas katjons. Šāds elektrona iztrūkums var pārvietoties no vienas molekulas uz citu. Šo procesu sauc par caurumu transportu. Līdzīgā veidā elektronu transportam ievieš negatīvi lādētu radikālo jonu, kad molekulai tiek pievienots papildus elektrons. Būtībā šajos gadījumos molekula vairs nav pamatstāvoklī, un enerģētiskie līmeņi attiecībā pret vakuuma līmeni nobīdās. Pretstatā no izolētu molekulu gāzveida

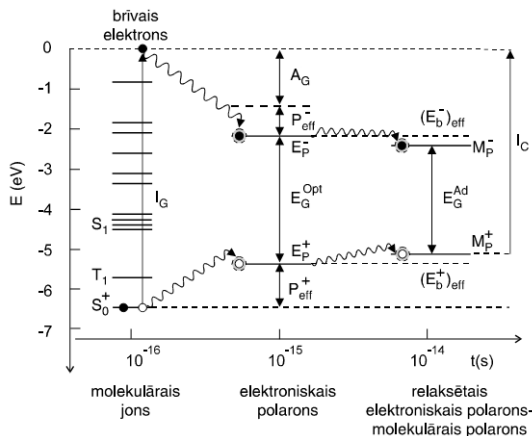
stāvokļiem šie molekulārā jona stāvokļi cietā vielā ir stabilizēti ar polarizācijas enerģijām  $P_h$  un  $P_e$ . (sk. 2.1.2 att.) [6].



**Att. 2.1.2:** Enerģētiskie līmeņi molekulai un molekulāram kristālam [6]. Apzīmējumi ir doti tekstā.

Lādiņnesēju makroskopiskais kustīgums organiskā cietvielā ir mazs ( $\mu \ll 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), jo tie ir stipri lokalizēti. Lādiņnesēju nevar apskatīt kā brīvu daļiņu, bet gan kā daļiņu, kura ir ietverta elektroniskā un svārstību polarizācijas "mākonī". Tas ir mijiedarbības dēļ, kas ietver elektronisko un kodolu polarizācijas efektus, tādēļ tā pārvietojas kā polarona tipa kvazidaļiņa.

Tātad organiskās cietās vielas elektronisko līmeņu enerģētiskā spektra aprakstam jāizmanto daudzelektronu mijiedarbības modelis [12, 13]. Lādiņnesējs var tikt lokalizēts arī struktūras izcelsmes seklās lamatās ( $E_t \geq 0,03 \text{ eV}$ ).



**Att. 2.1.3:** Polaronu stāvokļu veidošanās shematiskā diagramma poliācēna kristālos [12]. Apzīmējumi ir doti tekstā.

Īsā laika sprīdī ( $10^{-16}$  līdz  $10^{-15}$  s) pēc brīvā lādiņu nesēja rašanās tiek polarizēta apkārtējo molekulu elektroniskā apakšsistēma un kristāla enerģētiskajā diagrammā parādās elektronisko polaronu līmeņi  $E_p^-$  un  $E_p^+$  (sk. 2.1.3. att), un līmeņu vērtības nosaka efektīvās elektroniskās polarizācijas enerģijas  $P_{eff}^-$  un  $P_{eff}^+$ . Vēl pēc  $10^{-15}$  līdz  $10^{-14}$  s apkārtējie kodoli un kristāla režģis ir pielāgojas jaunajam stāvoklim un izveidojas relaksētais elektroniskais polarons jeb molekulārais polarons. Molekulāro polaronu raksturo caurumu molekulārā polarona līmenis  $M_p^+$  un elektronu molekulārā polarona līmenis  $M_p^-$ . Šie līmeņi attiecībā pret elektroniskā polarona līmeņiem ir nobīdīti par relaksācijas enerģiju  $(E_b)_{eff}$ .

Enerģētiskais attālums starp elektronisko polaronu līmeņiem  $E_p^-$  un  $E_p^+$  raksturo vielas optisko enerģisko spraugu  $E_G^{Opt}$ , bet adiabatisko aizliegto enerģiju spraugu  $E_G^{Ad}$  nosaka enerģētiskais attālums starp molekulāro polaronu  $M_p^+$  un  $M_p^-$  līmeņiem. Elektroniskā polarona relaksācijas enerģiju  $(E_b)_{eff}$  apraksta optiskās un adiabatiskās enerģiju spraugas starpība:

$$(E_b^+)_{eff} + (E_b^-)_{eff} = E_G^{Opt} - E_G^{Ad}. \quad (2.4)$$

Pārlēkšanas laiki lēcienveida transporta gadījumā organiskā cietvielā ir ar kārtu  $10^{-12}$  s, kas ir par divām kārtām lielāks nekā molekulārā polarona izveidošanās laiks, tad pozitīvi un negatīvi lādēto lādiņu nesēju reālos vadāmības līmeņus organiskā cietā vielā apraksta molekulārā polarona enerģētiskie līmeņi  $M_p^+$  un  $M_p^-$ .

Pilnīgu polaronu stāvokļu enerģētisko struktūru veidošanai, tiek noteiktas molekulas jonizācijas enerģijas vakuumā un kristālā  $I_G$  un  $I_C$ , kā arī molekulas elektronu afinitātes vakuumā un kristālā  $A_G$  un  $A_C$ .

Elektronisko polaronu stāvokļus nosaka atbilstošās elektroniskās polarizācijas enerģijas. Tā cauruma polarona līmenis  $E_p^+$  atrodas virs molekulārā jona  $S_0^+$  līmeņa  $P_{eff}^+$  attālumā, bet elektrona polarona līmenis  $E_p^-$  atrodas  $P_{eff}^+ A_G$  attālumā zem vakuuma līmeņa. Summa  $P_{eff}^+ + A_G$  raksturo molekulas elektrona afinitātes elektronisko komponenti  $A_C^V$ . Savukārt kristāla jonizācijas enerģiju  $I_C$  nosaka molekulas jonizācijas enerģija  $I_G$ , efektīvā elektroniskā polarizācija  $P_{eff}^+$  un elektroniskā polarona relaksācijas enerģija  $(E_b^+)_{eff}$  [13]:

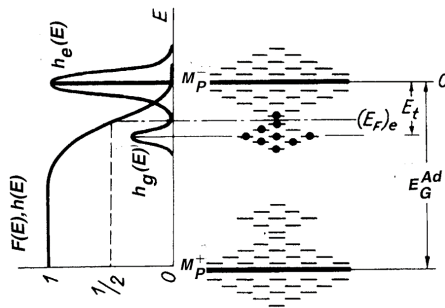
$$I_C = I_G - P_{eff}^+ - (E_b^+)_{eff}. \quad (2.5)$$

Polarizācijas enerģijai un līdz ar to polaronu līmeņiem diskrētas vērtības var būt vienīgi ideālā kristālā. Reālās organiskās cietvielās novēro dažādas struktūras defektus un piemaisījumus, kas rada lokālus elektroniskus stāvokļus lādiņnesējiem. Lokālie elektroniskie stāvokļi var darboties kā saķeršanas (lamatas), tā izkliedes centri. Saķeršanas centri ar

kvazinepārtrauktu enerģijas spektru rodas, pateicoties lokālām polarizācijas enerģijas izmaiņām. Fenomenoloģisko modeli, kas apraksta lokālo stāvokļu rašanos un dabu, pirmo reizi neatkarīgi savos darbos parādīja E.Siliņš [14] un J.Svarakovskis [15]. Tā kā reālās cietvielās defektu nejausais sadalījums dod elektroniskās polarizācijas statistisku dispersiju, tad Gausa sadalījuma modelis ir viens no piemērotākiem tuvinājumiem šādas elektroniskās polarizācijas dispersijas aprakstam. Enerģētiski seklās lamatas dod simetrisku lokālo stāvokļu enerģētisko sadalījumu  $h(E)$  attiecībā pret  $M_p^+$  un  $M_p^-$  līmeņiem (skat.2.1.4 att.). Saspiestos režģa apgabalos, kurus nosaka daudz komplicētāki struktūras defekti, piemēram, pakojuma defekti, agregātu dislokācijas, citu fāzu ieslēgumi utt., veidojas enerģētiski dziļākas lamatas. Gausa modelis ļauj apskatīt vairāku atsevišķu lokālo lamatu grupu Gausa sadalījumu integrālo enerģētisko profilu aizliegto enerģiju spraugā kā atsevišķu Gausa sadalījumu superpozīciju. Lamatu enerģētisko spektru  $h(E)$  apraksta ar Gausa sadalījuma funkciju [13]:

$$h(E) = \frac{N_t}{\sigma_G \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E - E_t)^2}{2\sigma_G^2}\right), \quad (2.6)$$

kur  $E_t$  ir lamatu grupas enerģētiskais dziļums,  $N_t$  ir lokālo stāvokļu grupas summārais blīvums un  $\sigma_G$  ir atbilstošās lamatu grupas sadalījuma dispersijas parametrs.



**Att. 2.1.4:** Molekulārā kristāla ar Gausa tipa lokālo stāvokļu enerģētisko sadalījumu shematiskā diagramma.  $h_e(E)$ - Gausa tipa lamatu grupas sadalījums pie elektronu vadāmības līmeņa,  $h_g(E)$  - Gausa tipa lamatu grupas sadalījums aizliegto enerģiju spraugā [16].

Piemaisījumu molekulas var veidot lādiņnesēju lokālos saķeršanas centrus. Šos saķeršanas centrus bieži sauc par “ķīmiskām lamatām”, lai atšķirtu no struktūras izcelsmes lamatām. “Ķīmisko lamatu” enerģētiskos līmeņus nosaka pamata un piemaisījumu molekulu molekulārie parametri - elektronu afinitāte un jonizācijas potenciāls. Elektronu lamatu līmeņus nosaka abu molekulu elektronu afinitāšu starpība, bet caurumiem - abu

molekulu jonizācijas enerģiju starpība. Ja piemaisījuma molekulas elektronu afinitāte ir mazliet lielāka par pamatvielas elektronu afinitāti, tad elektroni tiek saķerti uz šīm molekulām. Ja piemaisījuma molekulas jonizācijas potenciāls ir mazliet mazāks par pamatvielas jonizācijas potenciālu, tad uz piemaisījuma molekulas tiek saķerti caurumi. Bez tam jāņem vērā, ka piemaisījumu molekulas iespaido arī apkārtējo pamata molekulu novietojumu un piemaisījumu molekulas apkārtņē veido struktūras izcelsmes lokālos stāvokļus. Lādiņnesēja, kas lokalizēts piemaisījuma molekulā, polarizācijas enerģijas atšķiras no tās polarizācijas enerģijas, kas ir lādiņnesējam, kas atrodas pamatvielas molekulā.

Laiks, cik ilgi lādiņnesēji tiek saķerti lamatās, ir atkarīgs no lamatu enerģētiskā dziļuma, kā arī temperatūras. Lādiņnesēju lamatu līmeņa saķeršanas laiku var aprēķināt pēc formulas [17]:

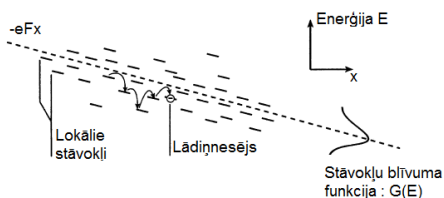
$$\tau_t = \frac{1}{v} \exp\left(\frac{E_t}{k_B T}\right), \quad (2.7)$$

kur

$$v = \frac{k_B T_D}{h}. \quad (2.8)$$

$T_D$  ir Debaja temperatūra. Piemēram, antracēna kristālam  $T_D = 140,7\text{K}$  [17].

### 2.1.3 Lādiņnesēju transports nesakārtotās organiskās cietvielās



**Att. 2.1.5:** *Shematisks attēlojums lēcienveidīgam transportam nesakārtotās organiskās cietvielās. Saskaņā ar Bassler modeli stāvokļa blīvuma funkcija ir Gausa tipa. Attēls ņemts no [18].*

Amorfās organiskās cietvielās lādiņnesēju transports ir lēcienveidīgs nehomogēna lokalizēto caurumu un elektronu transporta stāvokļu sadalījuma dēļ (skat. 2.1.5 att.). Ir vairāki modeļi, kas apraksta lēcienveida transportu. Viens no vienkāršākajiem, bet fizikāli labi izpētītiem modeļiem ir Bassler modelis [19, 20]. Tas ir balstīts uz šādām hipotēzēm:

- Lādiņnesēja transporta vienība ir molekula vai molekulu grupas, kuru caurumu un elektronu vadāmības līmeņu enerģijas sadalījums jeb stāvokļu blīvums ir definēts ar Gausa sadalījuma funkciju. Šis sadalījums ir balstīts uz stohastiskām polarizācijas enerģijas izmaiņām.

- Lēcienu biežums  $v_{ij}$  starp stāvokļiem  $i$  un  $j$  ir rezultāts no prefaktora  $v_0$ , elektroniskās viļņu funkcijas pārklāšanās faktora un Bolcmaņa faktora [21]:

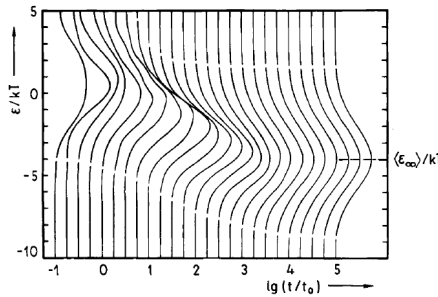
$$v_{ij} = v_0 \exp\left(-2\gamma \frac{\Delta R_{ij}}{a}\right) \begin{cases} \exp\left(-\frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{k_B T}\right); \epsilon_j > \epsilon_i \\ 1; \epsilon_j < \epsilon_i \end{cases}, \quad (2.9)$$

kur  $a$  ir vidējais attālums starp stāvokļiem, bet  $\Delta R_{ij}$  ir attālums starp diviem stāvokļiem  $i$  un  $j$ ,  $\gamma$  ir rimšanas konstante eksponenciāli dilstošai viļņa funkcijai.

Viens no Bassler modeļa rezultātiem ir foto-ģenerēto papildus lādiņnesēju relaksācija pret termisko līdzsvaru (skat. 2.1.6 att.). Saģenerēto lādiņnesēju līdzsvara enerģija  $\langle E_\infty \rangle$  stāvokļu blīvuma funkcijā  $G(E)$  ir negatīva, atkarīga no temperatūras un ir izsakāma formā:

$$\langle E_\infty \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle E(t) \rangle = -\frac{\sigma_G^2}{k_B T} \quad (2.10)$$

No tā izriet, ka lādiņnesēju transportam ir jābūt termiski aktivētam ar enerģiju  $E_\infty$ .



**Att. 2.1.6:** Lādiņnesēju enerģētiskā sadalījuma atkarība no laika kā Gausa funkcija stāvokļu blīvumiem [20].

Rezultātā lādiņnesēju kustīgums pie maziem elektriskajiem laukiem ir izsakāms kā

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^2, \quad (2.11)$$

kur

$$T_0 = \frac{2\sigma_G}{k_B}. \quad (2.12)$$

$\mu_0$  ir lādiņnesēju kustīgums hipotētiskā nesakārtotības brīvā pusvadītājā, kad temperatūra  $T \rightarrow \infty$ . No tā seko, ka, uzņemot kustīguma atkarību no temperatūras, ir iespējams noteikt dispersijas platumu  $\sigma_G$ .

Bez temperatūras atkarības nesakārtotos materiālos lādiņnesēju kustīgumam arī piemīt atkarība no pieliktā elektriskā lauka. Lādiņnesēja kustīguma atkarību no temperatūras un elektriskā lauka var izteikt Pūla-Frenkeļa formā:

$$\mu(E, T) = \mu_{\infty} \exp\left(-\frac{\Delta_0 - \beta_{PF}\sqrt{E}}{k_B T_{eff}}\right), \quad (2.13)$$

kur

$$T_{eff}^{-1} = T^{-1} - (T')^{-1} \quad (2.14)$$

un  $\Delta_0$  ir aktivācijas enerģija pie nulles elektriskā lauka,  $\mu_{\infty}$  ir nulles elektriskā lauka kustīgums bezgalīgi augstā temperatūrā,  $\beta_{PF}$  ir lielums, kas ietver sevī elektriskā lauka pastiprināšanas faktoru un aktivācijas enerģiju, un  $T'$  ir konstante. Nosaukumu šī izteiksme ir ieguvusi no līdzības ar Pūla-Frenkeļa likumu. Formulu (2.13) var vienkāršot, ja eksperimenta gaitā nemainās temperatūra. No eksperimentiem ir iegūts, ka lādiņnesēju kustīgums no lauka ir atkarīgs pēc formulas:

$$\mu(E) = \mu_{E=0} \exp\left(\beta\sqrt{E}\right), \quad (2.15)$$

kur  $\mu_{E=0}$  ir nulles elektriskā lauka kustīgums un  $\beta$  ir lauka pastiprināšanas faktors.

### 2.1.4 Kontakti un lādiņnesēju injekcija

Elektriskās ierīcēs un mērījumos elektriskajam lādiņam ir jāpārvietojas caur paraugu un ārējo ķēdi, pārvarot robežvirsmu starp organisko kārtiņu un tai pievienotajiem elektrodiem. Tādēļ svarīgi ir izprast notiekošos procesus robežvirsmā starp metāla elektrodu un organisko pusvadītāju, kuri ir aplūkoti enerģētiskajā diagrammā (skat. 2.1.7.att.).

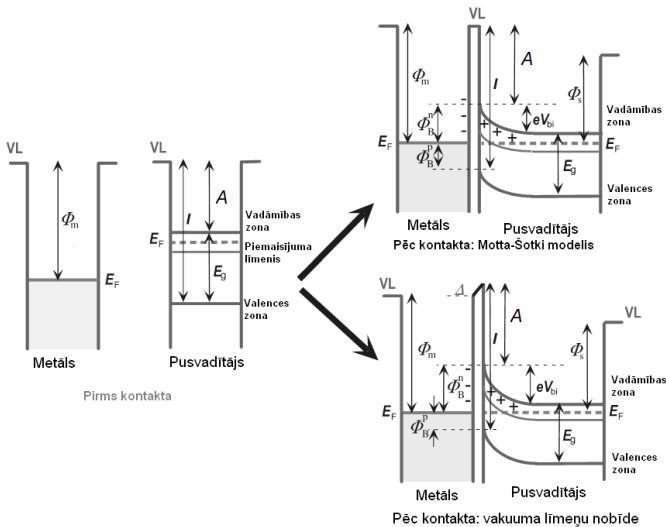
Plaši izplatīts ir Motta-Šotki modelis. Tas ir labi zināms modelis neorganiska pusvadītāja un metāla kontaktam. Attēlā 2.1.7 ir parādīta modeļa enerģētiskā diagramma n-tipa pusvadītāja gadījumā. Neitrālai organiskai cietai vielai un metālam, kad tie nav savienoti, enerģētiskie līmeņi ir izlīdzināti pēc vakuuma līmeņa ( $VL$ ). Vakuuma līmenis atrodas bezgalīgi tālu no virsmas un tas ir vienāds abām cietajām vielām. Kad šīs abas cietās vielas nonāk kontaktā, modelī ir vajadzīgi divi pieņēmumi.

Pirmais pieņēmums ir, ka  $VL$  organiskam pusvadītājam un metālam sakrīt jeb notiek vakuuma līmeņu izlīdzināšanās. No šī pieņēmuma izriet, ka barjeras augstumu caurumiem  $\Phi_B^p$  un elektroniem  $\Phi_B^n$  var izteikt sekojoši:

$$\Phi_B^p = I - \Phi_m \quad (2.16)$$

$$\Phi_B^n = \Phi_m - A = \Phi_m - (I - E_g) = E_g - \Phi_B^p, \quad (2.17)$$

kur  $I$ ,  $A$  un  $E_g$  ir attiecīgi jonizācijas potenciāls, elektronu afinitāte un aizliegtā enerģētiskā zona pusvadītājam. Šis pieņēmums bieži nav pielietojams neorganisku pusvadītāju-metāla robežvirsmas gadījumā, kur var būt kādi robežvirsmas stāvokļi. No otras puses, tas tiek plaši izmantots, lai raksturotu injekcijas barjeras augstumu organisko materiālu veidotā ierīcēs. Iemesls tam ir tas, ka organika – metāls robežvirsmā ir sagaidāma vāja mijiedarbība sakarā ar Van der Vaalsa saites dabu organiskās cietvielās.  $VL$  tiek pieņemts kā kopīgs atskaites punkts abām cietvielām [6, 22].



**Att. 2.1.7:** Enerģētisko līmeņu novietošanās modeļi uz robežvirsmas pusvadītājs – metāls [22].

Otrs pieņēmums ir Fermī līmeņa  $E_F$  izlīdzināšanās organiskā cietvielā ar līmeņu noliekšanos. Lielākajā daļā gadījumu pusvadītāja un metāla Fermī līmeņi ir dažādi, un pastāv nobīde starp šiem līmeņiem, kas raksturo ķīmisko potenciālu. Ja elektroni vai caurumi var šķērsot šo robežvirsmu, tad kopējai sistēmai vajadzētu ieņemt termiski līdzsvarotu stāvokli ar Fermī līmeņu izlīdzināšanos starp cietvielām. Aplūkotajā gadījumā pusvadītājs ir lādēts pozitīvi un tā enerģijas līmenis ir nobīdīts uz leju līdz elektroni ir stabilizēti, savukārt metāls ir lādēts negatīvi un tā līmeņi ir paaugstināti. Metāliem pārneses lādiņi ir novietoti uz robežvirsmas un ir ekranēti ar brīvajiem elektroniem metālā. Ekranēšanas attālums ir tipiski 0,55 nm (Thoms-Fermi ekranēšanas garums). Pusvadītājos kustīgo lādiņnesēju ir daudz mazāk nekā metālos, tādējādi lādiņi, kas nepieciešami Fermī līmeņa izlīdzināšanai,



atrodas pie robežvirsmas reģiona, veidojot telpas lādiņu kārtiņu. Tā kā elektrostatiskais potenciāls mainās telpas lādiņu slānī, enerģijas vērtība elektroniskajiem līmeņiem pusvadītājā arī mainās kopā ar potenciālu. Veidojas tā sauktā enerģētisko līmeņu noliekšanās. Motta-Šotki modelī potenciāls  $V_{bi}$  telpas lādiņu slānī ir atkarīgs no izejas darbu starpības metāliem un pusvadītājiem [6, 22].

$$V_{bi} = \Phi_m - \Phi_s \quad (2.18)$$

Šis modelis ir ļoti vienkāršots un daudzos eksperimentālos rezultātos ir parādīts, ka netiek sasniegts vienots vakuuma līmenis organikai un metālam. Ir novērota enerģētisko līmeņu atšķirība no modeļa. Šo starpību dēvē par vakuuma līmeņa nobīdi  $\Delta$ . Šī vakuuma līmeņa nobīde  $\Delta$  ir hipotētiska, jo jēdzienam  $VL$  nav jēgas robežvirsmas gadījumā, jo nav telpas ar vakuumu, kur  $VL$  ir definēts.  $VL$  uz robežvirsmas ir virtuāls jēdziens, kas tiek lietots, lai aprakstītu enerģētiku uz robežvirsmas. Izmantojot  $VL$  nobīdi, barjeru augstumus var izteikt šādi:

$$\Phi_B^p = I - (\Phi_m + \Delta) \quad (2.19)$$

$$\Phi_B^n = \Phi_m + \Delta - A = \Phi_m + \Delta - (I - E_g) = E_g + \Delta - \Phi_B^p, \quad (2.20)$$

$VL$  nobīde arī ietekmē enerģētisko līmeņu noliekšanos, kur potenciālu  $V_{bi}$  telpas lādiņu slānī šajā gadījumā var izteikt kā:

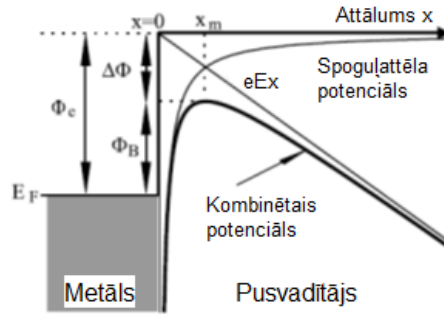
$$V_{bi} = \Phi_m + \Delta - \Phi_s \quad (2.21)$$

Tādējādi ir svarīgi saprast enerģētisko līmeņu novietojanos, lai novērtētu un kontrolētu robežvirsmu organiskās ierīcēs. Detalizētai enerģētisko līmeņu pētīšanai izmanto ultravioleto fotoelektronu spektroskopiju (UPS). Eksperimentālie dati parāda, ka vakuuma līmeņa nobīde var tikt pieņemta, kā starpība starp vakuuma līmeni tīra metāla virsmai un organiskā vielas monoslānim uz tās.

$$\Delta = \lim_{d \rightarrow \text{monoslānis}} (E_F - \Phi_m) \quad (2.22)$$

Tādējādi vakuuma līmeņa nobīde raksturo izejas darba izmaiņu adsorbējot vielas monoslāni uz metāla virsmas.

Injicējot lādiņnesēju no metāla pusvadītājā, tam jābūt emitētam ar termisko enerģiju no metāla un ar pietiekamu enerģiju, lai pārvarētu enerģētisko barjeru vai tunelētu tai cauri. Apskatot barjeras augstumu, ir jāņem vērā Šotki efekts



**Att. 2.1.8:** Barjera elektronu injekcijai no metāla pusvadītājā [18].

(skat. 2.1.8.att). Injicētie lādiņi attālumā  $x$  no metāla virsmas rada spoguļattēla lādiņu metālā, kas savukārt rada spoguļattēla lādiņa potenciālu:

$$\Phi_B^{image} = \frac{e^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{1}{x} \quad (2.23)$$

Rezultātā spoguļattēla potenciāls kopā ar potenciālu, ko rada pieliktais lauks, samazina barjeras augstumu par:

$$\Delta\Phi = \sqrt{\frac{e^2 E}{4\pi\epsilon\epsilon_0}} \quad (2.24)$$

Kā rezultātā efektīvais barjeras augstums ir:

$$\Phi_B = \Phi_c - \Delta\Phi, \quad (2.25)$$

un maksimums barjerai atrodas attālumā  $x_m$  no metāla virsmas [18]:

$$x_m = \sqrt{\frac{e}{16\pi\epsilon\epsilon_0 E}} \quad (2.26)$$

Omiska kontakta gadījumā plūstošo strāvu ierobežo pusvadītājs, nevis kontakts un barjeras kontakta tuvumā. Šajā gadījumā brīvo lādiņnesēju blīvums uz kontakta un tā ciešā apkārtnē ir daudz lielāks par brīvo lādiņnesēju blīvumu pusvadītāja tilpumā. Kontakts ir kā rezervuārs ar lādiņnesējiem, no kura ir iespējams injicēt pusvadītājā tik daudz lādiņnesēju, cik ir iespējams pie konkrētā elektriskā lauka. Tas nozīmē, ka barjerai uz robežvirsmas jābūt pietiekami mazai, lai to varētu pārvarēt ar termisko enerģiju.

## 2.2 Plānas kārtiņas un to iegūšanas metodes

Plāna kārtiņa ir materiāla slānis ar biezumu no dažiem nanometriem jeb vielas monoslānis līdz vairākiem mikrometriem, kas ir uzklāts uz cietas vai

plastiskas virsmas. Plānām kārtiņām var piemist unikālas īpašības, kas nav novērojamas tilpuma materiāliem, piemēram, unikālas materiāla īpašības, kas izriet no atomu sakārtošanās plānā kārtiņā vai kvantu efektiem, kas raksturo kārtiņu biežumu un kombināciju (daudzslāņu aspekti).

Organisko materiālu cietvielas veido vājās Van-der Vālsa saites, kas atļauj veidot lokanas plānas kārtiņas. Tādējādi tiek pavērtas iespējas veidot jaunas elektroniskas ierīces, kas nav bijis iespējams, izmantojot neorganiskus pusvadītājus. Plāno kārtiņu pamatīpašības kā to sastāvu, kristālisko fāžu izmēru un orientāciju, morfoloģiju un biežumu, mikrostruktūru un citas īpašības var kontrolēt ar plāno kārtiņu uznešanas parametriem.

Lielu daļu plāno kārtiņu īpašību nosaka metode, kā plānā kārtiņa tiek iegūta. Plāno kārtiņu iegūšanas metodes iedala divās lielās daļās: plāno kārtiņu iegūšana no šķīdumiem jeb slapjās metodes un plāno kārtiņu iegūšana pazeminātā spiedienā no tvaikiem jeb sausās metodes. Ir vairākas metodes, kā no šķīdumiem iegūt plānas kārtiņas, piemēram, rotējošā diska uznešanas metode, novilkšana, Lengmīra-Blodžetas metode, pašsakārtošanās, iemērķšana un citas. Mūsdienās aizvien lielāku praktisko pielietojumu gūst printēšanas metodes, jo tās ir ekonomiskas (mazs vielas patēriņš) un ar tām ir iespējams izveidot dažāda dizaina plānas kārtiņas. Šajā darbā no slapjajām metodēm tika izmantota rotējošā diska uznešanas metode. Tvaika metodes iedala divās grupās: fizikālo un ķīmisko tvaiku metodes.

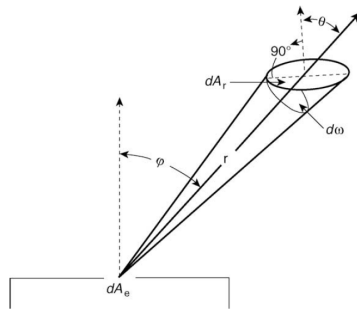
Ķīmisko tvaiku metodes būtībā ir materiālu sintēze, kurā gāzveida fāzes sastāvdaļas reaģē ķīmiski, kur reakcijā veidojas cietas fāzes daļas, kas kondensējas uz pamatnes, veidojot plānu kārtiņu. Reakcijai ir jānotiek tuvu pie parauga pamatnes, lai izvairītos no cietās fāzes veidošanās pirms kondensēšanās uz pamatnes, tādējādi veidojot pulverus [23]. Ķīmiskā reakcija var tikt aktivēta dažādos veidos: ar siltumu, gaismu, rentgenstariem, augstas frekvences elektrisko lauku, katalizatoriem un citos veidos.

Fizikālo tvaiku metodes balstās uz pārklājuma veidošanu, kondensējot elementus un savienojumus, no gāzveida fāzes. Darbības principi balstās uz virsmas slapināšanu un fizikāliem efektiem, lai gan dažas metodes iekļauj arī ķīmiskas reakcijas, kā, piemēram, reaktīvā uznešana, kur tvaika fāzes elementi ķīmiski reaģē pirms nogulsnešanās uz pamatnes. Kā galvenās fizikālo tvaiku uznešanas metodes var minēt vielu termisko iztvaicēšanu vakuumā un magnetronu putināšanas metodes. Šajā darbā tika izmantota vielas termiskā iztvaicēšana vakuumā dažādiem metāliem elektrodu iegūšanai kā arī mazmolekulāru organisko savienojumu plānu kārtiņu veidošanai.

### 2.2.1 Vielas termiskā iztvaicēšana vakuumā

Vielas termiskās iztvaicēšanas vakuumā metode ir viena no vienkāršākajām fizikālo tvaiku uznešanas metodēm, kas balstās uz vielas karsēšanu un iztvaicēšanu vakuumā un šīs vielas tvaiku kondensēšanos uz

pamatnes virsmas, veidojot plānu kārtiņu. Metode ir piemērota gan metālu un dažādu neorganisku savienojumu, gan organisku savienojumu uznešanai plānas kārtiņas veidā. Uzkaršējot un iztvaicējot materiālu, tā daļas tvaiku fāzes veidā ar iegūto termisko enerģiju pārvietojas vakuuma kamerā. Spiediens kamerā ir jānodrošina tāds, lai daļiņu vidējais brīvais noskrējieni būtu vairākas reizes lielāks par attālumu no iztvaicēšanas avota līdz parauga virsmai. Tas ir vidējais attālums, ko daļiņas veic vakuuma kamerā pirms saduras ar citu daļiņu, tādējādi izmainot savu kustības virzienu. Tipiski šāds spiediens ir mazāks par  $1 \times 10^{-4}$  mbar, bet tas ir atkarīgs no kameras ģeometrijas un attāluma starp avotu un paraugu. Tā kā parauga virsmai ir daudz zemāka temperatūra par iztvaicēto molekulu temperatūru, molekulas, saduroties ar parauga virsmu, atdoš savu enerģiju virsmai, tā samazinot savu temperatūru un kondensējoties. Šādu iztvaicēšanas režīmu, kad molekulas bez sadursmēm nonāk no avota uz parauga virsmas, sauc par ballistisku režīmu.



**Att. 2.2.1:** Virsmas elementa  $dA_r$  pārklāšana ar iztvaicēto masu no avota ar mazu laukumu  $dA_e$ .

Lai aprakstītu iztvaicēšanas un uznešanas ātrumus, ir jāaplūko tvaiku spiediens. Tas ir spiediens, kurā noteiktā temperatūrā tvaiku fāze ir līdzsvarā ar cieto vai šķidro fāzi. Zem šī spiediena materiāla virsma iztvaiko ātrāk nekā kondensējas viela, virs šī spiediena iztvaikošana ir lēnāka par kondensēšanos. Teorētiski tvaika spiedienu var atrast pēc Klauziusa-Klapeirona vienādības:

$$\frac{dp_v}{dT} = \frac{\Delta H(T)}{T \Delta V}, \quad (2.27)$$

kur  $\Delta H$  ir entalpijas izmaiņa un  $\Delta V$  ir tilpuma izmaiņa starp cieto vai šķidro fāzi un tvaiku fāzi. Mazākā temperatūras diapozonā izteiksme (2.27) var vienkāršot kā

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_e}{RT}\right), \quad (2.28)$$

kur  $\Delta H_e$  ir molārais iztvaikošanas siltums. Iztvaicēšanas plūsmas ātrums ir aprakstāms kā

$$\Theta_e = \frac{\alpha_e N_A (p_v - p_h)}{\sqrt{2\pi MRT}}, \quad (2.29)$$

kur  $\Theta_e$  ir iztvaicēšanas plūsma,  $\alpha_e$  ir iztvaikošanas koeficients ( $0 < \alpha_e < 1$ ),  $p_v$  ir tvaiku spiediens un  $p_h$  ir apkārtējās vides (vakuuma) spiediens. Iztvaikošanas plūsmu mērvienība ir  $\frac{\text{molekulas}}{\text{cm}^2 \text{s}}$ . Ja plūsmu pareizina ar molekulas masu, tad iegūst iztvaicēšanas masas plūsmu  $\frac{g}{\text{cm}^2 \text{s}}$ .

Uzņemšanas ātrums ir ne tikai saistīts ar iztvaikošanas ātrumu, bet arī ar attālumu no avota līdz paraugam un arī leņķi starp tiem. 2.2.1 attēlā ir attēlots maza laukuma virsma, kurai tiek uzņemts iztvaicētais materiāls. Uzņemtais masas daudzums pret laukuma vienību ir

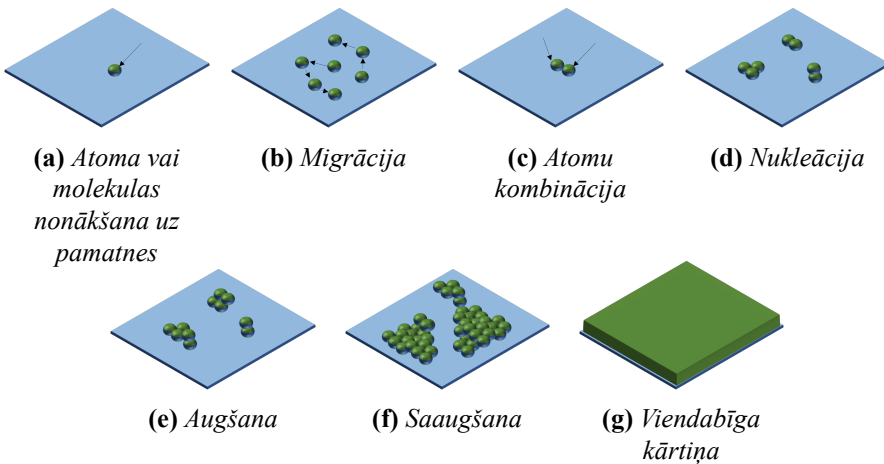
$$\frac{dM_r(\sigma, \theta)}{dA_r} = \frac{M_e}{\pi r^2} \cos \phi \cos \theta, \quad (2.30)$$

kur  $M_e$  ir kopējā iztvaicētā masa [24]. No šī ir redzams, ka plakana pamatnes gadījumā nav iespējams iegūt vienāda biezuma paraugu, taču ja attālums starp paraugu un avotu ir daudzkārt lielāks par parauga izmēriem, tad parauga biezuma izmaiņas ir ļoti niecīgas. Lai uzlabotu parauga vienmērīgumu, tiek izmantoti rotējoši paraugu turētāji vai vairāku avotu sistēmas, ja pārklājamais laukums ir liels.

### 2.2.2 Plāno kārtiņu veidošanās mehānismi

Plāno kārtiņu morfoloģiju un veidoto struktūru ietekmē daudzi faktori: plānās kārtiņas materiāls, uznesamā materiāla plūsma un kinētiskā enerģija, plānās kārtiņas augšanas temperatūra (pamatnes temperatūra), pamatnes materiāls, pamatnes tīrība un citi faktori [25]. Lai izprastu, kā šie faktori ietekmē plāno kārtiņu morfoloģiju, ir jāaplūko procesi, kas notiek veidojoties plānai kārtiņai. Pastāv vairākas stadijas kārtiņas veidošanās procesā. Tās ir attēlotas 2.2.2 attēlā.

Pirmā kārtiņas augšanas stadija ir atoma vai molekulas, kurai piemīt kinētiskā enerģija, nonākšana uz pamatnes. Atomam vai molekulai nonākot uz virsmas, tas var tikt atstarots vai adsorbēts uz tās. Šis process ir atkarīgs no atomu vai molekulu plūsmas, to saķeršanas varbūtības un pielipšanas koeficienta. Tiklīdz daļiņa pielip pie virsmas, tā rada virsmas enerģiju, kas rodas virsmas atomiem pastiepjot saites, adsorbējot daļiņu. Saites enerģija starp virsmu un daļiņu ir atkarīga no daļiņas pozīcijas uz virsmas. Ir vietas ar lielāku virsmas enerģiju un vietas ar mazāku. Tas nozīmē, ka virsmas enerģija var tikt samazināta, ja daļiņām ir pietiekami daudz enerģijas un laiks, lai pārvietotos uz vietu ar zemāku enerģiju. Šīs vietas savā starpā ir atdalītas ar enerģētiskām barjerām jeb vietām ar augstāku enerģiju.



Att. 2.2.2: Plāno kārtiņu veidošanās stadijas.

Otrā kārtiņas augšanas stadija ir atomu difūzija jeb migrēšana pa pamatnes virsmu uz vietām ar mazāku virsmas enerģiju. Šajā procesā adsorbētajām daļiņām ir jāpārvar enerģētiskās (difūzijas) barjeras. Šis process ir termiski aktivēts un var tikt aprakstīts ar Areniusa sakarību:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_{dif}}{RT}\right), \quad (2.31)$$

kur  $D$  ir difūzijas koeficients,  $D_0$  ir difūzijas prefaktors un  $E_{dif}$  ir difūzijas aktivācijas enerģija [26]. Tātad ir skaidrs, ka, paaugstinot pamatnes temperatūru, tiek stimulēta atomu vai molekulu migrēšana pa pamatnes virsmu. Difūzijas garums var tik aprēķināts kā

$$\Lambda = \alpha_d \sqrt{k_s t}, \quad (2.32)$$

kur  $k_s$  ir difūzijas ātrums,  $t$  ir difūzijas laiks un  $\alpha_d$  ir pārlēkšanas attālums [27]. Tipiski difūzijas garumi ķīmiskajai adsorbcijai ir daži nm un fizikālai adsorbcijai daži simti  $\mu\text{m}$ .

Trešā kārtiņas augšanas stadija ir saišu veidošana savā starpā starp atomiem vai molekulām, veidojot atomu vai molekulu kombinācijas, kā arī saišu veidošana ar pamatni. Kad atoms vai molekula pielīp pie virsmas, tā var veidot ķīmisku saiti jeb var notikt ķīmiskā adsorbcija, vai veidot Van der Vālsa saiti (fizikālā adsorbcija). Ķīmiskā adsorbcijā veidojas ķīmiskās saites starp virsmu adsorbēto daļiņu un tā ir ļoti orientēta. Tādēļ daļiņas, kas tiek adsorbētas, pielīp noteiktās vietās un tām piemīt mijiedarbība, kas ir stipri atkarīga no to atrašanās vietas un orientācijas attiecībā pret pamatnes vietu. Fizikālā adsorbcijā veidojas daudz vājākas saites, iesaistot polarizāciju starp virsmu un adsorbēto daļiņu nevis elektronu pāreju starp tām. Van der Vālsa

saītes pastāv ne tikai fizikālā adsorbcijā starp adsorbātu un virsmu, bet arī starp adsorbētajām molekulām, turklāt, laterālā mijiedarbība starp molekulām var būt spēcīgāka par mijiedarbību ar virsmu. Fizikālā adsorbcija ir mazāk lokalizēta, tādēļ var veidoties sakārtotas struktūras (kristāli), kuru režģis nesakrīt ar pamatni.

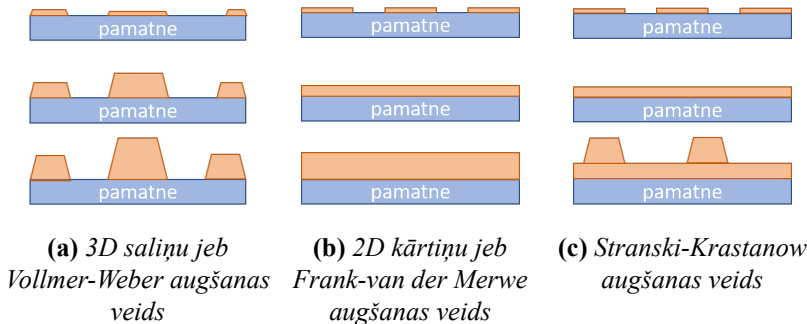
Tā kā, adsorbējot daļiņu, tā rada papildus virsmas enerģiju, tad ir jābūt virzošam spēkam, kas pārvar šo barjeru. Atomam vai molekulai ir jābūt mazākam ķīmiskajam potenciālam kondensētā veidā ( $\mu_c$ ) nekā ķīmiskajam potenciālam tvaiku fāzē ( $\mu_v$ ) [28]. Lai veidotos stabila kārtiņa ir nepieciešami klasteri ar kritisko izmēru jeb nukleācijas centri. Mazākiem klasteriem par šiem virsmas enerģija ir pārāk liela, tie ir termodinamiski neizdevīgi. Nukleācijas centru veidošanās ir saistīta ar cieto virsmu veidošanos un to atbilstošo virsmas brīvo enerģiju, kā arī ar entropijas samazināšanos, kas saistīts ar molekulu sakārtošanos no nesakārtotas fāzes (tvaiki) uz sakārtotu fāzi (kristālu). Nukleācijas centri ir tādi klasteri, kuriem pievienojot molekulu samazinās Gibbsa enerģija [26, 29]. Lai izveidotos nukleācijas centrs, molekulām ir jāpārvar nukleācijas barjera  $\Delta G^*$ , kas termodinamiski reprezentē barjeru pie kuras virsmas efekti ir vislielākie. Molekulu pievienošana klasterim palielina molekulāro entalpiju un pazemina kopējo enerģiju, tādējādi starpmolekulārie efekti dominē pār virsmas efektiem, lai izveidotu stabilu klasteri.

Nākamajā, 4. stadijā (2.2.2d attēls) norit nukleācija, veidojas stabili nukleācijas centri, kuriem enerģētiski ir izdevīgāk augt nekā disociēt. Nukleācijas ātrums ir funkcija no uznešanas ātruma, virsmas (parauga) temperatūras, pamatnes virsmas īpašībām, starpmolekulāro mijiedarbību un molekulu/virsmas mijiedarbību. Molekulas/virsmas mijiedarbības nosacījumi ir atkarīgi no fiziskiem procesiem, kas notiek uz molekulas/virsmas robežvirsmas. Enerģijas barjera difūzijai ( $E_{dif}$ ), enerģijas barjera desorbcijai ( $E_{des}$ ) un termodinamiskā barjera stabilu klasteru veidošanai ( $\Delta G^*$ ) ir svarīgi enerģētiskie priekšnosacījumi heterogēnai nukleācijai. Nukleācijas blīvums

$$N_D = R_d^\alpha \exp\left(\frac{-E_{des} + E_{dif} + \Delta G^*}{kT_s}\right), \quad (2.33)$$

kur  $R_d$  ir vielas uznešanas ātrums,  $\alpha$  ir konstante, kas ir attiecināma uz kritisko klastera izmēru,  $T_s$  - pamatnes virsmas temperatūra [28, 29]. Jo lielāka ir molekulas difūzijas uz virsmas barjera, jo mazāka ir molekulu difūzija pa virsmu, tādējādi mazāka varbūtība molekulām satikties un veidot klasterus. Jo spēcīgāka saīte starp molekulu un virsmu, jo lielāka ir desorbcijas barjera, jo vairāk laika ir molekulām satikties un veidot klasterus. Nukleācijas ātrums spēlē lielu lomu organisko kārtiņu morfoloģijai un īpašībām. Lielāku nukleācijas blīvumu ir iespējams panākt, modificējot parauga virsmu, lai uzlabotu molekulu difūziju [30–32].

Piektā plānās kārtiņas augšanas stadijā (2.2.2e attēls) notiek mikrostrukturās veidošanās un kārtiņas augšana. Pastāv 3 plānu kārtiņu veidošanās veidi [33], kā tas ir attēlots 2.2.3 attēlā. Plānu kārtiņu augšanas veidam ir ļoti nozīmīga loma, lai sasniegtu augstas veiktspējas elektriskās īpašības plānās kārtiņās [32]. 3D saliņu jeb Volmer-Weber veidā (2.2.3a



Att. 2.2.3: Plāno kārtiņu augšanas veidi.

attēls) klasteri aug saliņu veidā, kas savukārt apvienojas, lai veidotu nepārtrauktu kārtiņu. Šāds augšanas veids norit, kad atomi vai molekulas ir daudz ciešāk saistīti viens ar otru nekā ar pamatni. Bieži novērojams metāla plānām kārtiņām, augot uz izolatoru virsmām vai netīrām virsmām. 3D augšanas mehānisms var radīt tukšumus kārtiņā, kā arī izteiktas graudu robežas, kas samazina plānās kārtiņas augstas veiktspējas īpašības. 2D kārtiņu jeb Frank-van der Merwe augšana (2.2.3b attēls) atbilst gadījumam, kad starpmolekulu enerģijas ir vienādas vai mazākas par saites enerģijām starp molekulām un virsmu, turklāt ķīmiskā potenciāla izmaiņai jābūt lielākai vai vienādai ar starpslāņa mijiedarbības  $\Psi_{interlayer}$  (starp organisko molekulu un eksistējošos organisko slāni uz virsmas) un molekulas-pamatnes virsmas mijiedarbības starpību  $\Psi_{mol-sub}$  [28, 29].

$$\Delta\mu \geq \Psi_{interlayer} - \Psi_{mol-sub}, \quad (2.34)$$

Trešo augšanas veidu (2.2.3c attēls), kad pēc dažiem slāņiem(monoslāņiem) sāk augt 3D saliņas paredzēja Stranski un Krastanovs. Šis veids ir kombinācija diviem iepriekšējiem veidiem, kad pēc dažu monoslāņu biezuma kārtiņas izveidošanās tālāka augšana kļūst enerģētiski neizdevīga un veidojas 3D kārtiņas. Pāreju no 2D kārtiņu uz 3D saliņu augšanu nosaka elastīgo deformāciju enerģija

$$E_{elas} = \infty \epsilon_m^2 d, \quad (2.35)$$

kur

$$\epsilon_m = (a_f - a_s)/a_s, \quad (2.36)$$

ir režģa parametru nesaderība starp plāno kārtiņu ( $a_f$ ) un virsmu ( $a_s$ ).  $d$  ir kārtiņas biezums.



6. augšanas stadija (2.2.2f attēls) ir mikrostruktūras saaugšana kopā vienā kārtiņā, kam seko 7.stadija (2.2.2g attēls) - vienmērīga, homogēna kārtiņa.

### 2.2.3 Uznešanas parametru ietekme uz plāno kārtiņu morfoloģiju

Kā jau iepriekšējā nodaļā ir apskatīts, tad plānu kārtiņu augšanas process ir sarežģīts un to ietekmē daudzi faktori. Tie ir virsmas raupjums un pamatnes virsmas ķīmija, pamatnes temperatūra un vielas uznešanas ātrums un citi. Liela daļa šo faktoru var tikt kontrolēti kārtiņas uznešanas laikā. Var modificēt parauga virsmu [30, 31, 34], lai izmainītu molekulu adsorbciju un difūziju uz tās, bet bieži vien tas nav iespējams, veidojot konkrētas ierīces no plānām kārtiņām. Vielas uznešanas ātruma un pamatnes temperatūras ietekmi var novērtēt no (2.33) formulas. Uznešanas ātruma ietekme ir plaši pētīta [34–37]. Palielinot vielas uznešanas ātrumu tiek palielināts nukleācijas blīvums, jo vairāk molekulu var satikties un veidot klasterus uz vienu laukuma vienību laika vienībā. Lielāks nukleācijas blīvums noved pie mazāku kristālu veidošanās. Ļoti lieli uznešanas ātrumi noved pie iztvaicētās vielas pārsātinātu spiedienu virs pamatnes virsmas, kas savukārt noved pie ķīmiskā potenciāla starpības pieauguma starp tvaika un kristāla fāzi. Tas nozīmē, ka pie ļoti lieliem uznešanas ātrumiem dominē kinētiskie efekti, kas noved pie amorfu stiklveida kārtiņu veidošanās [38]. Lee ar līdzautoriem ir parādījis, ka lai iegūtu pēc iespējas blīvākas pentacēna kārtiņas ar lielāku graudu savstarpējo saskaršanos, ir jāpielieto divu ātrumu uznešanas process. Sākumā ar mazāku uznešanas ātrumu tiek iegūta pamatkārtiņa, uz kuras tiek veidota kārtiņa ar lielāku uznešanas ātrumu [39].

