

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS, MATEMĀTIKAS UN OPTOMETRIJAS FAKULTĀTE



Raitis Gržibovskis

**FOTOELEKTRONU EMISIJAS IZNĀKUMA
SPEKTROSKOPIJAS UN SKENĒJOŠĀS KELVINA ZONDES
PIELIETOŠANAS NOSACĪJUMI ORGANISKO MATERIĀLU
ENERĢIJAS LĪMEŅU NOTEIKŠANAI**

PROMOCIJAS DARBS

Darba vadītājs: Dr.phys. Aivars Vembris

Rīga, 2019

Promocijas darbs ir izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā laika posmā no 2013. līdz 2019.gadam.

Darbs sastāv no ievada, trīs nodaļām, aizstāvamajām tēzēm, un literatūras saraksta.

Darba forma: disertācija.

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

Darba recenzenti:

- 1) Dr.chem. Gunārs Bajārs, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts
- 2) Asoc.prof., Dr.chem. Donāts Erts, Latvijas Universitāte
- 3) Prof., Dr. hab. phys. Vidmantas Gulbinas, Viļņas Universitāte, Lietuva

Promocijas darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātņu nozares promocijas padomes atklātajā sēdē 2019. gada 21. jūnijā plkst.10:00, Ķengaraga ielā 8, konferenču zālē.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā, Rīgā, Raiņa bulvārī 19, un Latvijas Universitātes Akadēmiskajā bibliotēkā, Rīgā, Rūpniecības ielā 10

LU Fizikas, astronomijas un mehānikas specializētās promocijas padomes priekšsēdētājs Prof., Dr. hab. phys. Uldis Rogulis
Promocijas padomes sekretāre Laureta Buševica

© Latvijas Universitāte, 2019

© Raitis Gržibovskis, 2019

Anotācija

Arvien biežāk tādās ierīcēs kā saules šūnās un gaismu emitējošās diodēs klasiskie neorganiskie materiāli tiek aizstāti ar organiskiem materiāliem. Lielais materiālu klāsts, molekulārais dizains, kas, mainot molekulas struktūru, ļauj mainīt un uzlabot materiāla īpašības, kā arī iespēja kārtiņas veidot no šķīdumiem, tādējādi samazinot ražošanas izmaksas, ir priekšrocības, kas organiskos materiālus padara pievilcīgus materiālzinātnes jomā. Tādas īpašības kā gaismas absorbcija, elektriskā vadītspēja, lādiņnesēju kustīgums, luminiscences efektivitāte un viļņa garums, lielā mērā noteiks materiāla pielietojuma potenciālu. Ierīču efektivitāte būs atkarīga ne tikai no paša materiāla efektivitātes katram konkrētajam pielietojumam, bet arī tā saderības ar citiem ierīcē izmantotajiem materiāliem. Tā kā no organiskajiem materiāliem veidotās ierīces visbiežāk sastāv no vairākiem slāņiem (elektronu vai caurumu transporta slāņi, elektronu vai caurumu bloķējoši slāņi, aktīvā vide, kas sastāv no divu vai vairāk vielu maisījuma, elektrodi), tad jautājums par materiālu saderību kļūst īpaši aktuāls. Visticšāk to nosaka materiālu enerģijas līmeņu vērtības. Enerģijas līmeņu saderība starp dažādiem slāņiem ļauj samazināt zudumus ierīcē un palielināt tās veiktspēju. Tāpēc ir nepieciešamas ērtas un relatīvi vienkāršas metodes materiālu enerģijas līmeņu, kā arī to izmaiņu, noteikšanai.

Ļoti bieži enerģijas līmeņu noteikšanai tiek izmantota ultravioletā fotoelektronu spektroskopija. Tomēr tā ir dārga un sarežģīta metode. Šo metodi ir iespējams aizstāt ar vienkāršākām, bet retāk izmantotām metodēm- fotoelektronu emisijas iznākuma spektroskopiju un skenējošo Kelvina zondes metodi.

Molekulu jonizācijas enerģijas noteikšanai tika izveidota fotoelektronu emisijas iznākuma spektroskopijas iekārta. Šī iekārta pielietota tīru materiālu plāno kārtiņu jonizācijas enerģijas mērījumiem, elektrods- organiskā viela robežvirsmas un tās ietekmes uz enerģijas līmeņu vērtībām pētījumiem, kā arī organiskā viela-organiskā viela robežvirsmas pētījumos. Organiskā viela- organiskā viela pētījumi veikti gan klasiskās slāņainās sistēmās, gan līdz šim ar fotoelektronu emisijas iznākuma spektroskopijas metodi nepētītā tilpumā sajauktu vielu gadījumā. Ir parādīti gan iegūtie rezultāti, gan secināts par metožu pielietojumu priekšrocībām un trūkumiem.

Dažādiem materiāliem (metāliem, organiskiem pusvadītājiem, organiskam dielektriķim) veikti virsmas potenciāla mērījumi ar skenējošo Kelvina zondi. Iegūtie rezultāti parāda virsmas potenciāla atkarību no elektroda izejas darba, parauga biezuma, kā arī pētītās vielas elektriskās vadītspējas.

Atslēgvārdi: organiskie materiāli, enerģijas līmeņi, robežvirsmas, fotoelektronu emisija, Kelvina zonde

Abstract

More and more often in such devices like photovoltaic cells or light emitting diodes, the classical inorganic materials are being substituted by the organic materials. A huge variety of materials, a molecular design which allows to control and improve the properties of the material, as well as the possibility to manufacture devices using wet casting methods thus decreasing the cost, are advantages that make the organic materials an attractive to the materials science. Such properties as light absorption, an electrical conductivity, charge carrier mobility, efficiency and wavelength of luminescence, will mainly determine the potential use of the material. The performance of the device will depend not only on the material itself but also on the compatibility between all the materials in the device. As the devices made of organic materials mostly consist of several layers (electron or hole transport layers, the electron or hole blocking layers, an active layer which consists of the mixture of two or more materials, electrodes), the question about the compatibility of materials becomes especially significant. Most directly it is related to the energy levels of materials. Energy level compatibility between different layers can diminish the losses in the device and improve its performance. This is the reason why easy and relatively simple methods for energy level and their changes determination are needed.

Ultraviolet photoelectron spectroscopy is the most often used method for energy level determination. However, it is an expensive and complicated method. Substitution with simpler yet less often used methods- photoelectron yield spectroscopy and scanning Kelvin probe- could be possible.

The experimental setup for molecule ionization energy determination using photoelectron yield spectroscopy was built. This method was used to determine the ionization energy of the materials, in the studies of the electrode- organic compound and the organic compound- organic compound interface. Organic compound- organic compound interface studies were made for classical planar structures, as well as for bulk heterojunction systems, which has not been done yet. The results, as well as the conclusions about the advantages and disadvantages of such method, are shown.

A surface potential using scanning Kelvin probe was obtained for various materials (metals, organic semiconductors, and organic dielectric materials). The

obtained results show that the surface potential dependence on metal work function changes with the film thickness and the electrical conductivity of the material.

Keywords: organic materials, energy levels, interfaces, photoelectron emission, Kelvin probe

Satura rādītājs

Satura rādītājs.....	8
Darbā izmantotie apzīmējumi un saīsinājumi	11
1 Ievads.....	18
1.1 Motivācija.....	18
1.2 Darba mērķis un uzdevumi	19
1.3 Darba struktūra.....	19
1.4 Autora ieguldījums.....	20
1.5 Zinātniskā novitāte	21
2 TEORĒTISKĀ DAĻA	22
2.1 Organiskie materiāli	22
2.2 Enerģijas līmeņi organiskajās vielās	22
2.3 Robežvirsmu ietekme uz enerģijas līmeņu vērtībām	24
2.4 Metodes enerģijas līmeņu noteikšanai	26
2.4.1 Fotoelektronu emisija.....	26
2.4.2 Fotovadāmība.....	32
2.4.3 Fotoģenerācijas mehānismi.....	33
2.4.4 Skenējošā Kelvina zonde	37
3 LITERATŪRAS APSKATS	40
3.1 UPS pielietojums metāls- organiskā viela sistēmu pētījumos.....	40
3.2 UPS pielietojums organiskā viela- organiskā viela sistēmu pētījumos.....	41
3.3 FEIS izmantošana molekulas jonizācijas enerģijas noteikšanai	44
3.4 Skenējošā Kelvina zonde	46
4 EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	48
4.1 Paraugu pagatavošanas metodes	48
4.1.1 Paraugu veidošana no šķīduma.....	48
4.1.2 Termiskā iztvaicēšana vakuumā	48

4.1.3	Pamatnes sagatavošana (ITO kodināšana).....	49
4.2	Darbā izmantotās iekārtas un metodes	50
4.2.1	Jonizācijas enerģijas mērījumi	50
4.2.2	Fotovadāmības mērījumi	56
4.2.3	Virsmas potenciāla mērījumi	57
4.2.4	Absorbcijas spektra mērījumi	59
4.2.5	Četru kontaktu metode elektriskās vadītspējas mērījumiem	60
4.2.6	Kārtiņu biezuma mērījumi	61
4.2.7	Skenējošā elektronu mikroskopa mērījumi.....	63
4.2.8	Fotovoltaiskā efekta mērījumi	63
5	REZULTĀTI UN DISKUSIJA	66
5.1	Piranilidēna fragmentu saturošu savienojumu fotoelektriskie mērījumi.....	66
5.1.1	Absorbcijas spektri.....	66
5.1.2	Fotovadāmības mērījumi	67
5.1.3	Jonizācijas enerģijas mērījumi.....	68
5.1.4	Fotovoltaiskie mērījumi	70
5.1.5	Gaismas intensitātes ietekme	73
5.1.6	Secinājumi.....	74
5.2	Elektrods- organiskā viela robežvirsmas pētījumi	74
5.2.1	Secinājumi.....	82
5.3	Organiskā viela- organiskā viela robežvirsmas pētījumi	82
5.3.1	Slāņaini paraugi	82
5.3.2	Tilpumā sajauktu vielu paraugi.....	86
5.3.3	Secinājumi.....	94
5.4	Virsmas potenciāla mērījumi ar skenējošo Kelvina zondi	95
5.4.1	Secinājumi.....	101
6	AIZSTĀVĀMĀS TĒZES.....	103

7	Literatūras saraksts	104
8	Autora publikācijas.....	116
8.1	Ar darbu saistītās publikācijas.....	116
8.2	Citas autora publikācijas	116
9	Konferenču tēzes	118
	Pateicības	120

Darbā izmantotie apzīmējumi un saīsinājumi

Apzīmējumi

$A, A_d, a, B_d, b, C, c, x, y$	skaitlisks koeficients
A_{KP}	Kelvina zondes laukums
C_c	kondensatora kapacitāte
C_0	Kelvina zondes vidējā kapacitāte
C_s	parauga kapacitāte
d	parauga biezums
d_{KP}	attālums starp zondi un paraugu
\bar{d}	vidējais attālums starp zondi un paraugu
Δd	attāluma izmaiņas
e	elektrona lādiņš
e_r	šķīdinātāja iztvaikošanas ātrums
E	elektrona enerģija
\mathcal{E}	elektriskā lauka skaitliskā vērtība
E_a	elektronu afinitātes enerģijas līmenis
$E_{a,a}$	elektronu akceptora materiāla elektronu afinitātes enerģijas līmenis
E_b^+ un E_b^-	elektroniskā polarona relaksācijas enerģijas
E_{cutoff}	augsto enerģiju spektra gals UPS mērījumos (secondary electron cutoff energy)
E_F	Fermi enerģijas līmenis
E_G^{Ad}	adiabātiskā enerģijas sprauga
E_G^{Opt}	optiskā enerģijas sprauga

E_{kin}	kinētiskā enerģija
E_p^+ un E_p^-	elektroniskā polarona enerģijas līmeņi
E_{th}	fotovadāmības sliekšņa enerģija
E_{vac}	vakuuma enerģijas līmenis
f	rotācijas ātrums
G	paraugā absorbētās gaismas daļa
h	Planka konstante
$H(E)$	Hevisaida funkcija
i	krītošās gaismas intensitāte
i_{AC}	strāvas vērtība Kelvina zondes mērījumos
i_{SC}	īsslēguma strāva
I	molekulas jonizācijas enerģijas līmenis
I_d	elektronu donora molekulas jonizācijas enerģijas līmenis
I_{4k}	nomērītais strāvas lielums četrkontakta metodē
I_{meas}	detektēto elektronu skaits
I_{pe}	fotoelektronu emisijas radītais strāvas lielums
$I_{d,pe}$	tumsas strāvas lielums fotoelektronu emisijas mērījumos
$I_{l,pe}$	gaismas strāvas lielums fotoelektronu emisijas mērījumos
I_{pc}	fotostāvas lielums
$I_{d,pc}$	tumsas strāvas lielums fotovadāmības mērījumos
$I_{l,pc}$	gaismas strāvas lielums fotovadāmības mērījumos
I_p	detektēto primāro elektronu skaits
I_s	detektēto sekundāro elektronu skaits

j_{ph}	fotostrāvas blīvums
j_{sc}	īsslēguma strāvas blīvums
j_m	strāvas blīvums jaudas blīvuma maksimuma punktā
k	gaismas caurlaidības koeficients
k_B	Bolcmaņa konstante
l	izkliedes attālums
l_a	absorbcijas dziļums
L	attālums starp elektrodiem
M_p^+ un M_p^-	molekulārā polarona enerģijas līmeņi
n	pakāpes rādītājs
N_D	brīvo lādiņnesēju skaits
N_i un N_f	sākuma un beigu stāvokļu blīvums
p	krītošo fotonu skaits
P	elektrona ierosināšanas varbūtība
P_{eff}^+ un P_{eff}^-	efektīvās polarizācijas enerģijas
P_{max}	maksimālais iegūstamais jaudas blīvums
r_c	lādiņnesēju pāra termiskās disociācijas kritiskais Kuloniskais rādiuss
r_{th}	vidējais termalizācijas attālums
R	strāvas-spieguma pārveidotāja pretestība
S	slīpuma koeficients
t	laiks
T	temperatūra
T_p	varbūtība elektronam pārvarēt virsmas radīto potenciālu

U_{4k}	uzliktais spriegums četrū kontaktu metodē
U_{appl}	ārējs spriegums
U_{CP}	lādiņnesēju pāra Kuloniskā saites enerģija
U_{OC}	atvērtās ķēdes spriegums
U_m	spriegums jaudas blīvuma maksimuma punktā
U_{ptp}	“peak-to-peak” spriegums Kelvina zondes mērījumos
V_{CPD}	kontaktpotenciālu starpība
V_{bi}	robežvirsmas potenciāls
W	kārtnas biezums, kurā novērojamas enerģijas līmeņu nobīdes
x	parauga daļas, kurā plūst strāva, garums
X	varbūtība elektronam nokļūt līdz parauga virsmai
Y	fotoelektronu emisijas iznākums
α	gaismas absorbcijas koeficients
β	fotovadāmības kvantu efektivitāte
γ	ar pielikto elektrisko lauku saistīts korekcijas faktors
Δ	vakuuma līmeņa nobīde
$\Delta\Phi$	izejas darbu starpība
ϵ	modulācijas indekss
ϵ	vides dielektriskā caurlaidība
ϵ_0	vakuuma dielektriskā caurlaidība
θ	svārstību fāze
λ	viļņa garums
λ_s	skanēšanas dziļums

ν	EM starojuma frekvence
ν_0	šķīduma sākotnējā viskozitāte
σ	parauga elektriskā vadītspēja
ϕ_0	fotoģenerācijas kvantu efektivitāte
ϕ_0^{AI}	autojonizācijas kvantu efektivitāte
ϕ_0^{CT}	tiešās lādiņnesēju pārnese kvantu efektivitāte
Φ	izejas darba vērtība
Φ_B^p	caurumu injekcijas barjera
Φ_B^n	elektronu injekcijas barjera
Ψ_i un Ψ_f	sākuma un beigu stāvokļu viļņu funkcijas
ω	svārstību frekvence
Ω	lādiņnesēju pāra disociācijas varbūtība

Saīsinājumi

CP	lādiņnesēju pāris
EM	elektromagnētisks
FEIS	fotoelektronu emisijas iznākuma spektroskopija
FF	labuma faktors
HOPG	augsti orientēts pirolītiskais grafiits
IPCE	ģenerētā lādiņnesēja uz krītošo fotonu efektivitāte
IPES	inversā fotoelektronu spektroskopija
ITO	indija alvas oksīds
OLED	organiskā gaismu emitējošā diode

OPV	organiskā saules šūna
OV-OV	organiskā viela- organiskā viela
SEM	skenējošais elektronu mikroskops
SKP	skenējošā Kelvina zonde
UHV	ultraaugsts vakuums
UPS	ultravioletā fotoelektronu spektroskopija
UV	ultraviolets
XPS	rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija

Materiālu pilnie nosaukumi

Ķīmiskie elementi

Ag	sudrabs
Al	alumīnijs
Au	zelts
BaF ₂	bārija fluorīds
Cu	varš
He	hēlijs

Organiskās vielas

C ₆₀	[60-I _h]fullerēns
DMABI	2-[4-(N,N-dimetilamino)benzilidēn]-1,3-indāndions
DMABI-6Ph	2-{4-[N,N-bis(trifenilmetoksietil)amino]benzilidēn}-1,3-indāndions

DWK-1TB 4-dicianometilēn-2-{4-[N,N-bis(trifenilmetoksietil)amino]stiril}-6-terc-butil-4H-pirāns

JWK-1TB 4-[pirimidīn-2,4,6(1H,3H,5H)-trion-5-ilidēn]-2-{4-[N,N-bis(trifenilmetoksietil)amino]stiril}-6-terc-butil-4H-pirāns

P3HT poli(3-heksiltiofēn-2,5-diils)

PCBM, PC₆₁BM 4-(3'-fenil-3'H-ciklopropa[1,9](C60-Ih)[5,6]fullerēn-3'-il)butānskābes metilesteris

PC₇₁BM 4-(3'-fenil-3'H-ciklopropa[8,25](C70-D5h(6))[5,6]fullerēn-3'-il)butānskābes metilesteris

PEDOT:PSS poli(tiēno[3,4-b]-1,4-dioksān-2,4-diila) poli(stirolsulfonskābes) sāls

PMMA poli(metilmetakrilāts)

PVK poli[1-(9-karbazolil)etān-1,2-diils]

TCNQ (2,5-cikloheksadiēn-1,4-diilidēn)dimalononitrils

TPD 4,4'-bis[N-(3-metilfenil)-N-fenilamino]bifenils

ZWK-1TB 4-(indān-1,3-dion-2-ilidēn)-2-{4-[N,N-bis(trifenilmetoksietil)amino]stiril}-6-terc-butil-4H-pirāns

1 Ievads

1.1 Motivācija

Plašais organisko materiālu klāsts, iespējas mainīt materiāla īpašības, izmainot molekulas struktūru, kā arī iespējas izmantot t.s. šķīdumu uznešanas metodes (rotējošā diska metode, printēšana), nosaka augošo organisko materiālu popularitāti dažādu ierīču veidošanā. Populārākās šādas ierīces ir organiskās gaismu emitējošās diodes (organic light emitting diode- OLED) un organiskās saules šūnas (organic photovoltaic (OPV) cells). Šādu ierīču efektivitāti noteiks ne tikai aktīvā materiāla efektivitāte (piem., luminiscences kvantu iznākums OLED gadījumā vai lādiņnesēju ģenerācijas efektivitāte OPV gadījumā), bet arī dažādu materiālu savstarpējā saderība, piem., saules šūnu efektivitāti un iegūstamo spriegumu tiešā mērā nosaka starpība starp elektronu donora materiāla molekulas jonizācijas enerģiju un elektronu akceptora elektronu afinitātes līmeni. OLED [1,2] un OPV [3] struktūra visbiežāk sastāv no elektrodiem, caurumu un elektronu injekcijas un transporta slāņiem, un aktīvās vides, kurā nereti ir samaisītas kopā divas vielas. Turklāt, šo slāņu biezums bieži vien nepārsniedz 100 nm [4–7]. Pie šādiem slāņu biežumiem var parādīties dažādas enerģijas līmeņu nobīdes, kas var ietekmēt visas ierīces efektivitāti. Enerģijas līmeņu saderība starp dažādajiem slāņiem ļauj samazināt zudumus ierīcē un palielināt tās efektivitāti. Tāpēc ir nepieciešamas ērtas un relatīvi vienkāršas metodes materiālu enerģijas līmeņu, kā arī to izmaiņu, noteikšanai metāls- organiskā viela un organiskā viela- organiskā viela robežvirsmas tuvumā. Visbiežāk organisko materiālu enerģijas līmeņu noteikšanai tiek izmantota ultravioletās fotoelektronu spektroskopijas (UPS) metode, ar kuras palīdzību var noteikt molekulas jonizācijas enerģijas līmeni un materiāla Fermi līmeni. Tomēr šī metode ir dārga un sarežģīta, jo mērījumi notiek ultraaugstā vakuumā. Šī iemesla dēļ tiek meklētas un izmantotas vienkāršākas alternatīvas, piem., molekulas jonizācijas enerģijas mērījumiem var tikt izmantota fotoelektronu emisijas iznākuma spektroskopijas (FEIS) metode. Tās pielietojums enerģijas līmeņu izmaiņu noteikšanā uz metāls- organiskā viela un organiskā viela-organiskā viela robežvirsmas vēl nav labi izpētīts. Savukārt organisko materiālu Fermi līmeņa noteikšanai var tikt izmantota skenējošā Kelvina zonde. Tomēr līdz šim nav bijuši sistemātiski pētījumi, kas parādītu Kelvina zondes pielietošanas nosacījumus un aprakstītu sagaidāmos rezultātus, mērot organisko materiālu virsmas potenciālu.

1.2 Darba mērķis un uzdevumi

Darba mērķis bija novērtēt pielietojamību alternatīvām metodēm, kuras var aizstāt ultravioletās fotoelektronu spektroskopijas mērījumus, molekulu enerģijas līmeņu un to izmaiņu noteikšanai.

Lai to paveiktu, tika izvirzīti šādi uzdevumi:

- Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta Organisko materiālu laboratorijā izveidot fotoelektronu emisijas iznākuma spektroskopijas mērījumu iekārtu;

- Noteikt fotoelektronu emisijas iznākuma spektroskopijas pielietojamību jonizācijas enerģijas noteikšanai;

- Noteikt fotoelektronu emisijas iznākuma spektroskopijas pielietojamību metāls- organiskā viela robežvirsmas pētījumos;

- Noteikt fotoelektronu emisijas iznākuma spektroskopijas pielietojamību organiskā viela- organiskā viela sistēmās (gan slāņainās, gan tilpumā samaisītās);

- Noteikt skenējošās Kelvina zondes izmantošanas potenciālu enerģijas līmeņu noteikšanai.

1.3 Darba struktūra

Darbs sastāv no piecām galvenajām daļām: teorētiskās daļas, literatūras apskata, eksperimentālās daļas, rezultātiem un diskusijas ar sekojošiem secinājumiem katras rezultātu sadaļas beigās, kā arī aizstāvamajām tēzēm.

Teorijas daļā ir apskatīta enerģijas līmeņu veidošanās organiskajās vielās. Ir apzinātas visbiežāk izmantotās metodes enerģijas līmeņu noteikšanai organiskajos materiālos, kā arī to teorētiskie modeļi.

Literatūras apskatā ir parādītas enerģijas līmeņu noteikšanā izmantotās metodes. Ir apskatīts fotoelektronu emisijas metožu pielietojums pētījumos, kas saistīti ar robežvirsmas starp elektrodu un organisko vielu, kā arī robežvirsmas starp divām organiskajām vielām, ietekmi uz enerģijas līmeņu vērtībām. Tāpat ir apskatītas problēmas, kas saistītas ar šo metožu pielietojumu organisko materiālu enerģijas

līmeņu noteikšanā. Sadaļas noslēgumā ir parādītas problēmas, kas saistās ar Fermi līmeņa noteikšanu organiskajos materiālos, izmantojot Kelvina zondes metodi.

Eksperimentālajā daļā ir aprakstītas darbā izmantotās mēriekārtas un mērījumu metodes. Tāpat ir aprakstīta pētīto paraugu iegūšana, kā arī to veidi dažādu mērījumu veikšanai.

Rezultātu nodaļu veido četras sadaļas. Pirmajā daļā ir pētītas piranilidēna fragmentu saturošu savienojumu fotoelektriskās īpašības. Otrā daļa ir saistīta ar elektrodos- organiskā viela robežvirsmas pētījumu. Trešajā daļā ir apskatīta organiskā viela- organiskā viela robežvirsmas divos gadījumos: plakanas robežvirsmas gadījumā un tilpumā sajauktu vielu gadījumā. Ceturtajā daļā ir aprakstīti virsmas potenciāla mērījumi ar Kelvina zondi. Katras rezultātu sadaļas beigās ir apkopoti galvenie secinājumi par iegūtajiem rezultātiem.

Darba noslēgumā ir apkopotas aizstāvamās tēzes.

1.4 Autora ieguldījums

Darba autors ir pats pagatavojis visus darbā pētītos paraugus ar rotējošā diska vai termiskās iztvaicēšanas vakuumā metodi, atkarībā no pētītās vielas īpašībām. Tāpat autors ir veicis visus fotoelektriskos- fotoelektronu emisijas, fotovadāmības un fotovoltiskos- mērījumus. Veikti virsmas potenciāla mērījumi ar skenējošo Kelvina zondi, kā arī paraugu elektriskās vadītspējas mērījumi ar četru kontaktu metodi. Autors ir veicis paraugus raksturojošus mērījumus- plāno kārtiņu absorbcijas mērījumus, kā arī noteicis plāno kārtiņu biezumus ar virsmas profilometru.

Autors Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta Organisko materiālu laboratorijā ir izveidojis fotoelektronu emisijas iznākuma spektroskopijas mēriekārtu, kā arī ir izveidojis programmatūru mērījumu automātiskai veikšanai. Pilnveidota arī iekārta un programmatūra fotovadāmības mērījumu veikšanai.

Autors pats ir veicis iegūto datu apstrādi un rezultātu analīzi. Darba gaitā iegūtie rezultāti ir prezentēti gan vietējās, gan starptautiskās konferencēs. Autors iegūtos rezultātus ir publicējis starptautiskos, anonīmi recenzētos zinātniskos žurnālos.

1.5 Zinātniskā novitāte

Darba gaitā ir izpētītas piranilidēna fragmentu saturošu vielu fotoelektriskās īpašības, kā arī novērtēta šo savienojumu pielietojamība organisko saules šūnu izveidē.

Veikti molekulas jonizācijas enerģijas mērījumi ar FEIS metodi divu indandiona atvasinājumu plānajām kārtiņām ar atšķirīgu morfoloģiju. Skatītas jonizācijas enerģijas izmaiņas atkarībā no kārtiņas biezuma. Apskatītas problēmas, kas saistītas ar šādu mērījumu veikšanu.

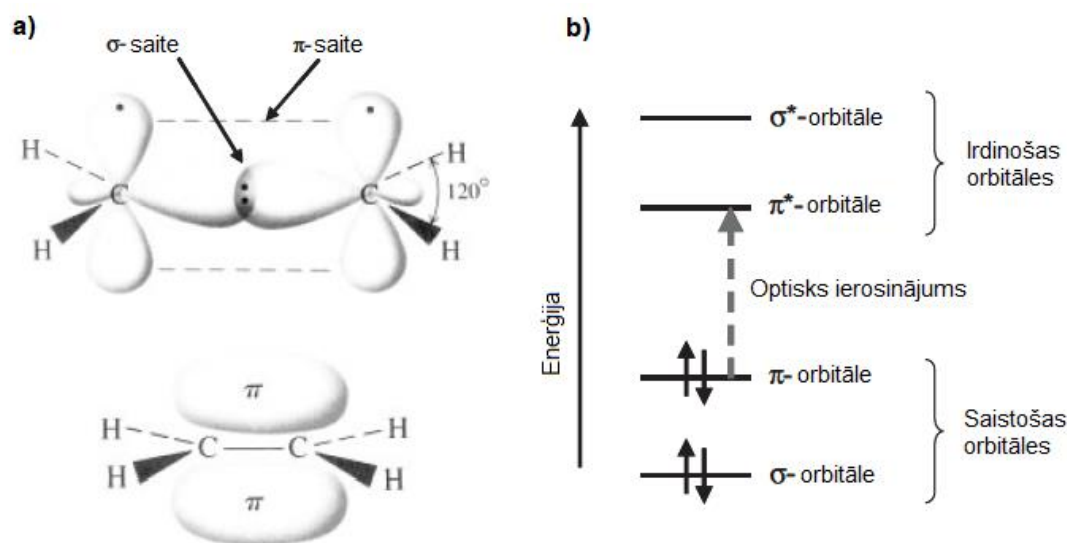
Pētītas jonizācijas enerģijas izmaiņas organiskā viela- organiskā viela robežvirsmas tuvumā P3HT un PCBM paraugos- gan slāņainās sistēmās, gan līdz šim maz pētītā tilpuma heteropārejas sistēmā. Pirmo reizi veikti FEIS mērījumi tilpuma heteropārejas sistēmā. Rezultāti salīdzināti ar UPS mērījumiem.

Veikti sistemātiski pētījumi virsmas potenciāla atkarībai no elektroda izejas darba Kelvina zondes mērījumos. Iegūta virsmas potenciāla atkarība no kārtiņas biezuma. Iegūtie rezultāti saistīti ar pētītas vielas elektrisko vadītspēju.