Paaugstinot pamatnes temperatūru tiek palielināta molekulu difūzija pa pamatnes virsmu, jo tām ir papildus aktivācijas enerģija, ar kuras palīdzību ir vieglāk pārvarētu difūzijas barjeras. Citiem vārdiem sakot, palielinās molekulu kustīgums uz virsmas un tām ir vieglāk satikties, lai veidotu klasterus un nukleācijas centrus. Tas ir arī redzams no izteiksmes (2.33), kas ir Arēniusa sakarības formā. Tas noved pie tā, ka veidojas izteiktāki kristāli. Paaugstinot pamatnes temperatūru tiek samazināta ķīmisko potenciālu starpība starp vielas tvaiku fāzi un kondensētu fāzi. Paaugstinot temperatūru palielinās varbūtība molekulai desorbēties no virsmas un samazinās pielipšanas koeficients, kas nozīmē, ja temperatūra pamatnei pārsniedz desorbcijas temperatūru, tad plāna kārtiņa neveidojas [40, 41]. Zemās temperatūrās molekulu difūzija uz virsmas ir niecīga, vai vispār nenotiek, līdz ar to, molekulas nevar sakārtoties vēlamā kristāliskā struktūrā un veidojas kvazi amorfas kārtiņas ar maziem graudiem [29, 42].

### 2.2.4 Plāno kārtiņu morfoloģija un tās ietekme uz elektrisko vadītspēju

Plānās kārtiņas pēc to morfoloģijas var iedalīt polikristāliskās kārtiņās un amorfās kārtiņās. Amorfas kārtiņas var iegūt ar termiskās iztvaicēšanas vakuumā metodi pie lieliem uznešanas ātrumiem un zemām pamatnes temperatūrām vai ar tā sauktajām šķīdrajām jeb liešanas metodēm, kur kārtiņa tiek veidota no šķīduma [43]. Šķīdums tiek iegūts attiecīgā šķīdinātājā izšķīdinot vielu - visbiežāk polimērus, taču pēdējos gados aktīvi tiek pētīti mazmolekulāri savienojumi, kuri veido stiklus jeb amorfas kārtiņas [44–49]. Polimēru īpašības ir ļoti atkarīgas no molekulas ķēžu garuma jeb molārās masas, kas sintēzes procesā ir grūti kontrolējama. Mazmolekulāro savienojumu priekšrocība ir vieglāk atkārtojamāka sintēze, kas paver priekšrocības un zemākas potenciālās ierīču izmaksas.

Polikristāliskām kārtiņām elektriskās īpašības, kā lādiņnesēju kustīgums un no tā izrietošā elektriskā vadītspēja ir ļoti atkarīgas no plānas kārtiņas morfoloģijas. Morfoloģijas ietekme uz plāno kārtiņu elektriskajām īpašībām ir daudz pētīta [29, 30, 42, 50–54]. Bet šī ietekme var būt stipri atšķirīga starp dažādām vielām, galvenokārt tādēļ, ka katrai konkrētai vielai ir savi morfoloģiju veidojošie parametri. Tādēļ ir svarīgi izpētīt katras vielas veidotās morfoloģijas ietekmi uz elektriskajām īpašībām, kā arī noteikt plāno kārtiņu pagatavošanas parametrus, kas nosaka konkrētas morfoloģijas veidošanos.

Plānās polikristāliskās kārtiņās elektrisko vadītspēju veido divas komponentes: elektriskā vadītspēja kristālā jeb grauda iekšienē  $\sigma_{gr}$  un elektriskā vadītspēja starp graudiem  $\sigma_{st}$ .

$$R = R_{gr} + R_{st}, \quad (2.37)$$

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_{gr}} + \frac{1}{\sigma_{st}} \quad (2.38)$$

Vislabākās elektriskās īpašības ir monokristāliem bez defektiem. Defekti kalpo kā lādiņnesēju saķeršanas centri, kavējot lādiņnesēja transportu. Veidojot plānas kārtiņas, vislabākās elektriskās īpašības uzrāda kārtiņas ar 2D kārtiņu veidošanās mehānismu, kur kārtiņu iekšienē molekulas ir sakārtotas. Sakārtotība atvieglo lādiņnesēju pārlēkšanu starp molekulām. Citiem vārdiem sakot, kārtiņas ar pēc iespējas mazāk graudu robežām. Graudu robežas strādā kā lamatas lādiņnesējiem un ietekmē lādiņnesēju lamatu sadalījumu [42, 52]. Tās ir jāpārvar lādiņnesējiem pārvietojoties kārtiņā. Polikristāliskas kārtiņas, kas sastāv no atsevišķi augošām 3D salīnām, ir ar izteiktām graudu robežām, kas var būt tik lielas, ka lādiņnesēju pārlēkšana starp graudiem praktiski nenotiek. Šādās kārtiņās elektriskās īpašības var būt pat sliktākas par

elektriskām īpašībām amorfās kārtiņās. Citiem vārdiem sakot, ir jāpalielina kārtiņu sakārtošanās blīvums. Morfoloģijai ir ļoti liela nozīme ne tikai elektriskajām īpašībām, bet arī uz kārtiņas optiskajām īpašībām. Polikristāliskas kārtiņas bieži vien ir ar lielu virsmas raupjumu un spēcīgi izkļiedē gaismu. Amorfas stiklveida kārtiņas ir ar labām optiskām īpašībām, tās ir optiski dzidras un ar mazu gaismas izkļiedi, kas ir ļoti svarīgi veidojot elektro-optiskas komponentes. Plāno kārtiņu morfoloģiju ir iespējams izmainīt arī pēc kārtiņas iegūšanas. Visbiežāk izmantotā metode, ir parauga karsēšana. Guo ar līdzautoriem ir parādījis, ka karsējot pentacēna kārtiņas līdz noteiktai temperatūrai, samazinās graudu izmēri un ir iespējams paaugstināt lādiņnesēju kustīgumu [55].

## 2.3 Elektrisko īpašību un lādiņnesēju lamatu līmeņu pētīšanas metodes

### 2.3.1 Telpas lādiņa ierobežotās strāvas metode

Telpas lādiņa ierobežotās strāvas metodi (TLIS) izmanto, lai aprakstītu strāvas  $J$  atkarību no sprieguma  $U$  un parauga biezuma  $d$ . Tā kā nav iespējams analītiski aprakstīt  $J(U)$ , tad tiek izmantoti vairāki fenomenoloģiskie modeļi, ar kuriem apraksta voltampēru raksturlīknes (VAR). Šie modeļi ir atkarīgi no lādiņnesēju lamatu aizpildījuma pakāpes ar lādiņnesējiem. Šajās fenomenoloģiskajās teorijās tiek izmantoti šādi pieņēmumi:

- elektriskais lauks  $E$  ir vienmērīgs visā paraugā;
- lādiņnesēju difūzija ir neievērojama;
- notiek monopolāra lādiņnesēju injekcija no elektroda organiskā vielā, līdz ar to nenotiek lādiņnesēju rekombinācija;
- termiski līdzsvaroto lādiņnesēju blīvums ir neievērojams.

Līdz ar to ir jāņem vērā, ka, mazu elektrisko lauku gadījumā tuvu pie elektrodiem difūzijas strāvas var ietekmēt kopējo strāvas vērtību, tādēļ TLIS lietošana šajā gadījumā ir ierobežota [17].

Tipiska TLIS raksturojoša pazīme ir nelineāra tumsas VAR:

$$J \propto \frac{U^n}{d^l}, \quad (2.39)$$

kur  $n \geq 2$  un  $l \geq 3$ .

Raksturlīknes  $J = f(U)$  un  $J = f(d)$  satur informāciju par lādiņnesēju lamatām, to enerģētisko spektru un blīvumu. Izolatoram bez lādiņnesēju

lamatām VAR apraksta ar Čailda likumu:

$$j = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{U^2}{d^3}, \quad (2.40)$$

kur  $j$  ir strāvas blīvums paraugā,  $\epsilon$  ir vielas dielektriskā konstante, kas organiskajiem materiāliem ir aptuveni 3,  $\mu$  – brīvo lādiņnesēju dreifa kustīgums [17, 56].

Mazu spriegumu gadījumā, kad lamatas tikko sāk aizpildīties ar lādiņu nesējiem, Fermī kvazi līmenis  $E_F^K$ , kas raksturo lamatu aizpildījuma pakāpi, atrodas Gausa sadalījuma “astē” un ir tālu no sadalījuma maksimuma  $E_t$ , un voltampēru raksturlīkņu slīpuma koeficients

$$n_{volt} = \frac{d \lg(j)}{d \lg(U)} \quad (2.41)$$

ir tuvu 2.

Vidēji augstu spriegumu gadījumā VAR apraksta ar formulu, kuru ieteicis S.Nešpūreks ar līdzautoriem [57, 58]:

$$j = \frac{e \mu N_e U}{d} \frac{(\epsilon U)^\alpha e^{-\frac{E_t}{kT}}}{(ed^2 N_t - \epsilon U)^\alpha}, \quad (2.42)$$

kur

$$\alpha = \sqrt{\frac{2\pi\sigma_G^2}{16k^2T^2}} + 1 \quad (2.43)$$

$N_e$  ir stāvokļu blīvums vadāmības līmenī. Šajā VAR daļā pieaug lamatu aizpildīšanās ar lādiņnesējiem un Fermī kvazi līmenis tuvojas lamatu sadalījuma  $h(E)$  maksimumam. VAR slīpuma koeficients  $n_{volt}$  palielinās līdz  $n_{volt} \rightarrow \infty$ , ja  $E_F \rightarrow E_t$ . Šī formula neietver robežgadījumu, kad spriegums ir sasniedzis vērtību  $U_{TFL}$ , kas raksturo lamatu pilnīgu aizpildījumu un to izsaka sakarība:

$$U_{TFL} = \frac{ed^2 N_t}{\epsilon}. \quad (2.44)$$

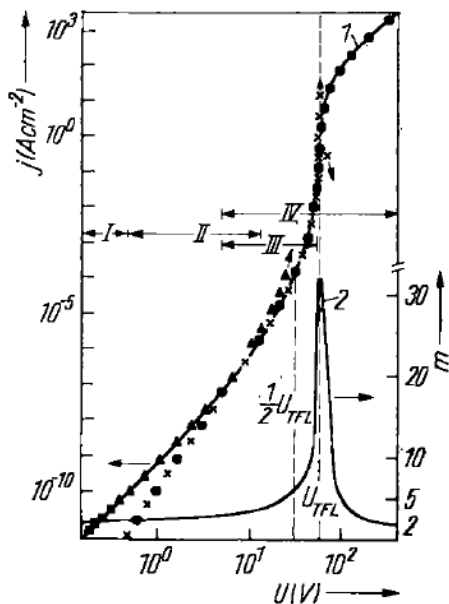
VAR daļu, kas ietver apgabalu līdz pilnai lamatu aizpildīšanai, apraksta ar šādiem vienādojumiem:

$$j = e \mu n_d \frac{U}{d} \quad (2.45)$$

$$U = \frac{EL^2}{\epsilon} \left( n_d + \frac{N_t}{1 + \left( \frac{N_e}{n_d} e^{-\frac{E_t}{kT}} \right)^{1/\alpha}} \right) \quad (2.46)$$

kur  $n_d$  ir brīvo lādiņu nesēju blīvums pie pretējā elektroda.

Aizpildot doto lamatu grupu ar lādiņu nesējiem, strāva sasniedz no lamatām brīvo TLIS apgabalu, kuru var aprakstīt ar Čailda likumu (2.39), vai arī sāk aizpildīt enerģētiski seklākās lamatu grupas, ja tādas eksistē. Ja ir tikai viena lamatu grupa, tad var iegūt S-veida VAR (skat. 2.3.1 attēlu), bet, ja ir vairākas lamatu grupas, tad eksperimentālā līkne ir pakāpjveidīga [16].



Att. 2.3.1: Modelēta voltampēru raksturlīkne molekulāram kristālam ar Gausa lamatu sadalījumu. [17].

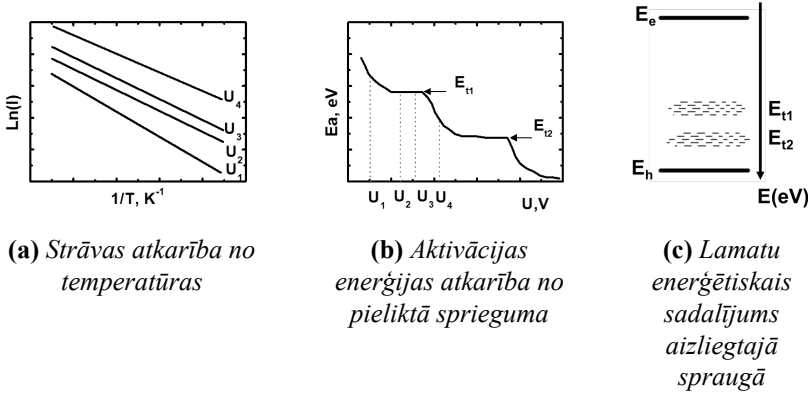
### 2.3.2 Temperatūras modulētā telpas lādiņa ierobežotās strāvas metode

Temperatūras modulētā telpas lādiņa ierobežotās strāvas metode (TM-TLIS), kuru izstrādāja S. Nešpūreks ar līdzautoriem [57, 59], ir TLIS metodes modificēts variants. Vēlāk šo metodi tālāk attīstīja F.Šauers ar līdzautoriem [60, 61]. TM-TLIS metodes pamatā ir strāvas atkarība no temperatūras  $J = f(T)$  un tā saucamā “fracionētās dzesēšanas” tehnika. Šādā veidā iegūst aktivācijas enerģijas atkarību no pieliktā sprieguma  $E_a = f(U)$ . Aktivācijas enerģija  $E_a$  pie dotā sprieguma  $U$  tiek noteikta no Areniusa sakarības :

$$E_a = k_B \frac{\Delta \ln(J)}{\Delta(1/T)}, \quad (2.47)$$

kur  $k_B$  ir Bolcmaņa konstante. Aktivācijas enerģija šajā gadījumā dod Fermī kvazi līmeņa  $E_F^K$  stāvokli, kurš raksturo lamatu aizpildījuma pakāpi. Līdz ar

to  $E_a(U)$  sakarība tiešā veidā atspoguļo lamatu enerģētisko sadalījumu aizliegtās enerģijas spraugā (skat. 2.3.2 attēlu) [60, 61]. Pie konstantas sprieguma vērtības  $U$ , kas atbilst TLIS režīma monopolāras injekcijas gadījumam, paraugs lēni tiek dzesēts ( $\approx 0,05 \text{ K s}^{-1}$ ) un tiek mērīta strāvas atkarība no temperatūras  $J = f(T)$ . Dzesēšana notiek apmēram 10 K intervālā.



**Att. 2.3.2:** Temperatūras modulētā telpas lādiņa ierobežotās strāvas metodes shematisks attēlojums.

Pēc dzesēšanas temperatūru lēni paaugstina nedaudz virs sākotnējās temperatūras, lai atbrīvotu lādiņu nesējus no lamatām. Pēc tam paraugam pieliek augstāku sprieguma vērtību. Ir pierādīts, ka pie sprieguma vērtības  $U = \frac{1}{2}U_{TFL}$  aktivācijas enerģija  $E_a$  kļūst vienāda ar lamatu grupas enerģētisko dziļumu  $E_t$ , t.i.,  $E_a = E_t$ . Pēc tam  $E_a$  vērtība paliek nemainīga līdz pilnīgai lamatu grupas aizpildīšanai. No  $E_a(U)$  atkarības var novērtēt arī lamatu grupas blīvumu  $N_t$  un dispersijas parametru  $\sigma_G$  [16].

## 2.4 Lādiņnesēja kustīguma mērīšanas metodes

### 2.4.1 Metožu veidi

Pastāv ļoti daudz metodes, kā noteikt lādiņnesēju kustīgumu. Tās var iedalīt divās daļās: metodes paredzētas lieliem kustīgumiem ( $\mu > 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) un maziem kustīgumiem ( $\mu \ll 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Pie lielu kustīgumu noteikšanas metodēm pieder Holla efekta un vadītspējas mērījumi [62, 63] un magneto-foto-vadītspējas mērījumi [64]. Tā kā organiskiem materiāliem lādiņnesēju kustīgumi ir mazi, izņemot ļoti tīrus organiskos kristālus zemās temperatūrās [11], tad jāapskata metodes mazu lādiņnesēju kustīgumu noteikšanai. Viena no metodēm ir lādiņnesēju ekstrahēšana ar lineāri izvērstu spriegumu CELIV (no angļu valodas *Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage*) un foto-CELIV. Šīs metodes ir

izstrādājis G.Juška. Vispirms tās tika pielietotas lādiņnesēju transporta pētījumiem silīcijā [65], bet vēlāk arī organiskajos materiālos [66]. Šo metožu lielākais mīnuss ir tas, ka nav iespējams viennozīmīgi pateikt, kura tipa lādiņnesēju kustīgums tiek noteikts. Toties to priekšrocība ir iespēja pētīt lādiņnesēju rekombinācijas procesus [67, 68] un foto-generēto lādiņnesēju relaksāciju [69], kas ir svarīgi, pētot saules šūnas. Kā vēl vienu svarīgu šīs metodes priekšrocību jāmin, tas, ka ir iespējams izmantot plānus paraugus, pat tikai dažus desmitus nm biezas kārtiņas.

Lādiņnesēju kustīgumu noteikšanai izmanto arī telpas lādiņa ierobežotās strāvas metodes, piemēram, lamatu brīvo telpas lādiņa ierobežotās strāvas metodi (LB-TLIS), kur, aproksimējot voltampēru raksturliikni ar Čailda likumu(2.39), var iegūt lādiņnesēju kustīgumu [56, 70]. Tomēr šajā metodē ir pieņemts, ka lādiņnesēju kustīgums nav atkarīgs no elektriskā lauka, lai gan organiskos nesakārtotos materiālos tas neizpildās. Tumsas injekcijas telpas lādiņa ierobežotās strāvas (TI-TLIS) metodē paraugs sastāv no pusvadītāja slāņa (0,2-2 $\mu$ m), kas atrodas starp diviem planāriem elektrodiem. Vienam no elektrodiem ir jābūt injicējošam, bet otram elektrodam ir jābūt bloķējošam. Šīs prasības ne vienmēr ir iespējams izpildīt, un, izmantojot dažādus elektrodus, var iegūt ļoti atšķirīgas caurplūdes strāvas, kas ir metodes mīnuss.

Kustīguma noteikšanai vēl plaši tiek pielietoti lauka efekta tranzistori. Lai gan pirmie organiskie lauka efekta tranzistori tika radīti jau pagājušā gadsimta septiņdesmitajos gados [71], tomēr to izveide vēl joprojām ir komplicēta. Šīs metodes pluss ir tas, ka tiek pētīta jau gatava ierīce.

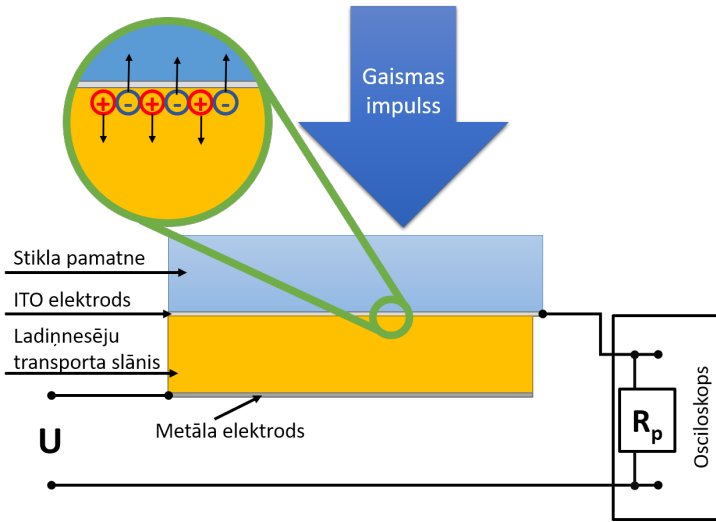
Pašlaik viena no visbiežāk izmantotajām lādiņnesēju kustīguma noteikšanas metodēm ir lādiņnesēju caurplūdes laika metode (angļu val. Time of Flight). Šī metode ir izmantota arī šajā darbā, tādēļ to aplūkosim detalizētāk.

### 2.4.2 Lādiņnesēju caurplūdes laika metode

Lādiņnesēju caurplūdes laika metodi (ToF) aprakstīja Haynes ar līdzautoriem jau 1950. gadā, pētot lādiņnesēju kustīgumus germānijā [72]. Metodi papildināja Lawrence ar līdzautoriem 1952. gadā [73]. 1960. gadā Kepler [74] un LeBlanc [75] to pirmo reizi pielietoja organiskajiem materiāliem – antracēna kristāliem. Pašlaik tā ir viena no visplašāk pielietotajām metodēm lādiņnesēju kustīguma noteikšanai organiskajos pusvadītājos. Ar to ir iespējams ne tikai noteikt lādiņnesēju kustīgumu, bet arī raksturot to transportu.

Metodes shematiskais attēlojums ir parādīts attēlā 2.4.1. Paraugu ar biezumu  $d$  atrodas starp planāriem elektrodiem. Apakšējais elektrods ir caurspīdīgs. Elektrodiem ir jābūt to lādiņnesēju neinjicējošiem, kuri tiek pētīti.

Elektrodi ir savienoti ar ārēju pretestību  $R$  un sprieguma avotu. Pretestība un paraugs veido diferencējošu RC ķēdi, kur paraugs darbojas kā



Att. 2.4.1: Lādiņnesēju caurplūdes metodes shematisks attēlojums.

kondensators. Mērot spriegumu uz pretestības, tiek mērīta ķēdē plūstošā strāva. Jo lielāka pretestība, jo ar lielāku precizitāti var izmērīt strāvu, bet liela pretestība palielina ķēdes RC laika konstanti  $\tau_{RC}$ . Lai precīzi izmērītu lādiņnesēju caurplūdes laiku, tai ir jābūt daudz mazākai par to:

$$\tau_{RC} \ll \tau_{tr} \quad (2.48)$$

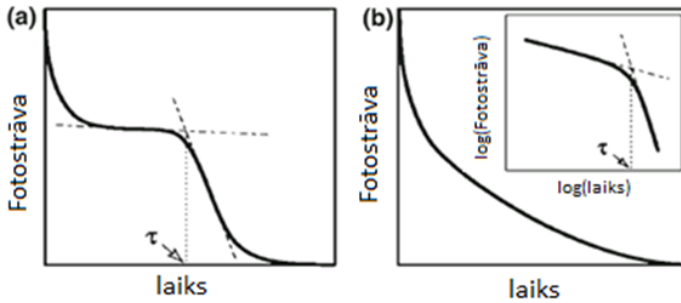
Sprieguma mērīšanai tiek izmantots osciloskops, ar kuru tiek noteikts caurplūde laiks. Pretestības vietā ir iespējams izmantot ātrdarbīgu strāvas pastiprinātāju.

Lādiņnesēji tiek saģenerēti, absorbējot īsu gaismas impulsu. Dziļumam, kādā gaisma absorbējas paraugā, jābūt daudz mazākam par parauga biezumu. Citiem vārdiem sakot, parauga biezumam jābūt daudz lielākam par inverso lielumu absorbcijas koeficientam:

$$d \gg 1/\alpha \quad (2.49)$$

Gadījumā, ja vielai nepiemīt tik liela absorbcija, vai nav pieejams gaismas avots ar vajadzīgo viļņu garumu, ir iespējams izmantot plānu lādiņnesēju ģenerācijas slāni [76]. Par lādiņnesēju ģenerācijas slāni izmanto materiālus, kuriem ir liels absorbcijas koeficients, piemēram, dažādi ftalocianīni vai oligofluorēni [77, 78]. Šim slānim ir jābūt plānam, salīdzinot ar parauga biezumu, kā arī ir nepieciešams saskaņot enerģētiskos līmeņus, lai lādiņnesēji netiktu saķerti lamatās, bet varētu brīvi pāriet no ģenerācijas slāņa uz transporta slāni, kurš tiek pētīts.





**Att. 2.4.2:** Tipiskas caurplūdes foto-strāvas: (a) neizkļiedētā gadījumā; (b) izkļiedētā gadījumā.

Gaismas impulsa garumam ir jābūt daudz īsākam par caurplūdes laiku. Atkarībā no tā, kādā virzienā ir pielikts ārējais elektriskais lauks, cauri paraugam tiek virzīta elektronu vai caurumu fronte. Šie lādiņnesēji rada no laika atkarīgu foto-strāvu ārējā ķēdē, kuru mēra ar osciloskopu. Tipiski foto-strāvu signāli ir parādīt attēlā 2.4.2.

Ideālā gadījumā vajadzētu plūst konstantai strāvai, līdz brīdim, kad saģenerētie lādiņnesēji sasniedz otru elektrodu. Šajā brīdī būtu jābūt straujam foto-strāvas kritumam. Šāds foto-strāvas signāls ir materiāliem, kuriem ir neizkļiedēts transports [76].

Amorfiem materiāliem bieži tiek novērots izkļiedēts lādiņnesēju transports. Šādos materiāliem, kuros ir izkļiedēts lādiņnesēju transports, novēro laikā dilstošu foto-strāvu, bez izteikta pārlikuma. To iespējams ieraudzīt, attēlojot foto-strāvas atkarību no laika logaritmiskās koordinātēs. Scher un Montroll ir izstrādājuši teoriju, lai noteiktu lādiņnesēju kustīgumu izkļiedēta transporta gadījumā [79]. Scher-Montroll modelī lādiņnesēju atrašanās vieta tiek definēta kā

$$x(t) \sim t^\eta, \quad (2.50)$$

kur  $\eta$  ir nesakārtotības faktors.  $\eta$  ir robežās no 0 līdz 1, kur 0 ir nesakārtota sistēma un 1 ir sakārtota. Savukārt strāva ir lādiņnesēju plūsma, tādēļ

$$J \sim \frac{dx}{dt} \text{ jeb } J \sim t^{-(1-\eta)}, \quad (2.51)$$

kad  $t < \tau_{tr}$  un

$$J \sim t^{-(1+\eta)}, \quad (2.52)$$

kad  $t > \tau_{tr}$ . No šīm izteiksmēm var secināt, ka logaritmiskā mērogā foto-strāvu var aplūkot divās daļās – pirms un pēc lādiņnesēji ir sasnieguši otro elektrodu. Piedevām katru no šīm daļām logaritmiskā mērogā var

apksimēt ar taisni un abu taisņu slīpumu koeficientu summai jāsanāk  $-2$ . No šo taisņu krustpunkta var noteikt caurplūdes laiku  $\tau_{tr}$ . Nosakot caurplūdes laiku, lādiņnesēju kustīgumu aprēķina pēc formulas:

$$\mu = \frac{d^2}{U \cdot \tau_{tr}}, \quad (2.53)$$

kur  $d$  ir parauga biezums,  $U$  ir uz parauga uzliktais spriegums, un  $\tau_{tr}$  ir noteiktais caurplūdes laiks.

## 2.5 Materiālu dopēšana

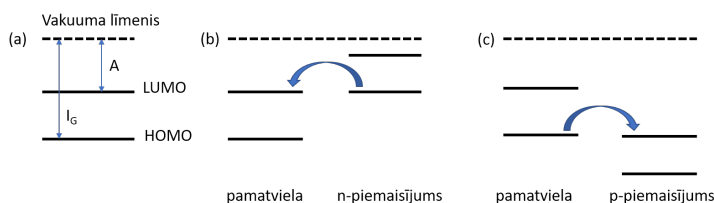
Tīri organiskie pusvadītāji ir ar relatīvi zemu elektrisko vadītspēju un lielu aizliegto spraugu. Līdzīgi kā parastie neorganiskie pusvadītāji arī organiskie pusvadītāji var tikt dopēti, pievienojot elektronu akceptorus vai elektronu donorus, kas spēcīgi ietekmē brīvo lādiņnesēju koncentrāciju materiālā. Organisko materiālu dopēšanas rezultātā to elektriskā vadītspēja var pieaugt par vairākām kārtām [80–82]. Turklāt tādējādi var pārvarēt vai mazināt robežvirsmas barjeras starp organisko slāni un metāla elektrodu, tā uzlabojot lādiņnesēju injiciju un ekstrakciju no organisko materiālu kārtiņas [83]. Tas ir kritiski svarīgi efektīvām elektroniskām ierīcēm. Jāņem vērā, ka lādiņnesēju koncentrācijas palielināšana var ietekmēt lādiņnesēju kustīgumu, aizpildot lamatu līmeņus, vai tieši otrādi, radot papildus lamatu līmeņus [84, 85]. Elektronu, kas saistīti ar  $\pi$  saitēm pie molekulas, pievienošana vai atņemšana rada iekšmolekulārus geometriskus izkropļojumus.

Literatūrā termini p un n-tipa bieži tiek lietoti, lai apraksītu, kuru lādiņnesēju kustīgums ir lielāks materiālā, nevis Fermi līmeņa pozīciju. Organiskie pusvadītāji var būt ambipolāri, un dažos gadījumos to caurumu un elektronu kustīgumi ir salīdzināmi, bet tajā pašā laikā viena tipa lādiņnesēji var tikt vieglāk injicēti tajā vai arī var veidot stabilu dopētu materiālu. Organisko materiālu dopēšanas pamatā ir ķīmiski stabili materiālu veidošana pievienojot vai atņemot elektronus piemaisījuma ietekmē. Stabilitāti nosaka jonizācijas potenciāli un elektronu afinitātes. Elektronu afinitāte daudziem organiskajiem materiāliem ir zema. Tas noved pie nestabilām negatīvi lādētām molekulām, kas viegli reaģē ar gaisā esošo skābekli vai ūdeni [80, 86], apgrūtinot praktisku šādu materiālu pielietošanu. Elektronu afinitātei ir jābūt lielākai par  $\sim 4$  eV, lai izvairītos no reakcijām ar ūdeni un skābekli. Šī iemesla dēļ stabili n-tipa materiāli ir ar lielu elektronu afinitāti, kā piemēram, perilēna diimīdi (PDI) [87, 88], naftalēna diimīdi (NDI) [89, 90] un fullerēna atvasinājumi [91]. Šo pašu apsvērumu dēļ, stabiliem p-tipa materiāliem jonizācijas potenciālam jābūt lielākam par 5 eV, kā piemēram, PEDOT [82, 92, 93].

Dopēšanu parasti apraksta kā divu soļu procesu. Pirmajā solī piemaisījuma molekula tiek jonizēta, pārnesot elektronu (vai caurumu) uz pamatvielas molekulu, atstājot caurumu (vai elektronu) uz piemaisījuma molekulas. Pēc tam otrajā solī elektronam (vai caurumam) ir jādisociē pārvarot Kulona spēkus starp to un uz piemaisījuma molekulas palikušo caurumu (vai elektronu). Šis princips ir spēkā, gan tradicionālajiem pusvadītājiem, gan organiskajiem pusvadītājiem [81].

Pamatprincipi organisko materiālu dopēšanā ir līdzīgi kā klasisko pusvadītāju dopēšanā, lai gan ir jāņem vērā, ka organiskajiem materiāliem ir ļoti atšķirīga struktūra no klasiskajiem neorganiskajiem pusvadītājiem, kas noved pie virknes atšķirībām [81–83]:

- Organiskajos materiālos dominē lēcienveida transports, lādiņnesējam pārlecot no viena lokalizēta stāvokļa uz citu lokalizētu stāvokli;
- Organiskajos materiālos ir spēcīga Kulona mijiedarbība starp lādiņnesējiem;
- Spēcīga polaronu saikne starp lokalizētiem stāvokļiem.



**Att. 2.5.1:** *Shematisks attēlojums elektronu pārnesei dopēšanas procesā. (a) Augstākās aizpildītās molekulārās orbitāles (HOMO) un zemākās neaizpildītās molekulārās orbitāles (LUMO) novietojums un jonizācijas potenciāls  $I_G$  un elektronu afinitāte  $A$ , (b) elektronu pārnese no n-tipa piemaisījuma molekulas HOMO uz pamatvielas LUMO, (c) elektrona pāreja no pamatvielas HOMO uz p-tipa piemaisījuma molekulas LUMO.*

Dopējot organiskos materiālus ar organiskiem materiāliem, notiek elektronu pārnese starp piemaisījumu un pamatvielu. Molekulārais n-piemaisījums atdot elektronu no savas augstākās aizpildītās molekulārās orbitāles HOMO (no angļu valodas *Highest Occupied Molecular Orbital*) pamatvielas zemākajai neaizpildītajai orbitālei LUMO (no angļu valodas *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), savukārt p-piemaisījums pieņem elektronu savā LUMO no pamatvielas HOMO, radot caurumu pamatvielas HOMO. Līdz ar to efektīvam dopēšanas procesam ir nepieciešami saderīgi enerģētiskie līmeņi starp piemaisījumu molekulām un pamatvielas

molekulām. [82, 83, 94]. No molekulu HOMO līmeņiem veidojas caurumu vadītspējas molekulārā polarona līmenis  $M_p^+$ , savukārt no LUMO līmeņiem veidojas elektronu vadītspējas molekulārā polarona līmenis  $M_p^-$ . Jonizācijas potenciāls  $I_G$  ir starpība starp vakuuma līmeni un HOMO, kas raksturo enerģiju, kas nepieciešama, lai no molekulas atrautu elektronu, savukārt elektronu afinitāte  $A$  ir starpība starp vakuuma līmeni un LUMO, kas raksturo tieksmi, pievienot papildus elektronu molekulai. Skat. nodaļu 2.1.2.

Molekulas ar mazu jonizācijas potenciālu viegli atdod elektronus, tādēļ var tikt izmantotas, kā n-piemijs. Molekulas, kuras tiek izmantotas p-tipa dopēšanai, ir ar lielu elektronu afinitāti, kas veicina elektronu pievienošanu piemijsuma molekulai jeb elektrona atņemšanu pamatmolekulām.

Mityashin ar līdzautoriem ir parādījis, ka ir nepieciešams noteikts daudzums piemijsumu molekulu, lai pietiekami izmainītu apkārtējo potenciālu lādiņnesēju disociācijai un brīvo lādiņnesēju ģenerācijai [95]. Turpretī klasiskajos pusvadītājos nav šāda apakšējā limita materiālu dopēšanai, kas šo atklājumu padara par vienu no atšķirībām starp klasisko pusvadītāju un organisko pusvadītāju dopēšanu.

Salzmann ar līdzautoriem [96–98] piedāvā alternatīvu modeli organisko pusvadītāju dopēšanai, kas ietver pamatmolekulu un piemijsumu molekulu orbitāļu hibridizāciju, veidojot abu vielu hibrīdus. Kā arī no šī modeļa ir secināts, ka ir limitēts maksimālais brīvo lādiņnesēju blīvums noteiktā temperatūrā, kuru var sasniegt dopējot. Hibridizācijas rezultātā piemijsumu un pamatvielas molekulās nobīdās molekulu orbitāļu enerģiju līmeņi. Tā rezultātā tikai daļa no radītajiem hibrīdiem var tikt jonizēta veidojot brīvos lādiņnesējus.

Mainoties lādiņnesēju koncentrācijai mainās Fermī līmeņa pozīcija. Palielinot lādiņnesēju koncentrāciju, tas tuvojas atbilstošā lādiņnesēja tipa transporta līmenim. Attālumu starp šiem enerģijas līmeņiem var izmērīt ar Zēbeka efektu no formulas [94, 99, 100].

$$S = -\frac{k_B}{e} \left[ \left( \frac{E_\mu - E_F}{k_B T} \right) + B \right], \quad (2.54)$$

kur  $E_\mu$  ir transporta līmenis un  $B$  ir skaitliskais faktors, kuru var neņemt vērā organiskām sistēmām. Zēbeka koeficienta mērījumi rāda, ka, pieaugot dopēšanas koncentrācijai, samazinās starpība starp transporta līmeni un Fermī līmeni [94, 100]. Jāatzīmē gan, ka šajā modelī tiek pieņemts, ka transporta līmenis ir diskrets, kas ir pretrunā ar bieži novēroto Gausa tipa sadalījumu transporta stāvokļiem.

## 2.6 Termoelektriskais efekts

Termoelektriskais efekts ir efekts, kurā temperatūras starpība tiešā veidā tiek pārveidota elektriskajā spriegumā un otrādi. No termoelektriskā efekta

var izdalīt trīs atsevišķi efektus: Zēbeka efektu (2.54), Peltjē efektu un Tomsona efektu. Zēbeka efekts tiešā veidā siltumu pārvērš elektrībā. Peltjē efekts ir apgriezts Zēbeka efekts. Tā ir parādība, kad plūstot strāvai caur divu atšķirīgu vadītāju kontaktam, tiek absorbēts vai izdalīts siltums. Ģenerētais siltuma daudzums kontakta vietā laika vienībā ir

$$Q_P = (\Pi_A - \Pi_B)J, \quad (2.55)$$

kur  $\Pi_A$  un  $\Pi_B$  ir Peltjē koeficienti vadītājiem A un B,  $J$  ir strāva, kas plūst no vadītāja A uz vadītāju B. Peltjē koeficients attēlo to, cik liels siltuma daudzums tiek pārvadāts ar vienu lādiņu [99]. Tā kā materiāliem ir dažādi Peltjē koeficienti, tad atkarībā no tā, kuram materiālam koeficients ir lielāks, siltums tiek ģenerēts kontakta vietā, vai aizvadīts prom. Kopējais ģenerētais siltuma daudzums ir atkarīgs ne tikai no Peltjē efekta, jo, plūstot strāvai, uz savienojuma izdalās arī Džoula siltums, kā arī lomu spēlē temperatūras gradients [101].

Tomsona efekts ir parādība, kad strāvai plūstot caur materiālu, kuram ir temperatūras gradients  $\Delta T$  papildus tiek ģenerēts vai absorbēts siltums. Šis efekts rodas, ja materiālam Zēbeka koeficients un līdz ar to arī Peltjē koeficients ir atkarīgs no temperatūras. Izdalītais vai ģenerētais siltums ir

$$Q_T = \kappa_T J \Delta T, \quad (2.56)$$

kur  $\kappa_T$  ir Tomsona koeficients un tā mērvienība tāpat kā Zēbeka koeficientam ir  $[\text{V K}^{-1}]$  [101].

Visi trīs termoelektrisko efektu koeficienti savā starpā ir saistīti ar Kelvina sakarībām. Pirmā Kelvina sakarība saista Peltjē un Zēbeka koeficientus:

$$\Pi = ST \quad (2.57)$$

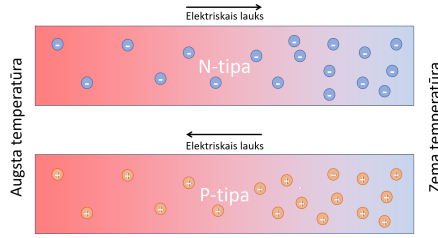
un otrā Kelvina sakarība, kas saista visus trīs efektus

$$\kappa_T = \frac{d\Pi}{dT} - S. \quad (2.58)$$

Šīs izteiksmes sauc par Kelvina sakarībām, jo tās 1854.gadā atklāja lords Kelvins [101].

Zēbeka efekts ir parādība, kad lādiņnesēji pārvietojas materiālā temperatūras gradienta iespaidā. Lādiņnesēji augstākā temperatūrā kustas ātrāk un difundē uz materiāla aukstāko pusi, rezultātā to blīvums karstajā pusē samazinās, kā tas ir parādīts 2.6.1 attēlā. Lādiņnesēji difundē pretēji temperatūras gradienta virzienam, veidojot iekšēju lādiņu un potenciāla starpību  $\Delta U$ . Šo efektu raksturo Zēbeka koeficients, kas ir radītais potenciāls, izdalīts ar temperatūras gradientu:

$$S = -\frac{\Delta U}{\Delta T}. \quad (2.59)$$



**Att. 2.6.1:** Zēbeka efekta un lādiņnesēju pārdalīšanas shematisks attēlojums *N* un *P*-tipa pusvadītājos.

Zēbeka koeficienta mērvienība ir  $[V m^{-1}]$ , bet praksē praktiskāk izmantot ir  $[\mu V m^{-1}]$ , jo tipiski šī vērtība termoelektriskajiem materiāliem ir ar kārtu  $100 \mu V m^{-1}$ . Zēbeka koeficients ir atkarīgs no paša materiāla īpašībām (materiāla sastāvs) un ārējiem apstākļiem, kā, piemēram temperatūra. Tas ir atkarīgs no vadītspējas stāvokļu blīvuma funkcijas  $G(E)$  plānā kārtiņā un Fermī līmeņa ( $E_F$ ) atrašanās vietas. Tikai lādiņnesēji ar enerģiju, kas ir tuva ķīmiskajam potenciālam (Fermī līmenis) piedalās lādiņnesēju transportā. Kopējā elektriskā vadītspēja ir integrālis no atsevišķiem elektronu stāvokļiem

$$\sigma = \int \sigma(E) dE = e \int G(E) \mu(E) f(E) [1 - f(E)] dE, \quad (2.60)$$

kur  $G(E)$  ir stāvokļu blīvuma funkcija,  $\mu(E)$  ir lādiņnesēju kustīgums un  $f(E)$  ir Fermī sadalījuma funkcija. Zēbeka koeficientu un Peltjē koeficientu saista Kelvina sakarība (2.57). Enerģijas daudzums, ko pārnēs lādiņnesējs, tiek mērīts attiecībā pret Fermī līmeni. Katrs elektrons Peltjē efektā piedalās proporcionāli to ieguldījumam kopējā elektriskajā vadītspējā. Līdz ar to Peltjē koeficientu var uzrakstīt kā:

$$\Pi = -\frac{1}{e} \int (E - E_F) \frac{\sigma(E)}{\sigma} dE. \quad (2.61)$$

Zēbeka koeficientu arī var definēt, kā entropijas daudzumu, ko pārnēs lādiņnesējs, kas izdalīts ar lādiņu, tādējādi tieši attiecas uz vadītspējas stāvokļu blīvuma funkciju [80, 99];

$$S = -\frac{k_B}{e} \int \frac{E - E_F}{k_B T} \frac{\sigma(E)}{\sigma} dE \quad (2.62)$$

Lai raksturotu materiāla pielietojumu termoelektriskajos ģeneratoros (TEG), tiek aplūkots lielums, ko sauc par termoelektrisko jaudas faktoru (PF). Tas ir elektriskās vadītspējas un Zēbeka koeficienta kvadrāta reizinājums:

$$PF = \sigma S^2 \quad (2.63)$$

Termoelektriskā jaudas faktora mērvienība ir  $[W m^{-1} K^{-2}]$ , lai gan biežāk lieto  $[\mu W m^{-1} K^{-2}]$ . Materiāli ar augstāku jaudas faktoru ģenerē vairāk termoelektrisko enerģiju pie noteikts temperatūras gradienta, bet ne vienmēr tie ir visefektīvākie, jo neietver sevī aspektus, kā tiek panākts temperatūras gradients. Termoelektriskā materiāla efektivitāti raksturo ar bezdimensionālu labuma faktoru (no angļu valodas *Figure of merit*)  $ZT$

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa T} = \frac{PF}{\kappa T}. \quad (2.64)$$

Labs termoelektriskais materiāls ir ar augstu elektrisko vadītspēju  $\sigma$ , lielu Zēbeka koeficientu  $S$  un mazu siltumvadītspēju  $\kappa$ . Visi šie trīs parametri savā starpā ir saistīti ar lādiņnesēju koncentrāciju un uzlabot kādu no parametriem neietekmējot citus nav triviāli. Zēbeka koeficients ir tieši saistīts ar lādiņnesēju stāvokļu blīvumu, lai gan elektrisko vadītspēju var ierobežot dažādi morfoloģiski un elektroniski defekti. Zēbeka koeficients atspoguļo vidējo entropiju, kas tiek transportēta ar vienu lādiņnesēju un tādējādi samazinās, palielinoties pārvadātāju koncentrācijai. Savukārt elektriskā vadītspēja palielinās, palielinoties lādiņnesēju koncentrācijai  $n$ , kas izriet no formulas (2.2). Siltumvadītspēja sastāv no režģa (fononu)  $\kappa_L$  un elektroniskā (lādiņnesēju)  $\kappa_E$  ieguldījuma:

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_E, \quad (2.65)$$

Tā kā lādiņnesēji arī var pārnest siltumu, tad elektroniskais ieguldījums pieaug, palielinoties lādiņnesēju koncentrācijai. No tā visa var secināt, ka eksistē optimāla lādiņnesēju koncentrācija, pie kuras materiāls ir ar vislabākajām termoelektriskajām īpašībām.

## 2.7 Siltumvadītspējas noteikšana ar $3\omega$ metodi

Plānām kārtiņām nevar pielietot klasiski izmantotās metodes siltumvadītspējas noteikšanai, jo ar tām nav iespējams atdalīt parauga pamatnes siltumvadītspēju no plānās kārtiņas siltumvadītspējas. Viena no izplatītākajām metodēm plānu kārtiņu siltumvadītspējas noteikšanā ir  $3\omega$  metode [102–108]. Metodes pirmsākumi ir meklējami 1910.gadā, kad Corbino novēroja mazas amplitūdas trešās harmonikas signālu, kad tika uzlikts maiņspriegums uz sildītāja. Vēlāk metode tika izmantota, lai mērītu specifisko siltumu un kļuva populāra, kad tika atklāts, ka ar šo metodi var mērīt specifisko siltumu pamatnei zem elektroda [102]. Tālāk metodi pagājušā gadsimta astoņdesmitajos gados attīstīja Cahill ar līdzautoriem [109, 110], iegūstot analītiski atrisinājumu šauram, bet galīga platuma elektrodam. Sākotnēji metode tika izmantota tilpuma paraugiem un kārtiņām ar dažu desmitu mikrometru biezumu. Vēlāk ieviešot diferenciālo

$3\omega$  metodi, kad tiek veikts analogs mērījums uz pamatnes, un vērojot temperatūras starpības, tā tika pielāgota arī ultra plānām kārtiņām dažu nanometru biezumā [103]. Metodes būtība balstās uz šauru un plānu elektrodu, kurš tiek uzputināts uz pētāmā materiāla. Tas darbojas gan kā rezistīvs sildītājs, gan termometrs. Elektroda garums tipiski ir daži milimetri un platums ap 20  $\mu\text{m}$ . Uzliekot maiņspriegumu ar frekvenci  $\omega$ , sildītājs silst ar frekvenci  $2\omega$ , kā rezultātā tā pretestība mainās ar frekvenci  $2\omega$ . Mainīgā pretestība ar uzlikto maiņspriegumu rezultējas  $3\omega$  signāla ģenerēšanā. Uzņemot  $3\omega$  signāla amplitūdas un fāzes atkarību no pieliktās frekvences, ir iespējams aprēķināt materiāla siltumvadītspēju.