2 TEORĒTISKĀ DAĻA

2.1 Organiskie materiāli

Par organiskiem materiāliem tiek dēvēti materiāli, kuru molekulas pamatā veido oglekļa un ūdeņraža atomi. Molekulu sastāvā var būt arī skābeklis, slāpeklis, sērs u.c. ķīmiskie elementi. Organiskos materiālus pēc to molekulu lieluma var iedalīt vairākās grupās: mazmolekulāri savienojumi, dendrimēri (lielas, sazarotas molekulas), oligomēri (molekulas, kas sastāv no relatīvi nedaudz atkārtojošiem ķēdes posmiem) un polimēri (garas molekulas, kuras sastāv no daudzkārt atkārtojoša ķēdes posma). Organiskajiem pusvadītājiem ir raksturīga konjugēta π -elektronu sistēma, ko veido oglekļa atoma sp^2 hibridizētas orbitāles. Molekulās atsevišķos atomus kopā satur σ -saites, savukārt π -saites, kas ir ārpus molekulas plaknes, ir daudz vājākas (skat. Att. 2.1 a). Šī iemesla dēļ mazākā ierosināšanas enerģija ir nepieciešama π - π^* pārejām (Att. 2.1 b), kas bieži vien ir robežās starp 1- 3 eV. [8]

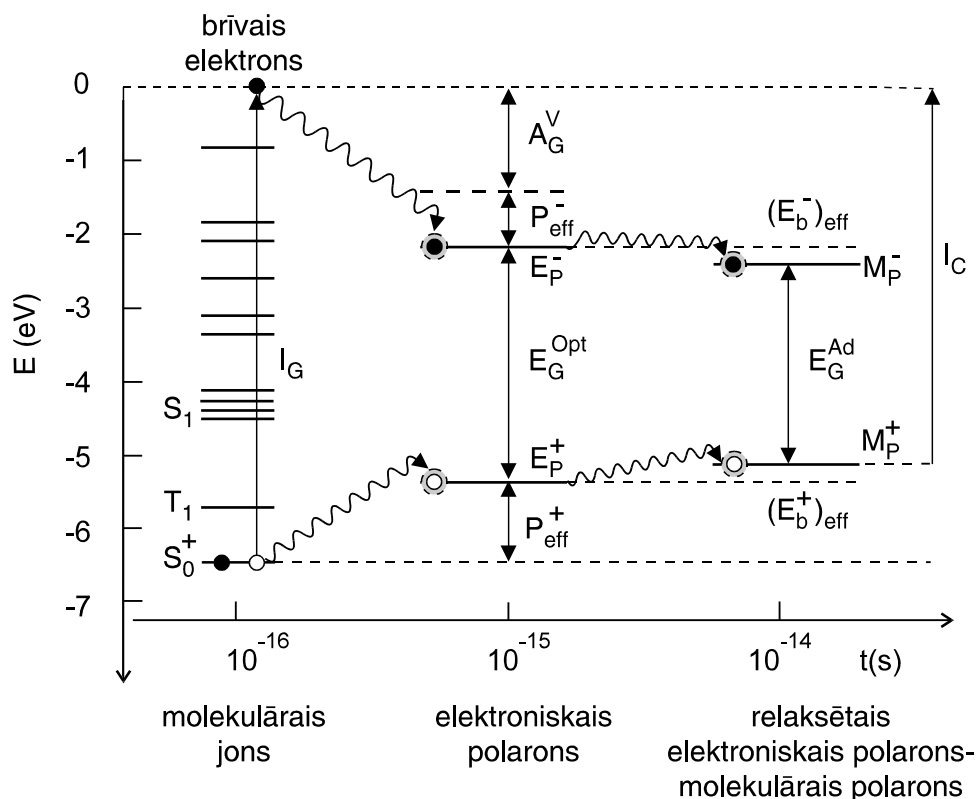


Att. 2.1 a) σ - un π - saites etāna molekulā; b) enerģijas līmeņi π -konjugētā molekulā [8]

2.2 Enerģijas līmeņi organiskajās vielās

Klasiskajos pusvadītājos (piem., silīcijā) vadāmības procesus apraksta, izmantojot t.s. zonu teoriju. Tiek izmantots viena-elektrona tuvinājums, bet iespējamie kristāliskā režģa polarizācijas efekti lielākoties netiek ņemti vērā,

pateicoties spēcīgai lādiņnesēju delokalizācijai. Delokalizēts lādiņnesējs šāda tipa pusvadītājā vadāmības zonā uzvedas kā kvazi-brīva daļiņa.



Att. 2.2 Enerģijas līmeņu veidošanās organiskos kristālos [9]. Apzīmējumi paskaidroti tekstā

Organisko vielu gadījumā mijiedarbība starp molekulām ir vāja, tāpēc notiek spēcīga lādiņnesēju lokalizācija. Šī iemesla dēļ elektronu pārvietošanās starp molekulām notiek lēcienvēidīgi un lādiņnesēju kustīgums organiskos pusvadītājos ir zems- bieži vien tas nav lielāks par $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, salīdzinot ar vairāk kā $100 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ neorganiskajos pusvadītājos. Vidējais uzturēšanās laiks uz molekulas, kāds ir kustībā esošam lādiņnesējam, ir ar kārtu $\sim 10^{-13}$ s. Šis laiks ir pietiekams, lai notiktu apkārtējo molekulu polarizēšanās [10,11]. Tas nozīmē, ka ir jāņem vērā daudz-elektronu mijiedarbības efekti un klasiskā zonu teorija šajā gadījumā nav pielietojama. Organiskajās vielās lādiņnesējus apraksta nevis kā kvazi-brīvas daļiņas, bet gan kā polarona-tipa daļiņas, ko ietver elektroniskās un svārstību polarizācijas efekti [11].

Ja molekulas jonizācijas rezultātā rodas elektrons un caurums, tad ļoti īsā laika sprīdī ($\sim 10^{-16} - 10^{-15}$ s) notiek apkārtējo molekulu elektroniskās apakšsistēmas polarizēšanās. Elektroniskā polarona līmeņus E_p^+ un E_p^- nosaka efektīvās polarizācijas

enerģijas P_{eff}^+ un P_{eff}^- (skat. Att. 2.2). Starpība starp polarona līmeņiem tiek saukta par optisko enerģijas spraugu [9]:

$$E_G^{Opt} = E_p^- - E_p^+ \quad 2.1$$

Nākamajā solī ($\sim 10^{-15}$ - 10^{-14} s laikā) uz molekulas lokalizētais lādiņnesējs rada apkārtējo molekulu svārstību polarizāciju. Šāds relaksēts elektroniskā polarona stāvoklis tiek saukts par molekulāro polaronu un to raksturo molekulārā polarona enerģijas līmeņi M_p^+ un M_p^- . Starpība starp šiem līmeņiem tiek saukta par adiabatisko enerģijas spraugu [9]:

$$E_G^{Ad} = M_p^- - M_p^+ \quad 2.2$$

Elektroniskā polarona relaksācijas enerģijas E_b^+ un E_b^- var izteikt kā [9]:

$$E_G^{Opt} - E_G^{Ad} = E_b^- + E_b^+ \quad 2.3$$

Molekulārā polarona līmeņi M_p^+ un M_p^- tiek uzskatīti par reālajiem caurumu un elektronu vadāmības līmeņiem organiskajos materiālos.

2.3 Robežvirsmu ietekme uz enerģijas līmeņu vērtībām

Iepriekš aprakstītie molekulārā polarona līmeņi M_p^+ un M_p^- tiek saukti attiecīgi par molekulas jonizācijas enerģiju (I) un elektronu afinitātes līmeni (E_a). Izejas darbs (Φ) raksturo starpību starp vakuuma līmeni (E_{vac}) un materiāla Fermi līmeni (E_F). Kamēr materiāli atrodas tālu viens no otra, var pieņemt, ka tiem ir kopīgs vakuuma līmenis. Metālam un organiskai vielai nonākot kontaktā, var notikt sekojošas lietas: 1) vakuuma līmeņu nobīde; 2) enerģijas līmeņu nobīdes (t.s.- zonu noliekšanās).

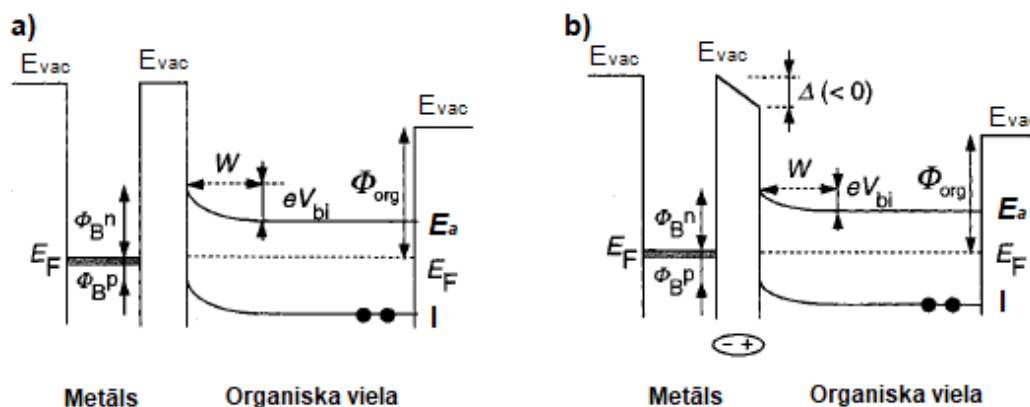
Vakuuma līmeņu nobīde tiek saistīta ar dipola rašanos metāls- organiskā viela robežvirsmas tuvumā. Tas tiek skaidrots ar lādiņnesēju pārkārtošanos robežvirsmas tuvumā notiekošu ķīmisku reakciju iespaidā, lādiņnesēju pārplūšanas no viena materiāla uz otru vai vienkārši organiskās molekulas elektronu mākoņa pārbīžu dēļ [12]. Robežvirsmas dipola rašanās noved pie straujas vakuuma līmeņu nobīdes tiešā metāls- organiskā viela robežvirsmas tuvumā. Šīs nobīdes lielumu Δ nosaka robežvirsmas dipola lielums.

Energijas līmeņu nobīde tiek saistīta ar Fermi līmeņu izlīdzināšanos robežvirsmas tuvumā. Ja diviem materiāliem ir dažādi Fermi līmeņi, tad elektroni no materiāla ar mazāku izejas darbu vērtību (E_F atrodas tuvāk E_{vac}) pārplūdis uz materiālu ar lielāku izejas darbu, līdz to Fermi līmeņi izlīdzināsies. Tas noved pie lādiņnesēju pārdalīšanās robežvirsmas tuvumā un enerģijas līmeņu nobīdes. Nobīdes lielumu raksturo robežvirsmas potenciāls V_{bi} . Situācija bez un ar robežvirsmas dipolu ir parādīta Att. 2.3 [13]. Savukārt kārtiņas biezumu, kurā ir novērojamas līmeņu nobīdes, (W) var aprēķināt kā [14]:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{eN_D} \left(V_{bi} - \frac{k_B T}{e} \right)}$$

2.4

kur ε ir organiskās vielas dielektriskā caurlaidība, k_B ir Bolcmaņa konstante, T ir temperatūra, N_D ir lādiņnesēju, kas var pārvietoties cauri robežvirsmai, jeb “brīvo” lādiņnesēju koncentrācija un e ir elektrona lādiņš.



Att. 2.3 Metāls- organiskā viela robežvirsmas diagramma: a) bez vakuuma līmeņa nobīdes, b) ar vakuuma līmeņa nobīdi robežvirsmas tuvumā [13]. Apzīmējumi paskaidroti tekstā

Lādiņnesēju injekcijai no metāla organiskajā vielā ir jāpārvar barjeras, ko caurumiem (Φ_B^p) un elektroniem (Φ_B^n) attiecīgi var aprēķināt kā [13]:

$$\Phi_B^p = I - \Phi_{met} - \Delta \quad 2.5$$

$$\Phi_B^n = \Phi_{met} - E_a + \Delta \quad 2.6$$

2.4 Metodes enerģijas līmeņu noteikšanai

2.4.1 Fotoelektronu emisija

Fotoelektronu emisija (saukta arī par fotoelektrisko efektu un ārējo fotoefektu) ir process, kurā vielu apstarojot ar elektromagnētisko (EM) starojumu (visbiežāk-ultravioleto (UV) starojumu), no tās tiek izrauti elektroni. Efekts novērots jau 19.gs. beigās, tomēr tika izskaidros tikai 20.gs sākumā, attīstot ideju par gaismas kvantu dabu.

Efekta galvenā būtība ir tāda, ka elektronus no materiāla ir iespējams izraut tikai tad, kad fotona enerģija ($h\nu$) pārsniedz kādu noteiktu sliekšņa vērtību, neatkarīgi no starojuma intensitātes. Šī sliekšņa vērtība metālos tiek saukta par izejas darbu (Φ). Izejas darbu un fotonu enerģiju saista vienādojums

$$h\nu = \Phi + E_{kin} \quad 2.7$$

kur E_{kin} ir izrautā elektrona kinētiskā enerģija.

Fotoelektronu emisijai ir šādas īpašības:

- 1) Izrauto elektronu kinētiskā enerģija ir atkarīga tikai no starojuma viļņa garuma (fotona enerģijas) un materiāla jonizācijas enerģijas;
- 2) Starojuma intensitāte (krītošo fotonu skaits) ietekmē tikai izrauto elektronu skaitu;
- 3) Fotoelektronu emisija tiek aprakstīta kā momentāns efekts- process netiek raksturots ar enerģijas uzkrāšanas un relaksācijas laika konstantēm. Elektroni tiek izrauti tiklīdz tiek absorbēti fotoni, kuru enerģija pārsniedz izejas darba vērtību, un process apstājas tiklīdz fotonu plūsma beidzas.

Fotoelektronu emisija tiek uzskatīta par trīs soļu procesu:

- 1) Absorbējot fotonus, notiek elektronu fotoierosme;
- 2) Ierosinātie elektroni pārvietojas cauri materiālam uz tā virsmu;
- 3) Notiek virsmas potenciāla pārvarēšana un elektrona atraušana no materiāla.