Metode sastāv no diviem mērījumiem. Pirmajā ir jānosaka elektroda pretestības atkarība no temperatūras, otrajā ir jāuzņem  $3\omega$  signāla frekvenču atkarība. Pretestības atkarību no temperatūras raksturo pretestības temperatūras koeficients  $\beta_T$ . Mazos temperatūras diapazonos pretestības atkarību no temperatūras var aprakstīt ar formulu:

$$R = R_0(1 + \beta_T \Delta T) \quad (2.66)$$

Uzņemot pretestības atkarību no temperatūras, ir iespējams noteikt pretestības temperatūras koeficientu  $\beta$ . Pieliekot elektrodam maiņstrāvu

$$J_{(h,0)}(t) = J_{(h,0)} \cos(\omega t) \quad (2.67)$$

tiek ģenerēts Džoula siltums, kura jaudu var aprakstīt pēc formulas

$$P_h(t) = J_{(h,0)}^2 R_{(h,0)} \cos^2(\omega t) = \frac{1}{2} J_{(h,0)}^2 R_{(h,0)} (1 + \cos(2\omega t)) \quad (2.68)$$

No izteiksmes ir redzams, ka jaudu, kas izdalās uz sildītāja, var sadalīt divās daļās – līdzstrāvas komponentē un maiņstrāvas komponentē. Līdzstrāvas jauda

$$P_{DC} = \frac{1}{2} I_{(h,0)}^2 R_{(h,0)} = \frac{1}{2} P_{(h,0)}(t) \quad (2.69)$$

un maiņstrāvas jauda

$$P_{AC} = \frac{1}{2} I_{(h,0)}^2 R_{(h,0)} \cos(2\omega t) \quad (2.70)$$

Vidējā jauda sakrīt ar līdzstrāvas jaudas komponenti

$$P_{rms} = J_{(h,rms)}^2 R_{(h,0)} = P_{DC}, \quad (2.71)$$

kur strāvu var izteikt kā

$$J_{(h,rms)} = \sqrt{\frac{1}{\tau} \int_0^\tau J_{(h,0)}^2(t) dt} = J_{h,0} \sqrt{\frac{\omega}{2\pi} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \cos^2(\omega t) dt} = \frac{J_{h,0}}{\sqrt{2}} \quad (2.72)$$



Temperatūra mainās pēc šādas sakarības

$$\Delta T = \Delta T_{DC} + |\Delta T_{AC}| \cos(2\omega t + \phi) \quad (2.73)$$

No (2.73) un (2.66) seko, ka elektroda pretestība laikā mainās pēc sakarības

$$R_h(t) = R_{h,0}(1 + \beta_h \Delta T_{DC} + \beta_h |\Delta T_{AC}| \cos(2\omega t + \phi)), \quad (2.74)$$

savukārt spriegumu var izteikt kā

$$U_h(t) = J_{h,0} R_{h,0} [(1 + \beta_h \Delta T_{DC}) \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \beta_h |\Delta T_{AC}| \cos(\omega t + \phi) + \frac{1}{2} \beta_h |\Delta T_{AC}| \cos(3\omega t + \phi)] \quad (2.75)$$

$3\omega$  spriegums ir izsakāms kā

$$U_{h,3\omega} = \frac{1}{2} U_{h,0} \beta_h \Delta T_{AC} \quad (2.76)$$

Siltuma plūsma 1 dimensionālā gadījumā ir aprakstāma kā

$$P_h(T) = -\kappa A_r \frac{dT_{AC}(r)}{dr}, \quad (2.77)$$

kur  $\kappa$  ir siltumvadītspēja materiālam un  $A_r$  ir laukums puscilindram ap elektrodu

$$A_r = \pi r l_h, \quad (2.78)$$

kur  $r$  ir attālums līdz elektrodam (cilindra centra asij) un  $l_h$  ir elektroda garums (cilindra garums). Jauda, kas izplūst caur cilindra virsmu ir izsakāma kā

$$P_h \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r} = -\kappa \pi l_h \int_{T_1}^{T_2} dT_{AC}(r) \quad (2.79)$$

Un temperatūras izmaiņas var izteikt kā

$$\Delta T_{AC}(r) = -\frac{P_h}{\kappa \pi l_h} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \quad (2.80)$$

Uzņemot  $3\omega$  signāla atkarību no frekvences, var aprēķināt materiāla siltumvadītspēju pēc formulas:

$$\kappa = \frac{U_{h,0}^3 \ln\left(\frac{f_2}{f_1}\right)}{4\pi l_h R_{h,0}^2 (U_{3\omega,1} - U_{3\omega,2})} \frac{dR}{dT} \quad (2.81)$$

Tātad uzzīmējot  $3\omega$  signāla atkarību no frekvences naturālā logaritma, un signālu frekvenču apgabalā, kur nemainās  $3\omega_x$  komponente, aproksimējot ar

taisni un nosakot slīpuma koeficientu  $B$ , var aprēķināt siltumvadītspēju pēc formulas:

$$\kappa = \frac{V_{h,0}^3 \beta_h}{4\pi l_h R_{h,0} B} = \frac{I_{h,0}^3 R_{h,0}^2 \beta_h}{4\pi l_h B} \quad (2.82)$$

Esošais gadījums apraksta siltumvadītspēju tilpuma paraugos. Gadījumos, kad tiek mērītas plānas kārtiņas, ir jāņem vērā siltumvadītspēja pamatnei. Ja uz pamatnes un uz kārtiņas ir uznesti divi vienādi elektrodi, tad izmērot siltumvadītspēju un temperatūras izmaiņas uz kārtiņas  $\Delta T$  un pamatnes  $\Delta T_S$ , tad kārtiņas siltumvadītspēju  $\kappa_F$  var aprēķināt pēc formulas:

$$\kappa_F = \frac{P_0 t}{2bl(\Delta T - \Delta T_S)}. \quad (2.83)$$

## 3. nodaļa

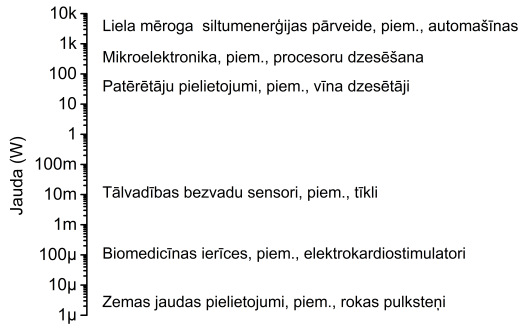
# LITERATŪRAS APSKATS

### 3.1 Termoelektriskie ģeneratori

Termoelektriskie ģeneratori sastāv no termoelektriskajiem moduļiem, kas ir novietoti starp diviem siltummaiņiem. Katrs no termoelektriskajiem moduļiem sastāv no vairākiem desmitiem un pat simtiem termopāru. Tie ir elektriski savienoti virknē un termiski paralēli, tādējādi tieši pārveidojot caur tiem plūstošu siltumenerģiju elektriskajā enerģijā. TEG ir sekojošas priekšrocības:

- tieša enerģijas pārveidošana, salīdzinot ar daudziem iekšdedzes dzinējiem, kas vispirms siltumenerģiju pārvērš mehāniskajā enerģijā, un tad mehānisko enerģiju pārvērš elektroenerģijā izmantojot elektroģeneratoru;
- nav kustīgu daļu, darba šķidrumu, līdz ar to nav nepieciešamas apkopes, kas rada papildus izmaksas;
- ilgmūžība;
- klusa, bez trokšņa darbība;
- nav ierobežota darba pozīcija, TEG var izmantot dažādu formu sistēmās;
- nav izmēru efekta: TEG var izmantot kā mikroģeneratorus ierobežotas telpas apstākļos, vai lielās elektrostacijās ražojot kilovatus lielu jaudu.

Attēlā 3.1.1 ir parādīti potenciālie TEG pielietojumi dažādu jaudu skalā. TEG izmēru un mērogu var mainīt plašās robežās un to potenciālais pielietojums sniedzas no mazjaudas ierīcēm, kurām ir nepieciešami mikrovatu liela jauda, beidzot ar vairākkārt jaudīgākām ierīcēm, plašai siltumenerģijas pārveidei elektroenerģijā, kā piemēram, automašīnās vai elektrostacijās.



**Att. 3.1.1: Potenciālie dažādu jaudu TEG pielietojumi.**

Neskatoties uz uzskaitītājām priekšrocībām, zemā efektivitāte un augstās ražošanas izmaksas kavē TEG izmantošanu sadzīvē. 1947.gadā Marija Telkes izveidoja pirmo TEG ar 5% efektivitāti. Pašlaik termoelektrisko materiālu un ģeneratoru efektivitāte ir robežās no 5 līdz 20%. Līdz šim TEG galvenokārt ir izmantoti kosmosa izpētē, kur lielākajai daļai kosmisko zonžu elektroenerģija tiek ražota, izmantojot TEG, kuram siltumu ražo kodolreaktors. Pirmoreiz termoelektriskais ģenerators kosmiskajās zondēs tika izmantots 1961.gadā, kad orbītā tika palaists Transit 4A satelīts, kurš bija aprīkots ar "SNAP III" radioaktīvo termoelektrisko ģeneratoru [111]. Lai uzlabotu TEG efektivitāti pēdējos gadu desmitos notiek intensīvi termoelektrisko materiālu pētījumi ar mērķi, uzlabot to efektivitāti un samazināt izmaksas, tādēļ, aktīvi tiek pētītas ne tikai termoelektrisko materiālu īpašības, bet arī ražošanas iespējas.

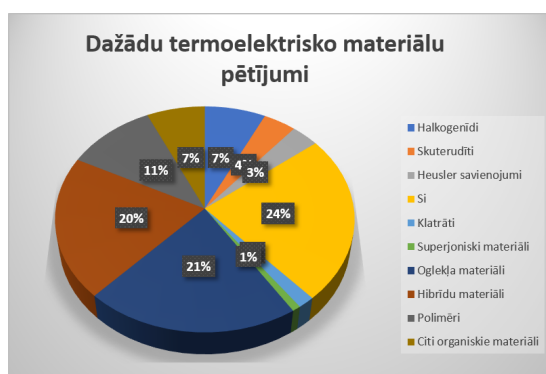
**3.2 Neorganiskie termoelektriskie materiāli**

Termoelektriskie materiāli ir pazīstami jau gandrīz divus gadsimtus, kad Tomass Johans Zēbeks 1821.gadā atklāja termoelektrisko efektu. Termoelektrisko materiālu klāsts ir ļoti plašs. Visplašāk pazīstamais termoelektriskais materiāls ir  $Bi_2Te_3$ , kas 20.gadsimta vidū tika aktīvi pētīts, un no šī materiāla arī tika būvēti pirmie TEG un Peltjē dzesētāji. Neskatoties uz to, ka šis materiāls tika pētīts jau pagājušajā gadsimtā [112], joprojām noris tā pētījumi [113–119]. Tas norāda uz to, ka termoelektrības tēma ir ļoti aktuāla, un tiek intensīvi meklēti veidi, kā radīt jaunus unikālus materiālus, kā arī uzlabot esošos materiālus. Jau pagājušajā gadsimtā bismuta telurīdiem un svina telurīdiem termoelektriskā labuma faktora  $ZT$  vērtības sasniedza 1, un 21. gadsimta sākumā Venkatasubramanian ar līdzautoriem [120] un Harman ar līdzautoriem [121], izmantojot superrežģus un kvantu punktus, ir sasnieguši  $ZT$  vērtības istabas temperatūrā ap 2,4. Šis uzlabojums

galvenokārt ir uz samazinātās siltumvadītspējas rēķina, un jaudas faktors  $PF$  lielākoties ir palicis nemainīgs. Halkogenīdiem ir gara vēsture ar pierādītu komerciālo termoelektrisko pielietojumu bismuta telurīdiem un svina telurīdiem. Komerciālus termoelektriskos moduļus zemu temperatūru lietojumiem izgatavo no  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , savukārt pielietojumiem augstākās temperatūrās piemērotāks ir svina telurīds.

Kā jau minēts,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ir tikai viens no ļoti plašā termoelektrisko materiālu klāsta. Mūsdienās pētītos termoelektriskos materiālus var iedalīt sekojošās grupās:

- Silikāti [122–137]
- Halkogenīdi [112–119]
- Čaulas struktūras materiāli
  - Skuterudīti [138–144]
  - Aizpildīti skuterudīti [141, 145–147]
  - Klatrāti [148–151]
- Heuslera savienojumi [152–156]
- Oksīdi [134, 157]
- Oglekļa [158–164]
- Organiskie un hibrīd materiāli [80, 92, 165–178]



**Att. 3.2.1:** Materiālu pētījumu īpatsvars pēdējo 3 gadu laikā zinātnisko rakstu datubāzē ScienceDirect.com.

Aplūkojot pēdējo trīs gadu pētījumus (3.2.1 attēls), kas ir publicēti zinātniskajā datubāzē ScienceDirect.com pētījumu īpatsvars materiālu klasēm

ir sekojošs: lielāko pētījumu daļu aizņem termoelektriskie pētījumi ar silīciju (Si), galvenokārt potenciāli vieglās integrēšanas Si elektronikā dēļ, turklāt Si materiāli ietver arī citas grupas, piemēram, 1. tipa klatrāti sastāv no Si, Ge un Sn. Daudzi darbi ir veltīti Si nanostrukturēšanai, tādējādi uzlabojot elektriskās īpašības vienlaicīgi samazinot siltumvadītspēju [122–128]. Potenciāli daudzsološa ir nanovadu veidošana no Si, kas to garenvirzienā saglabā ļoti labu elektrisko vadītspēju, bet siltumvadītspēju ir iespējams samazināt pat desmitkārtīgi. Variējot ar dopēšanas koncentrāciju sasniedz  $ZT$  vērtības tuvu 1. [122]

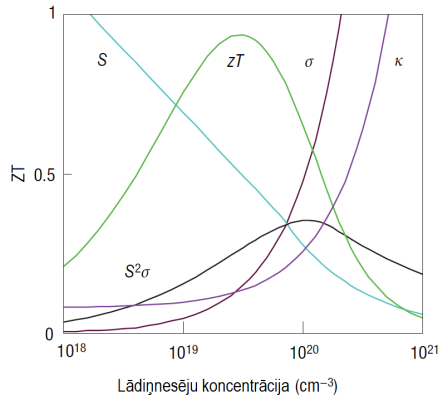
Režģa jeb čaulas struktūras materiāli, kā piemēram, skuterudīti, ir ļoti daudzsološi pielietojumam termoelektriskajās ierīcēs. Šiem materiāliem ir sasniegti vieni no augstākajiem labuma faktoriem. Tam par iemeslu ir to īpatnējā struktūras uzbūve, veidojot režģi, kas samazina siltumvadītspēju. Rogl ar līdzautoriem 2014.gadā un 2015.gadā ir ziņojuši par n-tipa skuterudītiem ar labuma faktoru  $ZT \approx 2$  [140, 141]. Tiek aktīvi veikti nanostrukturēšanas pētījumi, lai vēl vairāk uzlabotu to termoelektriskās īpašības [142–144]. Skuterudītu pielietošanu kavē to sarežģītā izveidošana, kā arī izmaksas, jo bieži vien to sastāvā ir reti sastopami elementi [147].

Pie čaulas materiālu klases pieder arī klatrāti, kas rāda daudzsološas termoelektriskās īpašības. Ļoti plašu klatrātu apskatu un apkopojumu ir publicējusi J.A. Dolyniuk ar līdzautoriem [148]. Tā pat kā skuterudītiem, praktisku šo vielu pielietojumu kavē sarežģītā izgatavošana termoelektrisko ierīču mērogā.

Lielu daļu pētījumu aizņem oglekļa materiāli - oglekļa nanocaurulītes [179], fullerēni, grafēns [180, 181] un to kompozīti ar polimēriem [158] vai neorganiskajiem termoelektriskajiem materiāliem [164]. Lai gan oglekļa materiāli nav ievērojami pārspējuši citus neorganiskos materiālus, ir jāņem vērā, ka liela priekšrocība oglekļa materiāliem ir iespēja tos iegūt no atkritumiem, kas sniedz pozitīvu ietekmi uz apkārtējās vides saglabāšanu vienlaicīgi cīnoties ar globālo sasilšanu [182].

Vislielāko daļu no pētījumiem aizņem organisko materiālu, polimēru un hibrīdmateriālu pētījumi [178], kas kopā veido vairāk kā trešdaļu no visiem pētījumiem. Tas ir skaidrojams ar potenciālām iespējām uzlabot materiālu termoelektriskās īpašības.

Termoelektriskais labuma faktors  $ZT$  (2.64) sevī ietver īpašības, kas ir savstarpēji atkarīgas viena no otras, kā piemēram siltumvadītspēja un elektriskā vadītspēja, līdz ar to ierobežojot to uzlabošanu, mainot kādu īpašībām. Visas šīs īpašības ir atkarīgas no lādiņnesēju koncentrācijas materiālā, un nav iespējams izmainīt vienu, neizmainot citas īpašības. Attēlā 3.2.2 ir parādīta Zēbeka koeficienta, elektriskās vadītspējas, siltumvadītspējas, jaudas faktora un labuma faktora atkarība no lādiņnesēju koncentrācijas.



**Att. 3.2.2:** Termoelektriskā labuma faktora  $ZT$  (2.64), termoelektriskā jaudas faktora  $PF$  (2.63), elektriskās vadītspējas  $\sigma$ , Zēbeka koeficienta  $S$  un siltumvadītspējas  $\kappa$  atkarība no lādiņnesēju koncentrācijas materiālā. Attēls pielāgots no [183].

Pieejā kā uzlabot īpašības organiskajiem materiāliem un neorganiskajiem materiāliem krasi atšķiras. Neorganisko materiālu lielākais mīnuss ir to augstā siltumvadītspēja, tādēļ darbs pārsvarā norit pie metodēm, kā samazināt režģa ietekmi palielinot fononu izkliedi. Viens no veidiem kā uzlabot īpašības ir veidot nanostruktūras, kas samazina fononu izplatīšanos, ko rada materiāla režģa komponente, neietekmējot lādiņnesēju koncentrāciju [184–186]. Savukārt organiskajiem materiāliem ir ļoti zema siltumvadītspēja, un galvenokārt darbs norit pie elektriskās vadītspējas palielināšanas un termoelektriskā jaudas faktora  $PF$  palielināšanas [80].

Lai gan mūsdienās neorganiskajiem materiāliem un to nanokompozītiem labuma faktors  $ZT > 1$  nav reta parādība, to pielietojums TEG nav ieviesti, jo šo materiālu izgatavošana ir sarežģīta un dārga gan tehnoloģiski, gan enerģētiski. Kā arī izejvielas ir ierobežotas un toksiskas, kā piemēram, Bi, Te, Sb un Pb. Kā arī ir jāpiemin, ka liela daļa neorganisko materiālu ir pārāk smagi un trausli, lai tos izmantotu ikdienā. Ņemot vērā iepriekš minētos šķēršļus, kas saistīti ar pašreizējiem neorganiskajiem termoelektriskajiem materiāliem, organiskie materiāli piesaista vairāk un vairāk uzmanības. Kopš ir sākti aktīvi pētījumi par organiskiem termoelektriskiem materiāliem to labuma faktors  $ZT$  ir uzlabots par vairākām kārtām no  $10^{-4}$  līdz aptuveni 0,5.

### 3.3 Organiskie termoelektriskie materiāli

Organiskos materiālus var iedalīt mazmolekulāros savienojumos un lielmolekulāros savienojumos jeb polimēros. Polimēri sastāv no liela skaita elementārposmiem jeb monomēriem, kas periodiski atkārtojas, veidojot garas

molekulu ķēdes un to molekulmasa jeb polimerizācijas pakāpe var sasniegt pat vairākus simtus tūkstošus. Mazmolekulārie savienojumi ir molekulas bez atkārtotiem posmiem. Mazmolekulāro vielu sintēze mēdz būt vieglāk atkārojama un kontrolējama, savukārt polimēru sintēzē ir grūti nodrošināt vienādu molekulu garumu jeb polimerizācijas pakāpi, kas noved pie molekulu garumu sadalījuma. Polimēru priekšrocība ir to lādiņnesēju transportā, kurš var notikt pa pašu molekulu ķēdi, kā arī starp molekulām. Daļa no organisko materiālu priekšrocībām, ko var uzskaitīt ir:

- Zema siltumvadītspēja [187, 188];
- Pieejamība [189];
- Iespēja modificēt īpašības, mainot molekulas struktūru vai tos dopējot [189];
- Zemas izmaksas [190, 191];
- Efektīvi pie zemām temperatūrām  $<200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Zemā siltumvadītspēja izriet no materiālu morfoloģijas un struktūras. Tipiski organiskie materiāli ir amorfi vai arī polikristāliski, un šāda vide kavē fononu izplatīšanos, kas arī rada mazu siltumvadītspēju.

Organiskiem materiāliem nav problēmu ar pieejamību, jo tos var sintezēt no ogļūdeņražiem. Pretēja situācija ir ar neorganiskajiem materiāliem, kas tiek izmantoti termoelektriskās ierīcēs, jo bieži šie elementi uz zemes ir reti sastopami, kas arī ievērojami palielina to cenu. Vēl viena organisko materiālu priekšrocība ir saistīta ar to sintēzi. Materiāla īpašības ir iespējams mainīt, mainot molekulu struktūru, tādējādi, praktiski neierobežojot materiālu daudzveidību. Turklāt, jo lielāks ir sintezējamās vielas apjoms, jo lētāka sintēze uz vienu masas vienību kļūst.

Būtiska organisko materiālu īpašība ir tā, ka to darba temperatūra ir relatīvi zema - t.i. zem  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Lai gan iemesls, zemai darba temperatūrai, ir materiālu nestabilitāte pie augstākām temperatūrām, tas nemaina faktu, ka klasiskajiem neorganiskajiem termoelektriskajiem materiāliem efektivitāte pie zemākām temperatūrām ievērojami krīt, un šajā zemo temperatūru apgabalā organiskie materiāli ir jau sasnieguši neorganisko materiālu labuma faktoru  $ZT$  vērtības. Kā piemēram SnSe augstās temperatūrās  $ZT > 2,5$ , taču zemās temperatūrās tam  $ZT < 0,2$ , un līdzīgi ir arī citiem neorganiskiem materiāliem. [192] Bubnova ar līdzautoriem ir publicējusi rezultātus PEDOT elektrovadošu polimēru plānām kārtiņām, kas apstrādātas ar sērskābi, sasniedzot labuma faktora vērtības  $ZT = 0,25$  [166]. 2013.gadā ir publicēti rezultāti PEDOT plānām kārtiņām, kas uzrāda  $ZT = 0,42$  [193].



Jāatzīmē, ka darbs ar organiskiem materiāliem galvenokārt notiek, izmantojot organisko materiālu plānās kārtiņas, un tā kā plānām kārtiņām noteikt siltumvadītspēju ir diezgan sarežģīti, turklāt, tai piemīt anizotropija, un var ievērojami atšķirties plānās kārtiņas plaknē un perpendikulāri tai, tad bieži tiek salīdzināti jaudas faktori  $PF$ . Cho ar līdzautoriem ir publicējuši rezultātus par daudzslāņu struktūrām, izmantojot elektrovadošu polimēru PANI, grafēna slāņus, oglekļa nanocaurulītes un elektrovadošu polimēru PEDOT:PSS. Šādām daudzslāņu struktūrām sasniedzot ļoti ievērojamu jaudas faktoru  $PF = 2710 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$  [194, 195]. Turklāt šādām sistēmām to varētu vēl uzlabot, veidojot vairāk slāņus.

### 3.3.1 Termoelektriski aktīvi polimēri

Visplašāk pētītie organiskie materiāli ar pielietojumu termoelektriskās ierīcēs ir elektrovadoši polimēri, iekļaujot konjugētos polimērus un atsevišķu koordināciju polimērus [80, 92, 165–169] un to kompozīti ar dažādām neorganiskām nanodaļiņām, neorganiskiem termoelektriskiem materiāliem un oglekļa nanocaurulītēm, grafēniem un fullerēniem.

Konjugētos polimēros papildus kovalentajām saitēm, kas veido monomērus, kas savā starpā ir saistīti ar  $\sigma$  saitēm un delokalizētām  $\pi$  saitēm. Konjugētas sistēmas elektroni nav stipri saistīti un var pārvietoties gar polimēra ķēdi. Tādējādi konjugēti polimēri tipiski ir pusvadītāji un pēc atbilstošas dopēšanas var pat uzrādīt metāliskas īpašības t.i. ļoti augstu elektrisko vadītspēju.

Pirmo reizi metāliskās īpašības polimēros tika atklātas pagājušā gadsimta septiņdesmito gadu beigās, kas tika pētīts stipri dopētas poliācetilēna kārtiņas. [196]. Kopš tā laika elektrovadošiem polimēriem var izdalīt 3 paaudzes. [197]. Ļoti plašu pārskatu par elektrovadošiem polimēriem termoelektriskajiem ģeneratoriem ir publicējusi Olga Bubnova [165] un Zhang [198].

Vēsturiski pirmā konjugēto polimēru paaudze attiecas uz polimēriem bez sānu grupu aizstājējiem. Šādi polimēri nav šķīstoši un kausējami, jo ir ļoti spēcīga starpmolekulārā mijiedarbība. Pie šiem polimēriem pieder poliācetilēni, polipiropoli, poliofēni, polianilīni un citi. Šādus polimērus iegūst ar ķīmisko vai elektroķīmisko polimerizāciju un tie ir ar augstu dopēšanas koncentrāciju, bieži iekļauj pretēja lādiņa jonus, lai izlīdzsvarotu lādiņnesējus uz molekulām. Viens no veidiem, kā uzlabot šādu polimēru šķīdību ir izmantot pretēja lādiņa jonus, kas atvieglo emulsijas polimerizāciju. Tipisks piemērs ir PEDOT:PSS un PANI:CSA. [198]

PEDOT ir viens no visvairāk pētītajiem elektrovadošiem polimēriem, galvenokārt tā labās elektriskās vadītspējas dēļ un pielietojuma organiskajās elektroniskās ierīcēs, kā lādiņnesēju injekcijas slānis [199, 200] vai elektrods [201, 202]. Arī termoelektrisko īpašību ziņā ar plānās kārtiņas ar

PEDOT ir panākts viens no visaugstākajiem publicētajiem labuma faktoriem  $ZT = 0.42$ , ko ir sasniegjis Kim ar līdzautoriem. [193]. Tas tika panākts rūpīgi izvēloties plāno kārtiņu apstrādi pēc to pagatavošanas. Apstrādes mērķis ir samazināt dopēšanas koncentrāciju, šajā gadījumā PEDOT:PSS kārtiņas tika iemērkta etilēnglikola šķīdumā ar mērķi samazināt PSS koncentrāciju. Pēc apstrādes kārtiņām tika sasniegti šādi raksturlielumi: elektriskā vadītspēja  $\approx 850 \text{ S cm}^{-1}$ , Zēbeka koeficients  $\approx 73 \mu\text{V K}^{-1}$  un siltumvadītspēja plānās kārtiņas plaknē  $0,24 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Viens no polimēriem, kas ir aktīvi pētīts ar pielietojumu termoelektrībā, ir polianilīns jeb PANI. [203–209]. PANI piemīt p-tipa vadītspēja  $0,21 \text{ S cm}^{-1}$  pie  $28 \text{ }^\circ\text{C}$  grādu temperatūras. Pieaugot temperatūrai paaugstinās elektriskā vadītspēja, bet samazinās Zēbeka koeficients, jo tiek termiski ģenerēti brīvie elektroni, kā rezultātā paaugstinātā temperatūrā sāk dominēt n-tipa vadītspēja. [203]. Sun ar līdzautoriem ir pētījis no PANI veidotas nanocaurulītes un dopējuši tās ar naftalīna sulfonskābi, kā rezultātā palielinājuši Zēbeka koeficientu līdz  $212,4 \mu\text{V K}^{-1}$ . Diemžēl šādām sistēmām elektriskā vadītspēja ir relatīvi zema un sasniedz  $0,0045$  līdz  $0,0077 \text{ S cm}^{-1}$ . Jāiemin gan ir interesants fakts, kas ir novērots šādās sistēmās - dopējot tika samazināta arī siltumvadītspēja. [204] Inovatīvu piegājieni, kā uzlabot termoelektriskās īpašības PANI kārtiņas ir demonstrējis Liming Wang ar līdzautoriem, iejaucot PANI kārtiņās pašsakārtojošas supramolekulas, kas izsauc arī PANI polimēru ķēžu sakārtošanos. [208]. Šādā veidā PANI kārtiņās tika sasniegts jaudas faktors  $31 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ , kas ir 6 reizes augstāks par tīrām PANI kārtiņām, ar līdzvērtīgu biezumu.

PANI tiek izmantots arī kompozītmateriālu veidošanā. Vislielāko elektrisko vadītspēju un termoelektrisko jaudas faktoru PANI un oglekļa nanocaurulīšu kompozītmateriālā ir demonstrējuši Erden ar līdzautoriem - elektriskā vadītspēja  $2730 \text{ S cm}^{-1}$  un jaudas faktors  $114,5 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ . Tik augstas vērtības tika sasniegtas, izmantojot amīna funkcionalizētu viensienu un dubultsienu oglekļa nanocaurulītes un anilīna polimerizāciju šķīdumā. Pateicoties PANI tiešai konjugācijai ar oglekļa nanocaurulītēm tiek sasniegta visaugstākā elektriskā vadītspēja.

Otrs piegājiens, kā izveidot šķīstošus polikonjugētus polimērus, ir polimerizēt monomērus ar garākām sānu ķēdēm, kā piemēram P3HT un MEH-PPV. Šādi polimēri ir 2.paaudzes konjugēti polimēri. Tā kā šiem polimēriem ir ievērojami labāka šķīdība, tas atvieglo to apstrādi un attīrīšanas iespējas, kā arī ļauj sintezēt polimērus ar garākām ķēdēm un labāk kontrolētu regioregularitāti.

Viens no visplašāk pētītiem 2.paaudzes polimēriem ir P3HT jeb poli(3-heksiltiofēns). Tīrām P3HT kārtiņām jaudas faktors ir sasniegts  $3,9 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$  [210]. Daudz lielāki jaudas faktori ir sasniegti dopējot P3HT kārtiņas vai veidojot kompozītus ar citiem polimēriem vai

nanodaļiņām, kā, piemēram,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $13,6 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ ) [210] vai oglekļa nanocaurulītēm  $95 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$  [211].

Trešā konjugēto polimēru paaudze sastāv no sarežģītiem kompleksiem kā atkārtotajiem elementiem polimēros. Tas ļauj mainīt elektronisko struktūru izmainot sānu ķēdes, kas savukārt ietekmē arī polimēra konformāciju, pakošanās manieri cietvielā, blīvumu, ķīmisko un termisko stabilitāti un citas īpašības. [198]

### 3.3.2 Mazmolekulāri organiskie savienojumi

Pašlaik pētījumi par termoelektriskajiem materiāliem, kas balstīti uz mazmolekulāriem savienojumiem, atpauzē no pētījumu apmēriem ar polimēriem. Tomēr mazmolekulārie termoelektriskie materiāli ir ļoti pievilcīgi, jo tos ir vieglāk attīrīt un kristalizēt.

Līdzīgi kā polimēros elektrovadoši polimēri ir ar ļoti augstu elektrisko vadītspēju, skatoties mazmolekulāros savienojumos, lādiņnesēju kompleksi ir ļoti liela elektriskā vadītspēja. Lādiņu pārnese kompleksi veidojas starp izteiktiem elektronu donoriem un akceptoriem, tiem veidojot atsevišķas mazdimensionālas struktūras.

Teorētiskie aprēķini rāda, ka šādam mazdimensionālām sistēmām labuma faktora  $ZT$  vērtības var būt ļoti augstas ( $\approx 20$ ) [212]. Tik augstas  $ZT$  vērtības tiek iegūtas pieņemot, ka vienlaicīgi pastāv divu veidu elektronu-fononu mijiedarbības kvazi 1D sistēmās. Viena no mijiedarbībām ir saistīta ar vadītspējas elektronu pārnese enerģijas starp molekulām svārstībām un otra mijiedarbība ir saistīta ar molekulas polarizācijas enerģiju, kas ietver vadītspējas elektronu, svārstībām. Īpašos apstākļos var rasties mijiedarbība starp abām mijiedarbībām, kas vienlaicīgi pastiprina gan elektrisko vadītspēju un gan termoelektrisko efektu. Eksperimentālie rezultāti, gan ir krietni zem prognozētajām vērtībām.

Liela daļa no pētītajiem lādiņu pārnese kompleksiem ir veidoti no tetratiofulfalēna (TTF) atvasinājumiem. Tie tika aktīvi izmantoti pagājušā gadsimta 80. un 90.gados organisko supravadītāju pētījumos [213]. Kattel ar līdzautoriem, izmantojot fotoelektronu spektroskopiju un elektriskos mērījumus, ir parādījis, ka TTF-TCNQ kristālos lādiņu pārnese slānis iespiežas 1 līdz 2 nm TCNQ kristālos [214]. Lai gan elektriskā vadītspēja ir salīdzinoši augsta priekš organiskajiem materiāliem, Zēbeka koeficients šādām sistēmām parasti ir mazs. Eksperimentāli TTF-TCNQ kristāliem ir sasniegta elektriskā vadītspēja 300 līdz  $500 \text{ S cm}^{-1}$  un Zēbeka koeficients aptuveni  $-28 \mu\text{V K}^{-1}$  [215–218]. Tik mazs Zēbeka koeficients tika skaidrots ar abu p-tipa un n-tipa kanālu esamību vienlaicīgi, kas viens otru kompensē.

## Tetratietetracēns

1D struktūrām ir liels potenciāls termoelektrības jomā, jo tās uzrāda ievērojamas termoelektriskās īpašības [219–221]. Tetratietetracēna (TTT) molekulām ir tieksme veidot 1D kristālus. Teorētiskie aprēķini rāda, ka perspektīvi termoelektriskie materiāli varētu tikt bāzēti uz TTT atvasinājumiem [212, 222, 223]. Piemēram, TTT jodīdiem tiek prognozēta labuma faktora  $ZT$  vērtība līdz 4 [224], kas ievērojami pārsniedz līdz šim sasniegtās vērtības neorganiskajiem materiāliem. Lai gan TTT un tā jodīdiem piemīt p-tipa vadītspēja, ir iespējams iegūt n-tipa vadītspējas materiālus TTT dopējot ar tetracianohinodimetānu (TCNQ). Teorētiskie aprēķini šādiem materiāliem paredz labuma faktoru  $ZT$  aptuveni 1 [223].

F. Huewe ar līdzautoriem ir publicējuši datus par 1D monokristāliem. P-tipa kristāli tika izaudzēti no tetratietetracēna (TTT) jodīda un n-tipa kristāli no DCNQI<sub>2</sub>Cu, un sasniedz elektrisko vadītspēju  $2,1 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$  un  $10^5 \text{ S cm}^{-1}$  vienlaicīgi uzrādot Zēbeka koeficientu  $42 \mu\text{V K}^{-1}$  un  $-34 \mu\text{V K}^{-1}$  [225]. Kristālu elektriskās vadītspējas pārsniedz literatūrā minētās vērtības elektrovadošajiem polimēriem. Kristāliem izmantojot  $3\omega$  metodi, tika noteiktas siltumvadītspējas -  $3,7 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  un  $1,73 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . No iegūtajiem rezultātiem aprēķinot jaudas faktoros iegūst jaudas faktoros  $PF$  attiecīgi 387 un  $110 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ . Aprēķinot labumu faktoru  $ZT$ , tie ir attiecīgi 0,03 un 0,02.

Adatveida kristāli ir trausli un to audzēšana un apstrāde ir sarežģīta. Tas kavē to pielietojumus praktiskās termoelektriskās ierīcēs, tādēļ ir veikti pētījumi, kur no šādiem 1D materiāliem iegūst sapresētas tabletes. Tomēr šādā risinājumā materiāla vadītspēja krītas par vairākām kārtām [226], galvenokārt graudu jeb kristālu robežu dēļ, kur tiek kavēts lādiņnesēju transports. Lai mazināto šo efektu, tiek veidoti kompozīti ar elektrovadošiem polimēriem. Tai pat laikā maz pētīta alternatīva, kas tiek apskatīta šajā darbā, varētu būt plānu kārtiņu veidošana ar pēc iespējas monokristālisku morfoloģiju, kurās tiktu pārvarēts 1D kristālu trauslums un tās varētu veidot uz dažādas formas virsmām.

### 3.3.3 Jauktās sistēmas ar jodu

Organiskiem materiāliem parasti ir zema elektriskā vadītspēja, tādēļ to dopēšana ir viena no nozīmīgākajām apstrādes metodēm elektrisko īpašību uzlabošanai.

Jods ir vismazāk reaktīvais halogēns, taču tas ir viens no reaktīvākajiem elementiem. Jodam ir viszemākā jonizācijas enerģija starp halogēniem un to ir visvieglāk oksidēt, kā arī tam piemīt vairākas oksidācijas pakāpes, kas ir visstabilākās starp halogēniem. Ņemot vērā tā augsto atomskaitli un tā spēju veidot savienojumus ar organiskiem materiāliem, jodam ir liela loma

organisko materiālu elektronikā. Dopēšana ar jodu ir plaši pielietota gan mazmolekulāriem savienojumiem [8, 174], gan polimēriem [227, 228].

No mazmolekulāriem savienojumiem visplašāk pētīta dopēšana ar jodu ir pentacēnam [8, 174, 229–231]. Hayashi ar līdzautoriem ir pētījis termoelektriskās īpašības un to stabilitāti ar jodu dopētām pentacēna kārtiņām. Viņi ir parādījuši, ka dopējot plānu kārtiņu ievietojot joda tvaikos, strauji pieaug tās elektriskā vadītspēja sasniedzot  $20 \text{ S m}^{-1}$ . Pārējot dopēt, elektriskā vadītspēja uz vairākām minūtēm pieaug vēl vairāk, bet pēc tam sāk samazināties, kas ir skaidrojams ar dažādu polijodīda jonu ( $\text{I}_2^-$ ,  $\text{I}_3^-$ ,  $\text{I}_5^-$ ) esamību un desorbciju plānā kārtiņā. Dopēšana ar jodu palielina caurumu koncentrāciju pentacēna kārtiņā. Pentacēna jodīda plānās kārtiņās maksimālais jaudas faktors ir sasniegts  $20 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ , bet tas laika gaitā samazinās joda desorbcijas dēļ, it īpaši kārtiņas karsējot.

Teorētiskie aprēķini parāda, ka tetratiotetracēna jodīdam ir liels potenciāls termoelektrības jomā [224], kā arī ir Huawe ar līdzautoriem ir demonstrējuši tetratiotetracēna jodīda monokristālu audzēšanu [225]. Kā jau minēts pirms tam šādiem kristāliem ir sasniegta elektriskā vadītspēja  $2,1 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ , Zēbeka koeficients  $42 \mu\text{V K}^{-1}$  un jaudas faktors  $387 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ , kas ir viens no lielākajiem jaudas faktoriem organiskiem materiāliem, par ko ir ziņots zinātniskos žurnālos.



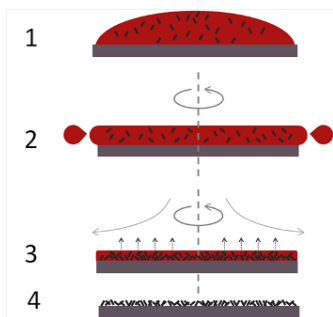
## 4. nodaļa

# EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

### 4.1 Paraugu pagatavošanas un mērīšanas iekārtas un metodes

#### 4.1.1 Rotējošā diska uznešanas metode un iekārta

Rotējošās diska uznešanas metodes (angļu valodā - *spin-coating*) ir plaši izplatīta metode plānu kārtiņu iegūšanai uz plakanas virsmas no šķīdumiem. Metodes būtība ir vielas izšķīdināšana šķīdinātājā, tad mazs šķīduma daudzums tiek uzliets uz lēni rotējoša vai vispār nerotējoša parauga virsmas. Pēc tam pamatne tiek rotēta lielā ātrumā, kas nodrošina vienmērīgu vielas uzklāšanos. Centrbēdzes rezultātā šķīdums tiek vienmērīgi izsviests prom no centra. Darbības princips ir parādīts 4.1.1a attēlā.



(a)



(b)

**Att. 4.1.1:** (a) Rotējošā diska uznešanas metodes princips – 1) šķīduma uznešana uz pamatnes, 2) diska rotācija, rotācijas rezultātā šķīdums tiek izlīdzināts pa pamatni, 3) šķīdinātāja iztvaikošana, 4) cieta, plāna kārtiņa [232]. (b) Rotējošā diska uznešanas iekārta Laurell 650.

Šķīdinātāji, kurā tiek izšķīdinātas pētāmās vielas, parasti ir ļoti gaistoši un

iztvaiko parauga rotēšanas laikā. Izmantojot mazāk gaistošus šķīdinātājus, kārtiņas pēc tam tiek karsētas, lai iztvaikotu atlikušais šķīdinātājs. Kārtiņas biežums ir atkarīgs no daudziem faktoriem: rotēšanas ātruma, šķīduma viskozitātes un vielas koncentrācijas šķīdumā [233]. Jāņem vērā ka šķīdinātāja daba arī ietekmē veidotās plānās kārtiņas morfoloģiju [50]. Kārtiņas biežums pie vienādiem pārējiem uznešanas parametriem ir proporcionāls šķīduma koncentrācijai, jo tā ietekmē vielas viskozitāti. Pie ļoti mazām un ļoti lielām koncentrācijām pastāv nobīdes no proporcionalitātes. Arī izšķīdināmās vielas molārā masa ietekmē šķīduma viskozitāti, tādēļ arī vielas molārā masa ietekmē veidotās kārtiņas biežumu [234]. Daudzo ietekmējošo faktoru dēļ nav iespējams viennozīmīgi aprēķināt kārtiņas biežumu pēc kāda konkrēta modeļa, bet ir iespējams prognozēt kārtiņas biežuma izmaiņas, mainot kāda konkrēta parametra lielumus, pārējos atstājot nemainīgus. Piemēram, iegūstamās kārtiņas biežums ir apgriezti proporcionāls griešanās ātruma kvadrātsaknei [235]. Jo ātrāk tiek rotēts paraugs, jo plānākas kārtiņas tiek iegūtas.

$$d \propto \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (4.1)$$

Rotējošā diska uznešanas metode tiek plaši pielietota, veidojot pusvadītāju un funkcionālu materiālu struktūras [236–238], fotorezistu uznešanai litogrāfijas procesā, kā arī neorganisko materiālu, piemēram, funkcionālu oksīda, plānu kārtiņu veidošanai ar sol-gel metodi [239–241].

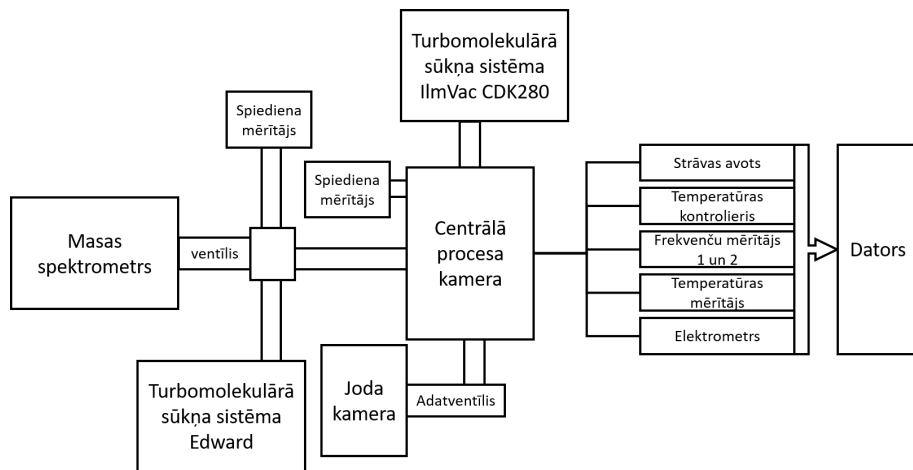
Molekulu struktūras ietekmes uz plāno kārtiņu elektriskajām īpašībām pētīšanai paraugi tika gatavoti ar rotējošā diska uznešanas metodi. Darbā tiek izmantota rotējošā diska uznešanas iekārta Laurell 650 (skatīt 4.1.1b attēlu). Iekārta sastāv no rotējoša diska, uz kura tiek novietots paraugs. Izmantojot vakuumsūkni, paraugs tiek noturēts uz diska rotēšanas laikā. Iekārtai ir programmējams vadības bloks, ar kura palīdzību var ieprogrammēt nepieciešamos parametrus – rotācijas ātrumu, paātrinājumu, rotācijas ilgumu u.c. Diska griešanās ātrumu var uzstādīt līdz 10 000 apgr. min<sup>-1</sup>, paātrinājumu līdz 6000 apgr. min<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> un laiku līdz 10 min.

#### 4.1.2 Vakuumiekārta dopētu plānu kārtiņu iegūšanai

Lai varētu realizēt divu vielu vienlaicīgu sublimēšanu un vielas dopēšanu ar jodu sublimēšanas laikā, tika izveidota jauna vakuumiekārta. Iekārta sastāv no centrālās kameras, kurā atrodas divi nesaistīti iztvaicēšanas avoti priekš kvarca tīģeļiem. Virs katra no avotiem kameras sānos atrodas kvarca kristāla rezonators, sublimēšanas ātruma mērīšanai. Rezonatoru frekvences nolasišanai tiek izmantoti *TTi TF960* frekvenču mērītāji. Iztvaicēšanas avotus savā starpā atdala siena, kas novērš šķērsputināšanu uz otra kvarca kristāla rezonatora. Katrā iztvaicēšanas avotā ir hromela-alumela termopāris tīģeļa



temperatūras mērīšanai. Strāva iztvaicēšanas avotiem tiek nodrošināta, izmantojot *TTi QPX600DP* strāvas avotu.



**Att. 4.1.2:** *Vakuumiekārtas, divu vielu vienlaicīgai sublimēšanai un sublimēšanai joda tvaikos, shematisks attēlojums.*

Parauga turētājs atrodas, piestiprināts pie kameras grieztiem, un tajā ir iebūvēts Peltjē elements, parauga pamatnes temperatūras kontrolēšanai sublimēšanas gaitā. Zem parauga turētāja atrodas aizvars, ar kura palīdzību var nodrošināt vielas uznešanu pie konkrēta sublimēšanas ātruma sasniegšanas. Kā arī šis aizvars neļauj uz parauga nosēties vielas piemaisījumiem ar zemāku sublimēšanas temperatūru.

Iekārtas sastāvā ir joda kamera, kurā atrodas joda kristāli. Joda tvaiki uz centrālo kameru tiek padoti caur adatventīli, tādējādi ir iespējams kontrolēt joda tvaika spiedienu centrālajā procesa kamerā. Tipisks piesātinātu joda tvaiku spiediens  $4 \times 10^{-5}$  mbar.

Vakuuma atsūkņēšanai kamerā tiek izmantota turbomolekulārā sūkņa sistēma *IImVac CDK 280*, kas sastāv gan no turbomolekulārā sūkņa, gan iebūvēta diafragmas priekšvakuuma sūkņa. Pirms turbomolekulārā sūkņa ir izvietotas šķidrā slāpekļa lamatas, lai novērstu agresīvo gāzu (joda) nevēlamu nokļūšanu turbomolekulārā sūkņa sistēmā.

Iekārtai ir pievienots kvadrupolu masas spektrometrs *AmetekDycor LC-D*, lai varētu monitorēt gāzu sastāvu centrālajā kamerā. Lai nodrošinātu darba spiedienu masas spektrometram, pirms tā ir pievienota turbomolekulārā sūkņa sistēma *Edward TS85 Pump Station*.

#### 4.1.3 Plānas kārtiņas biezuma noteikšana ar profilometru

Profilometrs tiek izmantots biezumu mērīšanai un virsmas topogrāfijai. Tā darbības pamatā ir pār paraugu slīdošas adata, kuras pozīcija tiek reģistrēta

laikā. Kārtnas biezuma noteikšanai, pirms mērījuma tajā tiek ieskrāpēta līnija līdz pašai stikla pamatnei. Parauga pozīcija tiek izvēlēta tā, lai mērījuma laikā adata šķērsotu ievilkto līniju. Iegūtais līnijas profils atspoguļo kārtnas biezumu.

Šajā darbā parauga biezuma mērīšanai tika izmantots profilometrs *Veeco „Dektak 150”*. Šī profilometra izšķiršanas spēja ir 1 Å, taču tā soļa augstuma atkārtošana ir 6 Å. Skenējamās virsmas garums no 50 µm līdz 55 mm. Maksimālais parauga biezums, ko var ievietot profilometrā ir 90 mm, bet maksimālais izmēramais profila augstums ir 524 µm. Spēku ar kādu adata spiež uz parauga virsmas var mainīt, mainot pielikto adatas svaru robežās no 0,3 līdz 13 mg. Organiskiem materiāliem tika izmantota adatas svars 1 mg, jo organisko materiālu kārtnas ir mīkstas un ar lielāku svaru ir iespējams deformēt pašu kārtni.

### 4.1.4 Morfoloģijas pētīšana ar skenējošo elektronu mikroskopu

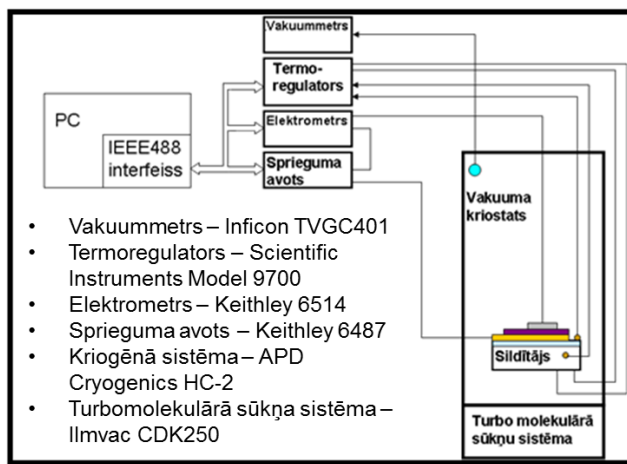
Šajā darbā paraugu morfoloģijas pētīšanai tika izmantots *Tescan Lyra SEM-FIB* mikroskops, kurš ir aprīkots ar Šotki lauka emisijas katodu kombinācijā ar gallija fokusēto jonu kūli (FIB) un gāzes injekcijas sistēmu. Elektronu paātrināošais spriegums ir regulējams no 200 V līdz 30 kV, bet strāvas stiprums no 2 pA līdz 200 nA. Šī mikroskopa izšķirtspēja mainās no elektronu paātrināšanā lauka sprieguma un var sasniegt 1,2 nm pie 30 kV sprieguma, savukārt pie 1 kV tā ir tikai 4,5 nm. Mikroskopam ir vairāk elektronu optikas darbības režīmi: izšķirtspējas (resolution), dziļuma (depth), lauka (field) un plašā lauka (wide field). Paraugu struktūra galvenokārt tika pētīta izšķirtspējas režīmā.