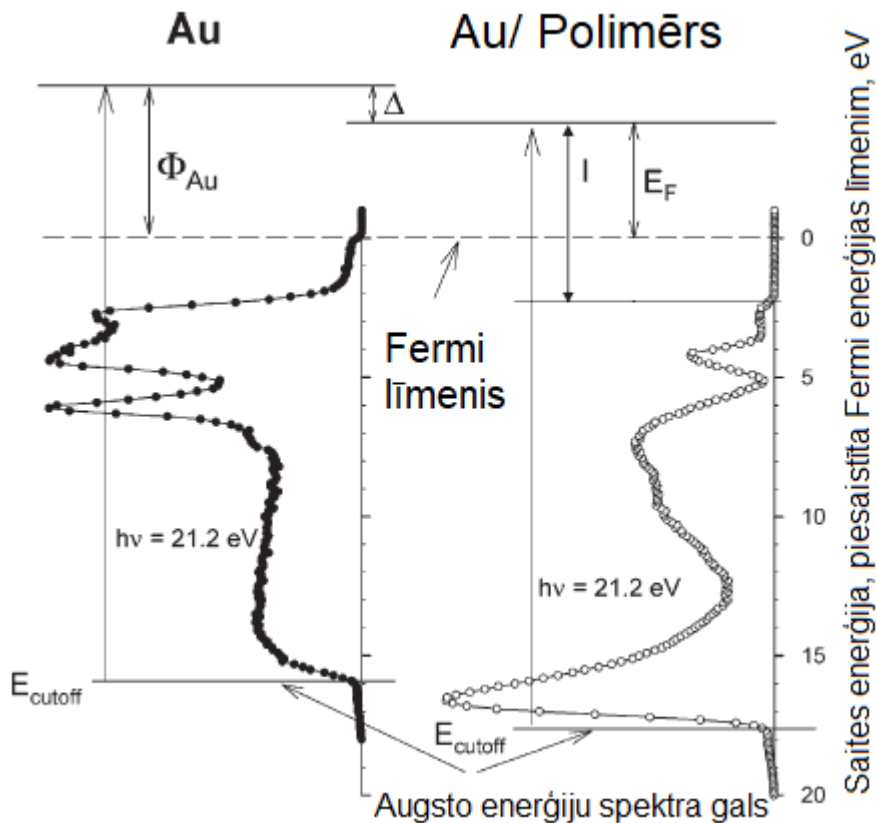
[15]

Visbiežāk mērījumiem izmanto vienu no divām metodēm- ultravioleto fotoelektronu spektroskopiju (ultraviolet photoelectron spectroscopy- UPS) vai fotoelektronu emisijas iznākuma spektroskopiju (FEIS, photoelectron yield spectroscopy (PYS)).

2.4.1.1 Ultravioletā fotoelektronu spektroskopija

Ultravioletā fotoelektronu spektroskopija ir visbiežāk izmantotā metode materiālu jonizācijas enerģijas noteikšanai. Metode balstās uz to, ka paraugs tiek apstarots ar monohromatisku UV starojumu un tiek noteikts izsisto elektronu kinētiskās enerģijas sadalījums. Visbiežāk kā starojuma avots tiek izmantota hēlija (He) gāzizlādes lampa ar 21,2 eV fotonu enerģiju (He I līnija) vai 40,8 eV fotonu enerģiju (He II līnija). Tā kā UPS eksperimentā tiek noteikts elektronu kinētiskās enerģijas sadalījums, paraugs atrodas ultraaugstā vakuumā (ultra high vacuum-UHV)-spiediens UPS iekārtā ir aptuveni 10^{-10} mbar.

Fotoelektronu emisijas procesā elektrons pamet molekulu aptuveni 10^{-15} s laikā. Šādā laika sprīdī apkārtējo elektronu sistēma spēj norelaksēt, savukārt molekulu svārstības vēl nav paspējušas reaģēt. Līdz ar to, fotoelektronu emisijas procesā, saskaņā ar 2.1 nodaļu un Att. 2.2, patiesībā tiek noteikts elektroniskā polarona līmenis. Tas nozīmē, ka iegūtā vērtība ir lielāka, nekā molekulārā polarona jeb reālā caurumu vadāmības līmeņa vērtība [16].



Att. 2.4 UPS spektri zelta paraugam un polimēra paraugam uz zelta. Attēls pielāgots no [16]. Apzīmējumi ir paskaidroti tekstā.

Tipiski UPS eksperimenta spektri un materiālus raksturojošo enerģijas līmeņu noteikšana ir parādīta Att. 2.4. Metāla izejas darbu (Φ_{met}) UPS mērījumos nosaka kā starpību starp fotonu enerģiju ($h\nu = 21,2 \text{ eV}$) un augsto enerģiju spektra gala enerģiju (secondary electron cutoff (SECO)- E_{cutoff}) [16]:

$$\Phi_{\text{met}} = h\nu - E_{\text{cutoff}} \quad 2.8$$

Pēc tam, uznesot uz šī metāla parauga pētāmo vielu, tiek veikts otrs mērījums. No augsto enerģiju spektra gala pārbīdes tiek noteikta vakuuma līmeņa nobīde (Δ) metāls-organiskā viela robežvirsmas tuvumā. Līdzīgi kā metālu gadījumā, organiskās vielas jonizācijas enerģija (I) tiek noteikta kā starpība starp fotonu enerģiju un E_{cutoff} . Tā kā ir zināma vakuuma līmeņa (E_{vac}) pozīcija un tiek pieņemts, ka metāla un organiskās vielas Fermi līmeņi izlīdzinās, tad ir iespējams noteikt arī organiskās vielas Fermi līmeņa (E_{F}) enerģiju. Visbiežāk enerģijas skala UPS spektros tiek piesaistīta Fermi līmenim, to uzskatot par 0 eV enerģiju.

2.4.1.2 Fotoelektronu emisijas iznākuma spektroskopija

Kaut arī UPS ir plaši pielietota metode, tai eksistē arī alternatīva: fotoelektronu emisijas iznākuma spektroskopija. FEIS metode balstās uz sliekšņa vērtības noteikšanu fotoelektronu emisijas iznākuma spektrālās atkarības mērījumā. Fotoelektronu emisijas iznākums $Y(h\nu)$ tiek definēts kā

$$Y(h\nu) = \frac{I_{meas}(h\nu)}{p(h\nu)} \quad 2.9$$

kur $I_{meas}(h\nu)$ ir nomērītā strāva, kas ir proporcionāla izsisto elektronu skaitam, bet $p(h\nu)$ ir uz materiālu krītošo fotonu skaits [17]. Atsevišķi autori $p(h\nu)$ definē kā materiālā absorbēto fotonu skaitu [18,19]. Fotoelektronu emisijas procesa laikā primārie elektroni bieži vien izkliedējas paraugā, radot t.s. sekundāros elektronus ar ievērojami zemāku kinētisko enerģiju. Tādā gadījumā fotoelektronu emisijas radīto strāvu var izteikt kā

$$I_{meas}(E, h\nu) = I_p(E, h\nu) + I_s(E, h\nu) \quad 2.10$$

kur E ir elektrona enerģija, I_p un I_s ir attiecīgi primāro un sekundāro elektronu radītā strāva [18]. FEIS sliekšņa enerģiju tuvumā signālu pamatā rada tikai primārie elektroni, tāpēc pirmajā tuvinājumā I_s var neievērot.

Atbilstoši trīs soļu modelim, fotoemisijas radītā strāva ir proporcionāla trīs varbūtību reizinājumam [18]:

$$I_{meas}(E, h\nu) \propto P(E, h\nu)X(E)T_p(E) \quad 2.11$$

kur $P(E, h\nu)$ ir varbūtība ierosināt elektronu, $X(E)$ ir varbūtība elektronam ar enerģiju E izkļūt cauri paraugam un nonākt līdz parauga virsmai, $T_p(E)$ ir varbūtība elektronam pārvarēt virsmas radīto potenciālu. Saskaņā ar Fermi "zelta likumu", elektronu ierosināšanas varbūtību $P(E, h\nu)$ var izteikt kā

$$P(E, h\nu) = A|\langle\Psi_f|r|\Psi_i\rangle|^2 N_i(E - h\nu)N_f(E) \quad 2.12$$

kur Ψ_i un Ψ_f ir attiecīgi sākuma un beigu stāvokļu viļņu funkcijas, N_i un N_f ir attiecīgi sākuma un beigu stāvokļu blīvums (density of states- DoS), A ir konstante [18]. $X(E)$ ir izsakāms kā

$$X(E) = \frac{l(E)}{l(E) + l_a(h\nu)} \quad 2.13$$

kur $l(E)$ ir izkliedes attālums un $l_a(h\nu)$ ir absorbcijas dziļums [18]. Virsmas radīto potenciālu vienkāršoti var izteikt kā [18]:

$$T_p(E) = \begin{cases} \mathbf{0} & , E < E_{vac} \\ \frac{1}{2} \left(\mathbf{1} - \sqrt{E_{vac}/E} \right) & , E \geq E_{vac} \end{cases} \quad 2.14$$

Fotoelektronu emisijas iznākums izsakāms kā [18]:

$$Y(h\nu) \propto \frac{\int_{E_{vac}}^{h\nu} P(E, h\nu) X(E) T_p(E) dE}{\int_0^{h\nu} N_i(E - h\nu) N_f(E) dE} \quad 2.15$$

Reālos mērījumos fotoelektronu emisijas spektrālo atkarību sliekšņa enerģijas tuvumā var aproksimēt ar pakāpes funkciju

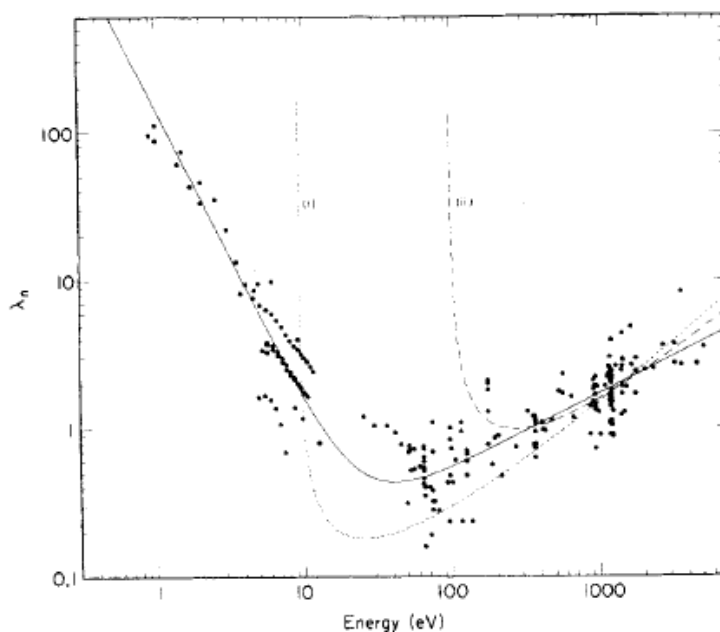
$$Y(h\nu) \propto (h\nu - I)^n \quad 2.16$$

kur I ir pētāmā materiāla jonizācijas enerģija (vai izejas darbs metālu gadījumā), n -skaitlis starp 1 un 3, kas ir atkarīgs no pētītā materiāla [20]. Metālu gadījumā parasti tiek izmantota kvadrātiska funkcija jeb $n=2$ [17,21]. Pusvadītājiem parasti tiek izmantots vai nu $n=2,5=5/2$ vai arī $n=3$ [14,22,23]. Pusvadītāju gadījumā šis pakāpes rādītājs bieži vien netiek izvēlēts teorētisku apsvērumu dēļ, bet gan ņemot vērā iegūto mērījumu rezultātus: n vērtība tiek izvēlēta pēc tā, vai $n=5/2$ vai $n=3$ dod labāku un precīzāku iegūto datu aproksimāciju.

Ja tiek pieņemts, ka $X(E)$, $T_p(E)$, $P(E, h\nu)$ un $N_f(E)$ vienādojumos 2.11 un 2.12 ir konstanti lielumi, tad fotoelektronu emisijas iznākuma atvasinājumam pēc fotonu

enerģijas ($dY(h\nu)/d(h\nu)$) vajadzētu atspoguļot stāvokļu blīvuma sadalījumu [24]. Tomēr, šis apgalvojuma patiesums vēl nav pienācīgi izpētīts.

2.4.1.3 Fotoelektronu emisijas metožu skenēšanas dziļums



Att. 2.5 UV spektroskopijas skenēšanas dziļums (nm), atkarībā no elektrona enerģijas virs E_F [25]

Att. 2.5 ir parādīta universālā līkne skenēšanas dziļumam atkarībā no elektronu enerģijas. Šīs līknes analīze tiek iedalīta divās daļās- mazo enerģiju apgabals un lielo enerģiju (>150 eV) apgabals. Mazo enerģiju apgabalā skenēšanas dziļums (λ_s) ir apgriezti proporcionāls elektronu enerģijai kvadrātā. Sze ar līdzautoriem to skaidro ar elektronu izkliedes varbūtību, kas ir proporcionāla sasniedzamo aizņemto elektronu stāvokļu daudzuma un sasniedzamo neaizņemto elektronu stāvokļu daudzuma reizinājumam. Gan aizņemto, gan brīvo stāvokļu daudzums ir proporcionāls elektrona enerģijai, līdz ar to izkliedes varbūtība ir proporcionāla elektrona enerģijai kvadrātā. [26] Savukārt skenēšanas dziļums ir apgriezti proporcionāls elektrona izkliedes varbūtībai. Empīriski ir iegūts, ka lielo enerģiju (virs 150 eV) apgabalā skenēšanas dziļums pieaug kā kvadrātsakne no elektronu enerģijas. Kaut arī ir piedāvāti vairāki teorētiskie modeļi, kas ļautu noteikt skenēšanas dziļumu, tomēr to sakritība ar eksperimentu datiem ir vāja [25]. Vispārīgā gadījumā elektronu vidējo noskrējieni vielā, un tātad arī skenēšanas dziļumu var izteikt kā [25]:

$$\lambda_s = \frac{a}{E^2} + b\sqrt{E}$$

2.17

kur a un b ir skaitliski koeficienti.

UPS gadījumā tiek izmantots starojums ar fotonu enerģiju 21,2 eV. Izsisto elektronu kinētiskā enerģija šajos mērījumos ir relatīvi liela- ap 15 eV. Kā redzams Att. 2.5, skenēšanas dziļums tādā gadījumā ir tikai 1,5- 2 nm. FEIS metodē, kur izmantotā fotonu enerģija ir tuva jonizācijas enerģijai, elektronu kinētiskā enerģija ir maza- ap 1- 2 eV un skenēšanas dziļums ir par kārtu lielāks, sasniedzot pat 15- 20 nm. Tas ļauj pētīt ne tikai pašu parauga virsmu, bet arī dziļākus materiāla slāņus [25,27]. Rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijā (XPS), kas darbojas līdzīgi kā UPS, bet pēta atomu dziļākos aizņemtus līmeņus, bieži izmanto fotonus ar $\sim 1,5$ keV lielu enerģiju. Tādā gadījumā skenēšanas dziļums ir daži nanometri.