Mērījuma laikā paraugi tiek zemēti, lai novadītu uz to virsmas uzkrājušos lādiņus. Šim nolūkam tiek izmantota vadoša oglekļa līmlente, kas savieno parauga virsmu ar parauga turētāju. Paraugi ar TTT ir pietiekami vadoši un tiem nav nepieciešama papildus vadoša pārklājuma uzputināšana, lādiņa novadīšanai no parauga virsmas.

### 4.1.5 Voltampēru raksturlīkņu uzņemšanas un lādiņnesēju lamatu līmeņu noteikšanas mēriekārta

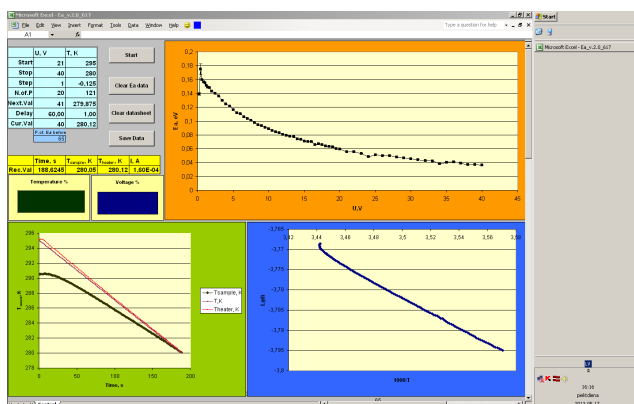
Voltampēru raksturlīkņu un aktivācijas enerģiju mērījumi tika veikti vakuuma kriogēnā sistēmā. Iekārtas blokshēma ir redzama 4.1.3 attēlā. Iekārtas galvenās sastāvdaļas ir kriostats, elektrometrs *Keithley 6514*, sprieguma avots *Keithley 6487*, temperatūras regulators *Scientific Instruments 9000*, hēlija kriogēnā sistēma *APD Cryogenics HC-2* un dators. Vakuumu kriostatā iegūst ar *Ilmvac CDK250* turbomolekulāro sūkni. Mērījumi tiek veikti, kad spiediens kriostatā ir mazāks par  $2 \times 10^{-5}$  mbar, kas tiek mērīts ar *Inficon TGC 401* spiediena mērītāju.

Paraugi tiek ievietoti vakuuma kriostatā, kur, izmantojot vadus, tas tiek



Att. 4.1.3: Iekārtas elektriskajiem mērījumiem blokhēma.

savienots ar elektrometru un sprieguma avotu. Vadu pievienošanai tiek izmantota sudraba pasta. Efektīvai parauga temperatūras kontrolei parauga pamatne ar *Apiezon N* pastu kriostatā ir piestiprināta pie parauga turētāja. Pasta ir paredzēta augstvakuumā iekārtām un zemām temperatūrām. Parauga temperatūra tiek regulēta, izmantojot programmējamu temperatūras regulatoru *Scientific Instruments 9000*. Temperatūras regulētājam ir pieslēgtas divas silīcija diodes. Viena no diodēm, ar kuru mēra parauga temperatūru, ir piestiprināta pie parauga, bet otra ir ievietota parauga turētājā, kurš tiek dzesēts ar hēlija kriogēno sistēmu. Parauga turētājā atrodas sildelements, ar kuru tiek sildīts kriostats, tādā veidā tiek realizēta efektīva temperatūras kontrole.



Att. 4.1.4: Programmatūras aktivācijas enerģiju mērīšanai priekšējais panelis.

Elektriskais spriegums uz parauga tiek nodrošināts ar programmējamu sprieguma avotu *Keithley 6487*. Šis sprieguma avots var nodrošināt līdzspriegumu robežās no  $-500$  līdz  $500$  V. Izliktā sprieguma izšķirtspēja ir  $0,1$  mV. Strāva uz parauga tiek mērīta ar programmējamu elektrometru *Keithley 6514*. Šim elektrometram ir ļoti augsta precizitāte. Strāvu mērīšanas diapazons ir no  $\pm 0,1$  fA līdz  $\pm 21$  mA. Termoregulators, sprieguma avots un elektrometrs ir savienoti ar datoru. Datorā ir manis paša veidotas programmas voltampēru raksturlīkņu un aktivācijas enerģiju mērīšanai.

Programmas ir veidotas uz *Microsoft Office 2003* un *Microsoft Visual Basic 6.5* bāzes. Tās lielākā priekšrocība ir visu datu saglabāšana .xls formātā, kas dod iespēju datus viegli apstrādāt jebkurā datorā ar *Microsoft Office* programmatūru. Eksperimenta gaitā programmatūra esošos datus attēlo grafiski, kas palīdz vieglāk sekot līdzi eksperimentam. Attēlā 4.1.4 ir parādīts programmatūras aktivācijas enerģijas mērīšanai priekšējais panelis. Tajā atrodas trīs grafiki, kuros ir attēlotas aktivācijas enerģijas (oranžs rāmis), strāvas atkarība no apgrieztās temperatūras (zils rāmis) un temperatūras izmaiņa laikā (zaļš rāmis).

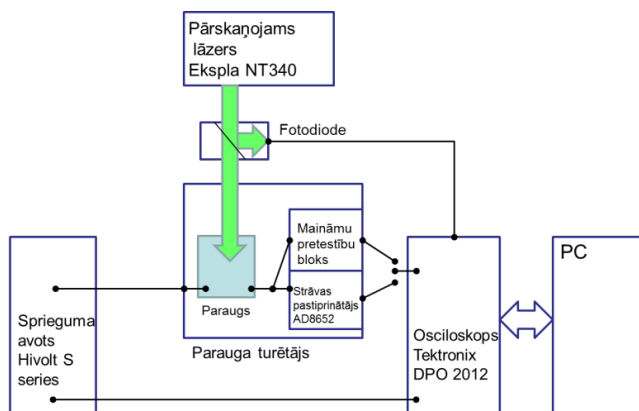
Aktivācijas enerģiju mērīšanai paraugs tika lineāri dzesēts  $15$  K robežās no  $295$  līdz  $280$  K ar ātrumu  $0,08$  K s<sup>-1</sup>, un vienlaicīgi mērītas strāvas vērtības. Šī procedūra tika atkārtota pie dažādām sprieguma vērtībām. Sprieguma vērtības tika palielinātas ar soli robežās no  $0,5$  līdz  $2,5$  V. Sprieguma diapazonu noteica no voltampēru raksturlīknēm. Tas bija robežās no  $1$  līdz  $200$  V. Pozitīvs spriegums tika uzlikts gan uz ITO, gan Al elektroda, tādējādi mēģinot noteikt attiecīgi caurumu un elektronu lamatu līmeņus. No iegūtiem datiem tika izrēķinātas aktivācijas enerģijas vērtības.

#### 4.1.6 Lādiņnesēju kustīguma noteikšanas mēriekārta

Iekārta lādiņnesēju kustīguma noteikšanai ar caurplūdes laika metodi (skatīt 4.1.5 attēlu) sastāv no *Tektronix DPO 2012* osciloskopa, divkārt ekranēta sprieguma avota *Hivolt S series*, kura maksimālais spriegums ir  $600$  V, bet tas ir ierobežots līdz  $370$  V, lai izvairītos no nejaušas parauga caursites, parauga turētāja, nanosekunžu impulsa lāzera *Ekspla NT340*.

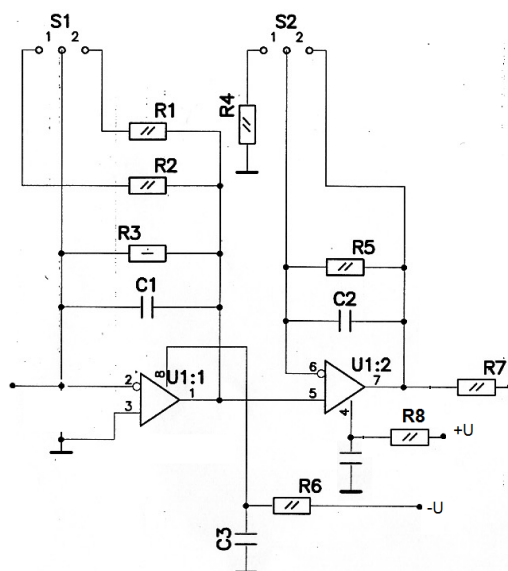
Parauga turētājs tika izveidots ar iebūvētu pretestības bloku un strāvas pastiprinātāju. Osciloskops ar pārskatāmo nanosekunžu lāzeru tiek sinhronizēts ar impulsa signālu, izmantojot foto-diodi. Sprieguma avots ir ievietots papildu metāliskā korpusā, lai samazinātu lāzera inducēto trokšņu ietekmi uz mērāmo signālu. Trokšņu samazināšanai arī parauga turētājs tika ievietots noslēgtā korpusā. Strāvas pastiprinātājs tika izveidots, izmantojot ātrdarbīgu operacionālo pastiprinātāju *Analog devices AD8652*, kura barošanai izmantotas divas AA tipa baterijas. Pastiprinātāja elektriskā shēma ir parādīta 4.1.6 attēlā. Tā ir aizgūta no ātrdarbīgu fotodetektoru shēmas. Būtībā tas ir ātrdarbīgs strāvas sprieguma pārveidotājs. Šāda slēguma

#### 4.1. Paraugu pagatavošanas un mērīšanas iekārtas un metodes



Att. 4.1.5: Lādiņnesēju caurplūdes laiku mērījumu iekārtas shēma.

ieguvums ir samazināti trokšņi mērāmajā signālā un, izmantojot divas kaskādes, panākts liels pārvades koeficients, tajā pašā laikā daudz nesamazinot ātrdarbību. Pastiprinātāja reakcijas laiks ir  $<1 \mu\text{s}$  un, pārslēdzot slēdžus  $S1$  un  $S2$  (skatīt 4.1.6 att.), pārvades koeficients ir maināms no  $10^5$  līdz  $10^7 \text{ A V}^{-1}$ . Parauga turētāja korpusā ir caurums, caur kuru apgaismo paraugu ar lāzera staru. Dati no osciloskopa tiek nolasīti ar datoru, kur tālāk tos var apstrādāt.



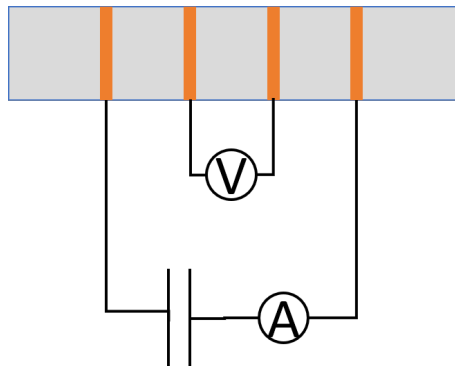
Att. 4.1.6: Strāvas pastiprinātāja elektriskā shēma.  $R1=10 \text{ k}\Omega$ ,  $R2=100 \text{ k}\Omega$ ,  $R3=1 \text{ M}\Omega$ ,  $R4=10 \text{ k}\Omega$ ,  $R5=90 \text{ k}\Omega$ ,  $R6=100 \Omega$ ,  $R7=50 \Omega$ ,  $R8=100 \Omega$ ,  $C1=3 \text{ pF}$ ,  $C2=2 \text{ pF}$ .

Paraugs tiek nostiprināts parauga turētājā tā, lai nepieciešamo kontaktu varētu apgaismot caur caurumu korpusā. Pie parauga elektrodiem ar sudraba pastu tiek piestiprināti vadi. Izmantojot slēdzus, ir iespējams mainīt diferencējošās ķēdes pretestību, lai saskaņotu RC laika konstanti un signāla lielumu. Kā arī ir iespējams pārslēgt no pretestībām uz strāvas pastiprinātāju.

Lai pārbaudītu izveidoto iekārtu, tika izveidots paraugs ar plaši pētītu savienojumu  $Alq_3$ , kuram ir noteikts elektronu kustīgums [242]. Šim savienojumam tika noteikts elektronu kustīgums ar izveidoto iekārtu. Neskatoties uz lādiņnesēju kustīguma atkarību no plānā slāņa struktūras, kas savukārt ir atkarīga no sublimēšanas apstākļiem, lādiņnesēju kustīguma vērtības labi sakrīt ar literatūrā sastopamajām vērtībām [242], kas norāda uz korekti strādājošu izveidoto iekārtu.

#### 4.1.7 Elektriskās vadītspējas mērīšanas mēriekārta un 4 kontaktu metode

Elektriskā vadītspēja plānās kārtiņas plaknē tiek mērīta ar 4 kontaktu metodi. Iekārta sastāv no elektrometra *Keithley 6514*, sprieguma avots ar iebūvētu ampērmetru *Keithley 6487*. Kontakti pie parauga tiek pievienoti izmantojot sudraba pastu. Sprieguma avota izejas spriegums tiek uzlikts uz ārējiem elektrodiem. Izmantojot sprieguma avotā iebūvēto ampērmetru, tiek izmērīta paraugā plūstošā strāva. Elektrometrs *Keithley 6514* tiek pieslēgts pie parauga vidējiem elektrodiem voltmetra režīmā.



Att. 4.1.7: 4 kontaktu metodes shematisks attēlojums.

4 kontaktu metodes būtība ir tā, ka tiek izslēgta kļūda, kas rodas uz kontaktu pretestībām. Strāvas, kas plūst caur paraugu ir vienāda starp jebkuriem diviem kontaktiem, savukārt, mērot spriegumu, uz vidējiem kontaktiem voltmetra ķēdē strāva praktiski neplūst, jo voltmetram ir liela pretestība, līdz ar to, arī uz kontaktpretestībām nokrīt ļoti niecīgs spriegums, līdz ar to kontaktpretestību ietekme ir tik niecīga, ka to var neņemt vērā

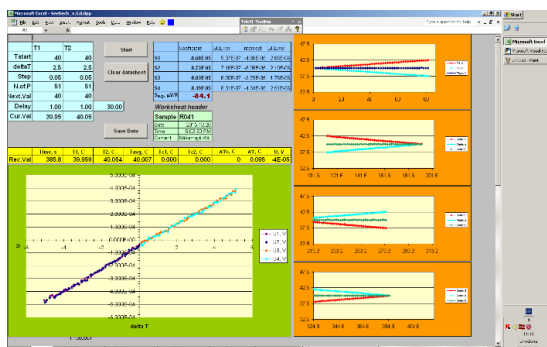
(skatīt 4.1.7 attēlu).

Uz parauga ārējiem elektrodiem spriegums tiek uzlikts robežās no 0,1 līdz 100 V. Izmērot voltampēra raksturliķni un nosakot tās slīpuma koeficientu tiek aprēķināta elektriskā vadītspēja.

#### 4.1.8 Zēbeka koeficienta mērīšanas mēriekārta un mērīšanas metode

Zēbeka koeficienta mērīšanas mēriekārta sastāv no speciāli veidota parauga turētāja ar diviem Peltjē elementiem, precīza voltmetra *Keithley 2182A* un temperatūras kontroliera *Stanford Research Systems PTC10*

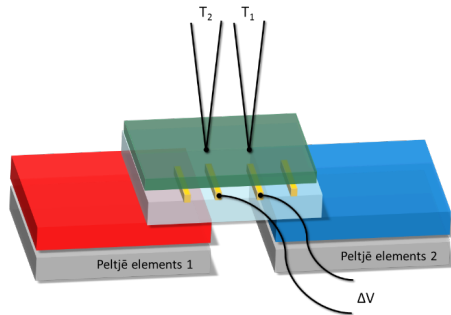
*Keithley 2182A* ir divu kanālu digitālais voltmetrs, ar maksimālo izšķirtspēju 1 nV. Nanovoltmetram ir GPIB ports, ar kura palīdzību to var savienot ar datoru, no kura var kontrolēt voltmetra parametrus, kā arī saglabāt datus.



Att. 4.1.8: Programmatūras Zēbeka koeficienta mērīšanai priekšējais panelis.

Temperatūras kontrolieris *Stanford Research Systems PTC10* ir aprīkots ar divām Peltjē elementu kontrolēšanas kartēm *PTC440 TEC* un vienu 4 kanālu K tipa termopāru karti *PTC330*. *PTC440 TEC* karte nodrošina stabilu Peltjē elementa kontroli, nodrošinot  $\pm 5$  A un  $\pm 12$  V Peltjē elementa darbībai. *PTC330* kartei katrs kanāls ir elektriski izolēts, kas ļauj mērīt temperatūru elektriski aktīvā vidē. Temperatūras kontrolieris caur USB portu ir savienots ar datoru, ar kuru tas tiek kontrolēts un tiek nolasīti temperatūras mērījumi. Datorā ir manis veidota programmatūra Zēbeka koeficienta mērīšanai. Attēlā 4.1.8 ir parādīts programmas priekšējais panelis.

Mērījumu veikšanai, paraugs tiek novietots simetriski pa vidu starp abiem Peltjē elementiem, tā lai tā elektrodi atrastos pa vidu starp Peltjē elementiem (skatīt 4.1.9 attēlu). Pie parauga elektrodiem tuvu parauga malām tiek pievienoti vadi, izmantojot sudraba pastu. Pirms sākt mērījumu, sudraba pastai ir jāļauj nožūt. Tas prasa apmēram 10 min. Tuvu pie elektrodu otriem galiem tiek piespiesti termopāri. Vispirms Peltjē elementi tiek uzstādīti  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$



**Att. 4.1.9:** Zēbeka koeficienta plānas kārtiņas plaknē mērīšanas metodes shematisks attēlojums.

temperatūrā. Mērījums tiek veikts 4 posmos: Peltjē elements 1 tiek sildīts līdz  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  ar ātrumu  $0,05\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ , un otrs Peltjē elements tiek dzesēts ar tādu pašu ātrumu līdz  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Šādā veidā tiek panākta konstanta parauga vidējā temperatūra. Pēc šī posma temperatūras tiek tādā pašā veidā atgrieztas atpakaļ līdz  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Trešais un ceturtais posms ir tāds pats, tikai parauga dzesētais gals tiek sildīts un sildītais gals dzesēts. Visos četros posmos tiek mērīta elektriskā sprieguma atkarība no temperatūras. Iegūtām atkarībām ir jābūt lineārām. Taišņu slīpuma koeficienti ir Zēbeka koeficienti ar pretēju zīmi (formula (2.59)). No visiem četriem slīpuma koeficientiem tiek aprēķināta vidējā vērtība.

#### 4.1.9 Mēriekārta plānu kārtiņu siltumvadītspējas noteikšanai

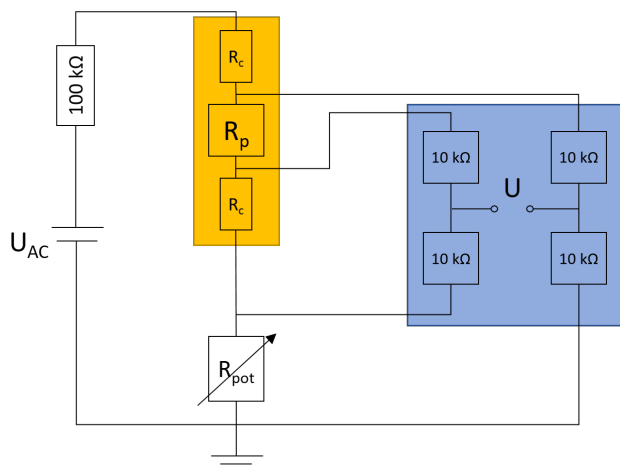
Lai varētu noteikt plāno kārtiņu siltumvadītspēju tika izveidota mēriekārta siltumvadītspējas noteikšanai ar  $3\omega$  metodi. Iekārtas galvenās sastāvdaļas ir vakuuma kriostats, signāla ģenerators *Tektronix AFG3021B*, sinhrodetektors *Stanford Research Systems SR830*, multimetrs *Keithley 2700*, multimetrs *Keithley SMU 2450*, temperatūras kontrolieris *LakeShore 332* un Tomsona tilts.

Sinhrodetektors *Stanford Research Systems SR830* ir augstas precizitātes digitālais sinhrodetektors, kas reizē mēra gan signāla amplitūdu, gan fāzi, izmantojot digitālu signālu apstrādi, aizvietojo demodulatoru, izejas filtrus un pastiprinātājus analogajā sinhrodetektorā. SR830 darbības diapazons ir no  $1\text{ mHz}$  līdz  $102\text{ kHz}$  un  $100\text{ dB}$  dinamisko rezervi. Demodulācija SR830 ir realizēta, pārveidojot ieejas signālu ar augstu precizitātes A/D pārveidotāju, un reizinot digitalizēto ieejas signālu ar sintezēto atsauces signālu. Šāda digitālā demodulācijas tehnika rada vairāk nekā  $100\text{ dB}$  patieso dinamisko rezervi (nav priekš-filtrēšanas), un ir brīva no kļūdām, kas saistītas ar analogajiem instrumentiem. Svarīga īpašība ir augstāku kārtu frekvenču detektēšana.



Signāla ģeneratoram *Tektronix AFG3021B* ir vienaizeja, kuras izejas pretestību var mainīt  $50\ \Omega$  un  $1\ \text{GHz}$ . Maksimālā efektīvā izejas frekvence ir  $25\ \text{MHz}$ . Maksimālā amplitūda pie  $50\ \Omega$  slodzes pretestības ir  $10\ \text{V}_{\text{p-p}}$ , bet atvērtā ķēdē  $20\ \text{V}_{\text{p-p}}$ . Signāla ģeneratorā ir iebūvētas tādas funkcijas kā sinuss, kvadrāts, pulss, rampa, trijstūris,  $\text{Sin}(x)/x$ , eksponenciāli augoša un dilstoša funkcija, Gausa, Lorencas un Haversine funkcijas. Papildus ir iespējams veidot funkcijas pašam un tās ievadīt signāla ģeneratorā.

Tomsona tilts (saukts arī par Kelvina tiltu) ir izveidots izmantojot augstas precizitātes  $10\ \text{k}\Omega$  pretestības un  $470\ \Omega$  potenciometru ar mazu temperatūras pretestības koeficientu. Skatīt 4.1.10 attēlu.  $R_p$  ir parauga pretestība,  $R_c$  ir kontakta pretestības. Dzeltē krāsā ir attēlots paraugs un zilā krāsā Tomsona tilts. Tilts ir veidots tā, lai varētu izmantot 4 kontaktu mērīšanas principu, izslēdzot kontaktpretestību ietekmi uz mērījumiem. Kad tilts ir nobalansēts, tad tilta rādījums ir vismazākais. Mērot  $3\omega$  signālu, vienīgais elements slēgumā, kam mainās pretestība ir mērāmais elektrodns. Tas izbalansē tiltu no līdzsvara stāvokļa un tilta izejā parādās signāls, kas ir divas reizes mazāks par  $3\omega$  signālu.



Att. 4.1.10: Tomsona tilta slēgums  $3\omega$  mērījumiem.

*Keithley 2700* multimetrs ir augstas precizitātes multimetrs, kas sevī apvieno daudzkanālu mērīšanas un datu uzkrāšanas ierīci. Ar šo multimetru var mērīt, gan līdzstrāvu, līdzspriegumu, pretestību, lādiņu un temperatūru, gan maiņstrāvu un maiņspriegumu. Multimetram ir 6,5 ciparu un 22 bitu izšķirtspēja. Mērījumus var veikt no priekšējā paneļa ieejām, kā arī tam ir divas daudzkanālu karšu pieslēguma vietas, kas ļauj mērīt līdz 24 kanāliem. Izmantojot GPIB komunikācijas interfeisu, multimetrs ir kontrolējams ar datoru.

*Keithley SMU 2450* multimetrs ir augstas precizitātes multimetrs, kas sevī

apvieno augstas precizitātes sprieguma un strāvas avotus, kā arī elektrometra funkcijas. Tā strāvas mērīšanas precizitāte ir 10 fA, savukārt strāvas avota izšķirtspēja ir 500 fA. Sprieguma mērīšanas precizitāte ir 10 nV, bet sprieguma avota precizitāte ir 500 nV. Multimetram ir 6,5 ciparu un 22 bitu izšķirtspēja. Izmantojot GPIB komunikācijas interfeisu, multimetrs ir kontrolējams ar datoru, bet tas ir arī aprīkots ar skārienjutīgu ekrānu un labi attīstītu grafisko interfeisu.

*LakeShore 332* temperatūras kontrolieris ir kontrolieris ar divām termopāru ieejām un rezistīvā sildītāja izeju precīzai temperatūras kontrolei. Izmantojot K tipa termopārus ir nodrošināta precīza temperatūras kontrole plašā diapazonā. Savienojumā ar ar šķidro slāpekli dzesējamu kriostatu, tas rada sistēmu, kurā veikt mērījumus no 80 līdz 400 K.

### 4.1.10 Termoelektriskā ģenerators raksturošanas mēriekārta

Termoelektriskā ģenerators raksturošanai tiek izmantots tas pats parauga turētājs ar diviem Peltjē elementiem, kas tiek izmantots Zēbeka koeficienta noteikšanai. Peltjē elementi tiek kontrolēti ar to pašu temperatūras kontrolieri *Standford Research Systems PTC10*. TEG sprieguma un strāvas vērtības tiek nomērītas ar *Keithley SMU 2450*.

Tā pat kā citos mērījumos, datorā ir manis veidota programma mērījumu veikšanai.

Paraugu turētājā termoelektriskais ģenerators tiek ievietots tā, lai uz tā aktīvajiem elementiem uzliktu temperatūras gradientu. Tad pie dažādām temperatūras gradienta vērtībām tiek izmērītas TEG jaudas raksturlīknes katram no pikseliem un abiem pikseliem kopā.

### 4.1.11 Litogrāfijas iekārta

Šajā darbā elektrodu strukturēšanai tika izmantota tiešā ieraksta litogrāfijas iekārta *Heidelberg Instruments  $\mu$ PG 101*. Iekārtā tiek izmantotas lāzerdiodes ar 375 nm viļņu garumu, kas ir piemērota lielākajai daļai komerciāli pieejamo fotorezistu. Iekārtā var ievietot līdz pat  $6 \times 6$  collas lielus paraugus un izveidot struktūras ar 0,6  $\mu$ m izmēriem. Gaismošanas pozīcijas precizitāte ir līdz pat 20 nm. Iekārta ir aprīkota ar kameru sistēmu vieglākai parauga pozicionēšanai, kā arī tai ir reālā laika autofokuss sarežģītāku litogrāfijas objektu veidošanai un augstas precizitātes sasniegšanai.

## 4.2 Paraugu pagatavošanas metodes un pētāmie paraugi

Darbā tika pētītas organisko materiālu plānās kārtiņas. Plānās kārtiņas tika iegūtas ar divām fundamentāli atšķirīgām metodēm: kārtiņu pagatavošana no šķīduma stiklveidojošiem organiskiem mazmolekulāriem

savienojumiem ar rotējošā diska uznešanas metodi un vielas termisko iztvaicēšanas vakuumā metodi organiskajiem savienojumiem, kuri neveido kvalitatīvas amorfas kārtiņas no šķīduma, bet veido polikristāliskas plānas kārtiņas.

### 4.2.1 Paraugu pamatnes sagatavošana

Šajā darbā par paraugu pamatnēm tika izmantoti ISOLAB Laborgeräte GmbH "Economy Quality" priekšmetstikliņi, kas ar dimanta griezni tika sagriezti izmēros  $25 \times 25$  mm vai PGO CEC015S ar indija alvas oksīdu (ITO) pārklāti stikli ar pretestību  $15 \Omega/\square$ . Lai iegūtu nepieciešamās formas elektrodus, tika izmantota kodināšana. Uz ITO tika uzlīmēta līmlente (Scotch Crystal) tādā formā, kādā ir nepieciešams elektrods. Tad stikla pamatne vienu minūti tika iemērta 38 % sālsskābes šķīdumā, ar ievietotām cinka granulām. Cinkam reaģējot ar sālsskābi, veidojas ūdeņradis, kas reaģē ar neaizsegto ITO kārtiņu, tādā veidā to nokodinot. Pēc tam pamatne tiek noskalota ar ūdeni, un noņemta līmlente. Lai noņemtu līmes paliekas, pamatne tika tīrīta ar acetonu.

Paraugu pamatnes virsmas tīrībai ir liela ietekme plāno kārtiņu morfoloģijas veidošanā. Tādēļ visas paraugu pamatnes pirms plāno kārtiņu veidošanas tika attīrītas pēc sekojošas procedūras:

1. 15 min hloroformā ultraskaņas vanniņā;
2. 15 min acetona ultraskaņas vanniņā;
3. paraugu skalošana dejonizētā  $H_2O$ ;
4. 15 min ultraskaņas vanniņā 2 % deterģenta šķīdumā;
5. Paraugu skalošana dejonizētā  $H_2O$ ;
6. 15 min ultraskaņas vanniņā dejonizētā  $H_2O$ ;
7. 15 min izopropanolā ultraskaņas vanniņā.

Paraugu pamatnes pēc attīrīšanas tika uzglabātas izopropanola šķīdumā. Pirms paraugu gatavošanas tās tika izņemtas no tā un nopūstas ar slāpekļa plūsmu.

### 4.2.2 Kārtiņu izveidošana ar rotējošā diska uznešanas metodi

Pētāmās vielas (DMAAzi atvasinājumi) tika izšķīdinātas hloroformā, veidojot šķīdumu ar koncentrāciju  $80 \text{ mg ml}^{-1}$ . Jau iepriekš sagatavota stikla pamatne ar nepieciešamās formas ITO elektroda līnijām, tika ievietota iekārtā Laurell 650. Paraugam tika uzpilināts 0,2 ml šķīdums ar organisko savienojumu. Paraugi tika iegriezti ar paātrinājumu  $300 \text{ apgr. min}^{-1} \text{ s}^{-1}$  un rotēti ar ātrumu  $300 \text{ apgr. min}^{-1}$ . Pēc maksimālā ātruma sasniegšanas paraugs

tika rotēts 5 min. Šajā laikā uz rotējošā parauga ik pa minūtei tika uzpilināts 0,1 ml šķīdums ar organisko savienojumu. Šāds paņēmieni ļāva iegūt biežākas kārtiņas, saglabājot parauga biezuma vienmērību. Pēc tam paraugi tika žāvēti 80 °C temperatūrā 20 min.

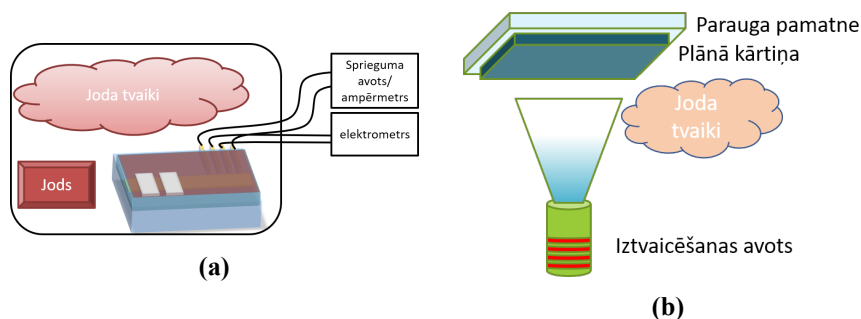
### 4.2.3 Termiskā vielas iztvaicēšana vakuumā

Plānu kārtiņu iegūšanai no vielām, kuras nešķīst organiskajos šķīdinātājos vai arī neveido kvalitatīvas plānās kārtiņas no šķīdumiem, tika izmantota termiskās iztvaicēšanas vakuumā metode, kas ir aprakstīta 2.2.1 nodaļā. Šajā darbā ar termisko iztvaicēšanu vakuumā tika veidoti paraugi no DMAAZi, Alq<sub>3</sub>, TTT un TTT atvasinājumiem. Organisko materiālu sublimēšanas ātrums tika variēts, atkarībā no parauga robežās no 45 līdz 363 ng cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. Pamatnes temperatūra tika kontrolēta temperatūras diapozonā no šķidra slāpekļa temperatūras līdz 350 K. Sublimēšanas laikā spiediens kamerā tika uzturēts  $(7 \pm 3) \times 10^{-6}$  mbar.

Ar vielas termiskās iztvaicēšanas vakuumā metodi tika arī iegūti paraugu elektrodi no Al, Ag, Cu vai Au. Elektrodu uznešanas ātrums bija 5 Å s<sup>-1</sup>. Paraugi elektrodu uznešanas laikā tika turēti istabas temperatūrā ap 300 K. Spiediens kamerā tā pat kā organisko vielu sublimēšanas gadījumā tika uzturēts  $(7 \pm 3) \times 10^{-6}$  mbar.

### 4.2.4 Plānu kārtiņu dopēšana ar jodu

Lai izveidotu p-tipa tetratietetracēna un tā atvasinājumu jodīda kārtiņas tika izmantotas divas dopēšanas metodes: kārtiņas dopēšana pēc tīras TTT kārtiņas izveidošanas un dopēšana kārtiņas uznešanas laikā jeb reaktīva TTT uznešana joda atmosfērā.



**Att. 4.2.1:** Shematiski attēlojumi TTT dopēšanai ar jodu: (a) Dopēšana, kārtiņu ievietojot joda tvaikos, (b) Reaktīvā sublimēšana joda tvaikos.

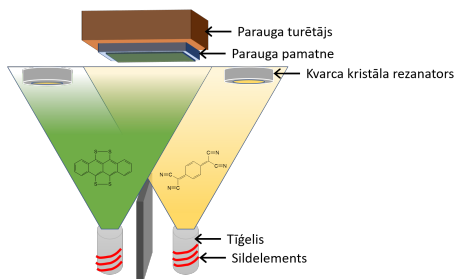
Dopēšana pēc pagatavošanas noris sekojoši. Traukā, kuram ir elektriskie izvadi priekš 4 kontaktu vadītspējas mērījumiem, ievieto paraugu. Paraugam pieslēdz elektrodus 4 kontaktu metodei, un traukā ievieto joda kristālu. Pēc

tam trauku aiztaisa. Jods tvaiko radot piesātinātus joda tvaikus, kas reaģē ar materiāla plānu kārtiņu. Mērot elektrisko vadītspēju var noteikt dopēšanas norisi. Shematiski tas ir attēlots 4.2.1a attēlā.

Dopēšanai kārtiņas uznešanas laikā tika izveidota jauna sublimēšanas iekārta. Iekārtas uzbūve ir aprakstīta nodaļā 4.1.2. Joda tvaiki kamerā tika ielaisti caur adatventīli no blakus kameras, kurā atradās joda kristāli. Lai nodrošinātu tīru joda tvaika spiedienu, bez skābekļa, kas atrodas gaisā, pēc joda kristāla ievietošanas tiem paredzētā kamerā, tā tika piepildīta ar argonu. Kad centrālajā kamerā tika atsūknēts vakuums, tad no joda kameras caur adatventīli pamazām tika izsūknēts argons un joda tvaiki, tā nodrošinot citu piemaisījumu neesamību. Shematisks reakīvās sublimēšanas attēlojums ir parādīts 4.2.1b attēlā. Ar adatventīli var kontrolēt joda tvaiku spiedienu centrālajā kamerā, tā kontrolējot joda koncentrāciju paraugos.

### 4.2.5 Divu vielu vienlaicīga sublimēšana

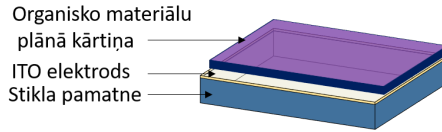
Lai iegūtu n-tipa TTT plānas kārtiņas, tās tika dopētas ar TCNQ. Tā realizācijai tika izmantota 4.1.2 nodaļā aprakstītā iekārta divu vielu vienlaicīgai sublimēšanai. Izтваicēšanas avotos 1 un 2 tika ievietoti tīģeļi ar iesvērtām TTT un TCNQ vielām. Abas vielas vienlaicīgi tika sildītas līdz to sublimēšanas temperatūrai. Vielu sublimēšanas ātrumi tika mērīti ar diviem nesaistītiem kvarca kristālu rezonatoriem. Mainot izтваicēšanas ātrumus, tika iegūtas dažādu attiecību TTT:TCNQ kārtiņas. Shematisks attēlojums ir parādīts 4.2.2 attēlā.



**Att. 4.2.2:** Shematisks attēlojums TTT un TCNQ vienlaicīgai sublimēšanai vakuumā.

### 4.2.6 Paraugi jonizācijas potenciāla noteikšanai

Jonizācijas potenciāla noteikšanai pētāmā materiāla plāna kārtiņa tika veidota uz ITO stikla pamatnes. Parauga struktūra ir parādīta attēlā 4.2.3. Parauga pamatnes izmēri ir  $25 \times 25$  mm. Organisko materiālu plānās kārtiņas biezums bija robežās no 300 līdz 500 nm. Šāds biezums ir pietiekams, lai rezultātus neietekmētu apakšējais ITO elektrod. Sīkāk par jonizācijas

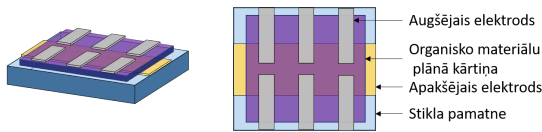


**Att. 4.2.3:** Jonizācijas potenciāla mērījumu parauga shematisks attēlojums.

potenciāla mērījumiem ir aprakstīts R.Gržibovska rakstā [243].

#### 4.2.7 Paraugi lādiņnesēju lamatu līmeņu un lādiņnesēju kustīguma noteikšanai

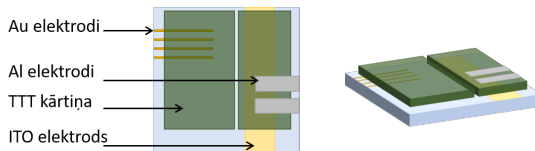
Elektrisko īpašību pētīšanai tika izgatavoti daudzslāņu tipa paraugi konfigurācijā elektrods/organisko savienojumu plānā kārtiņa/elektrods, skatīt 4.2.4 attēlu. ITO tika izmantots, kā apakšējais elektrods, bet augšējais elektrods tika veidots no Al vai Cu. Organiskās plānās kārtiņas biezums ir robežās no 0,55 līdz 1,75  $\mu\text{m}$ .



**Att. 4.2.4:** Paraugu lādiņnesēju lamatu līmeņu un lādiņnesēju kustīguma noteikšanai shematisks attēlojums.

#### 4.2.8 Paraugi plānās kārtiņas morfoloģijas ietekmes uz elektriskajām īpašībām pētīšanai

Paraugu dizains paraugiem elektrisko īpašību noteikšanai ir veidots tā, lai vienam paraugam būtu iespējams mērīt elektriskās īpašības plānās kārtiņas plaknē ar 4 kontaktu metodi, kā arī uzņemt voltampēru raksturlīkni un pielietot telpas lādiņa ierobežotās strāvas metodes elektrisko īpašību raksturošanai perpendikulāri parauga plaknei. Izmantojot augšējo Al un apakšējo ITO elektrodu paraugiem tika noteikts lādiņnesēju kustīgums ar lādiņnesēju ekstrakcijas ar lineāri izvērsta spriegumu metodi.



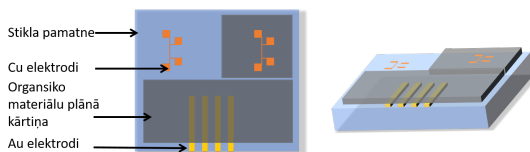
**Att. 4.2.5:** Paraugu elektrisko īpašību mērīšanai shematisks attēlojums.

Par paraugu pamatni tika izmantoti stikli ar ITO pārklājumu. 4 kontaktu metodei elektrodi tika veidoti no zelta vai vara. Organisko materiālu plānās

kārtnas tika uznestas ar termiskās iztvaicēšanas vakuumā metodi. Dažādas plānās kārtnas morfoloģijas tika panākta mainot pamatnes temperatūru kārtnas uznešanas laikā, kā arī mainot uznešanas ātrumu.

#### 4.2.9 Paraugi termoelektrisko īpašību noteikšanai

Paraugu termoelektrisko īpašību mērīšanai tika veidoti tā, lai izmantojot vienu un to pašu paraugu, tam būtu iespējams nomērīt, gan vadāmību plaknē ar 4 kontaktu metodi, gan Zēbeka koeficientu, kā arī veikt siltumvadītspējas mērījumus ar  $3\omega$  metodi. Parauga shematiskais attēlojums ir parādīts 4.2.6 attēlā. Par pamatni tika izmantoti ISOLAB Laborgeräte GmbH "Economy

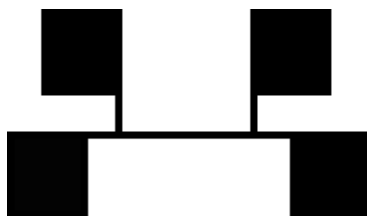


Att. 4.2.6: Paraugu termoelektriskajiem mērījumiem shematiskais attēlojums.

Quality" priekšmetstikliņi, kas ar dimanta griezni tika sagriezti izmēros  $25 \times 25$  mm. Zelta elektrodi tika uzputināti vakuumiekārtā Edward Auto 306  $1 \times 10^{-5}$  mbar spiedienā. Organiskā materiāla plānās kārtnas tika veidotas ar termiskās iztvaicēšanas vakuumā metodi. Vara elektrodi  $3\omega$  metodei tika putināti vakuumpārklājumu klasterī SAF 25/50  $7 \times 10^{-6}$  mbar spiedienā caur speciāli veidotu ēnojuma masku.

#### 4.2.10 Paraugu izgatavošana $3\omega$ metodei

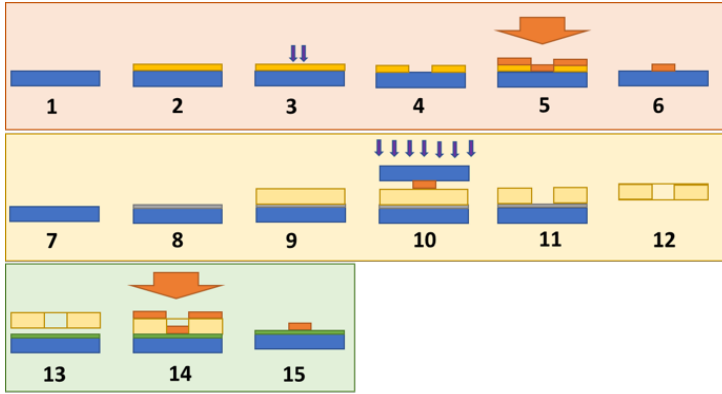
Kā jau minēts teorētiskajā daļā  $3\omega$  metodes aprakstā, tad mērījumu veikšanai ir nepieciešams specifiskas formas elektrods ar platumu pārdesmit mikrometri un garumu dažī milimetri (skatīt 4.2.7 attēlu.) uz plānās kārtnas.



Att. 4.2.7: Shematiskais elektroda attēlojums  $3\omega$  mērījumiem siltumvadītspējas noteikšanai.

Šādu elektrodu izveidošana ir veicama ar litogrāfijas palīdzību, bet tā kā pētīto materiālu kārtnas ir organiskas un polikristāliskas un elektrods ir nepieciešams uz plānās kārtnas, tad nebija iespējams veikt tiešo litogrāfiju. Elektroda uznešanai ar litogrāfijas palīdzību tika izveidota piespiežama ēnu

maska metāla termiskajai izputināšanai vakuumā. Maskas izgatavošanai tika veikta divu pakāpju litogrāfija. Pirmajā solī veidojot gaismošanas masku litogrāfijas otrajam solim. Attēlā 4.2.8 ir shematiski attēloti  $3\omega$  elektroda izgatavošanas soļi. Veidojot gaismošanas masku vispirms uz  $50 \times 50$  mm



**Att. 4.2.8:** 1 - Stikla pamatne, 2 - Fotorezista AZ1518 uznešana, 3- Tiešā ieraksta lāzera litogrāfija, 4 - Fotorezista AZ1518 attīstīšana, 5 - Cu sublimēšana, 6 - Atlikušā fotorezista AZ1518 noņemšana, 7 - Stikla pamatne, 8 - Al sublimēšana, 9 - Fotorezista SU-8 uznešana, 10 - Litogrāfija ar ēnu masku, 11 - Fotorezista SU-8 attīstīšana, 12 - Al kodināšana, SU-8 kārtiņas noņemšana no pamatnes, 13 - Paraugs ar polikristālisku plānu kārtiņ, 14 - Cu sublimēšana caur pagatavoto ēnu masku, 15 - Gatavs paraugs  $3\omega$  mērījumiem.

stikla ar rotējošā diska metodi tika uzklāta  $2 \mu\text{m}$  bieza pozitīvā fotorezista AZ1518 kārtiņa. Uznešanas parametri ir  $4000 \text{ apgr. min}^{-1}$  un paātrinājums  $400 \text{ apgr. min}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Tālāk vajadzīgās formas aina tika ierakstīta fotorezistā izmantojot tiešā ieraksta lāzer litogrāfijas iekārtu ar  $375 \text{ nm}$  lāzerdiodi. Pēc vajadzīgās elektroda formas ierakstīšanas rezists tika attīstīts 2 min attīstītājā *mr Dev 600* un noskalots ar izopropanolu. Uz izveidotās fotorezista maskas tika uzputināts  $200 \text{ nm}$  biezs vara slānis iekārtā *SAF 25/50*  $7 \times 10^{-6} \text{ mbar}$  spiedienā. Pēc tam paraugs tika iemērīts acetona un 5 min ievietots ultraskaņas vanniņā, kā rezultātā tika nošķīdināts viss atlikušais fotorezists un uz stikla pamatnes palika tikai nepieciešamās formas elektroda maska, kas tiks izmantota tālākai ēnu putināšanas maskas izveidei.

Tālāk tika veidota maska ēnu putināšanai vakuumā. Pati maska tika izgatavota no  $50 \mu\text{m}$  biezas SU-8 kārtiņas. Lai masku izgatavotu vispirms uz stikla pamatnes tika uzsublimēts  $150 \text{ nm}$  biezs Al slānis. Tad pa virsu Al ar rotējošā diska metodi tika uznešts  $50 \mu\text{m}$  biezs SU-8 fotorezista slānis, izmantojot *GMI075* fotorezista šķīduma ar rotēšanas ātrumu  $3000 \text{ apgr. min}^{-1}$ . Pēc rotējošā diska uznešanas kārtiņa tika izkarsēta 1 min  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrā. Izmantojot UV LED un iepriekš pagatavoto gaismošanas

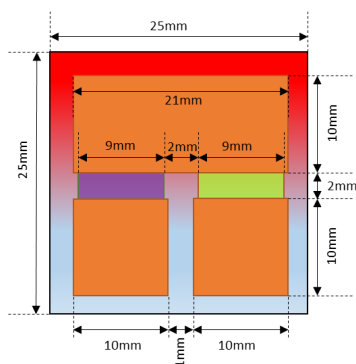


masku fotorezists tika gaismots 2 min. Pēc tam tika veikta karsēšana "postbake" 95 °C temperatūrā 20 min. Ievietojot kārtiņu attīstītājā uz 2 min. Pēc šīs procedūras paraugs tika ievietots koncentrētā sālsskābē, kur tika nokodināts zem SU-8 esošais Al slānis, kā rezultātā fotorezista kārtiņa atdalījās no stikla pamatnes un tika noskalota dejonizētā ūdenī. Pēc tam plānā maska tika nostiprināta uz speciāli veidota nerūsējošā tērauda masku turētāja un ievietota vakuumiekārtā.

360 nm biezs elektrodslānis izmantojot pagatavoto ēnu masku tika uzsublimēts iekārtā SAF 25/50  $7 \times 10^{-6}$  mbar spiedienā.

### 4.2.11 Planārs termoelektriskais ģenerators, dizains un pagatavošana

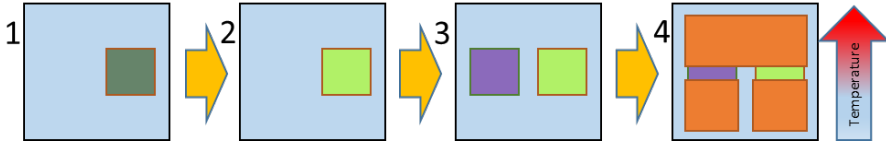
Lai parādītu pētīto termoelektrisko materiālu potenciālu tika izveidots dizains planāram plāno kārtiņu termoelektriskajam ģeneratoram (TEG). TEG izmēri ir parādīti 4.2.9 attēlā. TEG ir veidots uz stikla pamatnes un sastāv no p-tipa un n-tipa aktīvajiem elementiem. P-tipa elements ir izgatavots no tetratietetracēna jodīda, savukārt n-tipa elements ir izgatavots no TCNQ:TTT. Elektrodi ir veidoti no vara. Šādam ģeneratoram temperatūras gradients tiek uzlikts plānas kārtiņas plaknē. Izstrādājot kārtiņas dizainu, tika ņemts vērā



**Att. 4.2.9:** Shematisks planāra plānu kārtiņu termoelektriskā ģeneratora dizains.

TEG pagatavošanas soļu secība, lai, veidojot TEG elementus, netiku bojāti iepriekš izveidotie elementi, galvenokārt agresīvo joda tvaiku iedarbībā. TEG pagatavošanas soļi shematiski ir parādīti 4.2.10 attēlā. Pirmais solis ir p-tipa elementa izveide, kas sastāv no divām daļām - uz attīrītas stikla pamatnes uznest TTT plānu kārtiņu, kas tālāk otrajā solī tiek dopēta joda tvaikos. Pēc pagatavošanas dopēšana joda tvaikos tika izvēlēta, jo tā ir vieglāk un labāk kontrolējama par reaktīvo sublimēšanu joda tvaikos. Šajā gadījumā dopēšanas laikā mērot elektrisko vadītspēju ar 4 kontaktu metodi dopēšanas kamerā ievietotam identiska biezuma paraugam, kas iegūts vienlaicīgi ar TEG

ģenerators kārtiņu, var iegūt optimālu dopēšanas koncentrāciju. Tā kā tika pielietota pēc pagatavošanas dopēšana, tad pastiprināta uzmanība tika veltīta, lai nepieļautu plānās kārtiņas plaisāšanu dopēšanas laikā. (skatīt 5.3.1 nodaļu.) Tālāk tiek uznesta n-tipa TCNQ:TTT plānās kārtiņas ar divu vielu vienlaicīgu sublimēšanu vakuumā metodi. Pēdējais solis planāra TEG pagatavošanā ir vara elektrodu uzsublimēšana vakuumā.



**Att. 4.2.10:** 1 - TTT plānās kārtiņas uznešana, 2 - TTT dopēšana ar jodu, 3 - TTT:TCNQ plānās kārtiņas uznešana, 4 - Cu elektrodu uznešana.

## 5. nodaļa

# REZULTĀTI UN DISKUSIJA

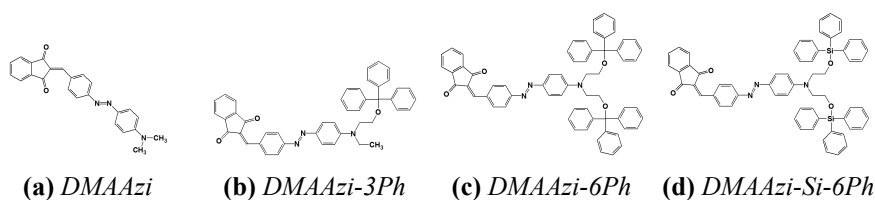
### 5.1 Molekulas struktūras ietekme uz plānu kārtiņu elektriskajām īpašībām

#### 5.1.1 DMAAzi un tā atvasinājumi

Lai izpētītu molekulas struktūras ietekmi uz plānās kārtiņas morfologiju un elektriskajām īpašībām, tika izvēlēta AZO grupu un indandiona fragmentu saturoša molekulu grupa (skatīt 5.1.1 attēlu), kas ir sintezētas Rīgas Tehniskajā universitātē Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, profesora V.Kokara vadībā. Šo savienojumu sintēze ir aprakstīta [244]. Savienojumi atšķiras ar dažādām telpiskajām grupām, kas palīdz veidot amorfu kārtiņu no šķīdumiem. Vielu nosaukumi pēc IUPAC nomenklatūras un to lietotie saīsinājumi ir uzskaitīti zemāk:

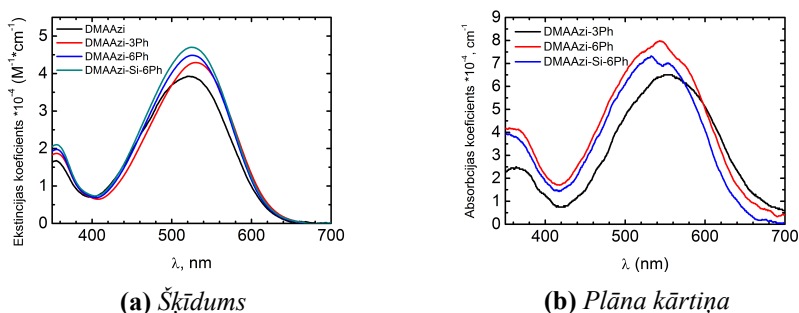
- 2-(4-((4-(dimetilamino)fenil)diazilidēn)benzilidēn)-1H-indān-1,3 (2H)-dions (**DMAAzi**)
- 2-(4-(4-N-etil, N-tritiletilamino)-fenil-diazilidēn)-benzilidēn-indān-1,3-dions (**DMAAzi-3Ph**)
- 2-(4-((4-(Bi(2(tritiloksi)etil)amino)fenil)diazilidēn)benzilidēn)-1H-indene-1,3(2H)-dions (**DMAAzi-6Ph**)
- 2-(4-(4-N,N-di-trifenilsililoksietilamino)-fenil-diazilidēn)-benzilidēn-indān-1,3-dions (**DMAAzi-Si-6Ph**)

Pētāmo savienojumu optisko īpašību raksturošanai tika pagatavoti vielu šķīdumi dihlormetānā ar  $10^{-5}$  M koncentrāciju. Vielu absorbcijas spektri dihlormetānā ir parādīti 5.1.2a attēlā. DMAAzi-3Ph, DMAAzi-6Ph, DMAAzi-Si-6Ph dati ir ņemti no [245]. Visām vielām absorbcijas maksimums ir rajonā 530 līdz 532 nm. Praktiski nav novērojama absorbcijas



Att. 5.1.1: *Vielas struktūrformulas.*

maksimuma nobīde, kas nozīmē, ka telpiskās grupas maz ietekmē molekulu elektronisko struktūru. No šķīduma izveidoto plāno kārtiņu absorbcijas



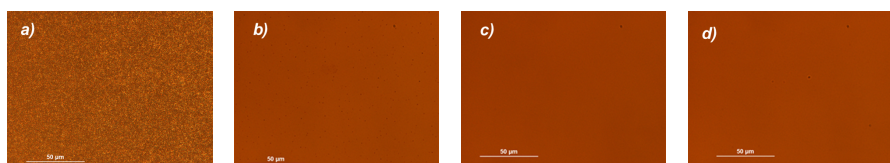
Att. 5.1.2: *a) Ekstincijas koeficients DMAAZi atvasinājumiem dihlormetāna šķīdumā, b) Absorbcijas koeficients DMAAZi atvasinājumu plānām kārtiņām.*

spektri ir parādīti 5.1.2b attēlā. Absorbcijas maksimumi ir mazliet nobīdīti uz garo viļņu pusi, salīdzinot ar absorbcijas spektriem dihlormetānā, kas ir skaidrojams ar blakus esošo molekulu mijiedarbību. Absorbcijas koeficienti maksimumā sasniedz vērtības  $65\,000\text{ cm}^{-1}$  DMAAZi-3Ph kārtiņai,  $79\,700\text{ cm}^{-1}$  DMAAZi-6Ph kārtiņai un  $73\,100\text{ cm}^{-1}$  DMAAZi-Si-6Ph. No formulas 2.49 novērtētais minimālais kritiskais parauga biezums lādiņnesēja caurplūdes laika mērījumiem ir attiecīgi 154, 125 un 137 nm. Visi izveidotie paraugi elektriskajiem mērījumiem ir daudzkārt biežāki par šīm vērtībām, tādēļ tie ir derīgi lādiņnesēja caurplūdes laika mērījumiem. DMAAZi plānai kārtiņai nebija iespējams izmērīt absorbcijas spektru polikristāliskās struktūras dēļ. Bet tā kā absorbcijas spektrs šķīdumā šiem savienojumiem daudz neatšķiras (skatīt 5.1.2a att.), tad var secināt, ka DMAAZi gadījumā mērījumiem nepieciešamā kārtiņa ir ar līdzīgu biezumu, kā pārējām vielām.

### DMAAZi un to atvasinājumu plāno kārtiņu morfoloģija

Plāno kārtiņu virsmas attēli (skatīt 5.1.3 att.) dod informāciju par struktūru, kāda ir izveidotajām plānām kārtiņām.

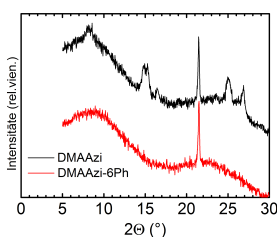
Sublimētās kārtiņas ar DMAAZi savienojumu ir polikristāliskas, savukārt pārējie trīs savienojumi veido amorfu struktūru. To arī apstiprina rentgenstaru



(a) DMAAZi (b) DMAAZi-3Ph (c) DMAAZi-6Ph (d) DMAAZi-Si-6Ph

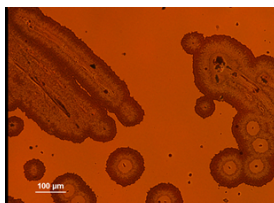
**Att. 5.1.3:** Plāno kārtiņu attēli, kas uzņemti ar optisko mikroskopu.

difrakcijas mērījumi (skatīt 5.1.4 attēlu.) Tas parāda, ka telpiskās grupas palīdz veidot amorfu struktūru.



**Att. 5.1.4:** Retgenstaru difrakcijas aina DMAAZi un DMAAZi-6Ph plānām kārtiņām.

Diemžēl ne vienmēr šī struktūra saglabājas ilglaicīgi. Plānā kārtiņa ar DMAAZi-Si-6Ph savienojumu, kur silīcijs ir aizstājis oglekli tritiloksietil grupas centrā, pēc laika sāk kristalizēties. Attēlā 5.1.5 ir parādīti kristālu aizmetņi. Šāda īpašība ir izskaidrojama ar to, ka silīcijs veido garākas saites, līdz ar to telpiskajai grupai nav izteikta viena konformācija, jo ir iespējamās lielākas CPh2–CPh1–Si–O vērpes leņķa nobīdes no līdzsvara stāvokļa nekā CPh2–CPh1–C–O. No vienas puses tas labāk palīdz veidot amorfu kārtiņu, bet no otras puses, tas samazina stiklošanās temperatūru, līdz ar to veidotā kārtiņa vairs nav tik stabila. Šo fenomenu ir apskatījis K. Traskovskis ar līdzautoriem [246].



**Att. 5.1.5:** DMAAZi-Si-6Ph plānās kārtiņas virsmas attēls 2 mēnešus pēc parauga pagatavošanas.

### DMAAZi un to atvasinājumu enerģētiskā struktūra

Caurumu un elektronu transporta līmeņus organiskā cietvielā raksturo jonizācijas potenciāls  $I_C$  un elektronu afinitāte  $E_{aff}$ . Aizliegtās zonas platumu organiskā cietvielā  $E_G^{Ad}$  raksturo fotovadāmības sliekšņa vērtība  $E_{th}$ , kas izriet no izteiksmes (5.1)

$$E_G^{Ad} = E_{th} + \Delta E, \quad (5.1)$$

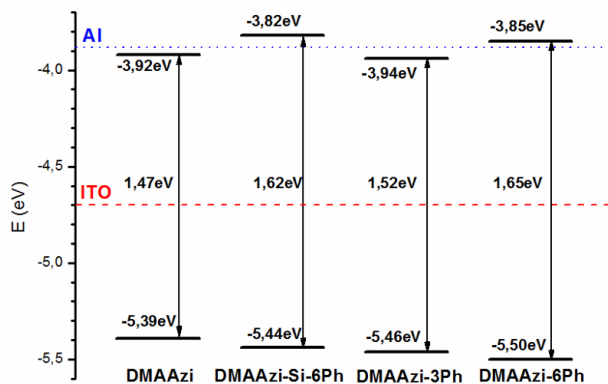
kur  $\Delta E$  ir efektīvā relaksācijas enerģija jonu pāru stāvoklim. [17]. Tas nozīmē, ka elektronu afinitātes enerģiju var noteikt no  $I_C$  un  $E_{th}$ . Fotovadāmības sliekšņa vērtības noteikšanas metode ir aprakstīta citviet [12, 13, 247, 248]. Elektronu afinitāte tika noteikta pieskaitot jonizācijas potenciālam  $I_C$  fotovadāmības sliekšņa vērtību. Iegūtās vērtības un aprēķinātais molekulu tilpums ir parādīts 5.1.1 tabulā. Pievienotajām

**Tabula 5.1.1:** DMAAZi atvasinājumu enerģētisko lielumu vērtības un molekulas tilpums.

	DMAAZi	DMAAZi-Si-6Ph	DMAAZi-3Ph	DMAAZi-6Ph
$I$ [eV]	$-5,39 \pm 0,03$	$-5,44 \pm 0,03$	$-5,46 \pm 0,03$	$-5,50 \pm 0,03$
$E_{th}$ [eV]	$1,47 \pm 0,03$	$1,62 \pm 0,03$	$1,52 \pm 0,03$	$1,65 \pm 0,03$
$E_{aff}$ [eV]	$-3,93 \pm 0,04$	$-3,82 \pm 0,04$	$-3,94 \pm 0,04$	$-3,85 \pm 0,04$
Molekulas tilpums, Å <sup>3</sup>	463	1212	865	1264

telpiskajām grupām nevajadzētu tiešā veidā ietekmēt enerģētiskos līmeņus molekulām, jo tām nav konjugācijas starp telpisko grupu un hromoforu, tādējādi netiek ietekmētas elektronu pārejas. Lai gan plānās kārtiņās ir novērojams, ka tīram DMAAZi ir vismazākais jonizācijas potenciāls un fotovadāmības sliekšņa vērtība, un šīs vērtības pieaug palielinoties molekulas efektīvajam tilpumam, kas ir aprēķināts no kvantu ķīmiskajiem aprēķiniem. Šis efekts iespējams ir saistīts ar atšķirīgu attālumu starp molekulām un apkārtni cietvielā, kas ietekmē polarizācijas enerģiju.

No pirmā acu uzmetiena šķiet, ka DMAAZi-Si-6Ph neseko pirmīt aprakstītajai korelācijai, jo tā jonizācijas enerģija ir tuvām DMAAZi-3Ph savienojumam ar vienu telpisko grupu, bet tilpums tuvāk DMAAZi-6Ph savienojumam ar divām telpiskajām grupām. Literatūrā ir parādīts, ka trifenilsilil grupām kā DMAAZi-Si-6Ph molekulās ir mazāk izteikta viena konformācija nekā tritiloksietil grupai DMAAZi-3Ph un DMAAZi-6Ph savienojumos [246], kas atļauj blīvāku molekulu pakojumu, nekā tika paredzēts no kvantu ķīmiskajiem aprēķiniem, no kuriem tika rēķināts molekulas tilpums. Šis ir iemesls, kādēļ DMAAZi-Si-6Ph ar divām telpiskajām grupām jonizācijas potenciāls ir mazāks par DMAAZi-3Ph savienojumu ar vienu telpisko grupu, lai gan DMAAZi-Si-6Ph efektīvais tilpums ir lielāks par DMAAZi-3Ph. Shematisks enerģētisko līmeņu



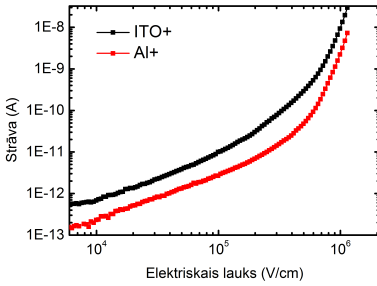
**Att. 5.1.6:** DMAAZi un to atvasinājumu enerģētisko līmeņu shematisks attēlojums.

attēlojums ir parādīts attēlā 5.1.6. Savienojumi ir sakārtoti pēc to jonizācijas potenciālu vērtībām. Fermī līmeņi ITO un Al elektrodiem tika noteikti ar Kelvina zondes metodi un ir attiecīgi  $4,70 \pm 0,03$  un  $3,80 \pm 0,03$  eV. Ir redzams, ka Al Fermī līmenis (izejas darbs) labi atbilst elektronu afinitātes enerģijas līmeņiem DMAAZi un tā atvasinājumiem. ITO izejas darbs atrodas DMAAZi un to atvasinājumu aizliegtās spraugas vidū. Elektronu no Al var tikt viegli injicēti pētītajos savienojumos, kamēr caurumu injekcija no ITO elektrodiem ir apgrūtināta un ir jāpārvar aptuveni 0,7 eV barjera. Šī informācija būs noderīga tālāk analizējot elektrisko mērījumu rezultātus.

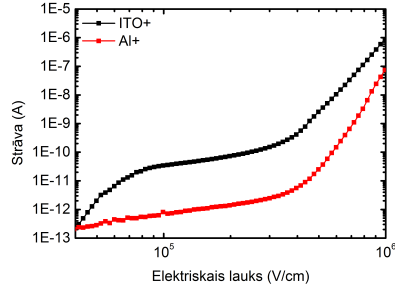
### DMAAZi un to atvasinājumu plāno kārtiņu elektriskās īpašības

Visiem izveidotajiem paraugiem tika uzņemtas voltampēru raksturliķnes (skatīt 5.1.7. att.). Kā redzams no grafikiem, tad tās ir nelineāras. Kad pozitīvs spriegums ir pielikts Al elektrodam un pie maziem elektriskajiem laukiem, līkņu slīpumu koeficienti ir tuvu 1, kas raksturo omisko apgabalu, kur izpildās Oma likums. Pieaugot spriegumam, līknes slīpumu koeficients pieaug. Tam var būt divi iemesli: pieaug lādiņnesēju injekcija, tajā skaitā iespējama dubultā injekcija, vai arī tiek aizpildītas seklas lamatas pie vadāmības līmeņa.

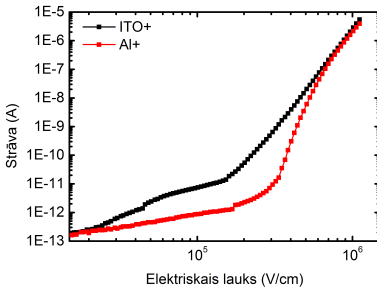
Gadījumā, kad pozitīvs spriegums ir pieslēgts pie ITO elektroda, modeļvielai DMAAZi pie maziem elektriskajiem laukiem ir novērojams slīpuma koeficients 1, un, pieaugot elektriskajam laukam, slīpuma koeficients pieaug. Pārējām vielām pie maziem elektriskajiem laukiem slīpuma koeficients ir lielāks par 1, piemēram, DMAAZi-3Ph gadījumā tas ir 6,5 un,



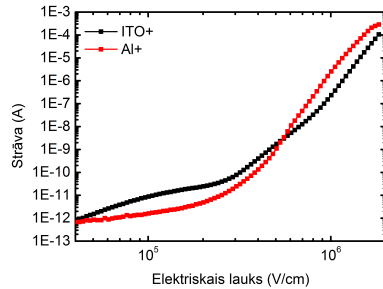
(a) DMAAZi



(b) DMAAZi-3Ph



(c) DMAAZi-6Ph



(d) DMAAZi-Si-6Ph

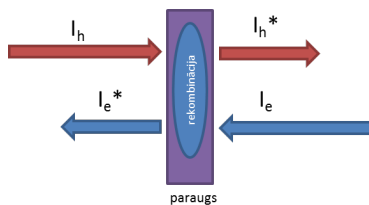
**Att. 5.1.7:** DMAAZi un to tā atvasinājumu plāno kārtiņu voltampēru raksturlīknes.

pieaugot elektriskajam laukam, tas samazinās līdz 1 un pēc tam atkal pieaug. Tas norāda uz dziļāku, bet ar mazu koncentrāciju, lamatu līmeņu aizpildīšanu, pēc kā voltampēru raksturlīknē vajadzētu sekot apgabalam ar slīpuma koeficientu 2, kas raksturotu lamatu brīvu telpas lādiņa ierobežotu strāvas režīmu, vai apgabalam ar slīpuma koeficientu lielāku par 2, kas raksturotu seklāku lādiņnesēju lamatu līmeņu aizpildīšanu. Tas, ka slīpuma koeficients paliek mazāks par 2, liecina par dubulto injekciju. Sākoties dubultajai injekcijai, ir iespējama lādiņnesēju rekombinācija, kas samazina strāvu. Kopējā strāva, kas plūst caur paraugu, ir paraugā ieplūstošās elektronu strāvas un izplūstošās caurumu strāvas vai ieplūstošās caurumu strāvas un izplūstošās elektronu strāvas summa (skatīt 5.1.8 att).

Rekombinācijas gadījumā lādiņnesēju skaits sāk samazināties, kas nozīmē viena lādiņnesēja strāvas un kopējās strāvas samazināšanos. Līdzīga, bet ne tik izteikta, situācija ir arī paraugos ar DMAAZi-6Ph un DMAAZi-Si-6Ph.

No grafika ir redzams, ka strāva ITO+ gadījumā ir lielāka par strāvu Al+ gadījumā. Tas ir izskaidrojams ar to, ka ITO ir zemāks izejas darbs (4,70 eV) par Al (3,88 eV) (skatīt 5.1.6 att.), un no ITO ir vieglāk injicēt caurumus nekā elektronus. Alumīnijam ir pretēji: vieglāk ir injicēt elektronus, nekā



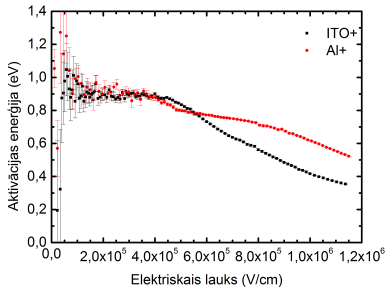


**Att. 5.1.8:** Caur paraugu plūstošās strāvas un rekombinācijas shematiskais attēlojums.

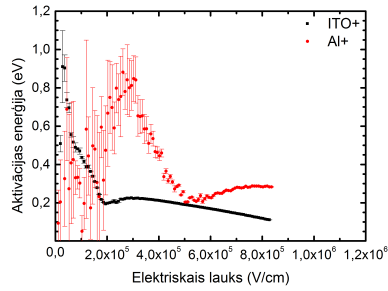
caurumus. Paraugam ar DMAAzi-Si-6Ph savienojumu, pieaugot elektriskajam laukam, voltampēru raksturlīknes pie dažādām polaritātēm krustojas, un strāva, kas plūst Al<sup>+</sup> gadījumā, ir lielāka par gadījumu, kad ITO ir pozitīvs. No tā varētu secināt, ka pozitīva ITO gadījumā tiek injicēti abu tipu lādiņnesēji, kuri paraugā rekombinējas.

Lai noteiktu iespējamo lādiņnesēju lamatu ietekmi uz to kustīgumu pēlto vielu plānās kārtiņās, vielām tika mērītas aktivācijas enerģijas ar temperatūras modulēto telpas lādiņa ierobežotās strāvas metodi. Kā redzams 5.1.9 attēlā, modeļvielai DMAAzi ir ļoti plašs aktivācijas enerģiju sadalījums ar izteiktu līmeni pie 0,9 eV, mērot abām polaritātēm. Al<sup>+</sup> gadījumā parādās vēl viens līmenis pie 0,8 eV. Tik dziļi enerģētiskie lamatu līmeņi lādiņnesējiem var stipri apgrūtināt to transportu, jo lādiņnesēji tiek saķerti lamatās. Lādiņnesēju saķeršanas laiks tik dziļos līmeņos ir liels. To var novērtēt, izmantojot (2.7) formulu. Saķeršanas laiks 300 K temperatūrā lamatu līmenī  $E_t = 0,9 \text{ eV}$  ir dažas minūtes, bet  $E_t = 0,8 \text{ eV}$  vairākas sekundes. Tas nozīmē, ka lādiņnesēji, kas tiek saķerti tik dziļās lamatās, kādu laiku ir izslēgti no lādiņnesēju transporta. Pēc (2.44) formulas tika novērtēts lokālo stāvokļu blīvums. Lamatu līmenim ar enerģētisko dziļumu  $E_t = 0,90 \text{ eV}$  lokālo stāvokļu blīvums  $N_t = 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , bet  $E_t = 0,80 \text{ eV}$  lokālo stāvokļu blīvums  $N_t = 6,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . No kvantu ķīmijas aprēķiniem ir noteikts, ka vienas molekulas tilpums ir  $467,42 \text{ \AA}^3$ . No tā var aptuveni novērtēt molekulu blīvumu cietā fāzē –  $2,14 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Tas ir daudz vairāk par noteikto lamatu skaitu, kas norāda uz to, ka lamatu stāvokļus veido graudu robežas, kur graudi ir DMAAzi molekulu aglomerāti.

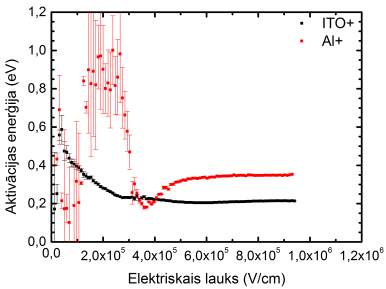
Paraugiem, kuri tika pagatavoti no šķīdumiem (DMAAzi-3Ph, DMAAzi-6Ph un DMAAzi-Si-6Ph), aktivācijas enerģijas, mērītas pie ITO<sup>+</sup>, polaritātes strauji krīt, palielinoties spriegumam. Tas norāda uz šaurāku enerģētisko līmeņu sadalījumu. Mērot polaritātē Al<sup>+</sup>, pie maziem spriegumiem novēro augošu aktivācijas enerģiju, kas norāda uz robežvirsmas efektiem, kad kontakti ir bloķējoši. Tas ir saskaņā ar teoriju, jo Al<sup>+</sup> gadījumā no Al ir jāinjicē caurumi un no ITO elektroni, bet, tā kā ITO izejas darbs ir lielāks nekā alumīnijam, tad no ITO injicēt caurumus ir vieglāk nekā



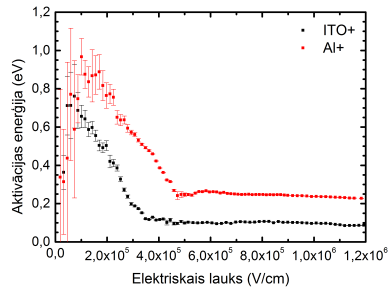
(a) DMAAzi



(b) DMAAzi-3Ph



(c) DMAAzi-6Ph



(d) DMAAzi-Si-6Ph

**Att. 5.1.9:** DMAazi un to tā atvasinājumu plāno kārtiņu aktivācijas enerģiju spektri no pieliktā elektriskā lauka. Melni kvadrāti - ITO pozitīva polaritāte, sarkani aplī - Al pozitīva polaritāte.

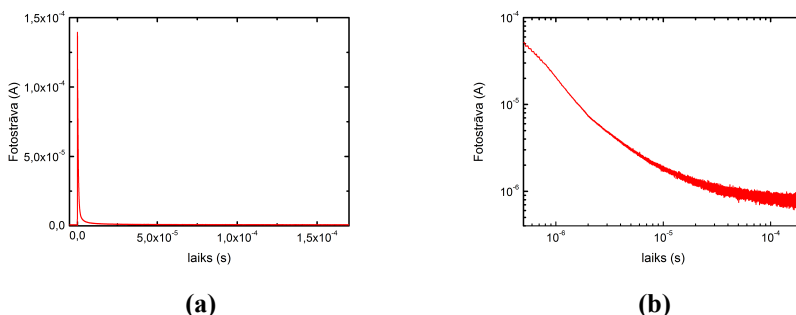
elektronus un no Al vieglāk ir injicēt elektronus nekā caurumus (skatīt 5.1.6 att.). Al<sup>+</sup> gadījumā pie maziem elektriskajiem laukiem ir lielas kļūdas, jo mērot strāvas atkarību no temperatūras, strāvas vērtības ir ļoti mazas - zem 1pA. Paraugam ar DMAAzi-3Ph (skatīt 5.1.9b att), kā arī paraugam ar DMAAzi-6Ph (skatīt 5.1.9c att.), novēro izteiktus minimumus aktivācijas enerģiju grafikā. Elektriskais lauks, pie kura ir minimums, iespējams, norāda elektriskā lauka vērtību, pie kura sākās dubultā injekcija paraugā. Šīs vērtības arī sakrīt ar elektriskā lauka rajoniem volt-ampēru raksturlīknēs, kad slīpuma koeficients strauji pieaug. Sākoties dubultajai injekcijai, strauji pieaug otra tipa lādiņnesēju koncentrācija, kas noved pie Fermī kvazilīmeņa celšanās, un tas, savukārt, parādās aktivācijas enerģiju grafikos, kā aktivācijas enerģijas pieaugums pēc tam, kad tā ir sasniegusi kādu vērtību. Diemžēl šis efekts neļauj izpētīt seklākus lamatu līmeņus.

Paraugam ar DMAAzi-Si-6Ph nenovēro tik izteiktus minimumus aktivācijas enerģiju grafikos (skatīt 5.1.9d att.). To varētu skaidrot ar lādiņnesēju rekombinācijas procesiem, kas iespējams arī noveda pie volt-ampēru raksturlīkņu krustošanās. Gadījumā, ja dubultās injekcijas

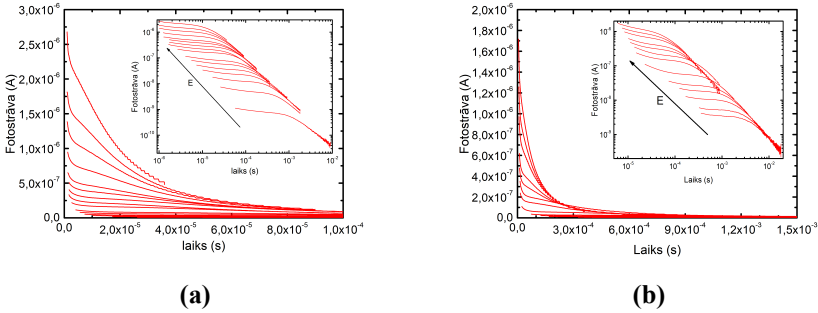
režīmā notiek lādiņnesēju rekombinācija, Fermī kvazilīmenis nemaina savu atrašanās vietu, jo rekombinējoties pazūd abu tipu lādiņnesēji vienādā skaitā, kas nozīmē, ka netiek tik lielā mērā izmainīta abu tipu lādiņnesēju koncentrācijas attiecība.

### DMAAzi un to atvasinājumu plāno kārtiņu lādiņnesēju kustīgums

Plānām kārtiņām ar modeļvielu DMAAzi neizdevās izmērīt lādiņnesēju kustīgumus. Foto-strāvu signālos novēro asu pīķi, kas būtībā raksturo tos lādiņnesējus, kas tiek momentā izdzīti caur ITO elektrodu, kam seko straujš kritums bez pārliekuma. Iespējams, ka lādiņnesēju kustīgums ir tik liels, ka caurplūdes laiks ir pārāk mazs ( $< 1 \mu\text{s}$ ), un ar izveidoto iekārtu to nespējam izmērīt, bet, dziļo lamatu līmeņu dēļ, ir maz ticams, ka lādiņnesēju kustīgums varētu būt liels. Tādēļ netipiskais foto-strāvu signāls visdrīzāk saistīts ar iepriekš pieminētiem dziļajiem lamatu līmeņiem un plašo enerģētisko sadalījumu. Ar gaismu paraugā tiek saģenerēti abu tipu lādiņnesēji vienādā skaitā. Ja pieņem, ka reģistrētā foto-strāva ir saistīta tikai ar ātri ekstrahētiem lādiņnesējiem, kuri netiek pētīti, tad integrējot foto-strāvu var aptuveni novērtēt ģenerēto lādiņnesēju skaitu. Nointegrējot 5.1.10a attēlā redzamo foto-strāvas signālu, iegūst  $1,1 \times 10^{-10} \text{ C}$  lielu lādiņu, kas ir  $6,88 \times 10^8$  lādiņnesēji. Tas ir daudz mazāk nekā aprēķinātais lamatu skaits no aktivācijas enerģijām. Tas nozīmē, ka liela daļa saģenerēto lādiņnesēju tiek saķerti dziļajos lamatu līmeņos, bet tie nespēj aizpildīt pilnīgi visus lamatu līmeņus, kas traucē arī nākamo gaismas impulsu laikā noteikt kustīgumu. Papildus nesaķerto lādiņnesēju fronte tiek ļoti izstiepta plašā enerģētiskā sadalījuma dēļ. Šī iemesla dēļ nav iespējams ar lādiņnesēja caurplūdes laika metodi noteikt lādiņnesēju kustīgumu, jo foto-strāvu atkarībā no laika grafikos nav iespējams noteikt pārliekumu, kas raksturo laiku, kad lādiņnesēji sasniedz otru elektrodu (skatīt 5.1.10b att.).



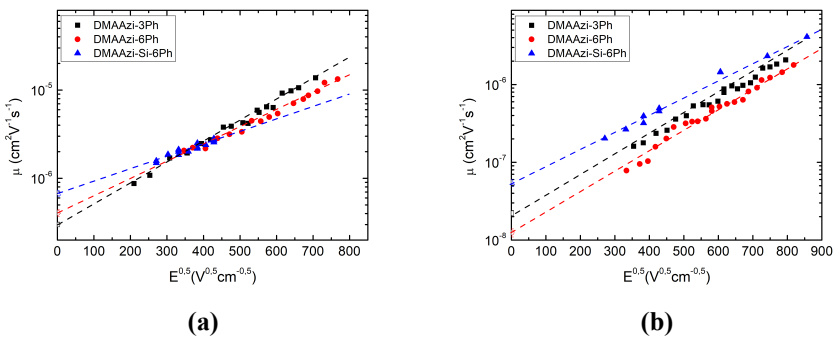
**Att. 5.1.10:** Lādiņnesēju caurplūdes laika mērījumu elektronu foto-strāvas signāls a) lineārā mērogā, b) logaritmiskā mērogā. Paraugam uzlikts 140V pozitīvs spriegums uz alumīnija elektroda.



**Att. 5.1.11:** Elektronu (a) un caurumu (b) radītās foto-strāvas signāls paraugā ITO/DMAAzi-3Ph/Al.

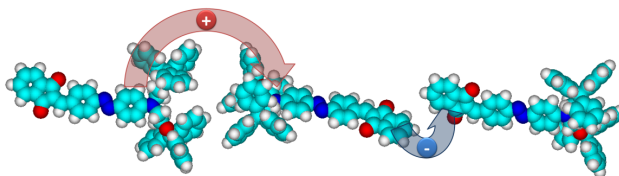
Paraugiem ar stiklu veidojošajiem savienojumiem bija iespējams noteikt abu tipu lādiņnesēju kustīgumu. Tas nozīmē, ka telpisku grupu pievienošana uzlabo ne tikai parauga optiskās īpašības (paraugs neizkļiedē gaismu), bet arī elektriskās īpašības.

Attēlos 5.1.11a un 5.1.11b ir parādīti tipiski foto-strāvas signāli. No foto-strāvu signāliem ir redzams, ka elektronu radītai foto-strāvai ir labāk redzams pārliekums, kas norāda uz to, ka elektronu transports ir mazāk izkļiedēts par caurumu transportu. Caurumu pārnese notiek starp molekulas donorām daļām, bet pie tām ir piestiprinātas telpiskās grupas, kas ne tikai palīdz veidot amorfo struktūru, bet arī ekranē molekulas donoro daļu. Tas apgrūtina caurumu pārnesei starp molekulām, kas noved pie izkļiedēta transporta. To arī izteikti parāda caurumu kustīgumu atšķirības. Attēlā 5.1.12a un 5.1.12b ir parādīta attiecīgi elektronu un caurumu kustīguma atkarība no pieliktā lauka. DMAAzi-3Ph ar tikai vienu telpisko tritiloksietil grupu caurumu kustīgums ir lielāks par DMAAzi-6Ph ar divām telpiskajām



**Att. 5.1.12:** Elektronu (a) un caurumu (b) kustīguma atkarība no pieliktā elektriskā lauka.

grupām. Vislielākais caurumu kustīgums ir DMAAZi-Si-6Ph. Tas ir izskaidrojams ar Si saites garumu, kas pieļauj blīvāku pakojumu. Tas samazina starpmolekulāro attālumu, kas noved pie vieglākas cauruma pārnese starp molekulām. Attēlā 5.1.13 ir shematiski parādīta lādiņnesēju



**Att. 5.1.13:** Caurumu un elektronu pārnese shematisks attēlojums ekstremālos gadījumos starp DMAAZi-6Ph molekulām.

pārnese starp DMZAAzi-6Ph molekulām sakārtotā gadījumā – caurumu pārnesei traucē telpiskās grupas, bet elektronu pārnesei tās tik ļoti neiespaido. Lai gan ir jāņem vērā, ka reālā cietvielā, kurai ir amorfa struktūra, telpiskā grupa ne tik lielā mērā kā caurumu pārnesei, bet tomēr ietekmē arī elektronu transportu.

**Tabula 5.1.2:** Lādiņnesēju nulles lauka kustīgumi un lauka pastiprināšanas faktori.

	DMAAZi-3Ph	DMAAZi-6Ph	DMAAZi-Si-6Ph
Elektronu nulles lauka kustīgums $\mu_{0,e}$ [ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]	$(3,0 \pm 0,2) \times 10^{-7}$	$(4,1 \pm 0,4) \times 10^{-7}$	$(6,9 \pm 0,6) \times 10^{-7}$
Elektronu kustīguma lauka pastiprināšanas faktors $\beta_e$	$(5,4 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(4,5 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(3,4 \pm 0,2) \times 10^{-3}$
Caurumu nulles lauka kustīgums $\mu_{0,c}$ [ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]	$(2,2 \pm 0,2) \times 10^{-8}$	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-8}$	$(5,4 \pm 0,6) \times 10^{-8}$
Caurumu kustīguma lauka pastiprināšanas faktors $\beta_c$	$(5,8 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(6,2 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(5,1 \pm 0,3) \times 10^{-3}$

Elektronu pārnese notiek starp elektronu akceptorām daļām hromoforās. Elektronu akceptoru daļai nav pievienota telpiskā grupa, tādēļ elektronu kustīgums ir par kārtu lielāks. Lādiņnesēju kustīguma atkarība no uzliktā elektriskā lauka tika aproksimēta ar (2.15) formulu. Tas deva iespēju noteikt nulles lauka kustīgumu un kustīguma lauka pastiprināšanas faktoru. Rezultāti ir apkopoti 3.1. tabulā. Neskatoties uz to, ka pētītajā elektriskā lauka rajonā elektronu kustīgums visām trim vielām ir ļoti līdzīgs, nulles lauka kustīgums

pieaug vielām secīgi DMAAzi-3Ph, DMAAzi-6Ph un DMAAzi-Si-6Ph. DMAAzi-3Ph elektronu kustīguma atkarība no pieliktā elektriskā lauka ir vislielākā, t.i. pieaugot elektriskajam laukam, visstraujāk palielinās elektronu kustīgums. Tas iespējams ir saistīts ar telpiskajām grupām. Lai gan tās atrodas pie molekulu donorās daļas, tās ietekmē molekulu sakārtošanos cietā fāzē, kas savukārt ietekmē elektronu transportu. Ir nepieciešami padziļināti struktūras pētījumi vai modelēšana, lai pilnībā izprastu šo efektu.

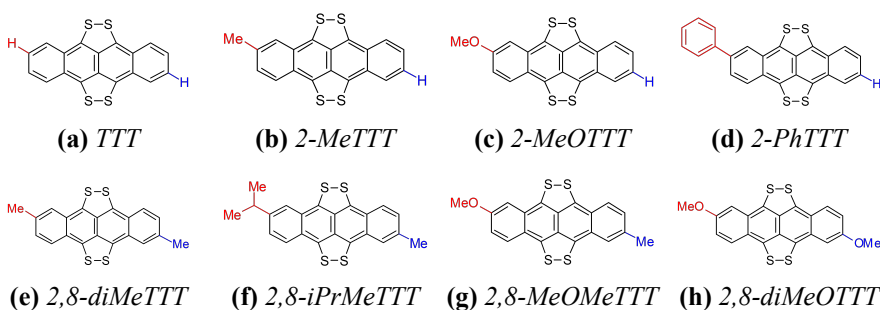
### 5.1.2 Tetratiotetracēns un tā atvasinājumi, potenciālo TE materiālu atlasīšanas procedūra

Lai izprastu, kā molekulas struktūras var ietekmēt plāno kārtiņu morfoloģiju un elektriskās īpašības plānām kārtiņām, kas iegūtas ar termiskās iztvaicēšanas vakuumā metodi, tika pētīti tetratiotetracēna (TTT) atvasinājumu plānās kārtiņas. TTT atvasinājumi tika sintezēti Noringemas Universitātē profesora Simon Woodward vadībā. Šo savienojumu sintēze ir aprakstīta [249]. Savienojumi atšķiras ar dažādām grupām, kas ir pievienotas 4. un 10. pozīcijā pie TTT molekulas. Vēlu nosaukumi pēc IUPAC nomenklatūras un lietotie saīsinājumi ir uzskaitīti zemāk:

- a. [1,2]Ditiolo[3',4',5':11,12]tetraceno[5,6-cd][1,2]ditiols (**TTT**)
- b. 4-metil[1,2]Ditiolo[3',4',5':11,12]tetraceno[5,6-cd][1,2]ditiols (**2-MeTTT**)
- c. 4-metoksi[1,2]Ditiolo [3',4',5':11,12]tetraceno[5,6-cd][1,2]ditiols (**2-MeOTTT**)
- d. 4-fenil[1,2]Ditiolo[3',4',5':11,12]tetraceno[5,6-cd][1,2]ditiols (**2-PhTTT**)
- e. 4,10-dimetil[1,2]Ditiolo[3',4',5':11,12]tetraceno[5,6-cd][1,2]ditiols (**2,8-diMeTTT**)
- f. 4-izopropil-8-metil[1,2]Ditiolo[3',4',5':11,12]tetraceno[5,6-cd][1,2]ditiols (**2,8-iPrMeTTT**)
- g. 4-metil-10-metoksi[1,2]Ditiolo[3',4',5':11,12]tetraceno[5,6-cd][1,2]ditiols (**2,8-MeOMeTTT**)
- h. 4,10-dimetoksi[1,2]Ditiolo[3',4',5':11,12]tetraceno[5,6-cd][1,2]ditiols (**2,8-diMeOTTT**)

Savienojumi tika iegūti tiešā reakcijā no atbilstošiem tetracēna atvasinājumiem ar sēru dimetilformamīda (DMF) šķīdumā. Reakcijas iznākums ir 74 – 99 % un produktu tīrība ir ap 90 %. Produkti tika attīrīti tos

## 5.1. Molekulas struktūras ietekme uz plānu kārtiņu elektriskajām īpašībām



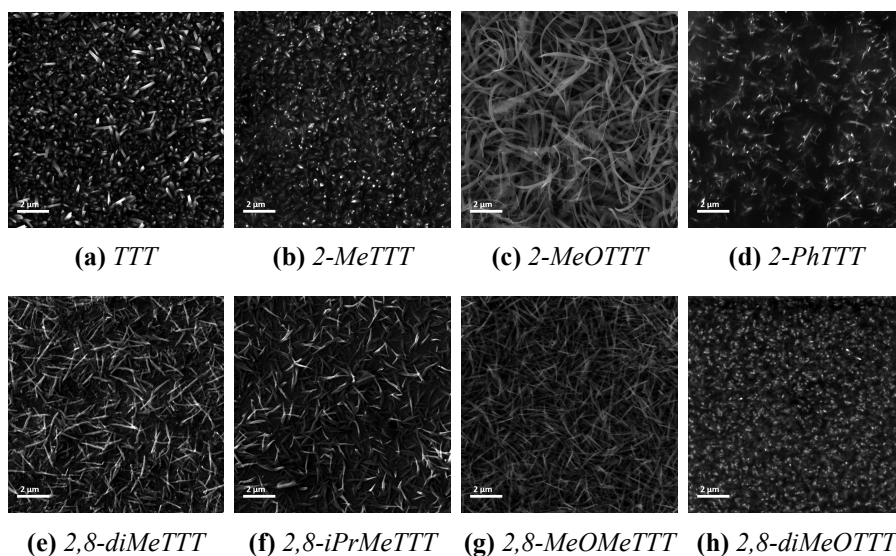
**Att. 5.1.14:** *TTT* un tā atvasinājumu struktūrformulas.

karsējot 413 K temperatūrā pazeminātā spiedienā (10 Pa), kas nodrošināja to tīrību 87 līdz 99 % robežās. Šādi galaprodukti ir piemēroti plānu kārtiņu veidošanai ar termiskās iztvaicēšanas vakuuma metodi. Tādējādi ir iespējams realizēt potenciāli efektīvāko TE materiālu atlasīšanas procedūru, kurā izmantojot mazus vielas daudzumus ir iespējams izveidot plānas kārtiņas un noteikt to termoelektriskās īpašības. Šī piegājiena liels ieguvums, ir tas, ka nav nepieciešama gradientās sublimēšanas attīrīšanas procedūra, kas prasa ievērojami vairāk attīrāmā materiāla. Plāno kārtiņu pagatavošanas laikā tiek uzlabota vielas tīrība, jo termiskās iztvaicēšanas vakuumā laikā pirms aizvara atvēršanas, kad ir sasniegta nepieciešamā iztvaicēšanas temperatūra un ātrums, no produkta izdalās visi piemaisījumi ar zemāku iztvaikošanas temperatūru. Plāno kārtiņu sastāva analīzes uzrādīja tīrību virs 99 % pat kārtiņām no savienojumiem, kuru tīrība pirms termiskās iztvaicēšanas bija tikai 87 %. Zemāk ir attēlotas TTT un to atvasinājumu struktūrformulas:

### TTT atvasinājumu plānās kārtiņas

TTT un tā atvasinājumu plānās kārtiņas tika pagatavotas ar termisko iztvaicēšanas vakuuma metodi, kas aprakstīta 2.2.1 nodaļā. Lai pēc iespējas samazinātu apkārtējo faktoru ietekmi uz iegūtajiem rezultātiem, visas kārtiņas ar TTT atvasinājumiem tika pagatavotas ar vienādu uznešanas ātrumu ( $45 \text{ ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) un pamatnes temperatūru (300 K).

Iegūtajām kārtiņām, tika uzņemti SEM attēli. Kā redzams visas plānās kārtiņas no TTT atvasinājumiem ir polikristāliskas. Ir novērojamas 3 dažādas morfoloģijas - adatveida, plākšņveida un diegveida morfoloģijas. Tāpat kā pamatmateriāls TTT arī tā atvasinājumi veido 1D struktūras polikristāliskas kārtiņas. 2-MeTTT, 2-PhTTT un 2,8-diMeOTTT uzrāda plākšņveida struktūru, savukārt 2,8-diMeTTT un 2,8-iPrMeTTT uzrāda adatveida struktūras. Jāatzīmē, ka robeža starp šīm struktūrām ir grūti definējami, par cik tā SEM attēli nedod reālu attēlu, bet gan skenējošo elektronu un materiālu atomu mijiedarbību. No pētītajiem atvasinājumiem atšķirīgu struktūru uzrāda 2-MeOTTT, kuru struktūra vairāk atgādina diegus nekā 1D kristālus. Tā kā



**Att. 5.1.15:** *TTT un tā atvasinājumu plānu kārtiņu morfoloģija. Skenējošā elektronu mikroskopa attēli.*

visiem paraugiem tika ievēroti vienādi sublimēšanas apstākļi, tad ir redzams, ka grupu pievienošana TTT molekulai ietekmē to augšanas morfoloģiju un iegūto plāno kārtiņu blīvumu. To labi raksturo kārtiņu biezums, jo visos gadījumos tika izmantots vielas daudzums ( $20 \pm 2$ ) mg, savukārt kārtiņu biezums atšķirās ievērojami 0,53 līdz 2,89  $\mu\text{m}$ . Jāatzīmē, ka biežumi tika iegūti mērot ar virsmas profilometru Veeco Dektak 150 ar adatas diametru 12,5  $\mu\text{m}$ , kas ir daudzkārt lielāka par morfoloģijas struktūru, līdz ar to tiek mērīts kārtiņas efektīvais biezums.

### Tetratotetracēna atvasinājumu plāno kārtiņu termoelektriskās īpašības

TTT atvasinājumu plānajām kārtiņām tika mērītas to termoelektriskās īpašības - Zēbeka koeficients un elektriskā vadītspēja. Kā varēja paredzēt no atšķirīgās plāno kārtiņu morfoloģijas, kārtiņām ir arī ļoti atšķirīgas elektriskās vadītspējas. Jāatzīmē, ka saistībā ar plāno kārtiņu biežumu noteikšanas īpatnībām, elektriskā vadītspēja tiek rēķināta plānajai kārtiņai nevis materiālam. Elektriskajai vadītspējai pašā materiālā ir jābūt lielākai.

Vislielākais Zēbeka koeficients ir kārtiņām, kas veidotas no iepriekš attīrīta TTT. Šīm pašām kārtiņām elektriskā vadītspēja ir gandrīz divas reizes sliktāka par kārtiņām, kas iegūtas no iepriekš neattīrīta TTT, bet ar tādiem pašiem uznešanas parametriem. Uznešanas ātrums  $45 \text{ ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  un pamatnes temperatūra 300 K. No 2-PhTTT iegūtās plānās kārtiņas bija ar vissliktāko vadītspēju no visām pētītajām TTT atvasinājumu plānajām kārtiņām. Visticamāk, ka iemesls tam ir vielas sadalīšanās termiskās



iztvaicēšanas laikā. Par to liecina arī šīs kārtiņas krāsa, pirms iztvaicēšanas materiāls bija tumši zaļā krāsā, bet kārtiņa bija brūnā krāsā, lai gan visas pārējo TTT atvasinājumu kārtiņas bija tumši zaļas. 2-PhTTT plānās kārtiņas zemā vadītspējas dēļ, nebija iespējams izmērīt tās Zēbeka koeficientu, tādēļ tālāk šis materiāls netika pētīts.

Pārējās TTT atvasinājumu plānās kārtiņas uzrādīja Zēbeka koeficientus plašās robežās 374 līdz  $900 \mu\text{V K}^{-1}$ . Lai gan izejas materiālu tīrība termiskajai iztvaicēšanai nav ļoti augsta, tās ietekmei uz Zēbeka koeficientu un vadītspēju vajadzētu būt mazai. Tika veikts eksperiments, kura 2-MeoTTT (materiāls ar vismazāko tīrību) tika iztvaicēts pielīdzinātos apstākļos, kā plānu kārtiņu pagatavošanā, un tika novērota tīrības uzlabošanās no 87% uz >99%. Kā arī rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas (XPS) analīze nenorāda uz ievērojamām oksidēšanās pazīmēm gaisā (0,05 līdz 0,3 at%) pat noturot kārtiņas gaisā vairākas stundas [249]. Lai gan palikušie ļoti mazas koncentrācijas piemaisījumi ietekmē termoelektriskās īpašības (palielina elektrisko vadītspēju un samazina Zēbeka koeficientu), lielāko ietekmi lielajām Zēbeka koeficientu atšķirībām galvenokārt nosaka molekulu struktūras izmaiņas pievienojot attiecīgās grupas. Savienojums 2,8-iPrMeTTT uzrāda vislielāko Zēbeka koeficienta vērtību, kā arī tā elektriskā vadītspēja ir otra augstākā pētītajām kārtiņām. Lielāku vadītspēju uzrāda 2-MeTTT plānās kārtiņas, taču to Zēbeka koeficienta vērtības ir vienas no viszemākajām (skatīt tabulu 5.1.3).