2.4.2 Fotovadāmība

Tikpat svarīgi kā noteikt molekulas jonizācijas enerģijas līmeni, ir arī informācija par elektronu afinitātes līmeni. To var noteikt divos veidos- tieši un netieši. Kā tiešā metode tiek izmantota inversā fotoemisijas spektroskopija (inverse photoemission spectroscopy- IPES), kurā materiāls tiek bombardēts ar elektroniem un tiek reģistrēts no parauga nākošais EM starojums [28–30]. Šīs metodes princips ir pretējs UPS metodei. Netiešā veidā elektronu afinitātes līmeni (E_a) var noteikt, ja ir zināma materiāla jonizācijas enerģija (I) un enerģijas sprauga (E_G^{Ad}) starp elektronu afinitātes līmeni [11]:

$$E_a = I - E_G^{Ad} \quad 2.18$$

Fotovadāmība tiek uzskatīta par labāko metodi 2.1 nodaļā aprakstītās adiabatiskās spraugas novērtēšanai [9–11]. Fotovadāmība ir process, kurā vielas (materiāla) elektriskā vadītspēja pieaug, šo vielu apstarojot ar elektromagnētisko starojumu. Apgaismojot organiskās vielas kārtiņu, tajā notiek fotoģenerācijas process. Ja paraugam ir uzlikts ārējs elektriskais lauks, ir iespējams nomērīt radušās fotostrāvas lielumu un aprēķināt fotovadāmības kvantu efektivitāti $\beta(h\nu)$ [10,11]:

$$\beta(h\nu, \mathcal{E}) = \frac{j_{ph}(h\nu, \mathcal{E})}{e \cdot k(h\nu)i(h\nu)G(h\nu)} \quad 2.19$$

kur $j_{ph}(h\nu, \mathcal{E})$ ir fotostrāvas blīvums pie konkrētas fotonu enerģijas un uzliktās elektriskā lauka vērtības (A/cm^2), $k(h\nu)$ ir puscaurspīdīga elektroda gaismas caurlaidība, $i(h\nu)$ ir krītošās gaismas intensitāte (fotoni/ $cm^2 \cdot s$), $G(h\nu)$ ir koeficients, kas raksturo paraugā absorbētās gaismas daļu. $G(h\nu)$ var aprēķināt kā [11]:

$$G(h\nu) = \frac{\int_0^d \exp(-\alpha(h\nu)x) dx}{\int_0^\infty \exp(-\alpha(h\nu)x) dx} = 1 - \exp(-\alpha(h\nu)d) \quad 2.20$$

kur $\alpha(h\nu)$ ir gaismas absorbcijas koeficients un d ir parauga biezums.

Fotovadāmības sliekšņa (E_{th}) tuvumā fotovadāmības kvantu efektivitāte ir nelineāri proporcionāla starpībai starp fotonu enerģiju un fotovadāmības sliekšņa vērtību [11]:

$$\beta(h\nu) \propto (h\nu - E_{th})^n \quad 2.21$$

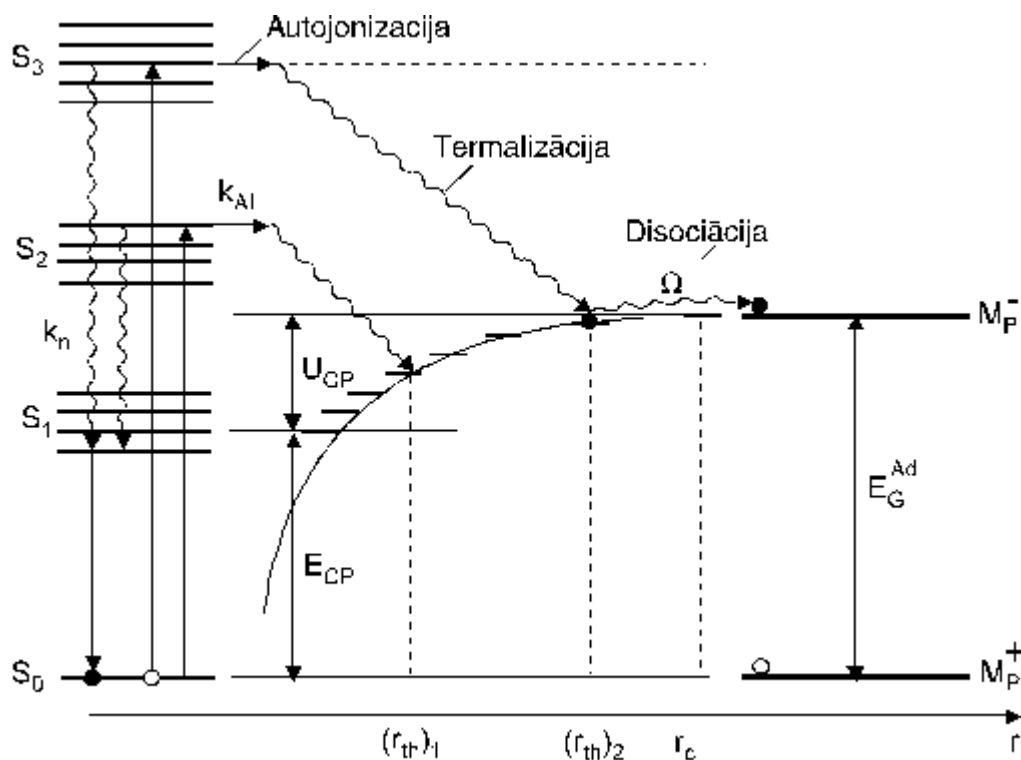
Empīriski ir novērots, ka organiskos pusvadītājos $n=2,5=5/2$. Lai iegūtu fotovadāmības sliekšņa vērtību, līdzīgi kā FEIS metodē, fotovadāmības kvantu efektivitātes $\beta(h\nu)^{2/5}$ spektrālo atkarību aproksimē ar taisni un nosaka punktu, kurā $\beta(h\nu)^{2/5} = 0$. Iegūtā fotovadāmības sliekšņa vērtība ir tuva pētītā materiāla adiabatiskajai enerģijas spraugai (E_G^{Ad}), kas ir starpība starp elektronu un caurumu vadāmības līmeņiem organiskajā materiālā.

2.4.3 Fotoģenerācijas mehānismi

Fotoelektrisko mērījumu metodes materiālu pētniecībā balstās uz to, ka materiālā gaismas ietekmē tiek saģenerēti lādiņnesēji, kas pieliktā elektriskā lauka ietekmē kustās tālāk pa parauga tilpumu. Pie šādām metodēm var pieskaitīt, piemēram, fotovadāmības mērījumus enerģijas spraugas starp jonizācijas enerģiju un elektronu afinitāti noteikšanai (skat. 2.4.2 nodaļu), kā arī metodes lādiņnesēju

kustīguma noteikšanai. Fotoģenerācijas efektivitāte noteiks ne tikai šādu mērījumu kvalitāti, bet arī iespējamus paša materiāla pielietojumus.

Fotoģenerācijas procesu organiskajos materiālos apraksta ar vairāksoļu modeli. Fotovadāmības sliekšņa enerģijas tuvumā fotoģenerācijas procesus var aprakstīt ar diviem savstarpēji neatkarīgiem modeļiem: 1) ierosinātā molekulārā stāvokļa autojonizācija; 2) tiešā lādiņa pārnese uz blakus esošu molekulu. [11]



Att. 2.6 Autojonizācijas mehānisms [11]. S_0 - pamatstāvoklis, S_1, S_2, S_3 - ierosinātie stāvokļi, k_{AI} - autojonizācijas ātrums, E_{CP} - lādiņu pāra enerģija, U_{CP} - lādiņu pāra Kuloniskā saites enerģija, Ω - disociācijas varbūtība, r_{th} - vidējais termalizācijas attālums, r_c - kritiskais Kuloniskais rādiuss, E_G^{Ad} - adiabatiskā enerģijas sprauga, M_P^+ un M_P^- - relaksētu lādiņnesēju vadāmības līmeņi (molekulārā polarona līmeņi)

Autojonizācijas mehānisms ir četru soļu process, un tas sastāv no sekojošiem posmiem (skat. Att. 2.6):

- 1) Absorbējot fotonu izveidojas maza rādiusa (Frenkeļa) eksitons;
- 2) Autojonizācijas procesā rodas pozitīvs jons un “karsts” elektrons ar papildus kinētisko enerģiju;

3) Nākamajā solī “karstais” elektrons sadursmēs ar režģa fononiem strauji zaudē savu enerģiju, radot saistītu elektrona un cauruma pāri (CP (charge pair) stāvokli);

4) Pēdējā solī notiek saistītā lādiņnesēju pāra (CP stāvokļa) termiskā disociācija.

CP stāvokļa disociācijas varbūtību var aprakstīt, izmantojot modificēto Onzāģera modeli [31]. Saskaņā ar šo modeli, fotoģenerācijas aktivācijas enerģija ir saistīta ar lādiņu pāra Kulonisko saites enerģiju U_{CP} un to var izteikt kā [11]:

$$U_{CP} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_{th}} \quad 2.22$$

kur r_{th} ir vidējais termalizācijas attālums. Fotoģenerācijas kvantu efektivitāte ϕ ir atkarīga ne tikai no fotonu enerģijas ($h\nu$), bet arī no pieliktā elektriskā lauka (\mathcal{E}) un temperatūras (T), t.i. $\phi = \phi(h\nu, \mathcal{E}, T)$. Fotoģenerācijas kvantu efektivitāti var izteikt kā divu varbūtību- CP stāvokļa fotoģenerācijas kvantu iznākuma $\phi_0(h\nu)$ un CP stāvokļa disociācijas varbūtības Ω - reizinājumu [11]:

$$\phi(h\nu, \mathcal{E}, T) = \phi_0(h\nu)\Omega[r_{th}(h\nu, \mathcal{E}, T), \mathcal{E}, T] \quad 2.23$$

Kā redzams no 2.23, termalizācijas attālums r_{th} ir atkarīgs gan no fotonu enerģijas, gan pieliktā lauka, gan temperatūras. Tādā gadījumā modificētais Onzāģera vienādojums anizotropiskam termalizācijas garuma sadalījumam būs [11]:

$$\Omega_i[r_{th}(h\nu, \mathcal{E}, T), \mathcal{E}, T] = \frac{1}{2\gamma r_{th}} \exp(-r_c/r_{th}) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(r_c/r_{th})^m}{m!} \sum_{n=0}^{\infty} [1 - \exp(-2\gamma r_{th})] \sum_{k=0}^{m+n} \frac{(2\gamma r_{th})^k}{k!} \quad 2.24$$

kur r_c ir CP stāvokļa termiskās disociācijas kritiskais Kuloniskais rādiuss [11]

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T} \quad 2.25$$

bet γ ir ar pielikto elektrisko lauku saistīts korekcijas faktors [11]

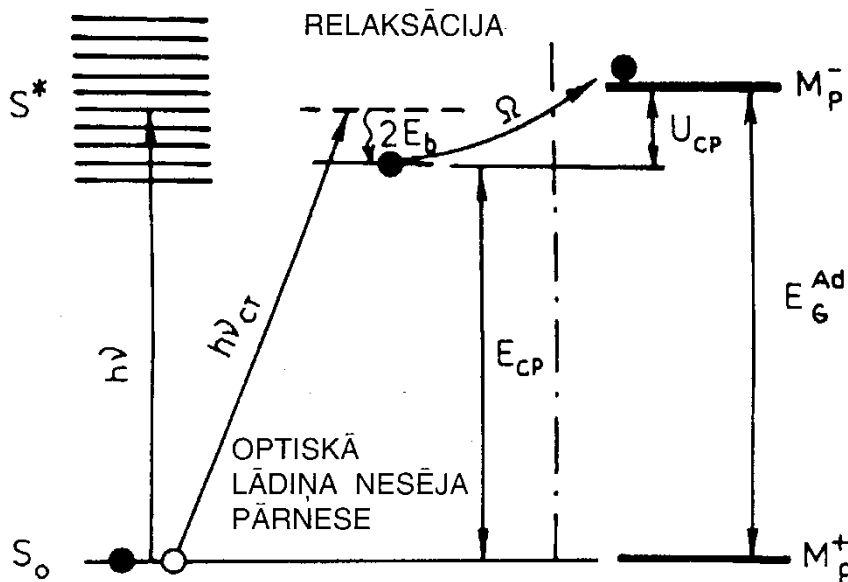
$$\gamma = \frac{e\mathcal{E}}{2k_B T}$$

2.26

Ir parādīts, ka pentacēna un tetracēna plānajās kārtiņās fotovadāmības kvantu efektivitāte var tikt aprakstīta ar Onzāģera formulu 2.24 [11]:

$$\beta(h\nu, \mathcal{E}, T) = b\Omega[r_{th}(h\nu), \mathcal{E}, T] \quad 2.27$$

kur b ir korekcijas parametrs. Tas nozīmē, ka slietkšņa apgabalā fotovadāmības kvantu efektivitāti pamatā nosaka saģenerēto CP stāvokļu disociācijas varbūtība, nevis šo stāvokļu ģenerācijas efektivitātes.



Att. 2.7 Tiešās optiskās pārnese mehānisms [11]. E_b - molekulārā polarona veidošanās enerģija, Ω - CP stāvokļa disociācijas varbūtība saskaņā ar Onzāģera modeli

Autojonizācijas process ir dominējošais fotoģenerācijas mehānisms. Tomēr fotovadāmības slietkšņa rajonā būtisku lomu spēlē vēl viens ģenerācijas mehānisms- tiešā lādiņnesēja pārnese. Tiešā lādiņnesēju pārnese ir iedalāma trīs posmos (skat. Att. 2.7):

1) Tiešās optiskās elektrona pārnese uz blakus esošu molekulu rezultātā rodas saistīts lādiņnesēju pāris;

2) Nākamajā solī notiek šī lādiņnesēju pāra relaksācija;

3) Pēdējā solī termiskās enerģijas un ārējā elektriskā lauka ietekmē notiek saistītā lādiņnesēju pāra disociācija, radot brīvus lādiņnesējus, atbilstoši iepriekš aprakstītajam Onzāgera modelim.

Tā kā fotovadāmības sliekšņa rajonā galvenokārt darbojas tiešā optiskā lādiņnesēja pārnese uz blakus molekulu, tad šī sliekšņa enerģija arī noteiks starpību starp reālajiem elektronu un caurumu vadāmības līmeņiem (starpību starp molekulārā polarona līmeņiem) organiskajā cietvielā [9–11].

Var uzskatīt, ka fotoģenerācijā piedalās divi neatkarīgi un savstarpēji konkurējoši procesi. Tad fotoģenerācijas kvantu efektivitāti var izteikt kā autojonizācijas un tiešās lādiņnesēju pārnese efektivitātes summu [11]:

$$\phi(h\nu) = \phi_0^{AI}(h\nu) + \phi_0^{CT}(h\nu, \mathcal{E}) \quad 2.28$$

2.4.4 Skenējošā Kelvina zonde

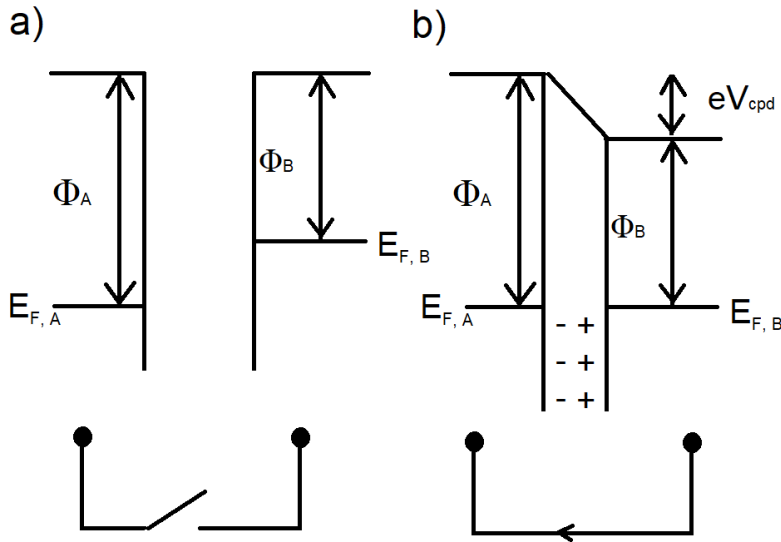
Skenējošā Kelvina zonde (scanning Kelvin probe- SKP) ir relatīvi vienkārša metode, ko izmanto virsmas potenciāla mērījumiem. Metālu gadījumā ar Kelvina zondi iegūst to izejas darba vērtību jeb enerģiju, kas nepieciešama, lai izrautu no metāla elektronu aiznestu līdz attālumam, kur to vairs neietekmē pats metāls. Organisko materiālu gadījumā iegūtais rezultāts tiek saukts par virsmas potenciālu un to visbiežāk saista ar šī materiāla Fermi enerģijas līmeni.

Pašu metodes principu jau 1898. gadā aprakstīja Lords Kelvins [32].

Sākotnēji katrs no metāliem tiek raksturots ar tā izejas darba vērtību (Att. 2.8 a). Kad abi metāli tiek savienoti elektriskajā ķēdē un satuvināti, elektroni no metāla ar mazāku izejas darba (Φ) vērtību plūst uz metālu ar augstāku izejas darba vērtību, līdz to Fermi līmeņi izlīdzinās. Rezultātā viena metāla virsma uzlādējas pozitīvi, savukārt otra virsma tiek uzlādēta negatīvi un starp metāliem rodas kontaktpotenciālu starpība (V_{CPD}), kas ir vienāda ar metālu izejas darbu starpību (skatīt Att. 2.8 b):

$$eV_{CPD} = \Phi_A - \Phi_B \quad 2.29$$

kur Φ_A un Φ_B ir metālu izejas darba vērtības [32].



Att. 2.8 Kelvina zondes princips: a) enerģijas līmeņi pirms metālu savienošanas elektriskajā ķēdē; b) enerģijas līmeņu nobīde, savienojot metālus elektriskajā ķēdē. $E_{F, A}$ un $E_{F, B}$ - metālu Fermi līmeņi, Φ_A un Φ_B - metālu izejas darbu vērtības, eV_{cpd} - kontaktpotenciāls.

1932. gadā Zismans ieviesa metodi, kurā zonde svarstās ar noteiktu frekvenci [33]. Tādā gadījumā attālums starp zondi un paraugu (d_{KP}) mainās kā [33]:

$$d_{KP} = \bar{d} + \Delta d \sin(\omega t) \quad 2.30$$

kur \bar{d} ir vidējais attālums starp zondi un paraugu, Δd - attāluma izmaiņas, ω - svārstību frekvence, t - laiks. Ja tiek pieņemts, ka veidojas ideāls kondensators, tad tā kapacitāte (C_c) ir izsakāma kā [33]:

$$C_c = \epsilon \epsilon_0 \frac{A_{KP}}{\bar{d} + \Delta d \sin(\omega t)} \quad 2.31$$

kur ϵ un ϵ_0 ir attiecīgi materiāla un vakuuma dielektriskā konstante, A_{KP} ir Kelvina zondes laukums. Maiņstrāva (i_{AC}), kas rodas šādā ķēdē, ir [33]:

$$i_{AC} = \Delta \Phi \frac{dC_c}{dt} = \Delta \Phi \epsilon \epsilon_0 A_{KP} \Delta d \omega \frac{\cos(\omega t)}{\bar{d}^2} \quad 2.32$$

kur $\Delta \Phi$ ir izejas darbu starpība starp Kelvina zondi un paraugu. Ja ķēdē tiek pielikts ārējs spriegums (U_{appl}), iegūtā strāvas vērtība būs

$$i_{AC} = (\Delta\Phi - U_{appl}) \frac{dC_c}{dt}$$

2.33

Mainot pielikto spriegumu, ir iespējams iegūt $i_{AC} = 0$, kad $\Delta\Phi = U_{appl}$ [34]. Zinot izejas darbu starpību (pielikto spriegumu) un pašas zondes izejas darba vērtību (Φ_{KP}), ir iespējams aprēķināt parauga izejas darbu (Φ_S) [34]:

$$\Phi_S = \Phi_{KP} - \Delta\Phi = \Phi_{KP} - U_{appl} \quad 2.34$$

3 LITERATŪRAS APSKATS

3.1 UPS pielietojums metāls- organiskā viela sistēmu pētījumos

UPS ir populārākā fotoelektronu emisijas metode, ko izmanto organisko materiālu pētījumiem. Tā sniedz informāciju gan par molekulas jonizācijas enerģijas līmeni, gan Fermi līmeni, to sasaistot ar metāls- organiskā robežvirsmas ietekmi uz enerģijas līmeņu vērtībām [14,35–38].

UPS mērījumos bieži vien uz tīras pamatnes ar termisko iztvaicēšanu vakuumā tiek uzņemts elektrods (piem., zelts), kuram tiek nomērīts fotoelektronu emisijas spektrs. Pēc tam uz šī elektroda ar termisko sublimēšanu vakuumā tiek audzēta arvien biežāka organiskās vielas kārtiņa, veicot fotoelektronu emisijas mērījumus pie dažādiem kārtiņas biezumiem [13]. Tādā veidā tiek iegūtas enerģijas līmeņu atkarības no kārtiņas biezuma. Paraugu pagatavošana un mērījumu veikšana augstā un ultraaugstā vakuumā ļauj izvairīties no ārēju apstākļu (skābeklis un mitrums) ietekmes uz rezultātiem.

Ja tiek pētīti polimēri, tad plānas kārtiņas parasti iegūst no šķīduma ar, piemēram, rotējošā diska metodi. Šādā gadījumā netiek veidots viens paraugs uz kura tiktu audzēta arvien biežāka organiskās vielas kārtiņa, bet inertā atmosfērā tiek veidota dažāda biezuma paraugu sērija. Ir parādīts, kā zem kārtiņas esošais elektrods ietekmē enerģijas līmeņu novietojumu robežvirsmas tuvumā. Piem., J.Jeong un līdzautori ir parādījuši, ka neizmantojot paša polimēra enerģijas līmeņus, ir iespējams samazināt barjeru caurumu transportam no indija alvas oksīda (ITO) uz polimēru pat par 0,2 eV, ja pirms parauga veidošanas ITO ir apstrādāts ar ozonu [39]. Visbiežāk pētījumi tiek veikti paraugiem, kur uz metāla tiek uzņemta pētāmā viela. Taču ir atrodami arī pētījumi, kur uz polimēra kārtiņas tiek uzņemts metāls un pētīta šāda robežvirsmas. Ir parādīts, ka šādos gadījumos rodas no 0,3 līdz pat 0,5 eV lielas enerģijas līmeņu nobīdes polimērs/metāls robežvirsmas tuvumā [37,40].

Kaut arī UPS ir plaši pielietota metode, tās izmantošana organisko materiālu pētniecībā ir saistīta ar dažādām problēmām. Mērījumu laikā no virsmas tuvumā esošajām molekulām nemitīgi tiek izrauti elektroni. Ir nepieciešama lādiņnesēju pieplūde no parauga, lai nenotiktu virsmas uzlādēšanās, kas noved pie tādiem nevēlamiem efektiem kā: 1) signāla kritums saistībā ar molekulu, kuras var atdot

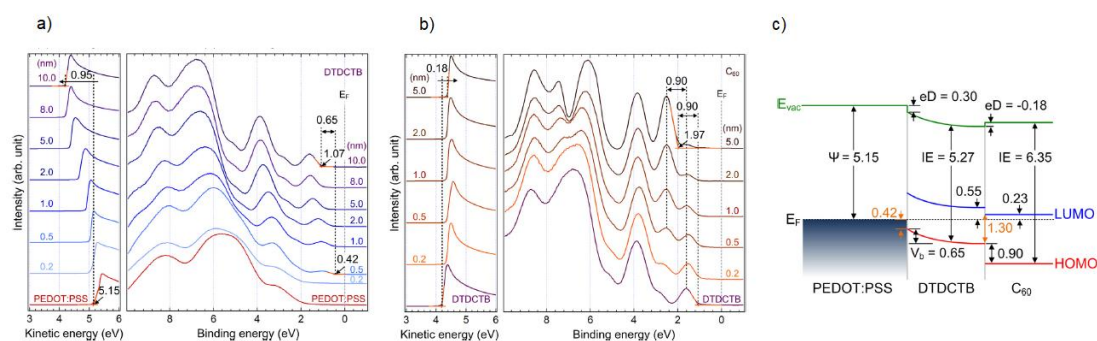
elektronu, skaita samazināšanos; 2) palielināta Kuloniskā pievilkšanās (samazināta elektronu kinētiskā enerģija), kas nozīmē kļūdainus rezultātus. To, cik efektīvi izdodas izvairīties no virsmas uzlādēšanās, nosaka pētītās kārtiņas biezums, kā arī materiāla vadītspēja. Saistībā ar zemo lādiņnesēju kustīgumu, UPS mērījumos pētītās kārtiņas parasti ir tikai līdz pārdesmit nm biezas.

Problēmas var radīt arī pats UV starojums. Ir parādīts, ka UV starojuma radīta organiska materiāla degradācija var izmainīt iegūto UPS spektru [41–43]. Bieži ir novērojama arī paraugu virsmas uzlādēšanās. Kā parāda N.Koch ar līdzautoriem, virsmas uzlādēšanos var samazināt, ja mērījumu laikā paraugs tiek apstarots ar lāzeru [42]. Tas tiek skaidrots ar fotovadāmību, kas palīdz efektīvāk aizpildīt radušos caurumus pie parauga virsmas. Turklāt, kā parāda eksperimenti, šādā veidā samazinās arī pašu paraugu degradācija.

3.2 UPS pielietojums organiskā viela- organiskā viela sistēmu pētījumos

Bieži vien no organiskiem materiāliem veidotajās ierīcēs aktīvā daļa sastāv no divām organiskajām vielām. Ir iespējami divi varianti- vai nu tiek veidota slāņaina sistēma vai arī organiskās vielas tiek sajauktas tilpumā. Otrais variants ir raksturīgs organiskajām saules šūnām. Tomēr, pētījumi, kas attiektos tieši uz organiskā viela-organiskā viela (OV-OV) robežvirsmu un tās ietekmi uz enerģijas līmeņu vērtībām, ir relatīvi maz. Lielākā daļa no šādiem pētījumiem ir veikti plakanām robežvirsmām, t.i.- uz vienas organiskās vielas kārtiņas tiek “audzēts” otras vielas slānis un tiek skatīta jonizācijas enerģijas atkarība no augšējās kārtiņas biezuma. I.G.Hill kopā ar līdzautoriem ir izpētījis enerģijas līmeņu vērtības dažādu organiskā viela- organiskā viela robežvirsmu tuvumā [44]. Šajā pētījumā tika iegūts, ka tikai atsevišķos gadījumos ir novērojamas vakuuma līmeņa nobīdes. Vairumā gadījumu vakuuma līmeņa nobīde pie OV-OV robežvirsmas vai nu netika novērota, vai arī tā bija salīdzināma ar mērījumu izšķirtspēju (0,1 eV). Tas tiek skaidrots ar organisko materiālu dabu: tā kā organisko pusvadītāju elektriskā vadītspēja parasti ir relatīvi maza, turklāt lādiņnesēji ir spēcīgi lokalizēti uz molekulām, elektronu pārplūšana no viena materiāla uz otru ir stipri ierobežota. Tas kavē robežvirsmas dipola izveidošanos un vakuuma līmeņu nobīdi lādiņu pārdalīšanās dēļ.

Pētot materiālus organisko plāno kārtiņu tranzistoriem, Gao ar līdzautoriem ir novērojuši vakuuma līmeņa nobīdi un t.s. zonu noliekšanos OV-OV robežvirsmas tuvumā. Turklāt šīs nobīdes un izmaiņas ir atkarīgas no tā, kura viela uz kuras tiek uznesta, t.i.- vai tiek skatīta Au/BP2T/F₁₆CuPc vai Au/F₁₆CuPc/BP2T sistēma [45]. Tā kā organisko vielu kārtiņas UPS mērījumos ir ļoti plānas (tikai pārdesmit nm), tad ir novērotas arī enerģijas līmeņu izmaiņas OV-OV robežvirsmas tuvumā, kas ir saistītas ar dažādu elektrodu ietekmi. Atšķirības elektrodu-organiskā viela robežvirsmā noved pie atšķirībām OV-OV robežvirsmas tuvumā [46]. Tāpat ir parādīts, ka zem kārtiņas esošā elektroda izejas darbs ietekmē enerģijas līmeņu novietojumu OV-OV robežvirsmas tuvumā [47].