Lai gan termiskās iztvaicēšanas laikā, materiāla tīrība uzlabojas, dziļākiem transporta īpašību pētījumiem ir nepieciešami tīrāki materiāli, lai izslēgtu piejaukumu ietekmi. Tādēļ turpmākiem TTT plāno kārtiņu pētījumiem tika izmantoti ar gradientās sublimēšanas metodi attīrīts TTT. Attīrīšanu ar gradientās sublimēšanas metodi, veica kolēģi no Vircburgas Universitātes profesora Jensa Pflaum grupas.

**Tabula 5.1.3:** Termoelektriskās īpašības TTT atvasinājumu plānām kārtiņām, TTT\* - iepriekš ar gradientās sublimēšanas metodi attīrīts TTT.

Savienojums	Vielas tīrība pirms termiskās iztvaicēšanas [%]	Kārtiņas biežums $d$ [ $\mu\text{m}$ ]	Elektriskā vadītspēja $\sigma_{planar}$ [ $\text{S m}^{-1}$ ]	Zēbeka koeficients $S$ [ $\mu\text{V K}^{-1}$ ]
TTT*	>99	1,40	$2,37 \times 10^{-3}$	1170
TTT	95	1,13	$4,33 \times 10^{-3}$	855
2-MeTTT	96	0,56	$3,76 \times 10^{-2}$	464
2-MeOTTT	87	2,89	$1,34 \times 10^{-2}$	374
2-PhTTT	96	2,02	$1,55 \times 10^{-4}$	-
2,8-diMeTTT	98	1,89	$1,26 \times 10^{-2}$	732
2,8-iPrMeTTT	96	0,68	$1,45 \times 10^{-2}$	900
2,8-MeOMeTTT	98	1,51	$1,40 \times 10^{-3}$	501
2,8-diMeoTTT	97	0,53	$2,95 \times 10^{-3}$	870

### 5.1.3 Secinājumi par molekulas struktūras ietekmi uz plānu kārtiņu elektriskajām īpašībām

Visiem pētītajiem stiklveida struktūru veidojošajiem savienojumiem elektronu kustīgums ir ar kārtu no  $10^{-5}$  līdz  $10^{-6}$   $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  un caurumu kustīgums no  $10^{-6}$  līdz  $10^{-7}$   $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  pētītā elektriskā lauka diapazonā. Lielāks lādiņnesēju kustīgums elektroniem ir skaidrojams ar telpisko grupu klātbūtni pie molekulas elektronu donorās daļas, kas apgrūtina cauruma transportu starp molekulām, jo pašas telpiskās grupas nepiedalās lādiņnesēju transportā.

DMAAZi-6Ph ir novērots mazāks cauruma kustīgum, salīdzinot ar DMAAZi-3Ph, jo DMAAZi-6Ph gadījumā donorā daļa molekulai ir aizsegta ar papildus telpisko grupu, kas apgrūtina lādiņu pārneši. Savukārt tritiloksietil grupas aizvietošana ar trifenilsilil grupu, kurai nav izteiktas konformācijas, paaugstina caurumu kustīgumu, mazāka starpmolekulārā attāluma dēļ.

Tā kā savienojums ar vienu tritiloksietil grupu (DMAAZi-3Ph) arī veido amorfu struktūru, tas paver iespēju uzlabot lādiņnesēju kustīgumu, aizvietojot otru telpisko grupu DMAAZi-6Ph savienojumā ar kādu aktīvu lādiņnesēju transporta grupu, kas piedalītos lādiņnesēju transportā.

Izmantojot mazu vielu daudzumu ir izdevies realizēt procedūru, ar kuru noteikt potenciāli piemērotākos TTT atvasinājumus termoelektrisko ierīču izveidei, bet tā tikpat labi varētu tikt piemērota citu iztvaicējamu savienojumu pārbaudei. Procesa laikā veidojot plānās kārtiņas ar termiskās iztvaicēšanas vakuumā metodi, ir panākta plāno kārtiņu pietiekama tīrība, lai novērtētu aizvietotājgrupu ietekmi uz plāno kārtiņu termoelektriskajām īpašībām. Pirmo reizi ir pētītas termoelektriskās īpašības TTT atvasinājumiem ar aizvietotājgrupām 4. un 10. pozīcijā.

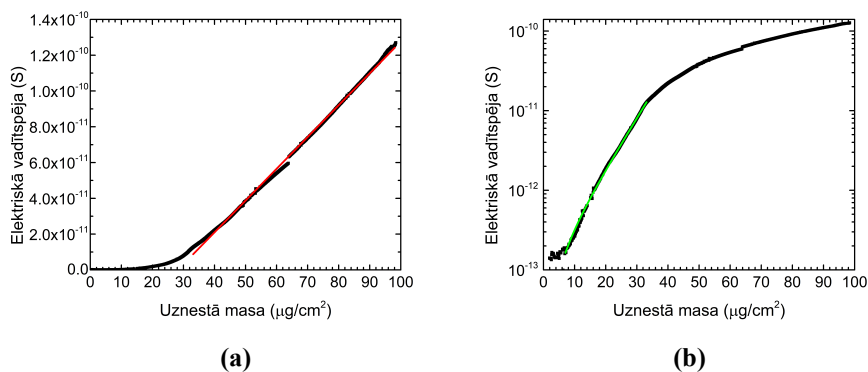
TTT un TTT atvasinājumu plānās kārtiņas ir izteikti polikristāliskas. Aizvietotājgrupām 4. un 10. pozīcijā ir būtiska ietekme uz plānās kārtiņas augšanas mehānismiem, jo veidojas 3 dažādu morfoloģiju (adatveida, plākšņu un diegu struktūras) plānās kārtiņas pie vienādiem uznešanas parametriem. Dažādās morfoloģijas noved arī pie dažādiem kārtiņu pakošanās blīvumiem.

## 5.2 Plānu kārtiņu morfoloģijas ietekme uz elektriskajām īpašībām

### 5.2.1 Tetratiotetracēna plānas kārtiņas veidošanās

Lai izprastu TTT polikristāliskās kārtiņas augšanu, tika veikts eksperiments, kurā plānās kārtiņas uznešanas laikā tika veikti elektriskās vadītspējas mērījumi. Paraugam ar pamatnes temperatūru 222 K elektriskās vadītspējas atkarība no uznestā TTT masas daudzuma ir parādīta attēlā 5.2.1. No grafikiem ir redzams, ka pie mazām uznestām masām elektriskā

vadītspēja pieaug eksponenciāli, kas uzskatāmi ir parādīts 5.2.1b attēlā, elektrisko vadītspēju attēlojot logaritmiskā mērogā. Pie aptuveni uznestiem  $33 \mu\text{g cm}^{-2}$  atkarība pāriet lineārā atkarībā no uznestās masas. Tas nozīmē, ka sākotnēji elektriskā vadītspēja raksturo nevis tilpuma materiālu, bet gan perkolāciju tīklu. Sākotnēji pie mazām masām, nav izveidojusies homogēna kārtiņa, bet gan saliņas un molekulu klasteri, līdz ar to vadītspēja raksturo lādiņnesēju tunelēšanu starp šiem klasteriem. Pie lielākām uznestajām masām veidojas viendabīga kārtiņa un elektriskā vadītspēja ir saistīta ar vielas tilpuma vadītspēju un pieaug lineāri, pieaugot kārtiņas biežumam. Uznestās masas reģions, kurā mainās vadītspējas mehānisms ir atkarīgs no morfoloģijas, kāda ir augošajai kārtiņai. Morfoloģija savukārt ir ļoti atkarīga no termiskās iztvaicēšanas parametriem, kā, piemēram, iztvaicēšanas ātruma un parauga pamatnes temperatūras. Tādēļ tālāk tiek aplūkota šo parametru ietekme.



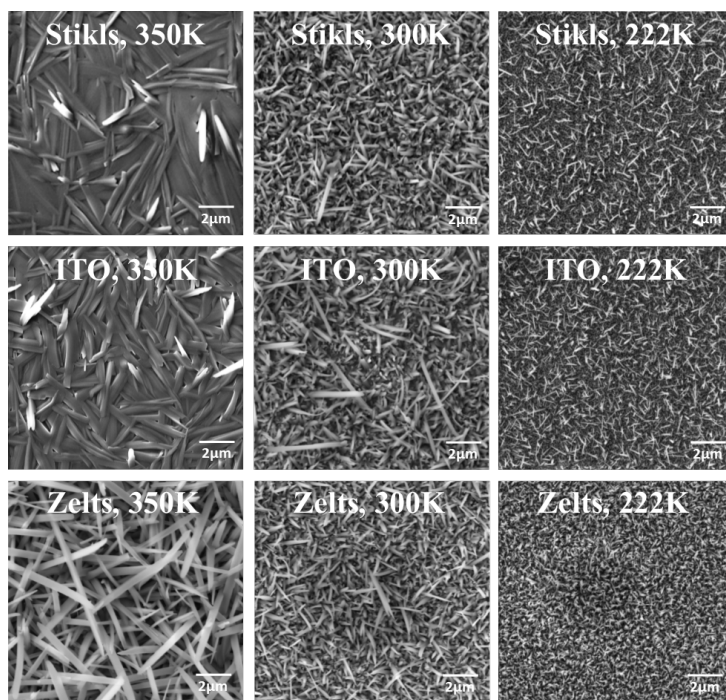
**Att. 5.2.1:** Lineāra (a) un logaritmisko (b) elektriskās vadītspējas atkarību no uznestās TTT masas uz parauga. Uznešanas ātrums  $45 \text{ ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  uz stikla  $222 \text{ K}$  temperatūrā.

## 5.2.2 Dažādas morfoloģijas tetratotetracēna plānās kārtiņas

Tetratotetracēna plānas kārtiņas ir polikristāliskas, un to morfoloģijai ir liela ietekme uz kārtiņas elektriskajām un termoelektriskajām īpašībām. Lai noskaidrotu morfoloģijas ietekmi uz elektriskajām īpašībām, tika izveidoti paraugi ar dažādu morfoloģiju. Tas tika panākts, mainot kārtiņas uznešanas parametrus: vielas uznešanas ātrumu un pamatnes temperatūru, kā arī pamatnes materiālu. Šiem eksperimentiem tika izmantots iepriekš ar gradientās sublimēšanas metodi attīrīts TTT, lai novērstu piemaisījuma ietekmi uz rezultātiem. Attēlā 5.2.2 ir attēloti skenējošā elektronu mikroskopa attēli TTT plānām kārtiņām, kas pagatavoti uz pamatnēm  $350 \text{ K}$ ,  $300 \text{ K}$  un  $222 \text{ K}$  temperatūrā, par pamatni izmantojot stiklu, zelta elektrodu uz stikla un

ITO elektrodu uz stikla. Ir redzams, ka uz stikla un ITO plānās kārtiņas sastāv no mazu TTT graudu pamatslāņa, virs kura aug lielāki adatveida kristāli. Mazo kristālu pamatslānis nav redzams kārtiņām uz zelta, tikai haotiski orientēti adatveida kristāli. Fiedler ar līdzautoriem ir parādījis, ka uz zelta (111) virsmas TTT molekulas novietojas plakani orientētas un veido sakārtotu struktūru virs 270 K [250]. Tas būtībā nozīmē, ka TTT kristāli aug perpendikulāri ārā no virsmas. Tā kā mēs izmantojam amorfu zelta slāni uz stikla, tad tik izteikta molekulu un kristālu orientācija nav sagaidāma.

Kā jau tas bija paredzams, pamatnes temperatūra kārtiņas veidošanas laikā ietekmē kristālu izmēru kārtiņā. Zemākās temperatūrās veidojas kārtiņas ar mazākiem kristālu izmēriem, kas var sapakoties blīvākā pakojumā, nekā kārtiņām, kas pagatavotas augstākā temperatūrā (skatīt attēlu 5.2.2). Blīvāku pakojumu pierāda arī izmērītie kārtiņu biezumi. Visas kārtiņas tika veidotas izmantojot vienādu daudzumu TTT vielas. Zemākās temperatūrās veidotās kārtiņas ir plānākas par augstākās temperatūrās veidotām kārtiņām. Uz zelta elektroda, izmantojot vienu un to pašu TTT daudzumu (20 mg) un uznešanas ātrumu  $45 \text{ ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , kārtiņu biezumi, kas izmērīti ar profilometru bija



**Att. 5.2.2:** Skenējošā elektronu mikroskopa attēli TTT plānām kārtiņām uz dažādām pamatnēm dažādās temperatūrās pie uznešanas ātruma  $45 \text{ ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

2,50 μm (300 K), 1,40 μm (222 K), 0,88 μm (350 K). Pie augstākām pamatnes temperatūrām parādās vairākas dažādas kristālu pakošanās formas uz dažādām pamatnēm. Uz zelta elektroda kristālu orientācija ir ar platu leņķisko sadalījumu, bet vairāk orientēti perpendikulāri plānās kārtiņas plaknei, savukārt uz stikla un ITO kristāli ir vairāk orientēti plānās kārtiņas plaknē. Dažādās kristālu orientācijas dēļ ir sagaidāmas arī atšķirīgas elektriskās īpašības.

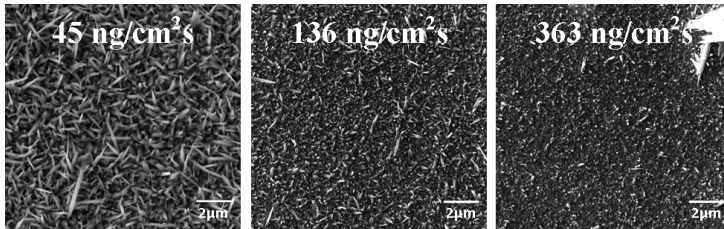
**Tabula 5.2.1:** Elektriskās īpašības TTT paraugiem, kas izveidoti uz pamatnēm dažādās temperatūrās. TTT uznešanas ātrums  $45 \text{ ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  uz stikla mērījumiem plānās kārtiņas plaknē, un uz ITO priekš mērījumiem perpendikulāri plaknei.

Pamatnes temperatūra $T_s$ kārtiņas uznešanas laikā	350 K	300 K	222 K
$\sigma_{planar}$ [ $\text{S m}^{-1}$ ]	$(2,67 \pm 0,21) \times 10^{-3}$	$(2,37 \pm 0,21) \times 10^{-3}$	$(1,75 \pm 0,21) \times 10^{-3}$
$\sigma_{normal}$ [ $\text{S m}^{-1}$ ]	-	$(1,21 \pm 0,06) \times 10^{-5}$	$(1,76 \pm 0,07) \times 10^{-5}$
$\mu_{normal}$ [ $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ]	-	$(1,19 \pm 0,12) \times 10^{-3}$	$(1,90 \pm 0,15) \times 10^{-3}$

Elektriskās īpašības, kas ir uzņemtas istabas apstākļos gaisa atmosfērā iepriekš aplūkotajās TTT plānās kārtiņās, ir apkopotas tabulā 5.2.1. Paraugiem, kas pagatavoti uz pamatnes temperatūrā 350 K, nebija iespējams izmērīt lādiņnesēju kustīgumu un elektrisko vadītspēju perpendikulāri plānās kārtiņas plaknei, jo nebija iespējams uznest augšējo elektrodu. Attālumi starp kristāliem bija pietiekami lieli, un putinot augšējo elektrodu, tas izgāja cauri kārtiņai, veidojot īssavienojumu ar apakšējo elektrodu.

Elektriskā vadītspēja adatveida TTT kristāliem ir stipri anizotropa. Longitudinālās ass virzienā tā ir vairākas kārtas lielāka par šķērsvirziena vadītspēju [222]. Hilti ar līdzautoriem ir parādījis, ka  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  kristālos vadītspējas anizotropija ir 100 līdz 1000 reizes [251]. Augstākā izmērītā vadītspēja plānās kārtiņas plaknē ir paraugam, kas pagatavots 350 K temperatūrā uz stikla (tabula 5.2.1). Šajā gadījumā kristāli ir vērsti plānās kārtiņas plaknē, bet ne konkrētā virzienā orientēti. Tomēr lādiņnesēji plānās kārtiņās var pārvietoties laterāli ar lādiņnesēju pārlēkšanu no viena kristāla uz otru. Pie zemākām pamatnes temperatūrām plaknes vadītspēja samazinās līdz ar kristālu izmēriem. Augstākā vadītspēja un lādiņnesēju kustīgums perpendikulāri plānās kārtiņas plaknei ir paraugiem kas gatavoti 222 K temperatūrā, kuros kristāli ir vismazākie un ar dažādu orientāciju. Tas nozīmē, ka mēs īsti nevaram atdalīt plaknes un perpendikulārās plaknei vadītspējas ieguldījumu kopējā elektriskajā vadītspējā. Kristālu orientācija plaknē to anizotropijas dēļ ir optimāla, lai iegūtu labu plaknes elektrisko vadītspēju. Vienam un tam pašam paraugam elektriskā vadītspēja

perpendikulāri plānās kārtiņas plaknei ir par divām kārtām zemāka, neskatoties uz faktu, ka lādiņnesēja ceļš caur kristāliem ir īss. Šādās polikristāliskās kārtiņas lādiņnesēju kustīgums ir ierobežots kristālu (graudu) robežu dēļ. Gadījumos ar blīvāku pakojumu, mazākā attāluma dēļ elektronu pārlēkšanas un transporta ceļi ir īsāki un paralēli plānās kārtiņas plaknei.



**Att. 5.2.3:** Skenējošā elektronu mikroskopa attēli TTT plānām kārtiņām, kas iegūtas ar dažādiem uznešanas ātrumiem uzstikla pamatnes 300 K temperatūrā.

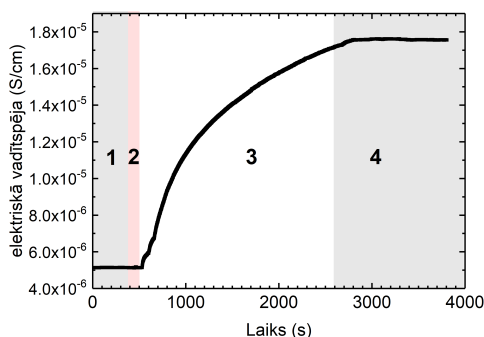
Arī vielas uznešanas ātrumam ir liela ietekme uz polikristāliskas kārtiņas morfoloģiju, kā tas ir parādīts attēlā 5.2.3. Kā jau tas bija sagaidāms, tad pie mazākiem uznešanas ātrumiem polikristāliskās kārtiņas ir ar izteiktākiem kristāliem. Pie lielākiem uznešanas ātrumiem kristālu izmēri samazinās un veidojas blīvāks pakojums. Elektriskā vadītspēja plānās kārtiņas plaknē un plāno kārtiņu blīvumi ir apkopoti tabulā 5.2.2. Augstākā elektriskā vadītspēja  $(7,03 \pm 0,21) \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$  tika iegūta kārtiņai ar vislielāko blīvumu, kas iegūta ar uznešanas ātrumu  $363 \text{ ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , kas ir ekvivalents  $2,5 \text{ nm s}^{-1}$ . Šajā gadījumā kārtiņas ir ar vismazākajiem kristālu izmēriem un visblīvāko pakojumu ar vismazāko starpgraudu attālumu.

Elektriskās vadītspējas atkarība no kristālu izmēra, kas apkopota tabulā 5.2.2, ir pretēja pētījumā par temperatūras atkarību (tabula 5.2.1). Gan zemas temperatūras, gan liels virsmas pārklāšanas ātrums nodrošina molekulāro nukleāciju, kas noved pie blīvu kārtiņu veidošanās. Pakojuma blīvumam ir dominējoša loma pār kristālu izmēru elektriskajā vadītspējā. Iegūtās elektriskās vadītspējas vērtības ir lielākas par TTT vadītspējas vērtībām, ko parādījis Inokuchi ar līdzautoriem  $(7,69 \times 10^{-5} \text{ S m}^{-1})$  [252]. Literatūrā ir

**Tabula 5.2.2:** Plāno kārtiņu, kas iegūtas ar dažādiem uznešanas ātrumiem, blīvums un elektriskā vadītspēja. Pamatnes temperatūra 300 K.

Uznešanas ātrums [ $\text{ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ]	Plānās kārtiņas blīvums [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	$\sigma_{\text{planar}}$ [ $\text{S m}^{-1}$ ]
45	0,93	$(2,37 \pm 0,21) \times 10^{-3}$
136	1,22	$(6,04 \pm 0,21) \times 10^{-3}$
363	1,80	$(7,03 \pm 0,21) \times 10^{-3}$

atrodamas vēl augstākas vadītspējas vērtības, ko ir publicējis [253], bet šajā gadījumā nav zināms parauga tips un pagatavošanas metodes. Matsunaga augsto vadītspēju TTT paraugiem skaidro ar TTT oksidēšanos [253], savukārt Inokuchi ar līdzautoriem ir novērojuši elektrovadītspējas pieaugumu par vienu kārtu, pēc parauga, kurš pagatavots vakuumā, eksponēšanas skābeklī. [252]. Līdzīga gaisa ietekme tika novērota arī šiem paraugiem veicot vadītspējas mērījumus ar 4 kontaktu metodi, paraugiem vakuumā to gatavošanas laikā un pēc tam kamerā ielaižot gaisu. Attēlā 5.2.4 ir parādīta gaisa ietekme uz elektrisko vadītspēju paraugam, kurš gatavots ar pamatnes temperatūru 222 K un uznešanas ātrumu  $45 \text{ ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Vispirms kamerā ielaižot slāpekli, parauga vadītspēja neizmainījās, bet pēc tam kameru izvēdinot ar gaisu, parauga elektriskā vadītspēja pieauga 3,4 reizes no  $5,13 \times 10^{-6}$  līdz  $1,75 \times 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$ . Ieslēdzot turbomolekulāro sūkni, un atsūkņējot vakuumu, parauga elektriskā vadītspēja nemainījās un neatgriezās sākotnējā vērtībā. Līdz ar to, notiek neatgriezeniska TTT oksidēšana.



**Att. 5.2.4:** Elektriskās vadītspējas izmaiņas, kamerā ielaižot slāpekli un gaisu. 1 - Vakuums, spiediens  $6 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ , turbomolekulārā sūkņa apstāšanās, 2 - Slāpeklis tiek ielaists kamerā, 3 - kamerā tiek ielaists gaisa, 4 - turbomolekulārā sūkņa ieslēgšana, vakuums.

Ja TTT oksidējas gaisā un pieaug tā vadītspēja, tad tā vadītspēju ir iespējams paaugstināt to dopējot. TTT plānu kārtiņu dopēšana ir apskatīta tālākās nodaļās.

### 5.2.3 Secinājumi par plāno kārtiņu morfoloģijas ietekmi uz elektriskajām īpašībām

Ir nepieciešams noteikts uznešas vielas daudzums, lai ar termiskās iztvaicēšanas vakuumā metodi iegūtu homogēnu kārtiņu ar tilpuma vadītspēju, kas raksturo pašu tilpuma materiālu. Sākotnēji augot kārtiņai dominē lādiņnesēju tunelēšana starp vielas klasteriem veidojot perkolācijas

tīklu. Kārtnas vadītspēja ir eksponenciāli atkarīga no kārtnas biezuma. Pie lielākām uznestām vielas masām veidojas viendabīga kārtna un elektriskā vadītspēja pieaug lineāri, pieaugot kārtnas biezumam. Šādās kārtnās ar tilpuma materiālu dominē pārlēkšanas mehānisms lādiņnesēju transportam.

Polikristāliskās plānās kārtnās graudu robežas spēlē lielu lomu lādiņnesēju transportā. Graudu robežas var veidot lādiņnesēju lamatu līmeņus. Piemēram, nebija iespējams noteikt lādiņnesēju kustīgumu DMAAzi savienojuma polikristāliskām kārtnām, jo tajās tika konstatēti dziļi lādiņnesēju lamatu līmeņi. Šie līmeņi, kā arī plašais enerģētiskais sadalījums stipri apgrūtina lādiņnesēju transportu, jo molekulām pievienojot telpiskās grupas, kas palīdz veidot amorfu struktūru, dziļie līmeņi netika konstatēti.

Vadītspēja TTT un tā atvasinājumu plānās kārtnās ir anizotropiska un stipri atkarīga no kristālu izmēriem un pakojuma. Plānās kārtnas morfoloģiju ir iespējams modificēt plašās robežās ar attiecīgiem plānās kārtnas uznešanas parametriem - pamatnes materiālu, uznešanas ātrumu un pamatnes temperatūru, spiedienu vakuuma-kamerā un citiem. Lielāki un vairāk plaknē orientēti kristāli aug palielinot pamatnes temperatūru līdz 350 K, līdz ar to pieaug arī elektriskā vadītspēja plānās kārtnās plaknē, jo TTT adatveida kristālu vadītspēja to garenvirzienā var būt pat par 5 kārtām lielāka nekā šķērsvirzienā.

Palielinot materiāla uznešanas ātrumu un samazinot pamatnes temperatūru tiek iegūtas kārtnas ar mazākiem kristāliem un blīvāku pakojumu. Šīs kārtnas uzrāda lielāku elektrisko vadītspēju par kārtnām ar lielākiem kristāliem, bet mazāku pakojuma blīvumu. Līdz ar to var secināt, ka lādiņnesēju transportā un elektriskās vadītspējas veidošanā pakojuma blīvumam ir lielāka nozīme par kristālu izmēriem.

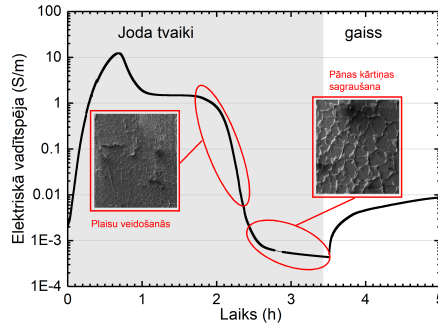
## 5.3 P-tipa plānas kārtnas

### 5.3.1 P-tipa TTT plānas kārtnas

Lai paaugstinātu plāno kārtiņu vadītspēju, tās tika dopētas ar jodu. Dopējot TTT un tā atvasinājumus ar jodu tika iegūtas p-tipa vadītspējas kārtnas. Tika pielietotas abas 4.2.4 nodaļā aprakstītās metodes.

Veicot pēc parauga pagatavošanas dopēšanu joda tvaikos, tika mērīta parauga elektriskā vadītspēja dopēšanas gaitā. Attēlā 5.3.1 ir parādīta elektriskās vadītspējas izmaiņas TTT dopēšanas joda tvaikos laikā. Ievietojot kārtni piesātinātos joda tvaikos, TTT plānās kārtnas vadītspēja pieaug par par 4 kārtām sasniedzot maksimālo vērtību aptuveni pēc 1 h. Ilgāka kārtnas eksponēšana joda tvaikos rada elektriskās vadītspējas samazināšanos, kam ir divi iemesli. Pirmkārt, plānās kārtnas īpašības tiek ietekmētas pārdopēšanas ar jodu uz kārtnas virsmas dēļ, kas vadītspēju samazina par vienu kārtu, no  $12,3 \text{ S m}^{-1}$  līdz  $1,5 \text{ S m}^{-1}$ . Otrkārt, liekā joda absorbcija veido plaisas plānā

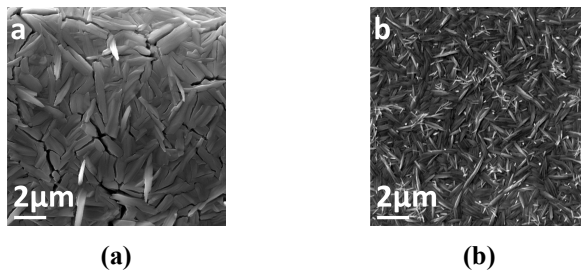




**Att. 5.3.1:** Elektriskās vadītspējas izmaiņas TTT dopēšanas joda tvaikos laikā. Ievietotie attēli parāda Skenējošā elektronu mikroskopa attēlus plānas kārtiņas virsmā, kad tiek novērota plaisu veidošanās kārtiņā.

kārtiņā. Pēc 1,6 h eksponēšanas joda tvaikos notiek straujš elektriskās vadītspējas kritums pat par 3 kārtām kārtiņas saplaisāšanas dēļ (skatīt 5.3.1 un 5.3.2a attēlus).

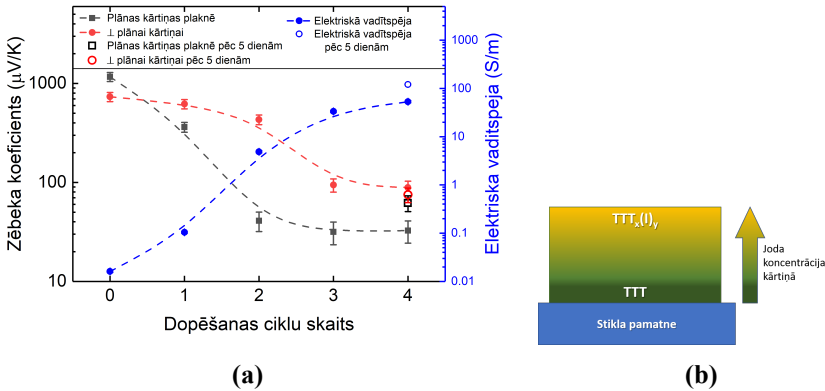
Ja parauga eksponēšana joda tvaikos tiek pārtraukta pirms elektriskā vadītspēja sāk kristies, tad pēc kameras izvēdināšanas ar gaisu elektriskā vadītspēja tipiski pieaug vēl par 1 kārtu. Acīmredzot notiek liekā joda desorbēcija, kā arī izlīdzinās joda koncentrācija kārtiņas tilpumā, tam vienmērīgi difundējot plānās kārtiņas tilpumā.



**Att. 5.3.2:** Skenējošā elektronu mikroskopa attēli TTT jodīda plānām kārtiņām, kas iegūtas (a) plānās kārtiņas dopējot joda tvaikos, (b) veidojot plānas kārtiņas reaktīvā sublimēšanas procesā.

Lai iegūtu augstas elektriskās vadītspējas paraugus ir jāpārvar vai jāsamazina kārtiņu plaisāšana. Joda difūzijas paraugā ir relatīvi lēns process, tādēļ kārtiņā veidojas joda koncentrācijas gradients. Uz kārtiņas virsmas joda koncentrācija ir vislielākā, bet pie pamatnes virsmas tā ir vismazākā. Lai no tā izvairītos, tika veikta cikliska parauga dopēšana joda tvaikos ar īsiem intervāliem. 1 min paraugs tika turēts joda tvaikos, un tad 30 min tam ļāva

relaksēt gaisā, pēc kā atkal tas tika ievietots joda tvaikos. Šajos 30 min dopēšanas pārtraukumos jods turpina difundēt paraugā, samazinot joda koncentrācijas gradientu un veidojot vienmērīgāku joda sadalījumu. Šāds process tika atkārtots vairākas reizes. Tas ļāva iegūt TTT jodīda kārtiņas ar vadītspēju līdz  $121 \text{ S m}^{-1}$ .

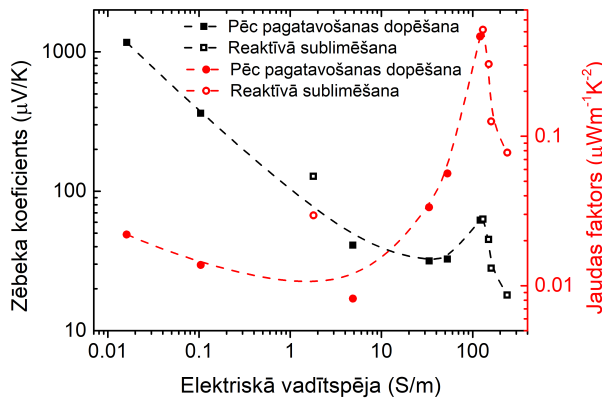


**Att. 5.3.3:** Zēbeka koeficientu un elektriskās vadītspējas izmaiņas atkarībā no dopēšanas ciklu skaita (a) un Joda koncentrācijas gradienta shematisks attēlojums (b).

Joda koncentrācijas gradientu un lēno difūziju paraugā arī apstiprina eksperiments, kurā pēc katra dopēšanas cikla tika mērīts Zēbeka koeficients plānas kārtiņas plaknē un perpendikulāri kārtiņai (skatīt 5.3.3 attēlu). Zēbeka koeficients plānās kārtiņas plaknē tīrām TTT kārtiņām ir  $1170 \mu\text{V K}^{-1}$  un dopējot tās ar jodu, elektriskā vadītspēja aug par vairākām kārtām, bet Zēbeka koeficients strauji samazinās. Pēc viena dopēšanas cikla ir redzams, ka plaknē Zēbeka koeficients ir mazāks, nekā perpendikulāri plaknei. Nākamajos dopēšanas ciklos tas ir vēl izteiktāks, piemēram, pēc 2 dopēšanas cikla plaknē Zēbeka koeficients ir  $41 \mu\text{V K}^{-1}$ , bet perpendikulāri  $432 \mu\text{V K}^{-1}$ . Uzreiz pēc ceturrtā dopēšanas cikla plaknē Zēbeka koeficients ir  $33 \mu\text{V K}^{-1}$ , bet perpendikulāri  $89 \mu\text{V K}^{-1}$ . Savukārt izmērot Zēbeka koeficientus abos virzienos paraugam 5 dienas pēc 4 dopēšanas cikla, abi divi Zēbeka koeficienti ir izlīdzinājušies: plaknē Zēbeka koeficients ir  $62 \mu\text{V K}^{-1}$ , bet perpendikulāri  $75 \mu\text{V K}^{-1}$ . Kā redzams arī elektro vadītspēja ir pieaugusi no  $53 \text{ S m}^{-1}$  līdz  $121 \text{ S m}^{-1}$ . Tas ir izskaidrojams ar to, ka šādā veidā dopējot kārtiņu, virsma ir pārdopēta, bet kārtiņa pie pamatnes vēl nav (skatīt 5.3.3b attēlu). Mērot Zēbeka koeficientu un elektrisko vadītspēju plānās kārtiņas plaknē, pārdopētā daļa un nedopētā kārtiņas daļa ir paralēlā slēgumā, savukārt mērot Zēbeka koeficientu perpendikulāri plaknei, abas daļas ir virknes slēgumā, kas rada lielāku elektrisko potenciālu, nekā paralēlā gadījumā.

Lēnās joda difūzijas rezultātā pēc 5 dienām tas ir vienmērīgi difundējis pa visu paraugu un Zēbeka koeficients dažādos virzienos izlīdzinās.

Lai gan dopēšana ar jodu paaugstina elektrisko vadītspēju par vairākām kārtām, tā dramatiski samazina Zēbeka koeficientu no  $1170 \mu\text{V K}^{-1}$  tīrai TTT kārtiņai ar elektrisko vadītspēju  $0,02 \text{ S m}^{-1}$  līdz  $28 \mu\text{V K}^{-1}$  un elektrisko vadītspēju  $34 \text{ S m}^{-1}$ . Tālāka plāno kārtiņu dopēšana ar jodu noved pie masīvas rekristalizācijas un kārtiņas saplaisāšanas. Lai to apietu un iegūtu kārtiņas ar augstāku elektrisko vadītspēju, tika veikta kārtiņu dopēšana to pagatavošanas laikā jeb reaktīvā sublimēšana joda atmosfērā. Mainot joda tvaiku spiedienu kamerā, tika iegūtas kārtiņas ar dažādu joda koncentrāciju. Ar lielāku joda tvaika spiedienu tika iegūtas kārtiņas ar lielāku elektrisko vadītspēju, taču zemu Zēbeka koeficientu, kas rezultējas arī ar samazinātu jaudas faktoru (skatīt 5.3.4 attēlu). Attēlā 5.3.2b ir parādīta plānās kārtiņas morfoloģija paraugam, kas iegūts ar reaktīvo izputināšanu joda atmosfērā. Parauga elektriskā vadītspēja ir  $160 \text{ S m}^{-1}$ . Kristālu (graudu) izmēri šādā veidā iegūtai kārtiņai ir mazāki, par kristālu izmēriem tīrai TTT kārtiņai, kas iegūta ar tādu pašu uznešanas ātrumu ( $45 \text{ ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) un pamatnes temperatūru ( $300 \text{ K}$ ). Joda koncentrācijas pieaugums dod minimālu uzlaboju elektriskajai vadītspējai, kas ir ierobežota graudu robežu dēļ. Zemā Zēbeka



**Att. 5.3.4:** Zēbeka koeficientu un jaudas faktoru atkarība no plāno kārtiņu elektriskā vadītspējas. Ar aizpildītiem vidiem attēloti rezultāti ar pēc pagatavošanas dopēšanu un tukšiem vidiem ir attēloti rezultāti reaktīvajai sublimēšanai joda tvaikos.

koeficienta dēļ šādām kārtiņām ir zems jaudas faktors. Augstākais sasniegtais jaudas faktors TTT jodīda kārtiņām ir  $0,52 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$  pie elektriskās vadītspējas  $130 \text{ S m}^{-1}$  un Zēbeka koeficienta  $63 \mu\text{V K}^{-1}$ . Šajā punktā ir sagaidāma  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  stehiometrija, kas pēc literatūras datiem ir ar visaugstāko

termoelektrisko efektivitāti [224, 254]. Šajā gadījumā paraugs tika veidots ar reaktīvo sublimēšanu, bet ļoti līdzīgi parametri tika iegūti arī ar pēc pagatavošanas dopēšanu joda tvaikos:  $0,46 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ ,  $121 \text{ S m}^{-1}$  un  $62 \mu\text{V K}^{-1}$ . Iegūtie rezultāti ir par kārtu mazāki nekā dopētām politiofēna kārtiņām, ko ir ziņojis Glauzell ar līdzautoriem [255], bet ir jāpiemin, ka šajā darbā rezultāti ir iegūti veicot mērījumus gaisā normālos apstākļos, bet Glauzell ar līdzautoriem mērījumus ir veicis inertos apstākļos (slāpekļa atmosfērā), turklāt TTT jodīda plānām kārtiņām elektrisko vadītspēju varētu uzlabot, uzlabojot kristālu orientāciju kārtiņā.

### 5.3.2 P-tipa TTT atvasinājumu plānas kārtiņas

Līdzīgi kā TTT plānās kārtiņas arī TTT atvasinājumu plānās kārtiņas tika dopētas ar jodu, tās ievietojot joda tvaikos. Dopēto kārtiņu termoelektriskās īpašības ir attēlotas tabulā 5.3.1. Visvairāk elektriskā vadītspēja ir uzlabojusies 2,8-MeOMeTTT plānajām kārtiņām - 1607 reizes, sasniedzot  $2,25 \text{ S m}^{-1}$ , taču Zēbeka koeficients ir nokrities 10 reizes līdz  $48 \mu\text{V K}^{-1}$ . 2,8-iPrMeTTT savienojuma plānajām kārtiņām elektriskā vadītspēja ir uzlabojusies 483 reizes, sasniedzot  $7 \text{ S m}^{-1}$  un Zēbeka koeficientu  $216 \mu\text{V K}^{-1}$ . Salīdzinoši augstais Zēbeka koeficients arī nodrošina augstākā jaudas faktoru  $PF = 0,33 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ .

Dopētājām kārtiņām ar rentgenfluorescences spektroskopiju tika noteikta sēra/joda attiecība paraugos. Līdz šim ir zināmas vairākas TTT jodīda kristālu fāzes ar dažādu joda attiecību: TTTI (sēra/joda attiecība  $S/I = 4,00$ ), TTTI<sub>2</sub>I<sub>3+δ</sub> ( $\delta \sim 0,1$  un  $S/I = 2,58$ ) un TTTI<sub>~2,8</sub>. Kristāli ar šādām fāzēm uzrāda visaugstākās elektriskās vadītspējas, sasniedzot attiecīgi  $7 \times 10^3 \text{ S m}^{-1}$ ,  $10^5 \text{ S m}^{-1}$ ,  $8 \times 10^3 \text{ S m}^{-1}$  [256]. Jāņem vērā, ka šīs vērtības ir noteiktas monokristāliem, nevis plānām kārtiņām.

**Tabula 5.3.1:** Termoelektriskās īpašības ar jodu dopētām TTT atvasinājumu plānām kārtiņām.

Savienojums	Sēra/joda attiecība	Elektriskā vadītspēja $\sigma_{planar}$ [ $\text{S m}^{-1}$ ]	Zēbeka koeficients [ $\mu\text{V K}^{-1}$ ]	Jaudas faktors $PF$ [ $\mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ ]
TTT	2,86	0,952	25	$5,95 \times 10^{-4}$
2-MeTTT	2,06	7,22	20	$2,89 \times 10^{-3}$
2-MeOTTT	1,95	0,0830	17	$2,52 \times 10^{-5}$
2,8-diMeTTT	2,85	0,442	85	$3,20 \times 10^{-3}$
2,8-iPrMeTTT	2,92	7,00	216	$3,27 \times 10^{-1}$
2,8-MeOMeTTT	2,08	2,25	48	$5,27 \times 10^{-3}$
2,8-diMeOTTT	1,95	0,644	175	$1,97 \times 10^{-2}$

Šajā darbā pētītās kārtiņas var iedalīt divās grupās, vienai grupai sēra/joda attiecība ir  $2,02 \pm 0,06$  (2-MeTTT, 2-MeOTTT, 2,8-MeOMeTTT un

2,8-diMeOTTT), otrai grupai tā ir  $2,89 \pm 0,04$  (TTT, 2,8-diMeTTT, iPrMeTTT). Pirmā grupa atbilst stehiometrijai 'TTT<sub>2</sub>', bet otrā grupa atbilst aptuveni 'TTT<sub>3</sub>I<sub>4+δ</sub>', kur  $\delta \sim 0,1$ . Šī stehiometrija attiecīgi ir ekvivalenta gadījumam TTTI + TTT<sub>2</sub>I<sub>3+δ</sub>, (Aprēķinot  $S/I = 2,93$ ). Tā kā nav novērotas viennozīmīgas likumsakarības starp Zēbeka koeficientu un dopēšanas koncentrāciju jeb sēra/joda attiecību, tad var secināt, ka lielās atšķirības Zēbeka koeficientos un elektriskās vadītspējas vērtībās rodas molekulu struktūras ietekmes dēļ, nevis atšķirīgas dopēšanas koncentrācijas dēļ.

### 5.3.3 Secinājumi par tetratotetracēna un tā atvasinājumu dopētām kārtiņām

Ar jodu dopējot TTT atvasinājuma plānās kārtiņas, visvairāk vadītspēja pieauga 2,8-MeOMeTTT plānajām kārtiņām - 1607 reizes. Zīmīgi, ka šī materiāla plāno kārtiņu morfoloģija ir izteikta nesakārtotu adatveida kristālu struktūra. Palielinoties vadītspējai tā Zēbeka koeficients ir samazinājies 10 reizes. 2,8-iPrMeTTT savienojumiem dopējot vadītspēja pieaug vairāk kā 400 reizes, un Zēbeka koeficients samazinājies tikai 4 reizes. Tas rezultējas ar vislielāko jaudas faktoru starp ar jodu dopētām TTT atvasinājumu plānajām kārtiņām -  $0,33 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ .

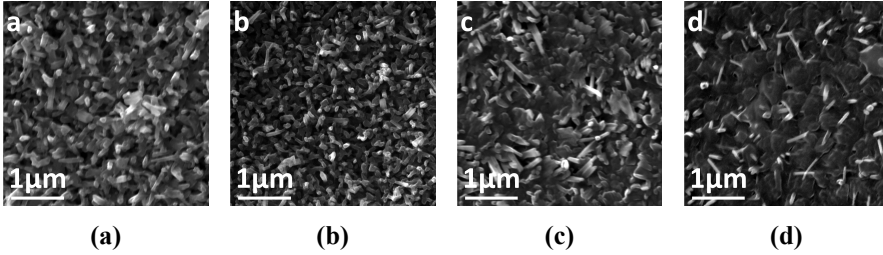
Dopētājām kārtiņām ar rentgenfluorescences spektroskopiju tika noteikta sēra/joda attiecība paraugos. Šajā darbā pētītās kārtiņas var iedalīt divās grupās, vienai grupai sēra/joda attiecība ir  $2,02 \pm 0,06$  (2-MeTTT, 2-MeOTTT, 2,8-MeOMeTTT un 2,8-diMeOTTT), otrai grupai tā ir  $2,89 \pm 0,04$  (TTT, 2,8-diMeTTT, iPrMeTTT). Pirmā grupa atbilst stehiometrijai 'TTT<sub>2</sub>', bet otrā grupa atbilst aptuveni 'TTT<sub>3</sub>I<sub>4+δ</sub>', kur  $\delta \sim 0,1$ . Šī stehiometrija attiecīgi ir ekvivalenta gadījumam TTTI + TTT<sub>2</sub>I<sub>3+δ</sub>, (Aprēķinot  $S/I = 2,93$ ). Nav novērotas viennozīmīgas likumsakarības starp Zēbeka koeficientu un dopēšanas koncentrāciju jeb sēra/joda attiecību, līdz ar to var secināt, ka lielās atšķirības Zēbeka koeficientos un elektriskās vadītspējas vērtībās rodas molekulu struktūras ietekmes dēļ nevis atšķirīgas dopēšanas koncentrācijas dēļ.

## 5.4 N-tipa plānas kārtiņas

### 5.4.1 N-tipa TTT plānas kārtiņas

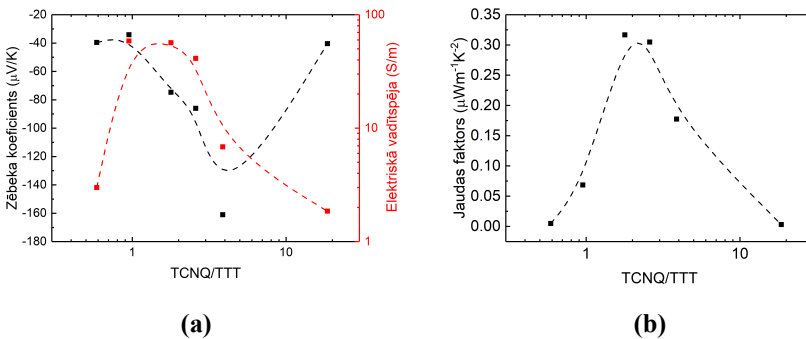
N-tipa plānās kārtiņas tika iegūtas reaktīvā divu vielu vienlaicīgā sublimēšanas procesā, sublimējot vienlaicīgi TTT un TCNQ. Tika veikta kontrolēta vienlaicīga TTT un TCNQ termiskā iztvaicēšana no diviem neatkarīgiem avotiem, izmantojot metodi, kas ir aprakstīta 4.2.5 nodaļā un iekārtu, kas aprakstīta 4.1.2 nodaļā. Tika pagatavota paraugu sērija ar vairākām stehiometrijām, mainot TCNQ:TTT masu attiecību no 0,34 līdz 10,77, kas atbilst molārai attiecībai 0,58 līdz 18,6. Masas attiecība tika

uzraudzīta ar kvarca kristāla rezonatoru katrai komponentei. TCNQ:TTT attiecībai ir liela ietekme uz plānās kārtiņas morfoloģiju (skatīt 5.4.1 attēlu), elektrisko vadītspēju un Zēbeka koeficientu (skatīt 5.4.2 attēlu). Kārtiņas ar lielāku TCNQ koncentrāciju sastāv no pārsleveida kristāliem, kamēr kārtiņās ar mazu TCNQ koncentrāciju kristāli ir adatveida (skatīt 5.4.2 attēlu).



**Att. 5.4.1:** Skenējoša elektronu mikroskopa attēli TCNQ:TTT plānām kārtiņām ar dažādu TCNQ:TTT molāro attiecību (noteikta no masu attiecības): (a) 1,8, (b) 2,6, (c) 3,9 un (d) 18,6.

Lielākais termoelektriskais jaudas faktors ir sasniegts kārtiņām ar TCNQ:TTT molāro attiecību  $\approx 2$  (skatīt 5.4.2). To apstiprina arī literatūrā atrodamie teorētiskie aprēķini [223]. Sasniegtais termoelektriskās jaudas faktors pie šīs attiecības ir  $0,33 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$  pie elektriskās vadītspējas  $57 \text{ S m}^{-1}$  un Zēbeka koeficientu  $-75 \mu\text{V K}^{-1}$ . Lai gan lielākais Zēbeka koeficients tika sasniegts pie TCNQ:TTT molārās attiecības 3,9, un ir attiecīgi  $-161 \mu\text{V K}^{-1}$ . Diemžēl pie šīs molārās attiecības elektriskā vadītspēja ir par kārtu mazāka ( $6,8 \text{ S m}^{-1}$ ), kas samazina jaudas faktoru līdz  $0,18 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ .



**Att. 5.4.2:** (a) Zēbeka koeficienta un elektriskās vadītspējas atkarība no TCNQ un TTT molārās attiecības. (b) TCNQ:TTT plāno kārtiņu termoelektriskās jaudas faktora atkarība no TCNQ un TTT molārās attiecības.

Sasniegtie jaudas faktori ir salīdzināmi ar vairumu nesen publicētiem rezultātiem n-tipa no šķīduma pagatavotām kārtiņām [257, 258]. Kā

izņēmumu var minēt Shi ar līdzautoriem publicētos par divām kārtām augstsākus termoelektriskos jaudas faktorus un elektrisko vadītspēju n-tipa kārtiņām

no poly {[7-fluoro-1-(4-octadecyldocosyl)-1,3-dihydro-2H-indol-2-one-6-yl-3-ylidene](benzo[1,2-b:4,5-b']difuran-2,6-dione-3,7-diylidene)[7-fluoro-1-(4-octadecyldocosyl)-1,3-dihydro-2H-indol-2-one-3-ylidene-6-yl]vinylene} (FBDPPV) [259]. Jāpiemin, ka šie rezultāti ir mērījumiem inertā slāpekļa atmosfērā, kamēr mērījumi (TCNQ)TTT plānajām kārtiņām ir veikti gaisā normālos apstākļos. (TCNQ)TTT kārtiņas ir stabilas un neizrāda degradēšanās pazīmes vairāku nedēļu garumā, kamēr tika veikti mērījumi.

### 5.4.2 Secinājumi par n-tipa tetratiotetracēna kārtiņām

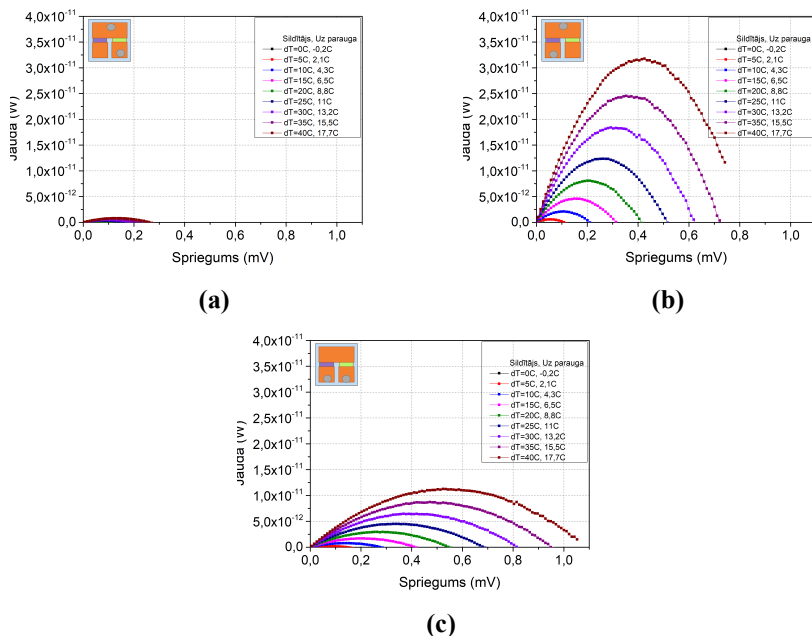
P-tipa TTT kārtiņām pievienojot TCNQ molekulas ir iespējams iegūt kārtiņas ar n-tipa vadītspēju. Mainot vielu uznešanas ātrumus divu vielu vienlaicīgas sublimēšanas procesā ir iespējams izveidot TCNQ:TTT kārtiņas ar dažādu vielu attiecību, līdz ar to arī ar atšķirīgām termoelektriskajām īpašībām. Visas iegūtās kārtiņas ir polikristāliskas. Kārtiņas ar lielāku TCNQ koncentrāciju sastāv no pārsleveida kristāliem, kamēr kārtiņas ar mazu TCNQ koncentrāciju kristāli ir adatveida un ļoti līdzīgi TTT kristāliem, kas arī bija sagaidāms. Lielākais termoelektriskais jaudas faktors  $0,33 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$  tiek sasniegts pie TCNQ:TTT molārās attiecības  $\approx 2$ . Vislielākais pēc moduļa sasniegtais Zēbeka koeficients n-tipa TCNQ:TTT kārtiņām ir  $-161 \mu\text{V K}^{-1}$ , un tas tika sasniegts pie molārās attiecības 3,9.

## 5.5 Termoelektriskais ģenerators

### 5.5.1 Planārs plāno kārtiņu termoelektriskais ģenerators

Lai demonstrētu pētīto materiālu potenciālu praktiskos pielietojumos, tika izveidots planārs termoelektriskais ģenerators. Ģenerators koncepts un izveides soļi ir aprakstīti 4.2.11 nodaļā. Aktīvo slāņu garums temperatūras gradienta virzienā ir 2 mm un platums 9 mm, bet kopējais ierīces laukums ir aptuveni  $5 \text{ cm}^2$ . Aktīvo slāņu biezumi ir minimāli:  $1,2 \mu\text{m}$  un  $2,5 \mu\text{m}$ .

Lai TEG darbotos efektīvi ir nepieciešams salāgot abas tā aktīvās daļas (p-tipa vadītspējas daļu un n-tipa vadītspējas daļu), jo abas daļas tiek saslēgtas virknē. Tā kā augsta elektriskā vadītspēja un augsts Zēbeka koeficients nav savienojamas lietas, tad ir jāatrod viduseļš ar maksimālo jaudas faktoru. TEG p un n-tipa daļām ir jābūt līdzīgām elektriskajām vadītspējām, lai strāva, kas tiek ģenerēta vienā daļā, spētu izplūst cauri otra tipa daļai. Tāpat arī Zēbeka koeficientiem ir jābūt līdzīgiem pēc moduļa. To uzskatāmi parāda pirmais mēģinājums izveidot planāru TEG, kuram p-tipa slānim Zēbeka koeficients bija  $38 \mu\text{V K}^{-1}$ , bet n-tipa slānim  $-105 \mu\text{V K}^{-1}$ . Būtībā n-tipa daļa viena pati bija efektīvāka par TEG, kas sastāv no abām daļām. Skatīt



**Att. 5.5.1:** Jaudas līknes nesabalansētam planāram TEG: (a) p-tipa daļai, (b) n-tipa daļai, (c) TEG jeb abām daļām kopā.

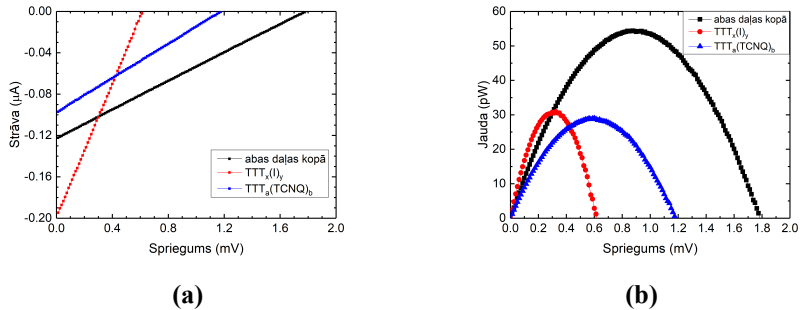
### 5.5.1 attēlu.

Izveidojot TEG ar elektriskā vadītspēju p-tipa daļai ir  $88 \text{ S m}^{-1}$  un n-tipa kārtiņai  $12 \text{ S m}^{-1}$ , kamēr Zēbeka koeficienti ir attiecīgi  $62 \mu\text{V K}^{-1}$  un  $-118 \mu\text{V K}^{-1}$ , rezultējas ar termoelektriskās jaudas faktoriem  $0,33 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$  un  $0,16 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ . Izgatavotās ierīces voltampēru raksturlīknes p-tipa, n-tipa un abām TEG daļām kopā ir attēlotas 5.5.2 attēlā. Temperatūras gradients  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  (30 līdz  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ) tika uzlikts uz TEG izmantojot Peltjē elementus. Maksimālā jauda pie  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  gradienta sasniedza  $55 \text{ pW}$  pie  $0,9 \text{ mV}$  sprieguma tuvu normāliem istabas apstākļiem. Šāds temperatūras diapazons tika izvēlēts, jo mērķis un potenciālais pielietojums ir pārveidot izniekoto zema līmeņa siltumu.

Pagatavotais TEG prototips ir stabils: jaudas samazināšanās divu nedēļu laikā pēc tā izgatavošanas ir mazāka par  $10 \%$ . Ģenerators jauda ir lielāka par nesen publicētajiem datiem polianilīna/grafēna-PEDOT:PSS daudzslāņu sistēmām [195]. Novērtējot aptuveni  $10 \times 10 \text{ cm}$  masīvs būtu pietiekams, lai varētu veidot sensorus savienojumus (nodrošināt enerģiju datu pārraidei) tuvu istabas temperatūrai normālos apstākļos. TEG jauda lielākoties ir ierobežota ar aktīvo slāņu slikto elektrisko vadītspēju. To vadītspēja varētu tikt uzlabota ar piemērotu kristālu orientāciju, kas ir vērsta temperatūras gradienta virzienā, jo adatveida TTT kristāli ir anizotropi un ar vislielāko vadītspēju kristāla



garākās ass virzienā. Piedevām elektrisko vadītspēju ietekmē graudu robežas. Blīvāks pakojums un kristālu orientācija paralēli plānās kārtiņas plaknei samazinātu elektronu lēcienu barjeru un saīsinātu to transporta ceļu.



**Att. 5.5.2:** TEG voltampēru raksturlīknes (a) un jaudas līknes (b) atkarībā no sprieguma.

### 5.5.2 Secinājumi par planāro plāno kārtiņu TEG

Ir nodemonstrēts, ka ar attiecīgu TTT un to atvasinājumu plāno kārtiņu dopēšanu ir iespējams iegūt abu tipu vadītspējas (gan p-tipa, gan n-tipa) termoelektriski aktīvas organisko materiālu plānās kārtiņas. Ir izveidotas TTT jodīda plānās kārtiņas ar termoelektrisko jaudas faktoru  $PF = 0,52 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ , elektrisko vadītspēju  $\sigma = 130 \text{ S m}^{-1}$  un Zēbeka koeficientu  $S = 63 \mu\text{V K}^{-1}$ . Attiecīgi ir izveidotas n-tipa TTT:TCNQ plānās kārtiņas ar termoelektrisko jaudas faktoru  $PF = 0,33 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ , elektrisko vadītspēju  $\sigma = 57 \text{ S m}^{-1}$  un Zēbeka koeficientu  $S = -75 \mu\text{V K}^{-1}$ . Šis sasniegums ir atļāvis nodemonstrēt organisko plāno kārtiņu planāra tipa TEG darbību un pierādīt tā konceptu. Termoelektriskais ģenerators tika izveidots divos termiskās iztvaicēšanas vakuumā ciklos, uz vienas vara pamatnes uznesot gan p-tipa TTT jodīda kārtiņu, gan n-tipa TTT:TCNQ kārtiņu. TEG sastāv no 1 aktīvo elementu pāra (1 p-tipa un 1 n-tipa elements) un tā jauda vienam aktīvo elementu pārim ir  $5,5 \text{ pW K}^{-1}$  apkārtējās vides temperatūrā. TEG jauda galvenokārt ir ierobežota plānās kārtiņas vadītspējas dēļ. Lai palielinātu TEG jaudu ir nepieciešams iegūt kārtiņas ar lielāku elektrisko vadītspēju, nesamazinot to Zēbeka koeficientus. Tas būtu izdarāms optimizējot kristālu orientāciju plānajās kārtiņās, kā arī samazinot graudu robežas.



## 6. nodaļa

# DARBA SECINĀJUMI UN AIZSTĀVĀMĀS TĒZES

### 6.1 Secinājumi

Organisko molekulu struktūrām ir liela ietekme uz plāno kārtiņu morfoloģiju un elektriskajām, termoelektriskajām īpašībām. Diemžēl gadījums, kad ciešāks jeb kompaktāks molekulu sakārtojums nodrošina labāku lādiņnesēju transportu cietvielā, izpildās kristālos vai sakārtotās sistēmās, kuras nevar izveidot ar vienkāršām plānu kārtiņu iegūšanas metodēm. Mazmolekulāru savienojumu plānās kārtiņas bieži ir polikristāliskas.

Polikristālisku kārtiņu gadījumā ir izteiktas graudu robežas, kuras darbojas kā lādiņnesēju transporta lamatas vai barjeras. Tām ir liela ietekme uz kārtiņu elektriskajām īpašībām, līdz ar to ir ļoti svarīgi samazināt vai novērst graudu robežas plānās kārtiņās. Pievienojot molekulām nekonjugētas tilpuma grupas, tās palīdz veidot amorfas kārtiņas, kurās var neparādīties graudu robežas. Šādu vielu plānas kārtiņas var izveidot ar šķīduma metodēm, kas ir to priekšrocība. Tomēr, jāņem vērā, ka tilpuma grupas dēļ, lādiņnesējiem ir jāpārvar lielāks attālums no vienas molekulas uz otru. Attālumu var mainīt ar tilpuma grupas izmēru un skaitu, kas varētu uzlabot lādiņnesēju kustīgumu.

Tetratotetracēns (TTT) ir zināms, kā labs termoelektriskais materiāls. Plāno kārtiņu morfoloģijas uzlabošanai tika izmantoti dažādi TTT atvasinājumi. Neskatoties uz pievienotajām grupām, vienīgais kārtiņu ieguves veids bija termiskā iztvaicēšana vakuumā, rezultātā veidojās polikristāliska kārtiņu struktūra. Ir jāņem vērā, ka lielu telpisko grupu pievienošana apgrūtināja šo savienojumu plāno kārtiņu iegūšanu, jo, piemēram, TTT ar pievienotu fenilgrupu sublimēšanas procesā sadalās. Tādēļ galvenais uzdevums ir nevis amorfas struktūras iegūšana, bet gan graudu

robežu ietekmes samazināšana.

Papildus ir jāņem vērā, ka plāno kārtiņu termoelektriskās īpašības ietekmē kārtiņu veidojošo vielu tīrība. Izmantojot mazu vielu daudzumu ir izdevies realizēt procedūru, ar kuru noteikt potenciāli piemērotākos TTT atvasinājumus termoelektrisko ierīču izveidei. Procesa laikā veidojot plānās kārtiņas ar termiskās iztvaicēšanas vakuumā metodi, ir panākta pietiekama plāno kārtiņu tīrība, lai novērotu aizvietotājgrupu ietekmi uz plāno kārtiņu morfoloģiju un secīgi uz termoelektriskajām īpašībām.

Kārtiņām, kuras tiek iegūtas ar vielas termiskās iztvaicēšanas vakuumā metodi, morfoloģiju ir iespējams optimizēt, mainot plāno kārtiņu uznešanas parametrus. Kā jau tas bija sagaidāms, palielinot materiāla uznešanas ātrumu vai samazinot pamatnes temperatūru tiek iegūtas kārtiņas ar mazākiem kristāliem. Šādām kārtiņām ir vislielākā elektriskā vadītspēja, jo mazāki kristāli var blīvāk pakoties. No tā var secināt, ka graudu robežas rada lielāku ietekmi uz plānās kārtiņas elektrisko vadītspēju, nekā kristāla izmērs.

Neskatoties uz morfoloģijas optimizēšanu, maksimālo termoelektrisko efektivitāti ierobežo paša materiāla termoelektriskās īpašībās. Tālākai īpašību uzlabošanai ir nepieciešama materiālu dopēšana, ar kuras palīdzību plānās kārtiņās var tikt iegūta gan p, gan n-tipa vadītspēja. Dopējot TTT kārtiņas ar jodu, ir iespējams iegūt p-tipa kārtiņas ar paaugstinātu elektrisko vadītspēju. Dopēšanai tika izmantotas divas metodes: TTT sublimēšana joda tvaikos un TTT kārtiņu dopēšana joda tvaikos pēc to pagatavošanas. Otrās metodes priekšrocība ir elektriskās vadītspējas mērīšana plānās kārtiņas dopēšanas laikā, kas dod iespēju pārtraukt dopēšanu pie vēlamo elektrisko īpašību sasniegšanas. Metodes lielākais mīnuss ir kārtiņas saplaisāšana tās pārdopēšanas gadījumā. Pievienojot TTT kārtiņām TCNQ molekulas ar divu vielu vienlaicīgu termiskās iztvaicēšanas metodi ir iespējams iegūt kārtiņas ar n-tipa vadītspēju.

Termoelektriskajam ģeneratoram ir nepieciešams gan p, gan n-tipa aktīvās daļas, kurām ir jābūt salāgotām, lai kopējā abu aktīvo daļu ģenerētā jauda būtu lielāka par katras atsevišķās daļas ģenerēto jaudu. Balstoties uz iepriekšējiem eksperimentiem, tika izveidotas salāgotas n un p-tipa kārtiņas. P-tipa TTT jodīda plānās kārtiņas ar termoelektrisko jaudas faktoru  $PF = 0,52 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ , elektrisko vadītspēju  $\sigma = 130 \text{ S m}^{-1}$  un Zēbeka koeficientu  $S = 63 \mu\text{V K}^{-1}$  un n-tipa TCNQ:TTT kārtiņas ar termoelektrisko jaudas faktoru  $PF = 0,33 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ , elektrisko vadītspēju  $\sigma = 57 \text{ S m}^{-1}$  un Zēbeka koeficientu  $S = -75 \mu\text{V K}^{-1}$ . TEG sastāv no 1 aktīvo elementu pāra (1 p-tipa un 1 n-tipa elements) un tā jauda vienam aktīvo elementu pārim ir  $5,5 \text{ pW K}^{-1}$  apkārtējās vides temperatūrā. Līdz ar to tika nodemonstrēta organisko plāno kārtiņu planāra tipa TEG darbība un pierādīts tā koncepts.

## 6.2 Aizstāvāmās tēzes

- Pievienojot indandiona grupu saturošiem savienojumiem nekonjugētas tritiloksietil vai trifenilsilil telpiskās grupas, cietvielā mainās molekulu elektroniski nozīmīgo daļu savstarpējais attālums, tādējādi ietekmējot molekulu enerģētiskos līmeņus cietvielā un plāno kārtiņu elektriskās īpašības.
- Tetratotetracēna polikristālisku plāno kārtiņu elektrisko vadītspēju galvenokārt nosaka kristālu pakošanās blīvums, nevis to izmēri. Tetratotetracēna plānās kārtiņās ir iespējams samazināt graudu robežas ietekmi uz kārtiņu elektriskajām īpašībām, nodrošinot blīvāku kristālu pakojumu ar mazāku starpgraudu attālumu. To var panākt, pazeminot pamatnes temperatūru un paaugstinot vielas uznešanas ātrumu.
- Labākās termoelektriskās īpašības dopētās polikristāliskās tetratotetracēnu saturošās plānās kārtiņās tiek sasniegtas pie tādām pašām stehiometrijām kā monokristālos.
- Ar termiskās iztvaicēšanas vakuumā tehnoloģiju ir iespējams izveidot vienkāršas struktūras termoelektriskos ģeneratorus no p- un n-tipa dopētām tetratotetracēna kārtiņām.



# Literatūra

- [1] P. J. Mohr, D. B. Newell, B. N. Taylor, CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2014, *Reviews of Modern Physics* 88 (3) (2016) 035009. doi:10.1103/RevModPhys.88.035009.
- [2] INTERNATIONAL ENERGY STATISTICS, <https://www.eia.gov/skatīts> 25.10.2017.
- [3] J. M. Cullen, J. M. Allwood, Theoretical efficiency limits for energy conversion devices, *Energy* 35 (5) (2010) 2059–2069. doi:10.1016/j.energy.2010.01.024.
- [4] C. Forman, I. K. Muritala, R. Pardemann, B. Meyer, Estimating the global waste heat potential, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 57 (2016) 1568–1579. doi:10.1016/j.rser.2015.12.192.
- [5] D. Kurlle, C. Schulze, C. Herrmann, S. Thiede, Unlocking Waste Heat Potentials in Manufacturing, *Procedia CIRP* 48 (2016) 289–294. doi:10.1016/j.procir.2016.03.107.
- [6] W. Brütting (Ed.), *Physics of Organic Semiconductors*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, 2005. doi:10.1002/3527606637.
- [7] T. V. Woudenbergh, *Charge Injection Into Organic Semiconductors*, Thesis, Rijksuniversiteit Groningen (2005).
- [8] K. Hayashi, T. Shinano, Y. Miyazaki, T. Kajitani, Fabrication of iodine-doped pentacene thin films for organic thermoelectric devices, *Journal of Applied Physics* 109 (2) (2011) 023712. doi:10.1063/1.3537831.
- [9] K. Pudzs, A. Vembris, M. Rutkis, S. Woodward, Thin Film Organic Thermoelectric Generator Based on Tetrathiotetracene, *Advanced Electronic Materials* (2017) 1600429doi:10.1002/aelm.201600429.
- [10] E. A. Silinsh, V. A. Kolesnikov, I. J. Muzikante, D. R. Balode, On Charge Carrier Photogeneration Mechanisms in Organic Molecular Crystals, *physica status solidi (b)* 113 (1) (1982) 379–393. doi:10.1002/pssb.2221130141.

- [11] W. Warta, R. Stehle, N. Karl, Ultrapure, high mobility organic photoconductors, *Applied Physics A Solids and Surfaces* 36 (3) (1985) 163–170. doi:10.1007/BF00624938.
- [12] E. A. Silinsh, M. Bouvet, J. Simon, Determination of energy gap values in molecular crystals. I. Optical and photoelectrical methods, *Molecular Materials* 5 (1995) 1–24.
- [13] E. Silinsh, V. Čápek, *Organic Molecular Crystals. Interaction, Localization and Transport Phenomena*, American institute of Physics, New York, 1994.
- [14] E. A. Silinsh, On the physical nature of traps in molecular crystals, *Physica Status Solidi (a)* 3 (3) (1970) 817–828. doi:10.1002/pssa.19700030329.
- [15] J. Sworakowski, On the Origin of Trapping Centres in Organic Molecular Crystals, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 11 (1) (1970) 1–11. doi:10.1080/00268947008084923.
- [16] V. Čápek, I. Muzikante, Electronic states in organic molecular crystals, in: R. Farchioni, G. Grosso (Eds.), *Organic Electronic Materials: Conjugated Polymers and Low Molecular Weight Organic Solids*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001, pp. 241–282. doi:10.1007/978-3-642-56425-3\_7.
- [17] E. A. Silinsh, *Organic Molecular Crystals*, Vol. 16 of Springer Series in Solid-State Sciences, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1980. doi:10.1007/978-3-642-81464-8.
- [18] M. Schwoerer, H. C. Wolf (Eds.), *Organic Molecular Solids*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2006. doi:10.1002/9783527618651.
- [19] H. Bässler, Localized states and electronic transport in single component organic solids with diagonal disorder, *physica status solidi (b)* 107 (1) (1981) 9–54. doi:10.1002/pssb.2221070102.
- [20] H. Bässler, Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study, *physica status solidi (b)* 175 (1) (1993) 15–56. doi:10.1002/pssb.2221750102.
- [21] A. Miller, E. Abrahams, Impurity Conduction at Low Concentrations, *Physical Review* 120 (3) (1960) 745–755. doi:10.1103/PhysRev.120.745.
- [22] H. Ishii, K. Seki, Energy level Alignment at Organic-Metal Interface, in: *Conjugated Polymer and Molecular Interfaces*, Basel, New York, 2002, pp. 293–351.
- [23] H. Pulker, *Coating on Glass*, second, re Edition, Elsevier Science Ltd (Verlag), Amsterdam - Lausanne - New York - Oxford - Shannon - Singapore - Tokyo, 1999.



- [24] S. I. Shah, G. H. Jaffari, E. Yassitepe, B. Ali, Evaporation, in: *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Elsevier, 2010, pp. 135–252. doi:10.1016/B978-0-8155-2031-3.00004-1.
- [25] J. Greene, Thin Film Nucleation, Growth, and Microstructural Evolution, in: *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Elsevier, 2010, pp. 554–620. doi:10.1016/B978-0-8155-2031-3.00012-0.
- [26] K. W. Kolasinski, *Surface Science*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2012. doi:10.1002/9781119941798.
- [27] K. Oura, M. Katayama, A. V. Zotov, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, *Surface Science*, Vol. 602 of *Advanced Texts in Physics*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003. doi:10.1007/978-3-662-05179-5.
- [28] I. v. Markov, *Crystal Growth for Beginners*, 3rd Edition, WORLD SCIENTIFIC, 2003. doi:10.1142/5172.
- [29] A. A. Virkar, S. Mannsfeld, Z. Bao, N. Stingelin, Organic semiconductor growth and morphology considerations for organic thin-film transistors, *Advanced Materials* 22 (34) (2010) 3857–3875. doi:10.1002/adma.200903193.
- [30] C. Du, L. Li, W. Wang, J. Zhang, D. Yan, W. Hu, H. Fuchs, L. Chi, Growth of large-size-two-dimensional crystalline pentacene grains for high performance organic thin film transistors, *AIP Advances* 2 (2). doi:10.1063/1.4723851.
- [31] A. Virkar, S. Mannsfeld, J. H. Oh, M. F. Toney, Y. H. Tan, G. Y. Liu, J. C. Scott, R. Miller, Z. Bao, The role of OTS density on pentacene and C60 nucleation, thin film growth, and transistor performance, *Advanced Functional Materials* 19 (12) (2009) 1962–1970. doi:10.1002/adfm.200801727.
- [32] S. Verlaak, S. Steudel, P. Heremans, D. Janssen, M. S. Deleuze, Nucleation of organic semiconductors on inert substrates, *Physical Review B* 68 (19) (2003) 195409. doi:10.1103/PhysRevB.68.195409.
- [33] E. Alfonso, J. Olaya, G. Cubillos, Thin Film Growth Through Sputtering Technique and Its Applications, in: *Crystallization - Science and Technology*, Vol. 23, InTech, 2012, pp. 11–12. doi:10.5772/35844.
- [34] R. Ruiz, B. Nickel, N. Koch, L. C. Feldman, R. F. Haglund, A. Kahn, G. Scoles, Pentacene ultrathin film formation on reduced and oxidized Si surfaces, *Physical Review B* 67 (12) (2003) 125406. doi:10.1103/PhysRevB.67.125406.
- [35] R. Ruiz, D. Choudhary, B. Nickel, T. Toccoli, K. C. Chang, A. C. Mayer, P. Clancy, J. M. Blakely, R. L. Headrick, S. Iannotta, G. G. Malliaras, Pentacene thin film growth, *Chemistry of Materials* 16 (23) (2004) 4497–4508. doi:10.1021/cm049563q.

- [36] M. Ohring, *Materials science of thin films*, 2nd Edition, Academic Press, San Diego - San Francisco - New York - Boston - London - Sydney - Tokyo, 2001.
- [37] C. D. Dimitrakopoulos, A. R. Brown, A. Pomp, Molecular beam deposited thin films of pentacene for organic field effect transistor applications, *Journal of Applied Physics* 80 (4) (1996) 2501–2508. doi: 10.1063/1.363032.
- [38] D. J. Gundlach, Y. Y. Lin, T. N. Jackson, S. F. Nelson, D. G. Schlom, Pentacene organic thin-film transistors—molecular ordering and mobility, *IEEE Electron Device Lett.* 18 (3) (1997) 87–89. doi:10.1109/55.556089.
- [39] H. S. Lee, D. H. Kim, J. H. Cho, Y. D. Park, J. S. Kim, K. Cho, Enhancement of interconnectivity in the channels of pentacene thin-film transistors and its effect on field-effect mobility, *Advanced Functional Materials* 16 (14) (2006) 1859–1864. doi:10.1002/adfm.200500854.
- [40] S. R. Forrest, Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques., *Chemical Reviews* 97 (6) (1997) 1793–1896. doi:10.1021/cr941014o.
- [41] F. Schreiber, Organic molecular beam deposition: Growth studies beyond the first monolayer, *Physica Status Solidi (A) Applied Research* 201 (6) (2004) 1037–1054. doi:10.1002/pssa.200404334.
- [42] D. Knipp, R. A. Street, A. R. Völkel, Morphology and electronic transport of polycrystalline pentacene thin-film transistors, *Applied Physics Letters* 82 (22) (2003) 3907–3909. doi:10.1063/1.1578536.
- [43] M. A. Aegerter, M. Mennig (Eds.), *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*, Springer US, Boston, MA, 2004. doi:10.1007/978-0-387-88953-5.
- [44] K. Pudzs, I. Muzikante, E. Fonavs, J. Simokaitiene, S. Grigalevicius, J. V. Grazilevicius, Energy structure of thin films of carbazole derivatives with metal electrodes, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 23 (2011) 012020. doi:10.1088/1757-899X/23/1/012020.
- [45] A. Vembris, K. Pudzs, I. Muzikante, Light emitting thin films of glassy forming organic compounds containing 2-tert-butyl-6-methyl-4H-pyran-4-ylidene, *Proc. of SPIE* 8435 (May) (2012) 843527–843527–6. doi:10.1117/12.922694.
- [46] S. Popova, K. Pudzs, J. Latvels, A. Vembris, Light emitting and electrical properties of pure amorphous thin films of organic compounds containing 2-tert-butyl-6-methyl-4H-pyran-4-ylidene, *Optical Materials* 36 (2) (2013) 529–534. doi:10.1016/j.optmat.2013.10.025.
- [47] K. Pudzs, A. Vembris, I. Muzikante, R. Grzibovskis, B. Turovska, J. Simokaitiene, S. Grigalevicius, J. V. Grazulevicius, Energy

- structure and electro-optical properties of organic layers with carbazole derivative, *Thin Solid Films* 556 (2014) 405–409. doi:10.1016/j.tsf.2013.12.031.
- [48] J. Latvels, R. Grzibovskis, K. Pudzs, A. Vembris, D. Blumberga, Photoelectrical properties of indandione fragment containing azobenzene compounds, *Proc. of SPIE* 9137 (2014) 91371G. doi:10.1117/12.2052604.
- [49] K. Pudzs, A. Vembris, R. Grzibovskis, J. Latvels, E. Zarins, Impact of the molecular structure of an indandione fragment containing azobenzene derivatives on the morphology and electrical properties of thin films, *Materials Chemistry and Physics* 173 (2016) 117–125. doi:10.1016/j.matchemphys.2016.01.046.
- [50] Y. H. Kim, Y.-h. Kim, J.-h. Lee, M.-k. Han, J.-i. Han, Electrical Properties of Triisopropylsilyl Pentacene Organic Thin-Film Transistors by Ink-Jet Method, *Proc of ASID* (2006) 430–433 [http://www.iitk.ac.in/asid06/proceedings/papers/WP5\\_06.pdf](http://www.iitk.ac.in/asid06/proceedings/papers/WP5_06.pdf).
- [51] J. Veres, S. Ogier, G. Lloyd, D. de Leeuw, Gate Insulators in Organic Field-Effect Transistors, *Chemistry of Materials* 16 (23) (2004) 4543–4555. doi:10.1021/cm049598q.
- [52] F.-C. Chen, Y.-P. Chen, Y.-J. Huang, S.-C. Chien, Morphological study on pentacene thin-film transistors: the influence of grain boundary on the electrical properties, *Journal of Physics D: Applied Physics* 43 (40) (2010) 405103. doi:10.1088/0022-3727/43/40/405103.
- [53] B. Chandar Shekar, J. Lee, S.-W. Rhee, Organic thin film transistors: Materials, processes and devices, *Korean Journal of Chemical Engineering* 21 (1) (2004) 267–285. doi:10.1007/BF02705409.
- [54] M. Shtein, J. Mapel, J. B. Benziger, S. R. Forrest, Effects of film morphology and gate dielectric surface preparation on the electrical characteristics of organic-vapor-phase-deposited pentacene thin-film transistors, *Applied Physics Letters* 81 (2) (2002) 268–270. doi:10.1063/1.1491009.
- [55] D. Guo, S. Ikeda, K. Saiki, H. Miyazoe, K. Terashima, Effect of annealing on the mobility and morphology of thermally activated pentacene thin film transistors, *Journal of Applied Physics* 99 (9). doi:10.1063/1.2193055.
- [56] S. A. Moiz, I. A. Khan, W. A. Younis, K. S. Karimov, Space Charge-Limited Current Model for Polymers, in: *Conducting Polymers*, InTech, 2016. doi:10.5772/63527.
- [57] S. Nešpůrek, P. Smejtek, Space-charge limited currents in insulators with the Gaussian distribution of traps, *Czechoslovak Journal of Physics* 22 (2) (1972) 160–175. doi:10.1007/BF01709967.

- [58] S. Nešpurek, E. A. Silinsh, Space-charge-limited current theory for molecular crystals with gaussian distribution of local trapping states, *Physica Status Solidi (a)* 34 (2) (1976) 747–759. doi:10.1002/pssa.2210340240.
- [59] S. Nešpůrek, O. Zmeškal, F. Schauer, An Ohmic Contact Test Using the Activation Energy of Steady-State Space-Charge-Limited Current, *Physica Status Solidi (a)* 85 (2) (1984) 619–625. doi:10.1002/pssa.2210850238.
- [60] F. Schauer, S. Nespurek, O. Zmeskal, The bulk trap spectroscopy of solids by temperature-modulated space-charge-limited currents (TMSCLC): Application to real crystalline and amorphous semiconductors, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 19 (36) (1986) 7231–7246. doi:10.1088/0022-3719/19/36/014.
- [61] F. Schauer, S. Nešpůrek, H. Valerián, Temperature dependent space-charge-limited currents in amorphous and disordered semiconductors, *Journal of Applied Physics* 80 (2) (1996) 880–888. doi:10.1063/1.362897.
- [62] J. D. Weiss, Electrostatics analysis of two Hall measurement configurations, *Solid-State Electronics* 75 (2012) 37–42. doi:10.1016/j.sse.2012.05.008.
- [63] J. Náhlík, I. Kašpárková, P. Fitl, Study of quantitative influence of sample defects on measurements of resistivity of thin films using van der Pauw method, *Measurement* 44 (10) (2011) 1968–1979. doi:10.1016/j.measurement.2011.08.023.
- [64] D. Protasov, V. Kostuchenko, V. Ovsyuk, Determination of charge carriers mobility in P-HgCdTe by magnetophotoconductivity method, 2004 IEEE 35th Annual Power Electronics Specialists Conference (IEEE Cat. No.04CH37551) 2004 (1) (2004) 53–55. doi:10.1109/PESC.2004.241046.
- [65] G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliūnas, J. Kočka, Extraction Current Transients: New Method of Study of Charge Transport in Microcrystalline Silicon, *Physical Review Letters* 84 (21) (2000) 4946–4949. doi:10.1103/PhysRevLett.84.4946.
- [66] G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliūnas, K. Genevičius, R. Österbacka, H. Stubb, Charge transport in  $\pi$ -conjugated polymers from extraction current transients, *Physical Review B* 62 (24) (2000) R16235–R16238. doi:10.1103/PhysRevB.62.R16235.
- [67] G. Juška, K. Arlauskas, J. Stuchlik, R. Österbacka, Non-Langevin bimolecular recombination in low-mobility materials, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (9-20) (2006) 1167–1171. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.099.

- [68] G. Juška, K. Genevičius, N. Nekrašas, G. Sliaužys, R. Österbacka, Two dimensional Langevin recombination in regioregular poly(3-hexylthiophene), *Applied Physics Letters* 95 (1) (2009) 013303. doi:10.1063/1.3141513.
- [69] R. Österbacka, A. Pivrikas, G. Juška, K. Genevičius, K. Arlauskas, H. Stubb, Mobility and density relaxation of photogenerated charge carriers in organic materials, *Current Applied Physics* 4 (5) (2004) 534–538. doi:10.1016/j.cap.2004.01.013.
- [70] J. Dacuña, A. Salleo, Modeling space-charge-limited currents in organic semiconductors: Extracting trap density and mobility, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 84 (19) (2011) 1–9. doi:10.1103/PhysRevB.84.195209.
- [71] D. Barbe, C. Westgate, Surface state parameters of metal-free phthalocyanine single crystals, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 31 (12) (1970) 2679–2687. doi:10.1016/0022-3697(70)90265-9.
- [72] J. R. Haynes, W. Shockley, The Mobility and Life of Injected Holes and Electrons in Germanium, *Physical Review* 81 (5) (1951) 835–843. doi:10.1103/PhysRev.81.835.
- [73] R. Lawrance, A. F. Gibson, The Measurement of Drift Mobility in Semiconductors, *Proceedings of the Physical Society. Section B* 65 (12) (1952) 994–995. doi:10.1088/0370-1301/65/12/114.
- [74] R. G. Kepler, Charge Carrier Production and Mobility in Anthracene Crystals, *Physical Review* 119 (4) (1960) 1226–1229. doi:10.1103/PhysRev.119.1226.
- [75] O. H. LeBlanc, Hole and Electron Drift Mobilities in Anthracene, *The Journal of Chemical Physics* 33 (2) (1960) 626–626. doi:10.1063/1.1731216.
- [76] J. P. J. Markham, T. D. Anthopoulos, I. D. W. Samuel, G. J. Richards, P. L. Burn, C. Im, H. Bässler, Nondispersive hole transport in a spin-coated dendrimer film measured by the charge-generation-layer time-of-flight method, *Applied Physics Letters* 81 (17) (2002) 3266–3268. doi:10.1063/1.1514400.
- [77] W.-Y. Hung, T.-H. Ke, Y.-T. Lin, C.-C. Wu, T.-H. Hung, T.-C. Chao, K.-T. Wong, C.-I. Wu, Employing ambipolar oligofluorene as the charge-generation layer in time-of-flight mobility measurements of organic thin films, *Applied Physics Letters* 88 (6) (2006) 064102. doi:10.1063/1.2172708.
- [78] C.-c. Wu, L.-Y. Chen, W.-Y. Hung, T.-L. Liu, W.-G. Liu, Y.-T. Lin, T.-H. Ke, H.-W. Lin, T.-C. Chao, T.-H. Hung, R.-T. Chen, Y.-Y. Chien, K.-T. Wong, Efficient bipolar carrier transport in oligofluorenes, in: Z. H. Kafafi, P. A. Lane (Eds.), *Proc. of SPIE*, Vol. 5937, 2005, p. 59371A. doi:10.1117/12.622680.

- [79] H. Scher, E. W. Montroll, Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids, *Physical Review B* 12 (6) (1975) 2455–2477. doi:10.1103/PhysRevB.12.2455.
- [80] B. Russ, A. Glaudell, J. J. Urban, M. L. Chabinye, R. A. Segalman, Organic thermoelectric materials for energy harvesting and temperature control, *Nature Reviews Materials* 1 (10) (2016) 16050. doi:10.1038/natrevmats.2016.50.
- [81] T. Menke, Molecular Doping of Organic Semiconductors A Conductivity and Seebeck Study, Ph.D. thesis, Technische Universität Dresden (2013).
- [82] B. Lüssem, M. Riede, K. Leo, Doping of organic semiconductors, *physica status solidi (a)* 210 (1) (2013) 9–43. doi:10.1002/pssa.201228310.
- [83] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo, Highly Efficient Organic Devices Based on Electrically Doped Transport Layers, *Chemical Reviews* 107 (4) (2007) 1233–1271. doi:10.1021/cr050156n.
- [84] V. I. Arkhipov, P. Heremans, E. V. Emelianova, H. Bässler, Effect of doping on the density-of-states distribution and carrier hopping in disordered organic semiconductors, *Physical Review B* 71 (4) (2005) 045214. doi:10.1103/PhysRevB.71.045214.
- [85] R. Schmechel, H. von Seggern, Electronic traps in organic transport layers, *physica status solidi (a)* 201 (6) (2004) 1215–1235. doi:10.1002/pssa.200404343.
- [86] T. D. Anthopoulos, G. C. Anyfantis, G. C. Papavassiliou, D. M. de Leeuw, Air-stable ambipolar organic transistors, *Applied Physics Letters* 90 (12) (2007) 122105. doi:10.1063/1.2715028.
- [87] E. Kozma, M. Catellani, Perylene diimides based materials for organic solar cells, *Dyes and Pigments* 98 (1) (2013) 160–179. doi:10.1016/j.dyepig.2013.01.020.
- [88] R. Schmidt, J. H. Oh, Y.-S. Sun, M. Deppisch, A.-M. Krause, K. Radacki, H. Braunschweig, M. Könemann, P. Erk, Z. Bao, F. Würthner, High-Performance Air-Stable n-Channel Organic Thin Film Transistors Based on Halogenated Perylene Bisimide Semiconductors, *Journal of the American Chemical Society* 131 (17) (2009) 6215–6228. doi:10.1021/ja901077a.
- [89] M. A. Kobaisi, S. V. Bhosale, K. Latham, A. M. Raynor, S. V. Bhosale, Functional Naphthalene Diimides: Synthesis, Properties, and Applications, *Chemical Reviews* 116 (19) (2016) 11685–11796. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00160.
- [90] J. E. Anthony, A. Facchetti, M. Heeney, S. R. Marder, X. Zhan, n-Type Organic Semiconductors in Organic Electronics, *Advanced Materials* 22 (34) (2010) 3876–3892. doi:10.1002/adma.200903628.

- [91] H. Song, J. Choi, K. Kim, H. J. Jeong, S. Y. Kim, N. Kim, F. S. Kim, Synthesis of pyrrolidinofullerenes and their applications as an n-type component in organic transistors and polymer solar cells, *Polymer Bulletin* 73 (9) (2016) 1–8. doi:10.1007/s00289-016-1675-6.
- [92] O. Bubnova, Z. U. Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren, X. Crispin, Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly ( 3 , 4-ethylenedioxythiophene ), *Nature Materials* 10 (6) (2011) 429–433. doi:10.1038/nmat3012.
- [93] C.-H. Chang, S.-A. Chen, Effect of ionization potential change in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonic acid) on the performance of polymer light emitting diodes due to its reaction with indium tin oxide, *Applied Physics Letters* 91 (10) (2007) 103514. doi:10.1063/1.2759474.
- [94] M. Pfeiffer, a. Beyer, T. Fritz, K. Leo, Controlled doping of phthalocyanine layers by cosublimation with acceptor molecules: A systematic Seebeck and conductivity study, *Applied Physics Letters* 73 (22) (1998) 3202–3204. doi:10.1063/1.122718.
- [95] A. Mityashin, Y. Olivier, T. Van Regemorter, C. Rolin, S. Verlaak, N. G. Martinelli, D. Beljonne, J. Cornil, J. Genoe, P. Heremans, Unraveling the mechanism of molecular doping in organic semiconductors, *Advanced Materials* 24 (12) (2012) 1535–1539. doi:10.1002/adma.201104269.
- [96] I. Salzmänn, G. Heimel, S. Duhm, M. Oehzelt, P. Pingel, B. M. George, A. Schnegg, K. Lips, R. P. Blum, A. Vollmer, N. Koch, Intermolecular hybridization governs molecular electrical doping, *Physical Review Letters* 108 (3) (2012) 1–5. doi:10.1103/PhysRevLett.108.035502.
- [97] I. Salzmänn, G. Heimel, M. Oehzelt, S. Winkler, N. Koch, Molecular Electrical Doping of Organic Semiconductors: Fundamental Mechanisms and Emerging Dopant Design Rules, *Accounts of Chemical Research* 49 (3) (2016) 370–378. doi:10.1021/acs.accounts.5b00438.
- [98] I. Salzmänn, G. Heimel, Toward a comprehensive understanding of molecular doping organic semiconductors (review), *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 204 (2015) 208–222. doi:10.1016/j.elspec.2015.05.001.
- [99] H. Fritzsche, A general expression for the thermoelectric power, *Solid State Communications* 9 (21) (1971) 1813–1815. doi:10.1016/0038-1098(71)90096-2.
- [100] B. Maennig, M. Pfeiffer, A. Nollau, X. Zhou, K. Leo, P. Simon, Controlled p -type doping of polycrystalline and amorphous organic layers: Self-consistent description of conductivity and field-effect mobility by a microscopic percolation model, *Physical Review B* 64 (19) (2001) 195208. doi:10.1103/PhysRevB.64.195208.

- [101] D. Rowe (Ed.), *Thermoelectrics Handbook*, CRC Press, 2005. doi:10.1201/9781420038903.
- [102] H. Wang, M. Sen, Analysis of the 3-omega method for thermal conductivity measurement, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 52 (7-8) (2009) 2102–2109. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.10.020.
- [103] C. Dames, Chapter 2 Measuring the Thermal Conductivity of Thin Films : 3 Omega and Related Electrothermal Methods, *Annual Review of Heat Transfer* (2013) 7–49doi:10.1615/AnnualRevHeatTransfer.v16.20.
- [104] D. G. Cahill, M. Katiyar, J. R. Abelson, Thermal conductivity of a -Si:H thin films, *Physical Review B* 50 (9) (1994) 6077–6081. doi:10.1103/PhysRevB.50.6077.
- [105] B. W. Olson, S. Graham, K. Chen, A practical extension of the  $3\omega$  method to multilayer structures, *Review of Scientific Instruments* 76 (5) (2005) 053901. doi:10.1063/1.1896619.
- [106] Y. K. Koh, S. L. Singer, W. Kim, J. M. O. Zide, H. Lu, D. G. Cahill, A. Majumdar, A. C. Gossard, Comparison of the  $3\omega$  method and time-domain thermoreflectance for measurements of the cross-plane thermal conductivity of epitaxial semiconductors, *Journal of Applied Physics* 105 (5) (2009) 054303. doi:10.1063/1.3078808.
- [107] X. J. Hu, A. a. Padilla, J. Xu, T. S. Fisher, K. E. Goodson, 3-Omega Measurements of Vertically Oriented Carbon Nanotubes on Silicon, *Journal of Heat Transfer* 128 (11) (2006) 1109. doi:10.1115/1.2352778.
- [108] T. Tong, A. Majumdar, Reexamining the 3-omega technique for thin film thermal characterization, *Review of Scientific Instruments* 77 (10) (2006) 104902. doi:10.1063/1.2349601.
- [109] D. G. Cahill, R. O. Pohl, Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau, *Physical Review B* 35 (8) (1987) 4067–4073. doi:10.1103/PhysRevB.35.4067.
- [110] D. G. Cahill, Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the  $3\omega$  method, *Review of Scientific Instruments* 61 (2) (1990) 802–808. doi:10.1063/1.1141498.
- [111] G. Bennett, Space Nuclear Power: Opening the Final Frontier, in: 4th International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit (IECEC), American Institute of Aeronautics and Astronautics, Reston, Virginia, 2006, pp. 26–29. doi:10.2514/6.2006-4191.
- [112] H. J. Goldsmid, The Electrical Conductivity and Thermoelectric Power of Bismuth Telluride, *Proceedings of the Physical Society* 71 (4) (1958) 633–646. doi:10.1088/0370-1328/71/4/312.
- [113] O. Caballero-Calero, M. Mohner, M. Casas, B. Abad, M. Rull, D. A. Borca-Tasciuc, M. Martín-González, Improvements on Electrodeposited Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-ySey Films by Different Additives,



- Materials Today: Proceedings 2 (2) (2015) 620–628. doi: 10.1016/j.matpr.2015.05.087.
- [114] E. Rogacheva, A. Budnik, M. Dobrotvorskaya, A. Fedorov, S. Krivonogov, P. Mateychenko, O. Nashchekina, A. Sipatov, Growth and structure of thermally evaporated Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films, *Thin Solid Films* 612 (2016) 128–134. doi:10.1016/j.tsf.2016.05.046.
- [115] H.-Y. Lee, Y.-S. Chen, Y.-C. Lin, J.-K. Wu, Y.-C. Lee, B.-K. Wu, M.-Y. Chern, C.-T. Liang, Y. H. Chang, Epitaxial growth of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> topological insulator thin films by temperature-gradient induced physical vapor deposition (PVD), *Journal of Alloys and Compounds* 686 (2016) 989–997. doi:10.1016/j.jallcom.2016.06.266.
- [116] K. Yamauchi, M. Takashiri, Highly oriented crystal growth of nanocrystalline bismuth telluride thin films with anisotropic thermoelectric properties using two-step treatment, *Journal of Alloys and Compounds* 698 (2017) 977–983. doi:10.1016/j.jallcom.2016.12.284.
- [117] H. Shang, H. Gu, Y. Zhong, F. Ding, G. Li, F. Qu, H. Zhang, Z. Dong, H. Zhang, W. Zhou, Synergetic combination of Te content and deposition temperature to optimize thermoelectric properties using sputtered bismuth telluride films, *Journal of Alloys and Compounds* 690 (2017) 851–855. doi:10.1016/j.jallcom.2016.08.162.
- [118] C. Sudarshan, S. Jayakumar, K. Vaideki, C. Sudakar, Effect of vacuum annealing on structural, electrical and thermal properties of e-beam evaporated Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films, *Thin Solid Films* 629 (2017) 28–38. doi:10.1016/j.tsf.2017.03.043.
- [119] K. Agarwal, D. Varandani, B. Mehta, Simultaneous improvement in electron transport and phonon scattering properties in Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>:Si nanocomposite thin films: Role of a conducting secondary phase, *Journal of Alloys and Compounds* 698 (2017) 1058–1065. doi:10.1016/j.jallcom.2016.12.309.
- [120] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O’Quinn, Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit, *Nature* 413 (6856) (2001) 597–602. doi:10.1038/35098012.
- [121] T. C. Harman, Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices, *Science* 297 (5590) (2002) 2229–2232. doi:10.1126/science.1072886.
- [122] A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. A. Goddard III, J. R. Heath, Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials, *Nature* 451 (7175) (2008) 168–171. doi:10.1038/nature06458.
- [123] J. Choi, K. Cho, S. Kim, Thermoelectric characteristics of Si nanowires transferred onto plastics in air, *Microelectronic Engineering* 111 (2013) 126–129. doi:10.1016/j.mee.2013.02.073.