Att. 3.1 UPS spektri atkarībā no kārtiņas biezuma a) DTDCTB uz PEDOT:PSS; b) C₆₀ uz DTDCTB. c) iegūtā enerģijas līmeņu shēma [48]

Veidojot daudzslāņu sistēmas, ir nepieciešama informācija par katru no robežvirsmām. Att. 3.1 parādīts šāds eksperiments, kad uz poli(tiēno[3,4-b]-1,4-dioksān-2,4-diila) poli(stirolsulfonskābes) sāls (PEDOT:PSS) tiek uznesta elektronu donora materiāls DTDCTB. Nomērot UPS spektru pie dažādiem DTDCTB biezumiem tiek noteiktas enerģijas līmeņu izmaiņas PEDOT:PSS/ DTDCTB robežvirsmas tuvumā (Att. 3.1 a). Pēc tam uz šī parauga tiek uznesta arvien biežāks fullerēna C₆₀ slānis, atkal mērot UPS spektrus atkarībā no uznestās kārtiņas biezuma (Att. 3.1 b). Apvienojot iegūtos rezultātus, tiek iegūta pilna enerģijas līmeņu shēma (Att. 3.1 c), kas ļauj spriest par lādiņnesēju pārnesei šādi veidotā organiskā saules šūnā. [48]

Kaut arī liela daļa OV-OV robežvirsmas pētījumu tiek veikta sistēmām, kas veidotas ar termisko iztvaicēšanu vakuumā, ir atrodami arī pētījumi, kuros slāņaini paraugi ir veidoti no šķīdumiem. Viens no šādiem pētījumiem ir saistīts polimēra

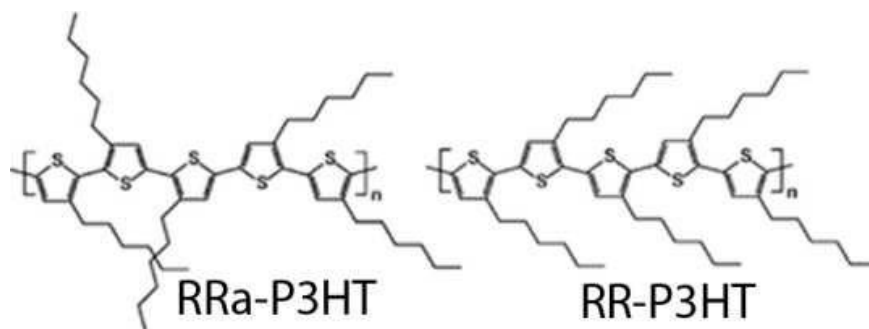
poli(3-heksiltiofēn-2,5-diila) (P3HT) enerģijas līmeņu nobīdi robežvirsmas ar PEDOT:PSS tuvumā [49]. Šādu pētījumu veikšanu apgrūtina tas, ka visbiežāk augšējās kārtiņas veidošanā izmantotais šķīdinātājs šķīdina apakšējo kārtiņu, tā radot vielu maisījumu, nevis izteiktus atsevišķus slāņus.

Organiskajās saules šūnās aktīvais slānis parasti sastāv no divu vielu (elektronu donora un elektronu akceptora) maisījuma. Korektu rezultātu iegūšanai enerģijas līmeņu un to izmaiņu mērījumi ir jāveic šādām jauktajām sistēmām. Mazmolekulāru savienojumu gadījumā paraugi var tikt veidoti, izmantojot vienlaicīgu divu vielu termiskās sublimēšanas vakuumā (co-deposition) metodi. Huai-Xin Wei ar līdzautoriem ir pētījis, kā šādās sistēmās enerģijas līmeņu nobīdes ietekmē paraugu pēcapstrāde (paraugu karsēšana dažādās temperatūrās) [50]. Paraugu karsēšana noved pie fāzu atdalīšanās un daļējas molekulu sakārtošanas, kas savukārt noved pie vakuuma līmeņa nobīdes robežvirsmas dipola dēļ.

Vairums organisko saules šūnu tomēr tiek veidotas no šķīdumiem, tādēļ arī tilpumā sajauktu vielu pētījumi tiek veikti paraugiem, kas veidoti no šķīdumiem [51]. E.L.Ratcliff ar līdzautoriem ir parādījis, ka ir novērojamas atšķirības starp enerģijas līmeņu vērtībām, kas noteiktas atsevišķām vielām, un enerģijas līmeņu vērtībām, kas iegūtas vielas sajaucot tilpumā. Šajā gadījumā izmainās robežvirsmas dipols starp elektrodu un vielu maisījuma slāni, gan barjeras elektronu un caurumu transportam starp organiskajām vielām un elektrodu [52]. Pētījums parāda, ka enerģijas līmeņi, kas iegūti atsevišķām vielām var radīt kļūdainu priekšstatu par lādiņnesēju kustību šādās sistēmās. Savukārt Chi Yan pētījumā ir parādīta enerģijas līmeņu izmaiņas atkarībā no aktīvajā slānī esošo vielu masu attiecības [53].

Viena no populārākajām tilpumā sajauktu vielu sistēmām, kurai tiek skatītas enerģijas līmeņu izmaiņas, ir organisko saules šūnu veidošanā izmantotais Viena no populārākajām tilpuma heteropārejas saules šūnu sistēmām ir polimēra P3HT un fullerēna atvasinājuma 4-(3'-fenil-3'H-ciklopropa[1,9](C60-Ih)[5,6]fullerēn-3'-il)butānskābes metilestera (PCBM) sajaukums. Ze-Lei Guan kopā ar līdzautoriem ir apskatījis P3HT:PCBM sistēmu. Šajā un arī citos pētījumos ir novērots P3HT:PCBM masu attiecības gradients kārtiņas biezumā: parauga virsmas tuvumā P3HT koncentrācija ir lielāka, nekā PCBM, sakarā ar to, ka polimēra virsmas enerģija ir mazāka [54]. Saistībā ar to, ka UPS skenēšanas dziļums ir tikai līdz 2nm, PCBM

radītais signāls Ze-Lei Guan pētījumā netika novērots. Šī iemesla dēļ kārtiņa tika ņemta nost no pamatnes un pētīta virsma, kas pirms tam atradās pie elektroda [55]. Tika novērota elektroda ietekme: iegūtie rezultāti bija atkarīgi no tā, vai kārtiņa pirms tam atradās uz tīra silīcija vai arī uz silīcija uznestas zelta kārtiņas. Tāpat, ir veikts pētījums par P3HT:PCBM masu attiecības paraugā ietekmi uz enerģijas līmeņu vērtībām [56]. Tomēr arī šajā gadījumā uzmanība vairāk ir pievērsta elektrods/organiskā viela robežvirsmi, nevis enerģijas līmeņu izmaiņām OV-OV robežvirsmā tuvumā. Līdzīgi kā Ze-Lei Guan pētījumā [55], arī šajā gadījumā UPS signāls pamatā tiek iegūts no polimēra, kas principiāli apgrūtina jauktu sistēmu pētīšanu. W.C.Tsoi ar līdzautoriem ir pētījis atšķirības P3HT:PCBM maisījumu enerģijas līmeņu vērtībās atkarībā no paša P3HT- vai P3HT ķēdes posmi ir nesakārtoti (regiorandom P3HT- RRa-P3HT) vai sakārtoti (regioregular P3HT- RR-P3HT) [57]. Molekulu atšķirības ir parādītas Att. 3.2 [58]. Autori ieguva, ka RRa-P3HT gadījumā jonizācijas enerģija ir par 0,3 eV lielāka, nekā RR-P3HT kārtiņai. Savukārt jauktajās P3HT:PCBM sistēmās PCBM ietekme bija ļoti maza un enerģijas līmeņu nobīdes bija 0,08 eV robežās, kas sakrīt ar paša mērījuma precizitāti. Pēc paraugu izkarsēšanas PCBM ietekme gandrīz izzuda un iegūtie P3HT:PCBM paraugu UPS spektri bija gandrīz identiski tīru P3HT kārtiņu spektriem. Tas atkal tiek skaidrots ar mazo PCBM koncentrāciju paraugu virsmas tuvumā un mazo UPS skenēšanas dziļumu.



Att. 3.2 P3HT ar nesakārtotu (regiorandom-RRa-P3HT) un sakārtotu (regioregular RR-P3HT) ķēdi [58]

3.3 FEIS izmantošana molekulas jonizācijas enerģijas noteikšanai

Molekulu jonizācijas enerģijas noteikšanai tiek izmantota arī fotoelektronu emisijas iznākuma spektroskopija kā alternatīva UPS metodei. Kaut arī šī metode nav tik izplatīta, tomēr tai ir dažas priekšrocības.

Pretēji UPS metodei, kurā mērījumi notiek tikai ultraaugstā vakuumā, FEIS metodē mērījumus ir iespējams veikt arī gaisā, piem., nosakot zelta izejas darba vērtību atkarībā no kārtiņas biezuma [17]. Kauņas Tehnoloģiju universitātē FEIS tiek aktīvi izmantota jaunu savienojumu jonizācijas enerģijas mērījumos [59–63], mērījumus veicot gaisā. Elektronu brīvais noskrējieni gaisā ir tikai ap 1 μm . Tā kā elektroni strauji tiek nobremzēti parauga virsmas tuvumā, tad elektronu “mākonis” spēj radīt tādus jonus kā O_2^- un N_2^- . Šo iegūto jonu brīvais noskrējieni jau ir daudz lielāks. Ja starp paraugu un detektoru tiek uzlikts spriegums, joni spēj sasniegt detektoru un ir iespējams iegūt nomērāmu signālu. Šādā veidā ir veikti izejas darba mērījumi dažādiem metāliem [64], kā arī apvienojumā ar skenējošo Kelvina zondi ir pētīti perovskītu materiāli saules šūnās [65]. Tāpat, ja sistēmā nav nepieciešams ultraaugsts vakuums, ir iespējams pētīt un novērtēt dažādu gāzu ietekmi uz organiskajiem materiāliem un to enerģijas līmeņu vērtībām [22].

Ar FEIS ir iespējams noteikt ne tikai pašu materiālu jonizācijas enerģiju, bet arī, līdzīgi kā UPS mērījumos, pētīt enerģijas līmeņu izmaiņas metāls-organiskā viela robežvirsmas tuvumā. Tāpat kā UPS mērījumos, uz elektroda ar termisko iztvaicēšanu vakuumā tiek audzēta arvien biezāka organiskās vielas kārtiņa, tā iegūstot enerģijas līmeņu nobīdes metāls-organiskā viela robežvirsmas tuvumā. Šādos mērījumos tika iegūta zelta izejas darba samazināšanās par gandrīz 1 eV, palielinoties uz metāla uznestās pentacēna kārtiņas biezumam. Iegūtā nobīde tiek saistīta ar robežvirsmas dipola izveidošanos. Līdzīga zelta izejas darba samazināšanās par 0,80 eV ir novērota uznesot vara ftalocianīna (CuPc) kārtiņu. [23] Šie rezultāti parāda, ka FEIS var tikt izmantota enerģijas līmeņu pētījumiem metāls/organiskā viela robežvirsmas tuvumā.

FEIS tiek pielietota ne tikai organisko pusvadītāju pētniecībā, bet arī klasisko pusvadītāju pētījumos. Piemēram, FEIS ir izmantota SiO_2/Si robežvirsmas pētījumos [66,67], kā arī Cu-In-Se plāno kārtiņu pētījumos, parādot materiāla īpašību izmaiņas atkarībā no tā struktūras [68].

Līdz šim FEIS ir ļoti reti izmantota OV-OV robežvirsmas pētījumos, līdz ar to šis virziens vēl nav plaši aprakstīts literatūrā. Kā piemērs ir minama FEIS izmantošana metāls-organiskā viela (zelts (Au)/rubrēns) un OV-OV (Au/rubrēns/ C_{60}) sistēmas pētīšanai, apvienojumā ar zemas ierosmes enerģijas UPS (low energy UPS (LE-UPS)) [69].

Nav izdevies atrast literatūras avotus, kuros būtu aprakstīta divu tilpumā sajauktu organisku materiālu pētniecība izmantojot FEIS.

3.4 Skenējošā Kelvina zonde

Skenējošā Kelvina zonde (SKP) ir vienkārša un saprotama metode, ja tā tiek izmantota metālu izejas darba mērījumiem. Ar šo metodi ir iespējams mērīt ne tikai tīru metālu izejas darbu, bet arī ārējas iedarbības radītas izejas darba vērtības izmaiņas, piem., ITO izejas darba izmaiņas UV starojuma ietekmē [70,71].

Atsevišķos gadījumos SKP ir veiksmīgi izmantota arī organisku materiālu pētījumos, piem., pētot metālu un polimēru mijiedarbību [72], kā arī Fermi līmeņu noteikšanā perovskīta saules šūnās [65]. Šajā gadījumā apvienojot SKP un fotoelektronu emisijas rezultātus, bija iespējams izprast enerģijas līmeņu izlīdzināšanos robežvirsmu starp dažādiem materiāliem tuvumā. Tāpat N.Hayashi ar līdzautoriem ir parādījis, ka metāla elektrodu izejas darbam nav nekādas ietekmes uz C_{60} virsmas potenciālu metāls/ C_{60} paraugu gadījumā [73]. Līdzīgus rezultātus ir ieguvis T.R.Ohno ar līdzautoriem, kas ir pētījis C_{60} uz dažādiem metāliem, izmantojot UPS [74]. Šajos gadījumos autori secina, ka iegūtie rezultāti raksturo C_{60} Fermi līmeni.

Pretēja situācija ir novērojama poli(3-ariltiofēna) atvasinājumu pētījumā, ko veica E.Kinbara ar līdzautoriem, pētot šos materiālus un to robežvirsmas ar metāliem. Dažu savienojumu gadījumā iegūtais virsmas potenciāls bija proporcionāls zem kārtiņas esošā metāla izejas darbam [75]. Līdzīgus rezultātus ieguva arī Y.Harima ar līdzautoriem, pētot dažādus organiskus savienojumus [76]. Autori šos rezultātus skaidro ar vāju lādiņnesēju pānesi metāls/organiskā viela robežvirsmas tuvumā, kas saistīta ar bloķējoša slāņa esamību uz metāla virsmas, nevis efektiem, ko noteiktu pati organiskā viela. Veicot difūzijas potenciāla mērījumus un koriģējot iegūtos virsmas potenciāla rezultātus atbilstoši Šotki-Mota likumam [77], autori varēja samazināt metāla ietekmi uz nomērīto virsmas potenciālu dažu ftalocianīnu paraugu gadījumā. Tomēr citām vielām saglabājās liela starpība starp virsmas potenciāla vērtībām, kas iegūtas ar SKP, un vērtībām, kas iegūtas, izmantojot difūzijas potenciāla mērījumus un Šotki-Mota likumu. Šīs atšķirības tiek skaidrotas ar skābekļa un gaisā esošā ūdens radītiem virsmas stāvokļiem, kas ietekmē SKP rezultātus.

Pētot metāls/ 4,4'-bis[N-(3-metilfenil)-N-fenilamino]bifenils (TPD) paraugus, ir novērota virsmas potenciāla atkarība no metāla elektroda izejas darba [78,79]. Autori piedāvā divus skaidrojumus šim efektam: 1) sistēma metāls/ TPD ir termodinamiskā līdzsvarā un šo materiālu Fermi līmeņi izlīdzinās, savukārt iegūtais virsmas potenciāls neraksturo pašu TPD, bet gan visu sistēmu; 2) sistēma nav termodinamiskā līdzsvarā un vājas lādiņnesēju pārnese starp metālu un TPD nenotiek metāla un TPD Fermi līmeņu izlīdzināšanās [80].