- [124] A. Yusufu, K. Kurosaki, Y. Miyazaki, M. Ishimaru, A. Kosuga, Y. Ohishi, H. Muta, S. Yamanaka, Bottom-up nanostructured bulk silicon: a practical high-efficiency thermoelectric material, *Nanoscale* 6 (22) (2014) 13921–13927. doi:10.1039/C4NR04470C.
- [125] M. Haras, V. Lacatena, F. Morini, J.-F. Robillard, S. Monfray, T. Skotnicki, E. Dubois, Thermoelectric energy conversion: How good can silicon be?, *Materials Letters* 157 (2) (2015) 193–196. doi:10.1016/j.matlet.2015.05.012.
- [126] A. Yusufu, K. Kurosaki, Y. Ohishi, H. Muta, S. Yamanaka, Improving thermoelectric properties of bulk Si by dispersing VSi<sub>2</sub> nanoparticles, *Japanese Journal of Applied Physics* 55 (6) (2016) 061301. doi:10.7567/JJAP.55.061301.
- [127] X. Zianni, Designing width-modulated Si nanowires for enhanced thermoelectric efficiency, *Microelectronic Engineering* 159 (2016) 51–54. doi:10.1016/j.mee.2016.02.041.
- [128] L. Yang, N. Yang, B. Li, Thermoelectric properties of nanoscale three dimensional Si phononic crystals, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 99 (2016) 102–106. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.03.096.
- [129] J. Zhao, J. Reid, T. Iida, K. Takarabe, M. Wu, J. S. Tse, Valence charge density of multi-doped Mg<sub>2</sub>Si thermoelectric materials from maximum entropy method analysis, *Journal of Alloys and Compounds* 681 (2016) 66–74. doi:10.1016/j.jallcom.2016.04.206.
- [130] P. Nieroda, J. Leszczynski, A. Kolezynski, Bismuth doped Mg<sub>2</sub>Si with improved homogeneity: Synthesis, characterization and optimization of thermoelectric properties, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 103 (October 2016) (2017) 147–159. doi:10.1016/j.jpics.2016.11.027.
- [131] N. Vlachos, G. Polymeris, M. Manoli, E. Hatzikraniotis, A. Khan, C. Lioutas, E. Stefanaki, E. Pavlidou, K. Paraskevopoulos, J. Giapintzakis, T. Kyratsi, Effect of antimony-doping and germanium on the highly efficient thermoelectric Si-rich-Mg<sub>2</sub>(Si,Sn,Ge) materials, *Journal of Alloys and Compounds* 714 (2017) 502–513. doi:10.1016/j.jallcom.2017.04.267.
- [132] H. Lee, G. Kim, B. Lee, J. Kim, S.-M. Choi, K. H. Lee, W. Lee, Effect of Si content on the thermoelectric transport properties of Ge-doped higher manganese silicides, *Scripta Materialia* 135 (2017) 72–75. doi:10.1016/j.scriptamat.2017.03.011.
- [133] W. A. Jensen, N. Liu, E. Rosker, B. F. Donovan, B. Foley, P. E. Hopkins, J. A. Floro, Eutectoid transformations in Fe-Si Alloys for thermoelectric applications, *Journal of Alloys and Compounds* 721 (2017) 705–711. doi:10.1016/j.jallcom.2017.06.023.

- [134] Y. Yin, B. Tudu, A. Tiwari, Recent advances in oxide thermoelectric materials and modules, *Vacuum* 146 (2017) 356–374. doi:10.1016/j.vacuum.2017.04.015.
- [135] H. Joshi, D. Rai, K. Verma, K. Bhamu, R. Thapa, Thermoelectric properties of tetragonal half-Heusler compounds,  $\text{TiXSb}$  ( $X = \text{Ge, Si}$ ): A probe from Density Functional Theory (DFT), *Journal of Alloys and Compounds* 726 (2017) 1155–1160. doi:10.1016/j.jallcom.2017.08.065.
- [136] H. Inoue, S. Yoneda, M. Kato, I. Ohsugi, T. Kobayashi, Examination of oxidation resistance of  $\text{Mg}_2\text{Si}$  thermoelectric modules at practical operating temperature, *Journal of Alloys and Compounds* 735 (2018) 828–832. doi:10.1016/j.jallcom.2017.11.202.
- [137] B. Liu, H. Ma, D. Huo, H. Liu, B. Liu, X. Jia, The effect of europium on structure and thermoelectric properties of silicon clathrates by HPHT synthesis, *Materials Chemistry and Physics* 205 (2018) 84–89. doi:10.1016/j.matchemphys.2017.10.073.
- [138] L. Zhang, A. Grytsiv, M. Kerber, P. Rogl, E. Bauer, M. Zehetbauer, J. Wosik, G. Nauer,  $\text{MmFe}_4\text{Sb}_{12}$ - and  $\text{CoSb}_3$ -based nano-skutterudites prepared by ball milling: Kinetics of formation and transport properties, *Journal of Alloys and Compounds* 481 (1-2) (2009) 106–115. doi:10.1016/j.jallcom.2009.03.109.
- [139] G. Rogl, A. Grytsiv, P. Rogl, E. Bauer, M. Zehetbauer, A new generation of p-type didymium skutterudites with high ZT, *Intermetallics* 19 (4) (2011) 546–555. doi:10.1016/j.intermet.2010.12.001.
- [140] G. Rogl, A. Grytsiv, P. Rogl, N. Peranio, E. Bauer, M. Zehetbauer, O. Eibl, n-Type skutterudites  $(\text{R,Ba,Yb})\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  ( $\text{R}=\text{Sr, La, Mm, DD, SrMm, SrDD}$ ) approaching  $\text{ZT}\approx 2.0$ , *Acta Materialia* 63 (2014) 30–43. doi:10.1016/j.actamat.2013.09.039.
- [141] G. Rogl, A. Grytsiv, K. Yubuta, S. Puchegger, E. Bauer, C. Raju, R. Mallik, P. Rogl, In-doped multifilled n-type skutterudites with  $\text{ZT}=1.8$ , *Acta Materialia* 95 (2015) 201–211. doi:10.1016/j.actamat.2015.05.024.
- [142] A. Moure, M. Rull-Bravo, B. Abad, A. Del Campo, M. M. Rojo, M. Aguirre, A. Jacquot, J. Fernandez, M. Martin-Gonzalez, Thermoelectric Skutterudite/oxide nanocomposites: Effective decoupling of electrical and thermal conductivity by functional interfaces, *Nano Energy* 31 (November 2016) (2017) 393–402. doi:10.1016/j.nanoen.2016.11.041.
- [143] G. Rogl, A. Grytsiv, F. Failamani, M. Hochenhofer, E. Bauer, P. Rogl, Attempts to further enhance ZT in skutterudites via nano-composites, *Journal of Alloys and Compounds* 695 (2017) 682–696. doi:10.1016/j.jallcom.2016.10.114.

- [144] G. Rogl, P. Rogl, Skutterudites, a most promising group of thermoelectric materials, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 4 (2017) 50–57. doi:10.1016/j.cogsc.2017.02.006.
- [145] J. Prado-Gonjal, P. Vaquero, C. Nuttall, R. Potter, A. V. Powell, Enhancing the thermoelectric properties of single and double filled p-type skutterudites synthesized by an up-scaled ball-milling process, *Journal of Alloys and Compounds* 695 (2017) 3598–3604. doi:10.1016/j.jallcom.2016.11.404.
- [146] M. Benyahia, J. Vaney, E. Leroy, O. Rouleau, A. Dauscher, B. Lenoir, E. Alleno, Thermoelectric properties in double-filled  $\text{Ce}_{0.3}\text{In}_y\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$  p-type skutterudites, *Journal of Alloys and Compounds* 696 (2017) 1031–1038. doi:10.1016/j.jallcom.2016.12.040.
- [147] N. Shaheen, X. Shen, M. S. Javed, L. Guo, A. Zhang, X. Lu, G. Wang, X. Zhou, Super-fast preparation of Nd-filled p-type skutterudite compounds with enhanced thermoelectric properties, *Ceramics International* 43 (10) (2017) 7443–7447. doi:10.1016/j.ceramint.2017.03.011.
- [148] J.-A. Dolyniuk, B. Owens-Baird, J. Wang, J. V. Zaikina, K. Kovnir, Clathrate thermoelectrics, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 108 (2016) 1–46. doi:10.1016/j.mser.2016.08.001.
- [149] Y. Saiga, K. Suekuni, S. Deng, T. Yamamoto, Y. Kono, N. Ohya, T. Takabatake, Optimization of thermoelectric properties of type-VIII clathrate  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$  by carrier tuning, *Journal of Alloys and Compounds* 507 (1) (2010) 1–5. doi:10.1016/j.jallcom.2010.07.121.
- [150] Y. Saiga, K. Suekuni, B. Du, T. Takabatake, Thermoelectric properties and structural instability of type-I clathrate  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$  at high temperatures, *Solid State Communications* 152 (20) (2012) 1902–1905. doi:10.1016/j.ssc.2012.06.027.
- [151] Y. Saiga, B. Du, S. Deng, K. Kajisa, T. Takabatake, Thermoelectric properties of type-VIII clathrate  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$  doped with Cu, *Journal of Alloys and Compounds* 537 (2012) 303–307. doi:10.1016/j.jallcom.2012.05.049.
- [152] J. Shuai, Y. Wang, Z. Liu, H. S. Kim, J. Mao, J. Sui, Z. Ren, Enhancement of thermoelectric performance of phase pure Zintl compounds  $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ ,  $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ , and  $\text{Eu}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$  by mechanical alloying and hot pressing, *Nano Energy* 25 (2016) 136–144. doi:10.1016/j.nanoen.2016.04.023.
- [153] H. Zhang, Y. Wang, K. Dahal, J. Mao, L. Huang, Q. Zhang, Z. Ren, Thermoelectric properties of n-type half-Heusler compounds ( $\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}$ )  $1-x\text{Nb}_x\text{NiSn}$ , *Acta Materialia* 113 (2016) 41–47. doi:10.1016/j.actamat.2016.04.039.

- [154] M. Gürth, G. Rogl, V. Romaka, A. Grytsiv, E. Bauer, P. Rogl, Thermoelectric high ZT half-Heusler alloys  $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Hf}_y\text{NiSn}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 1$ ), *Acta Materialia* 104 (2016) 210–222. doi:10.1016/j.actamat.2015.11.022.
- [155] G. Rogl, P. Sauerschnig, Z. Rykavets, V. Romaka, P. Heinrich, B. Hinterleitner, A. Grytsiv, E. Bauer, P. Rogl, (V,Nb)-doped half Heusler alloys based on  $\{\text{Ti,Zr,Hf}\}\text{NiSn}$  with high ZT, *Acta Materialia* 131 (2017) 336–348. doi:10.1016/j.actamat.2017.03.071.
- [156] R. He, H. Zhu, J. Sun, J. Mao, H. Reith, S. Chen, G. Schierning, K. Nielsch, Z. Ren, Improved thermoelectric performance of n-type half-Heusler  $\text{MCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$  ( $\text{M} = \text{Hf, Zr}$ ), *Materials Today Physics* 1 (2017) 24–30. doi:10.1016/j.mtphys.2017.05.002.
- [157] Y. Feng, X. Jiang, E. Ghafari, B. Kucukgok, C. Zhang, I. Ferguson, N. Lu, Metal oxides for thermoelectric power generation and beyond, *Advanced Composites and Hybrid Materials* 1 (1) (2018) 114–126. doi:10.1007/s42114-017-0011-4.
- [158] A. Dey, O. P. Bajpai, A. K. Sikder, S. Chattopadhyay, M. A. Shafeeuulla Khan, Recent advances in CNT/graphene based thermoelectric polymer nanocomposite: A proficient move towards waste energy harvesting, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 53 (2016) 653–671. doi:10.1016/j.rser.2015.09.004.
- [159] B. Dörfling, S. Sandoval, P. Kankla, A. Fuertes, G. Tobias, M. Campoy-Quiles, Exploring different doping mechanisms in thermoelectric polymer/carbon nanotube composites, *Synthetic Metals* 225 (2016) (2017) 70–75. doi:10.1016/j.synthmet.2017.01.002.
- [160] H. Li, S. Liu, P. Li, D. Yuan, X. Zhou, J. Sun, X. Lu, C. He, Interfacial control and carrier tuning of carbon nanotube/polyaniline composites for high thermoelectric performance, *Carbon* 136 (2018) 292–298. doi:10.1016/j.carbon.2018.04.083.
- [161] M. Gnanaseelan, Y. Chen, J. Luo, B. Krause, J. Pionteck, P. Pötschke, H. Qi, Cellulose-carbon nanotube composite aerogels as novel thermoelectric materials, *Composites Science and Technology* 163 (2018) 133–140. doi:10.1016/j.compscitech.2018.04.026.
- [162] P. R. Jagadish, M. Khalid, L. P. Li, M. T. Hajibeigy, N. Amin, R. Walvekar, A. Chan, Cost effective thermoelectric composites from recycled carbon fibre: From waste to energy, *Journal of Cleaner Production* 195 (2018) 1015–1025. doi:10.1016/j.jclepro.2018.05.238.
- [163] M. Tonga, L. Wei, E. Wilusz, L. Korugic-Karasz, F. E. Karasz, P. M. Lahti, Solution-fabrication dependent thermoelectric behavior of iodine-doped regioregular and regiorandom P3HT/carbon nanotube composites, *Synthetic Metals* 239 (February) (2018) 51–58. doi:10.1016/j.synthmet.2018.03.007.

- [164] J. Wei, Y. Fan, L. Zhao, F. Xue, L. Hao, Q. Zhang, Thermoelectric properties of carbon nanotube reinforced cement-based composites fabricated by compression shear, *Ceramics International* 44 (6) (2018) 5829–5833. doi:10.1016/j.ceramint.2018.01.074.
- [165] O. Bubnova, X. Crispin, Towards polymer-based organic thermoelectric generators, *Energy & Environmental Science* 5 (11) (2012) 9345. doi:10.1039/c2ee22777k.
- [166] O. Bubnova, Z. U. Khan, H. Wang, S. Braun, D. R. Evans, M. Fabretto, P. Hojati-Talemi, D. Dagnelund, J.-B. Arlin, Y. H. Geerts, S. Desbief, D. W. Breiby, J. W. Andreasen, R. Lazzaroni, W. M. Chen, I. Zozoulenko, M. Fahlman, P. J. Murphy, M. Berggren, X. Crispin, Semi-metallic polymers, *Nature Materials* 13 (2) (2013) 190–194. doi:10.1038/nmat3824.
- [167] J. Liu, X. Wang, D. Li, N. E. Coates, R. A. Segalman, D. G. Cahill, Thermal Conductivity and Elastic Constants of PEDOT:PSS with High Electrical Conductivity, *Macromolecules* 48 (3) (2015) 585–591. doi:10.1021/ma502099t.
- [168] W. B. Chang, H. Fang, J. Liu, C. M. Evans, B. Russ, B. C. Popere, S. N. Patel, M. L. Chabinye, R. A. Segalman, Electrochemical Effects in Thermoelectric Polymers, *ACS Macro Letters* 5 (4) (2016) 455–459. doi:10.1021/acsmacrolett.6b00054.
- [169] L. Stepien, A. Roch, R. Tkachov, T. Gedrange, Progress in Polymer Thermoelectrics, in: *Thermoelectrics for Power Generation - A Look at Trends in the Technology*, Vol. 6, InTech, 2016, pp. 111–133. doi:10.5772/66196.
- [170] N. Lu, L. Li, M. Liu, Thermoelectric Effect and Application of Organic Semiconductors, in: *Thermoelectrics for Power Generation - A Look at Trends in the Technology*, InTech, 2016, pp. 135–152. doi:10.5772/65872.
- [171] C. Gao, G. Chen, Conducting polymer/carbon particle thermoelectric composites: Emerging green energy materials, *Composites Science and Technology* 124 (2016) 52–70. doi:10.1016/j.compscitech.2016.01.014.
- [172] L. M. Cowen, J. Atoyo, M. J. Carnie, D. Baran, B. C. Schroeder, Review—Organic Materials for Thermoelectric Energy Generation, *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 6 (3) (2017) N3080–N3088. doi:10.1149/2.0121703jss.
- [173] H. Fang, B. C. Popere, E. M. Thomas, C.-K. Mai, W. B. Chang, G. C. Bazan, M. L. Chabinye, R. A. Segalman, Large-scale integration of flexible materials into rolled and corrugated thermoelectric modules, *Journal of Applied Polymer Science* 134 (3) (2017) 1–7. doi:10.1002/app.44208.

- [174] N. E. Coates, S. K. Yee, B. McCulloch, K. C. See, A. Majumdar, R. A. Segalman, J. J. Urban, Effect of Interfacial Properties on Polymer-Nanocrystal Thermoelectric Transport, *Advanced Materials* 25 (11) (2013) 1629–1633. doi:10.1002/adma.201203915.
- [175] K. J. Erickson, F. Léonard, V. Stavila, M. E. Foster, C. D. Spataru, R. E. Jones, B. M. Foley, P. E. Hopkins, M. D. Allendorf, A. A. Talin, Thin Film Thermoelectric Metal-Organic Framework with High Seebeck Coefficient and Low Thermal Conductivity, *Advanced Materials* 27 (22) (2015) 3453–3459. doi:10.1002/adma.201501078.
- [176] C. Wan, R. Tian, M. Kondou, R. Yang, P. Zong, K. Koumoto, Ultrahigh thermoelectric power factor in flexible hybrid inorganic-organic superlattice, *Nature Communications* 8 (1) (2017) 1024. doi:10.1038/s41467-017-01149-4.
- [177] K. Oshima, J. Inoue, S. Sadakata, Y. Shiraishi, N. Toshima, Hybrid-Type Organic Thermoelectric Materials Containing Nanoparticles as a Carrier Transport Promoter, *Journal of Electronic Materials* 46 (5) (2017) 3207–3214. doi:10.1007/s11664-016-4888-4.
- [178] N. Toshima, Recent progress of organic and hybrid thermoelectric materials, *Synthetic Metals* 225 (2016) (2017) 3–21. doi:10.1016/j.synthmet.2016.12.017.
- [179] B. Norton-Baker, R. Ihly, I. E. Gould, A. D. Avery, Z. R. Owczarczyk, A. J. Ferguson, J. L. Blackburn, Polymer-Free Carbon Nanotube Thermoelectrics with Improved Charge Carrier Transport and Power Factor, *ACS Energy Letters* 1 (6) (2016) 1212–1220. doi:10.1021/acsenergylett.6b00417.
- [180] S. Xin, N. Yang, F. Gao, J. Zhao, L. Li, C. Teng, Free-standing and flexible polypyrrole nanotube/reduced graphene oxide hybrid film with promising thermoelectric performance, *Materials Chemistry and Physics* 212 (2018) 440–445. doi:10.1016/j.matchemphys.2018.03.025.
- [181] H. Tang, F.-H. Sun, J.-F. Dong, Asfandiyar, H.-L. Zhuang, Y. Pan, J.-F. Li, Graphene network in copper sulfide leading to enhanced thermoelectric properties and thermal stability, *Nano Energy* 49 (2018) 267–273. doi:10.1016/j.nanoen.2018.04.058.
- [182] J. Deng, Y. You, V. Sahajwalla, R. K. Joshi, Transforming waste into carbon-based nanomaterials, *Carbon* 96 (2016) 105–115. doi:10.1016/j.carbon.2015.09.033.
- [183] G. J. Snyder, E. S. Toberer, Complex thermoelectric materials, *Nature Materials* 7 (2) (2008) 105–114. doi:10.1038/nmat2090.
- [184] H. Alam, S. Ramakrishna, A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials, *Nano Energy* 2 (2) (2013) 190–212. doi:10.1016/j.nanoen.2012.10.005.

- [185] Fitriani, R. Ovik, B. Long, M. Barma, M. Riaz, M. Sabri, S. Said, R. Saidur, A review on nanostructures of high-temperature thermoelectric materials for waste heat recovery, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 64 (2016) 635–659. doi:10.1016/j.rser.2016.06.035.
- [186] G. Rogl, P. Rogl, How nanoparticles can change the figure of merit, ZT, and mechanical properties of skutterudites, *Materials Today Physics* 3 (2017) 48–69. doi:10.1016/j.mtphys.2017.12.004.
- [187] Y. Lin, Z. Shi, P. L. Wildfong, Thermal conductivity measurements for small molecule organic solid materials using modulated differential scanning calorimetry (MDSC) and data corrections for sample porosity, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 51 (4) (2010) 979–984. doi:10.1016/j.jpba.2009.10.022.
- [188] H. Chen, V. V. Ginzburg, J. Yang, Y. Yang, W. Liu, Y. Huang, L. Du, B. Chen, Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications, *Progress in Polymer Science* 59 (2016) 41–85. doi:10.1016/j.progpolymsci.2016.03.001.
- [189] A. J. Heeger, *Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture)* Copyright(c) The Nobel Foundation 2001. We thank the Nobel Foundation, Stockholm, for permission to print this lecture., *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 40 (14) (2001) 2591–2611. doi:10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2591::AID-ANIE2591>3.0.CO.
- [190] P. Berrouard, S. Dufresne, A. Pron, J. Veilleux, M. Leclerc, Low-Cost Synthesis and Physical Characterization of Thieno[3,4- c ]pyrrole-4,6-dione-Based Polymers, *The Journal of Organic Chemistry* 77 (18) (2012) 8167–8173. doi:10.1021/jo301512e.
- [191] M. Peplow, Organic synthesis: The robo-chemist, *Nature* 512 (7512) (2014) 20–22. doi:10.1038/512020a.
- [192] Z.-G. Chen, X. Shi, L.-D. Zhao, J. Zou, High-performance SnSe thermoelectric materials: Progress and future challenge, *Progress in Materials Science* 97 (2018) 283–346. doi:10.1016/j.pmatsci.2018.04.005.
- [193] G.-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, K. P. Pipe, Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency., *Nature materials* 12 (5) (2013) 719–23. doi:10.1038/nmat3635.
- [194] C. Cho, B. Stevens, J.-H. Hsu, R. Bureau, D. A. Hagen, O. Regev, C. Yu, J. C. Grunlan, Completely Organic Multilayer Thin Film with Thermoelectric Power Factor Rivaling Inorganic Tellurides, *Advanced Materials* 27 (19) (2015) 2996–3001. doi:10.1002/adma.201405738.
- [195] C. Cho, K. L. Wallace, P. Tzeng, J. H. Hsu, C. Yu, J. C. Grunlan, Outstanding Low Temperature Thermoelectric Power Factor



- from Completely Organic Thin Films Enabled by Multidimensional Conjugated Nanomaterials, *Advanced Energy Materials* 6 (7) (2016) 1–8. doi:10.1002/aenm.201502168.
- [196] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, *Physical Review Letters* 39 (17) (1977) 1098–1101. doi:10.1103/PhysRevLett.39.1098.
- [197] A. J. Heeger, Semiconducting polymers: The third generation, *Chemical Society Reviews* 39 (7) (2010) 2354–2371. doi:10.1039/b914956m.
- [198] Q. Zhang, Y. Sun, W. Xu, D. Zhu, Organic Thermoelectric Materials: Emerging Green Energy Materials Converting Heat to Electricity Directly and Efficiently, *Advanced Materials* 26 (40) (2014) 6829–6851. doi:10.1002/adma.201305371.
- [199] M. M. de Kok, M. Buechel, S. I. E. Vulto, P. van de Weijer, E. A. Meulenkaamp, S. H. P. M. de Winter, A. J. G. Mank, H. J. M. Vorstenbosch, C. H. L. Weijtens, V. van Elsbergen, Modification of PEDOT:PSS as hole injection layer in polymer LEDs, *physica status solidi (a)* 201 (6) (2004) 1342–1359. doi:10.1002/pssa.200404338.
- [200] S. Wu, S. Han, Y. Zheng, H. Zheng, N. Liu, L. Wang, Y. Cao, J. Wang, pH-neutral PEDOT:PSS as hole injection layer in polymer light emitting diodes, *Organic Electronics* 12 (3) (2011) 504–508. doi:10.1016/j.orgel.2010.12.015.
- [201] Y. K. Seo, C. W. Joo, J. Lee, J. W. Han, D. J. Lee, S. A. N. Entifar, S. Kim, N. S. Cho, Y. H. Kim, Enhanced electrical properties of PEDOT:PSS films using solvent treatment and its application to ITO-free organic light-emitting diodes, *Journal of Luminescence* 187 (2017) 221–226. doi:10.1016/j.jlumin.2017.03.002.
- [202] X. Zhang, J. Wu, J. Wang, J. Zhang, Q. Yang, Y. Fu, Z. Xie, Highly conductive PEDOT:PSS transparent electrode prepared by a post-spin-rinsing method for efficient ITO-free polymer solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 144 (2016) 143–149. doi:10.1016/j.solmat.2015.08.039.
- [203] F. Yakuphanoglu, B. F. Şenkal, Electronic and Thermoelectric Properties of Polyaniline Organic Semiconductor and Electrical Characterization of Al/PANI MIS Diode, *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (4) (2007) 1840–1846. doi:10.1021/jp0653050.
- [204] Y. Sun, Z. Wei, W. Xu, D. Zhu, A three-in-one improvement in thermoelectric properties of polyaniline brought by nanostructures, *Synthetic Metals* 160 (21-22) (2010) 2371–2376. doi:10.1016/j.synthmet.2010.09.014.
- [205] H. Anno, M. Hokazono, F. Akagi, M. Hojo, N. Toshima, Thermoelectric Properties of Polyaniline Films with Different Doping Concentrations

- of ( $\pm$ )-10-Camphorsulfonic Acid, *Journal of Electronic Materials* 42 (7) (2013) 1346–1351. doi:10.1007/s11664-012-2368-z.
- [206] M. Culebras, C. Gómez, A. Cantarero, Review on Polymers for Thermoelectric Applications, *Materials* 7 (9) (2014) 6701–6732. doi:10.3390/ma7096701.
- [207] L. Wang, Q. Yao, J. Xiao, K. Zeng, W. Shi, S. Qu, L. Chen, Enhanced Thermoelectric Properties of Polyaniline Nanofilms Induced by Self-Assembled Supramolecules, *Chemistry - An Asian Journal* 11 (13) (2016) 1955–1962. doi:10.1002/asia.201600493.
- [208] X. Y. Wang, C. Y. Liu, L. Miao, J. Gao, Y. Chen, Improving the Thermoelectric Properties of Polyaniline by Introducing Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Journal of Electronic Materials* 45 (3) (2016) 1813–1820. doi:10.1007/s11664-015-4231-5.
- [209] F. Erden, H. Li, X. Wang, F. Wang, C. He, High-performance thermoelectric materials based on ternary TiO<sub>2</sub>/CNT/PANI composites, *Physical Chemistry Chemical Physics* 20 (14) (2018) 9411–9418. doi:10.1039/C7CP07896J.
- [210] M. He, J. Ge, Z. Lin, X. Feng, X. Wang, H. Lu, Y. Yang, F. Qiu, Thermopower enhancement in conducting polymer nanocomposites via carrier energy scattering at the organic–inorganic semiconductor interface, *Energy & Environmental Science* 5 (8) (2012) 8351. doi:10.1039/c2ee21803h.
- [211] C. Bounioux, P. Díaz-Chao, M. Campoy-Quiles, M. S. Martín-González, A. R. Goñi, R. Yerushalmi-Rozen, C. Müller, Thermoelectric composites of poly(3-hexylthiophene) and carbon nanotubes with a large power factor, *Energy & Environmental Science* 6 (3) (2013) 918. doi:10.1039/c2ee23406h.
- [212] A. Casian, V. Duscic, R. Duscic, Low Dimensional Organic Compounds as Promising Thermoelectric Materials, *Ect2007Itsorg* (2004) 6.
- [213] D. Jérôme, H. Schulz, Organic conductors and superconductors, *Advances in Physics* 31 (4) (1982) 299–490. doi:10.1080/00018738200101398.
- [214] B. Kattel, T. Wang, T. R. Kafle, W.-L. Chan, The thickness of the two-dimensional charge transfer state at the TTF-TCNQ interface, *Organic Electronics* 48 (2017) 371–376. doi:10.1016/j.orgel.2017.06.018.
- [215] U. Bernstein, P. M. Chaikin, P. Pincus, Tetrathiafulvalene Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ): A Zero-Bandgap Semiconductor?, *Physical Review Letters* 34 (5) (1975) 271–274. doi:10.1103/PhysRevLett.34.271.
- [216] P. Chaikin, J. Kwak, R. Greene, S. Etemad, E. Engler, Two band transport and disorder effects in a series of organic alloys:

- (TTF1-xTSeFx)-TCNQ (tetrathiafulvalene-tetraselenafulvalene-tetracyanoquinodimethane), *Solid State Communications* 19 (12) (1976) 1201–1204. doi:10.1016/0038-1098(76)90819-X.
- [217] J. Ferraris, T. Finnegan, Electric susceptibility and d.c. conductivity of crystalline TTF□TCNQ, *Solid State Communications* 18 (9-10) (1976) 1169–1172. doi:10.1016/0038-1098(76)90931-5.
- [218] C. Weyl, D. Jérôme, P. Chaikin, K. Bechgaard, Pressure dependence of the thermoelectric power of TTF-TCNQ, *Journal de Physique* 43 (7) (1982) 1167–1172. doi:10.1051/jphys:019820043070116700.
- [219] L.-D. Zhao, G. Tan, S. Hao, J. He, Y. Pei, H. Chi, H. Wang, S. Gong, H. Xu, V. P. Dravid, C. Uher, G. J. Snyder, C. Wolverton, M. G. Kanatzidis, Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe, *Science* 351 (6269) (2016) 141–144. doi:10.1126/science.aad3749.
- [220] J. Mao, Z. Liu, Z. Ren, Size effect in thermoelectric materials, *npj Quantum Materials* 1 (1) (2016) 16028. doi:10.1038/npjquantmats.2016.28.
- [221] I. J. Chen, A. Burke, A. Svilans, H. Linke, C. Thelander, Thermoelectric Power Factor Limit of a 1D Nanowire, *Physical Review Letters* 120 (17). doi:10.1103/PhysRevLett.120.177703.
- [222] A. Casian, Violation of the Wiedemann-Franz law in quasi-one-dimensional organic crystals, *Physical Review B* 81 (15) (2010) 155415. doi:10.1103/PhysRevB.81.155415.
- [223] I. Sanduleac, A. Casian, Nanostructured TTT(TCNQ)<sub>2</sub> Organic Crystals as Promising Thermoelectric n-Type Materials: 3D Modeling, *Journal of Electronic Materials* 45 (3) (2016) 1316–1320. doi:10.1007/s11664-015-4018-8.
- [224] A. Casian, I. Sanduleac, Thermoelectric Properties of Tetrathiotetracene Iodide Crystals: Modeling and Experiment, *Journal of Electronic Materials* 43 (10) (2014) 3740–3745. doi:10.1007/s11664-014-3105-6.
- [225] F. Huewe, A. Steeger, K. Kostova, L. Burroughs, I. Bauer, P. Strohhriegl, V. Dimitrov, S. Woodward, J. Pflaum, Low-Cost and Sustainable Organic Thermoelectrics Based on Low-Dimensional Molecular Metals, *Advanced Materials* 29 (13) (2017) 1605682. doi:10.1002/adma.201605682.
- [226] H. Itahara, M. Maesato, R. Asahi, H. Yamochi, G. Saito, Thermoelectric properties of organic charge-transfer compounds, *Journal of Electronic Materials* 38 (7) (2009) 1171–1175. doi:10.1007/s11664-009-0791-6.
- [227] K. Napo, G. Safoula, J. Bernède, K. D’Almeida, S. Tourirhi, K. Alimi, A. Barreau, Influence of the iodine doping process on the properties of organic and inorganic polymer thin films, *Polymer Degradation and Stability* 66 (2) (1999) 257–262. doi:10.1016/S0141-3910(99)00075-0.

- [228] Z. Zhuo, F. Zhang, J. Wang, J. Wang, X. Xu, Z. Xu, Y. Wang, W. Tang, Efficiency improvement of polymer solar cells by iodine doping, *Solid-State Electronics* 63 (1) (2011) 83–88. doi:10.1016/j.sse.2011.05.024.
- [229] Y. Matsuo, A. Sasaki, Y. Yoshida, S. Ikehata, New stage structure of iodine doped pentacene film, *Materials Science and Engineering: B* 60 (2) (1999) 133 – 136. doi:10.1016/S0921-5107(99)00015-X.
- [230] R. Srnanek, J. Jakabovic, E. Dobrocka, G. Irmer, U. Heinemeyer, K. Broch, F. Schreiber, A. Vincze, V. Machovic, J. Kovac, D. Donoval, Evidence of pentacene bulk and thin film phase transformation into an orthorhombic phase by iodine diffusion, *Chemical Physics Letters* 484 (4) (2010) 299 – 303. doi:10.1016/j.cplett.2009.11.069.
- [231] R. Abdur, K. Jeong, M. J. Lee, J. Lee, High performance of pentacene organic thin film transistors by doping of iodine on source/drain regions, *Organic Electronics* 14 (4) (2013) 1142 – 1148. doi:10.1016/j.orgel.2013.02.001.
- [232] Spin Coating: A Guide to Theory and Techniques, <https://www.ossila.com/pages/spin-coating>, skatīts 08.09.2018.
- [233] L. E. Scriven, *Physics and Applications of Dip Coating and Spin Coating* (1988). doi:10.1557/PROC-121-717.
- [234] D. W. Schubert, T. Dunkel, Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution, *Materials Research Innovations* 7 (5) (2003) 314–321. doi:10.1007/s10019-003-0270-2.
- [235] D. B. Hall, P. Underhill, J. M. Torkelson, Spin coating of thin and ultrathin polymer films, *Polymer Engineering & Science* 38 (12) (1998) 2039–2045. doi:10.1002/pen.10373.
- [236] R. Nisticò, D. Scalarone, G. Magnacca, Sol-gel chemistry, templating and spin-coating deposition: A combined approach to control in a simple way the porosity of inorganic thin films/coatings (2017). doi:10.1016/j.micromeso.2017.04.017.
- [237] M. T. Lee, I. C. Lee, S. W. Tsai, C. H. Chen, M. H. Wu, Y. J. Juang, Spin coating of polymer solution on polydimethylsiloxane mold for fabrication of microneedle patch (2017). doi:10.1016/j.jtice.2016.10.032.
- [238] F. Tang, C. Mei, P. Chuang, T. Song, H. Su, Y. Wu, Y. Qiao, J.-C.-A. Huang, Y.-F. Liao, Valence state and magnetism of Mn-doped PbPdO<sub>2</sub> nanograin film synthesized by sol-gel spin-coating method, *Thin Solid Films* 623 (2017) 14–18. doi:10.1016/j.tsf.2016.12.043.
- [239] D. Hanaor, G. Triani, C. Sorrell, Morphology and photocatalytic activity of highly oriented mixed phase titanium dioxide thin films, *Surface and Coatings Technology* 205 (12) (2011) 3658–3664. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.01.007.

- [240] W. Chebil, M. Boukadhaba, A. Fouzri, Epitaxial growth of ZnO on quartz substrate by sol-gel spin-coating method, *Superlattices and Microstructures* 95 (2016) 48–55. doi:10.1016/j.spmi.2016.04.033.
- [241] K. Verma, B. Chaudhary, V. Kumar, V. Sharma, M. Kumar, Investigation of structural, morphological and optical properties of Mg: ZnO thin films prepared by sol-gel spin coating method, *Vacuum* 146 (2017) 524–529. doi:10.1016/j.vacuum.2017.06.031.
- [242] G. G. Malliaras, Y. Shen, D. H. Dunlap, H. Murata, Z. H. Kafafi, Nondispersive electron transport in Alq<sub>3</sub>, *Applied Physics Letters* 79 (16) (2001) 2582–2584. doi:10.1063/1.1410343.
- [243] R. Grzibovskis, A. Vembris, K. Pudzs, Relation between molecule ionization energy, film thickness and morphology of two indandione derivatives thin films, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 95 (2016) 12–18. doi:10.1016/j.jpcs.2016.03.010.
- [244] E. Zarins, V. Kokars, A. Ozols, P. Augustovs, Synthesis and properties of 1,3-dioxo-1 H -inden-2(3H)-ylidene fragment and (3-(dicyanomethylene)-5,5-dimethylcyclohex-1-enyl)vinyl fragment containing derivatives of azobenzene for holographic recording materials, in: M. Hrabovský, M. Miler, J. T. Sheridan (Eds.), *Proc. SPIE*, Vol. 8074, 2011, p. 80740E. doi:10.1117/12.886598.
- [245] E. Zarins, A. Tokmakovs, Z. Kalnina, V. Kokars, M. Rutkis, A. Ozols, P. Augustovs, K. Lazdovica, V. Kampars, Thermal, glass-forming, nonlinear optical and holographic properties of "push-pull" type azochromophores with triphenyl moieties containing isophorene and pyranilidene fragments, in: C. E. Tabor, F. Kajzar, T. Kaino, Y. Koike (Eds.), *Proc. of SPIE*, Vol. 8622, 2013, p. 86221H. doi:10.1117/12.2003085.
- [246] K. Traskovskis, I. Mihailovs, A. Tokmakovs, A. Jurgis, V. Kokars, M. Rutkis, Triphenyl moieties as building blocks for obtaining molecular glasses with nonlinear optical activity, *Journal of Materials Chemistry* 22 (22) (2012) 11268. doi:10.1039/c2jm30861d.
- [247] M. Indrikova, J. Latvels, I. Muzikante, B. Turovska, Photoelectrical properties and energetical structure of thin films of indandione derivatives, *Materials Science* 17 (2) (2011) 125–131.
- [248] R. Grzibovskis, J. Latvels, I. Muzikante, Photoelectrical properties of thin films of DMABI derivatives, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 23 (2011) 012021. doi:10.1088/1757-899X/23/1/012021.
- [249] M. R. Garrett, M. J. Durán-Peña, W. Lewis, K. Pudzs, J. Užulis, I. Mihailovs, B. Tyril, J. Shine, E. F. Smith, M. Rutkis, S. Woodward, Synthesis and thermoelectric properties of 2- and 2,8-substituted

- tetrathiotetracenes, *Journal of Materials Chemistry C* 6 (13) (2018) 3403–3409. doi:10.1039/C8TC00073E.
- [250] B. Fiedler, E. Rojo-Wiechel, J. Klassen, J. Simon, J. Beck, M. Sokolowski, Ordered structures of two sulfur containing donor molecules on the Au(111) surface, *Surface Science* 606 (23-24) (2012) 1855–1863. doi:10.1016/j.susc.2012.07.031.
- [251] B. Hilti, C. W. Mayer, Electrical Properties of the Organic Metallic Compound bis (Tetrathiotetracene)-Triiodide, (TTT)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, *Helvetica Chimica Acta* 61 (40) (1978) 501–511.
- [252] H. Inokuchi, M. Kochi, Y. Harada, Electrical Properties of Tetrathiotetracene, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 40 (1967) 2695–2696. doi:http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.40.2695.
- [253] Y. Matsunaga, Some Molecular Complexes of Tetrathiotetracene Exhibiting Low Electrical Resistivities, *The Journal of Chemical Physics* 42 (6) (1965) 2248. doi:10.1063/1.1696278.
- [254] V. F. Kaminskii, M. L. Khidekel, R. B. Lyubovskii, I. F. Shchegolev, R. P. Shibaeva, E. B. Yagubskii, A. V. Zvarykina, G. L. Zvereva, Metal–insulator phase transition in TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> affected by iodine concentration, *Physica Status Solidi (a)* 44 (1977) 77–82. doi:10.1002/pssa.2210440107.
- [255] A. M. Glauddell, J. E. Cochran, S. N. Patel, M. L. Chabinye, Impact of the Doping Method on Conductivity and Thermopower in Semiconducting Polythiophenes, *Advanced Energy Materials* 5 (4) (2015) 1401072. doi:10.1002/aenm.201401072.
- [256] J. S. Miller, *Extended Linear Chain Compounds*, Springer US, Boston, MA, 1983. doi:10.1007/978-1-4684-4175-8.
- [257] R. A. Schlitz, F. G. Brunetti, A. M. Glauddell, P. L. Miller, M. A. Brady, C. J. Takacs, C. J. Hawker, M. L. Chabinye, Solubility-limited extrinsic n-type doping of a high electron mobility polymer for thermoelectric applications, *Advanced Materials* 26 (18) (2014) 2825–2830. doi:10.1002/adma.201304866.
- [258] S. Wang, H. Sun, U. Ail, M. Vagin, P. O. Å. Persson, J. W. Andreasen, W. Thiel, M. Berggren, X. Crispin, D. Fazzi, S. Fabiano, Thermoelectric Properties of Solution-Processed n-Doped Ladder-Type Conducting Polymers, *Advanced Materials* (2016) 1–8doi:10.1002/adma.201603731.
- [259] K. Shi, F. Zhang, C.-a. Di, T.-w. Yan, Y. Zou, X. Zhou, D. Zhu, J.-y. Wang, J. Pei, Toward High Performance n-Type Thermoelectric Materials by Rational Modification of BDPPV Backbones, *Journal of the American Chemical Society* 137 (22) (2015) 6979–6982. doi:10.1021/jacs.5b00945.

# AUTORA PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

## Ar darba tēzēm saistītas publikācijas

- M.R.Garrett, M.J.Durán-Peña, W.Lewis, **K.Pudzs**, J.Užulis, I.Mihailovs, B.Tyrl, J.Shine, E.F.Smith, M.Rutkis, S.Woodward, Synthesis and thermoelectric properties of 2- and 2,8-substituted tetrathiotetracenes. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(13) (2018) pp 3403–3409. DOI:10.1039/C8TC00073E
- **K.Pudzs**, A.Vembris, M.Rutkis, S.Woodward, Thin Film Organic Thermoelectric Generator Based on Tetrathiotetracene, *Advanced Electronic Materials* 3(2)(2017) pp 1600429, DOI:10.1002/aelm.201600429
- **K.Pudzs**, A.Vembris, R.Grzibovskis, J.Latvels, E.Zarins, Impact of the molecular structure of an indandione fragment containing azobenzene derivatives on the morphology and electrical properties of thin films, *Material Chemistry and Physics* 173 (2016) pp 117-125, DOI:10.1016/j.matchemphys.2016.01.046
- **K.Pudzs**, A.Vembris, J.Busenbergs, M.Rutkis, S.Woodward, Tetrathiotetracene thin film morphology and electrical properties, *Thin Solid Films* 598 (2016) pp 214–218, DOI:10.1016/j.tsf.2015.11.087
- J.Latvels, R.Grzibovskis, **K.Pudzs**, A.Vembris, D.Blumberga, Photoelectrical properties of indandione fragment containing azobenzene compounds, *SPIE Proceedings* 9137, 91371G (2014) DOI:10.1117/12.2052604
- **K.Pudzs**, A.Vembris, I.Muzikante, R.Grzibovskis, B.Turovska, J.Simokaitiene, S. Grigalevicius, J.V. Grazulevicius, Energy structure and electro-optical properties of organic layers with carbazole derivative, *Thin Solid Films* 556, (2014), 405-409. DOI:10.1016/j.tsf.2013.12.031

## Ar darba tēzēm nesaistītas publikācijas

- J.Latvels, R.Grzibovskis, **K.Pudzis**, A.Vembris, D.Blumberga, Photovoltaic effect in bulk heterojunction system with glass forming indandione derivative DMABI-6Ph. *Energy Procedia*, 147, (2018) 573–580. DOI:10.1016/j.egypro.2018.07.073
- E.Nitiss, A.Tokmakovs, **K.Pudzis**, J.Busenbergs, M.Rutkis, All-organic electro-optic waveguide modulator comprising SU-8 and nonlinear optical polymer, *Opt. Express* 25, (2017) 31036-31044 DOI:10.1364/OE.25.031036
- M.Zubkins, R.Kalendarev, J.Gabrusenoks, A.Plaude, A.Zitolo, A.Anspoks, **K.Pudzis**, K.Vilnis, A.Azens, J.Purans, Changes in structure and conduction type upon addition of Ir to ZnO thin films, *Thin Solid Films* 636 (2017) 694-701, DOI:10.1016/j.tsf.2017.05.049
- R.Grzibovskis, A.Vembris, **K.Pudzis**, Relation between molecule ionization energy, film thickness and morphology of two indandione derivatives thin films, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 95 (2016) 12–18, DOI:10.1016/j.jpics.2016.03.010
- S. Popova, **K.Pudzis**, J. Latvels, A. Vembris, Light emitting and electrical properties of pure amorphous thin films of organic compounds containing 2-tert-butyl-6-methyl-4H-pyran-4-ylidene, *Optical Materials* 36, 2, 2013, 529-534 DOI:10.1016/j.optmat.2013.10.025
- A. Vembris, **K.Pudzis**, I. Muzikante, Light emitting thin films of glassy forming organic compounds containing 2-tert-butyl-6-methyl-4H-pyran-4-ylidene, *SPIE Proceedings*, 8435, 843527, (2012), DOI:10.1117/12.922694
- P.Kulis, J.Butikova, B.Polyakov, G.Marcins, J.Pervenecka, **K.Pudzis**, I.Tale Work function of colloidal semiconducting nanocrystals measured by Kelvin probe, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2011, Vol.38, 012020 DOI:10.1088/1757-899X/38/1/012048
- **K.Pudzis**, I.Muzikante, E.Fonavs, J.Simokaitiene, S.Grigalevicius, J.V.Grazilevicius, Energy structure of thin films of carbazole derivatives with metal electrodes, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2011, Vol.23, 012020 DOI:10.1088/1757-899X/23/1/012020



**KONFERENČU TĒŽU SARAĶSTS**

- K.Pudzis, M.Rutkis, J.Uzulis, A.Vembris, S.Woodward, Thermoelectrical Properties of 2- and 2,8-Substituted Tetrathiotetracenes thin films, International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics ICOT2018, Valencia, Spain, January 29th – February 1st, Book of Abstracts p. 105
- K. Pudzis, A. Vembris, M. Rutkis, Electrical and thermo-electrical properties of thin films based on tetrathiotetracene, “15th European Conference on Thermoelectrics (ECT2017)”, Padua, Italy, September 25-27
- K. Pudzis, A. Vembris, J. Busenbergs, M. Rutkis, S. Woodward, Tetrathiotetracene as a base of planar thermoelectric generator, “4th International Conference on Nanotechnology, Nanomaterials & Thin Films for Energy Applications”, Espoo, Finland, July 26-28, Book of Abstracts p. 53
- K. Pudzis, A. Vembris, M. Rutkis, J. Busenbergs, ZT value determination of tetrathiotetracene based organic thin films, 14th European conference on Thermoelectrics, September 20-23, Lisbon, 2016, Book of Abstracts p.235
- K. Pudzis, A. Vembris, M. Rutkis, J. Tjarve, Electrical and thermo-electrical properties of tetrathiotetracene iodide thin films, 34th Annual International Conference on Thermoelectrics and 13th European conference on Thermoelectrics, June 28-July 2, Dresden, 2015
- K. Pudzis, A. Vembris, J. Tjarve, M. Rutkis Thermo-electrical properties of tetrathiotetracene thin films doped with iodine, XVI International Forum on Thermoelectricity, May 18-23, Paris, 2015
- K. Pudzis, A. Vembris, M. Rutkis TTT thin film morphology and electrical properties, Joint 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity and 9th International Conference Functional Materials and Nanotechnologies, September 29-October 2, Riga, 2014
- K. Pudzis, A. Vembris, M. Rutkis Tetra-thio-tetracene containing materials for thermoelectric devices, 7th International Conference on Molecular Electronics, August 24-29, 2014, Strasbourg, France, Book of Abstracts, p. 46
- K. Pudzis, A. Vembris, Determination of charge carrier mobility in amorphous thin films of low molecular weight organic derivatives, 9th International Conference on Organic Electronics ICOE 2013, June 17-20, 2013, Grenoble, France, CD, p PC40

- K.Pudzis, A Vembris, Charge carrier mobility in thin films of glass forming low molecular organic compounds, International Conference on Functional materials and Nanotechnologies FM&NT 2013, April 21 – 24, 2013, Tartu, Estonia, Book of Abstracts, p 227
- K. Pudzis, A. Vembris, R. Grzibovskis, B. Turovska, Electrical properties and energy structure of thin films of glass forming compounds containing styryl-4H-pyran-4-ylidene fragment, 5th International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE12), June 2-5, 2012, Thessaloniki, Greece, Abstracts, p. 120
- K.Pudzis, J.Latvels, A.Vembris, I.Muzikante, Electrical properties and morphology of pentacene thin films evaporated on different temperature substrate, International Conference on Functional materials and Nanotechnologies FM&NT 2012, April 17 – 20, 2012, Riga, Latvia, Book of Abstracts, p 187
- K.Pudzis, I.Muzikante, M.Rutkis, J.V.Grazulevicius, R.Reghu, Studies of charge carrier transport in organic films of perylene derivatives, European Conference on Organised Films ECOF-12, July 17-20, 2011, Sheffield, UK, Abstracts, p. 98
- K.Pudzis, I.Muzikante, M.Rutkis, J.V.Grazulevicius, R.Reghu, Studies of charge carrier transport in organic films with carbazole derivative, 12th International Conference „Electronic and Related Properties of Organic Systems ERPOS-12”, July 10-13, 2011, Vilnius, Lithuania, Abstracts, p.127.