Līdz šim ar SKP iegūtie rezultāti ir dažādi, kā arī dažādo efektu skaidrojumi ir atšķirīgi. Joprojām nav veikti sistemātiski pētījumi, lai parādītu, kādas paša materiāla īpašības ietekmē sagaidāmos rezultātus un to atkarību no dažādiem parametriem, piem., pētāmās kārtiņas biezuma, metāla elektroda izejas darba, u.c. Lielākoties rezultāti tiek skaidroti, ņemot vērā katra atsevišķā eksperimenta īpatnības. Šī iemesla dēļ SKP biežāk tiek izmantota kā metode relatīvu mērījumu veikšanai, piem., pētot gāzu difūziju materiālos [81,82], kā arī pētīt dažādu metālu sakausējumus un to koroziju [83–85], tā vietā, lai veiktu absolūtus mērījumus, kā piemēram, organisku materiālu Fermi līmeņa noteikšanai.

4 EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

4.1 Paraugu pagatavošanas metodes

4.1.1 Paraugu veidošana no šķīduma

Lielākā daļa pētīto organisko vielu kārtiņu tika veidotas no šķīduma izmantojot rotējošā diska (spin-coating) metodi.

Šajā metodē sākotnēji uz pamatnes tiek uzneests šķīdums ar pētāmo vielu. Pamatnei rotējot, centrālās spēka iespaidā liela daļa šķīduma tiek aizsviesta prom no pamatnes. Izvairkojot šķīdinātājam, šķīduma viskozitāte palielinās, līdz izveidojas cieta pētāmās vielas kārtiņa. Iegūstamais kārtiņas biezums pamatā ir atkarīgs no trīs parametriem- pamatnes rotācijas ātruma (f), sākotnējās šķīduma viskozitātes (ν_0), kā arī šķīdinātāja izvairkošanas ātruma (e_r) [86,87]:

$$d \propto f^{-2/3} \nu_0^{1/3} e_r^{1/3} \quad 4.1$$

Šķīduma viskozitāti nosaka gan pats izvēlētais šķīdinātājs, gan izšķīdinātās vielas koncentrācija šķīdumā. Lai iegūtu biežākas kārtiņas, ir jāpalielina vielas koncentrācija šķīdumā. Plānu paraugu gadījumā rotācijas ātrums nosaka kārtiņas biezumu kā [88]:

$$d \propto \frac{1}{\sqrt{f}} \quad 4.2$$

Darbā tika izmantota rotējošā diska iekārta Laurell WS-650 Sx-GNPP/Lite. Šai iekārtai iespējams uzstādīt nepieciešamo rotācijas ātrumu, paātrinājumu, kā arī rotācijas ilgumu. Tāpat ir iespējams izveidot vairāku soļu procesus, kuros, pēc noteikta laika, mainās rotācijas parametri (ātrums, paātrinājums).

4.1.2 Termiskā izvairkošana vakuumā

Termiskās izvairkošanas vakuumā metodes būtība ir cietu vielu izvairkošanā pie noteiktas temperatūras un spiediena ar sekojošu sublimāciju uz pamatnes. Metāli pirms izvairkošanas izkūst, savukārt organiskās vielas visbiežāk no cieta agregātstāvokļa uzreiz pāriet gāzveida stāvoklī. Termiskā izvairkošana vakuumā tika

izmantota šķīdinātājos nešķīstošu mazmolekulāru organisko vielu plāno kārtiņu iegūšanai, kā arī metāla elektrodu uznešanai.

Paraugu pagatavošanai tika izmantota laboratorijā veidota termiskās iztvaicēšanas vakuumā iekārta. Iekārta sastāv no vakuuma kameras, kurā vakuumu nodrošina turbomolekulārais sūknis, statīva ar paraugu turētājiem iztvaicēšanas avotiem, kā arī strāvas avota. Sublimēšana tika veikta, kad spiediens kamerā bija $1 \cdot 10^{-5}$ mbar vai zemāks. Organiskās vielas tika sublimētas no kvarca tīģeļiem, kuros tika iebērts nepieciešamais vielas daudzums.

Metāla elektrodi dažādiem paraugiem tika uznesti izmantojot Edwards Auto 306 termiskās iztvaicēšanas vakuumā iekārtu. Metālu iztvaicēšana notika pie $1 \cdot 10^{-5}$ mbar liela spiediena. Lielākoties metāli tika iztvaicēti, izmantojot volframa laiviņas, zelts tika iztvaicēts no molibdēna laiviņas, savukārt alumīnijs, kurš šķidrā stāvoklī ir ļoti korozīvs materiāls [89], tika iztvaicēts no bora nitrīda tīģeļa ar volframa un tantāla sakausējuma sildītāju. Uznešanas ātrums un uznestās kārtiņas biezums tika mērīts ar kalibrētu kvarca rezonatoru palīdzību. Šo rezonatoru darbības princips balstās uz kvarca kristāla rezonances frekvences samazināšanos, palielinoties uz kristāla uznestās vielas masai [90].

4.1.3 Pamatnes sagatavošana (ITO kodināšana)

Visos fotoelektriskajos mērījumos kā paraugu pamatne tika izmantoti ar indija alvas oksīdu (indium tin oxide- ITO) pārklāti stikliņi ar $20 \Omega/\text{kv}$. pretestību. ITO ir noturīgs pret darbā izmantotajiem organiskajiem šķīdinātājiem (hloroformu, hlorbenzolu), tas ir caurspīdīgs (spektra redzamajā daļā tā gaismas caurlaidība ir ap 90%), izturīgs pret skrāpējumiem. Lai iegūtu vajadzīgās formas un izmēra elektrodu, daļa no ITO bija jānokodina. Uz 1×1 colla lielām stikla pamatnītēm vajadzīgajā formā un izmērā tika uzlīmēta līmlente (Scotch Crystal tape). Pēc tam stikliņš tika iemērķts sālsskābē, kam tika pievienotas cinka granulas. Cinkam un sālsskābei reaģējot, rodas ūdeņradis, kas nokodina neaplīmēto ITO elektrodu. Kodināšana ilga aptuveni 3-4 minūtes, līdz sālsskābe bija izreaģējusi. Pēc tam stikliņi tika izņemti no šķīduma, noskaloti ar destilētu ūdeni un no tiem tika noņemta līmlente, tad noskaloti acetona. Pēc tam stikliņi tika iemērķti hloroformā un uz 15 minūtēm ievietoti ultraskaņas vanniņā. Tad stikliņi tika iemērķti acetona un atkal uz 15 minūtēm ievietoti

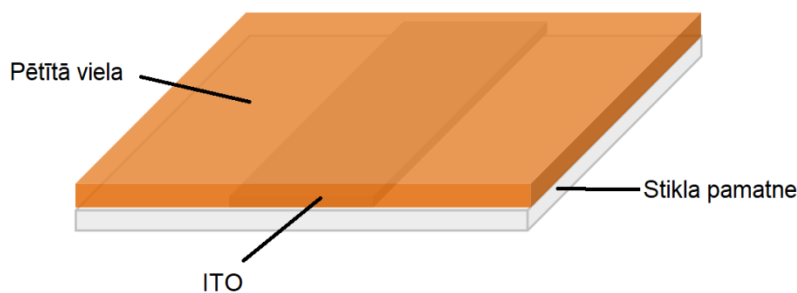
ultraskaņas vanniņā. Pēc tam sekoja rūpīga skalošana ar destilētu ūdeni. Nākamajā solī stikliņi tika iemērkti 2% deterģenta šķīdumā un atkal atstāti ultraskaņas vanniņā uz 15 minūtēm. Tam sekoja stikliņu skalošana destilētā ūdenī un 15 minūtes ultraskaņas vanniņā destilētā ūdenī. Noslēgumā sagatavotie stikliņi tika iemērkti izopropanolā un uz 15 minūtēm ievietoti ultraskaņas vanniņā. Beigās pamatnes tika ievietotas traukā ar izopropanolu, kur glabājās līdz brīdim, kad bija nepieciešamas paraugu veidošanai.

4.2 Darbā izmantotās iekārtas un metodes

4.2.1 Jonizācijas enerģijas mērījumi

4.2.1.1 Paraugi jonizācijas enerģijas mērījumiem

Paraugi materiāla jonizācijas enerģijas mērījumiem tika veidoti par pamatni ņemot ar ITO pārklātus stikliņus. Šiem stikliņiem ar 4.1.3 nodaļā aprakstīto ķīmisko kodināšanu bija izveidots 1cm plats ITO elektrods. Pamatnes virsma tika pārklāta ar pētāmo vielu, izmantojot vienu no divām plānu kārtiņu iegūšanas metodēm- termisko iztvaicēšanu vakuumā vai arī rotējošā diska metodi. Parauga shēma redzama Att. 4.1.



Att. 4.1 Parauga shēma jonizācijas enerģijas mērījumiem

No šķīdumiem veidotās kārtiņas tika veidotas kā šķīdinātāju izmantojot hloroformu. Vielas koncentrācija šķīdumā bija 40 mg/ml. Rotācijas parametri: rotācijas ātrums- 400 apgr./min, paātrinājums- 400 apgr./min-s, rotācijas ilgums- 40 s. Šāda veidā iegūtās kārtiņas bija aptuveni 400- 500 nm biezas, kas ļāva izvairīties no pamatnes ietekmes uz rezultātiem, kā arī pilnībā nosedza pamatni, veidojot nepārtrauktu kārtiņu. Pēc uznešanas, paraugi tika žāvēti uz plītiņas 70° C temperatūrā aptuveni 15 min.

No vielām, kas neveidoja kvalitatīvas kārtiņas no šķīdumiem, paraugi tika veidoti, izmantojot termisko sublimēšanu vakuumā. Plānās kārtiņas tika uznestas laboratorijā veidotajā termiskās iztvaicēšanas iekārtā (skat. 4.1.2). Sublimēšana notika pie aptuveni $1 \cdot 10^{-5}$ mbar liela vai vēl zemāka spiediena un uznešanas ātrums bija aptuveni 0,5- 1 nm/s.

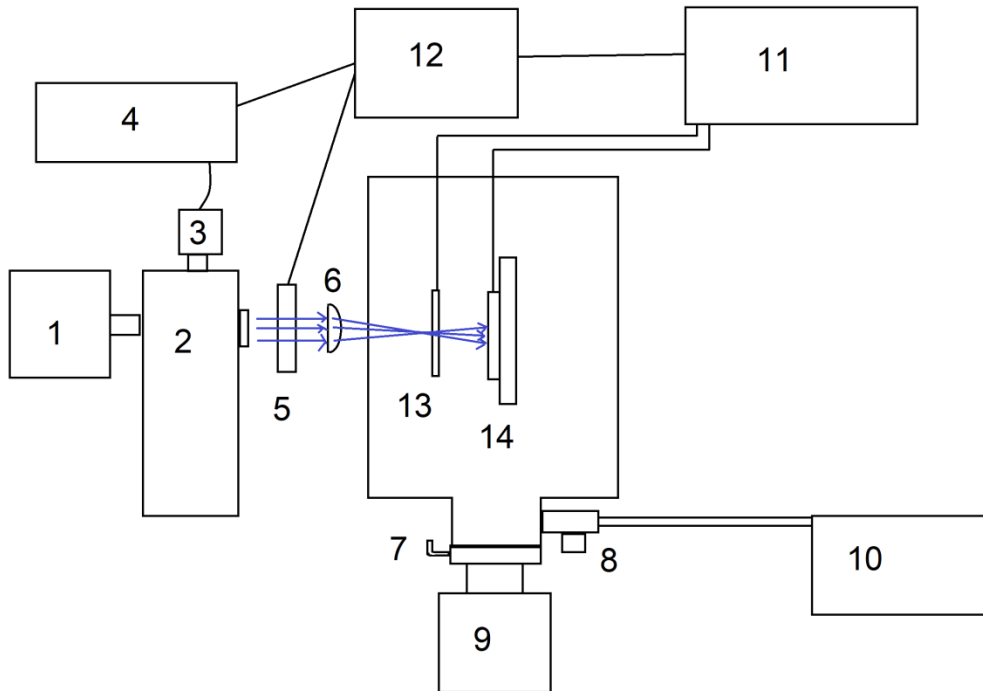
Paraugu sērijās, kurās tika skatīta jonizācijas enerģijas atkarība no kārtiņas biezuma, šis biezums tika regulēts atkarībā no paraugu veidošanā izmantotās metodes: termiskajā sublimēšanā kārtiņas biezums tika variēts, mainot sublimēšanas laiku, no šķīdumiem pagatavotajiem paraugiem tika variēta vielas koncentrācija šķīdumā.

4.2.1.2 Fotoelektronu emisijas iznākuma spektroskopijas mērījumi

Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta Organisko materiālu laboratorijā tika izveidota iekārta materiālu jonizācijas enerģijas mērījumiem, izmantojot fotoelektronu emisijas iznākuma spektroskopijas (FEIS) metodi. Iekārtas uzbūve parādīta Att. 4.2. FEIS iekārtas sastāvā ir:

- 1) baltās gaismas avots (Energetiq LDLS EQ-99),
- 2) monohromators (MYM-1),
- 3) soļu motors,
- 4) soļu motora vadības bloks,
- 5) aizvars (Newport 76993) kas ļauj/neļauj gaismai nokļūt līdz paraugam,
- 6) cilindriska kvarca lēca parauga apstarošanai,
- 7) vārsts starp vakuuma kameru un turbomolekulāro sūkni
- 8) vārsts starp vakuuma kameru un priekšvakuuma sūkni,
- 9) turbomolekulārais sūknis (Ilmvac CDK 240),
- 10) priekšvakuuma sūknis (Edwards nXDS 6i),
- 11) elektrometrs (Keithley 617),

- 12) dators datu saglabāšanai un mērījumu automātiskai vadībai,
- 13) vara elektrods izsisto elektronu saķeršanai,
- 14) parauga turētājs ar paraugu.



Att. 4.2 FEIS iekārtas shēma. Apzīmējumi ir paskaidroti tekstā

Sistēmas komponentes 7-10 nodrošināja to, ka bija iespējama pētāmā parauga nomaiņa, neapstādinot turbomolekulāro sūkni. Tādā veidā tika panākts, ka īsākā laikā bija iespējami daudz vairāk mērījumu. UV starojums tika safokusēts uz spraugu elektrodā. Izejot cauri spraugai (2x15 mm), gaismas stars atkal kļuva platāks, apgaismojot aptuveni 6x15 mm lielu parauga virsmas laukumu. Tā kā elektronu izraušana notiek no virsmas un tās tuvumā esošajām molekulām, mērķis bija apgaismot pēc iespējas plašāku virsmas laukumu.

Darba gaitā tika izveidota programmatūra, kas ļāva veikt automatizētus mērījumus, vienlaicīgi datus saglabājot MS Office Excel programmā. Ar datoru savienotais elektrometrs, aizvars, kā arī monohromatoram pievienotais soļu motors ar tā vadības bloku, ļāva veikt automatizētus mērījumus, programmatūrā ievadot eksperimenta parametrus: uzliktais spriegums, sākuma un beigu viļņa garums (vai fotonu enerģija), mērījuma solis.

Mērījuma sākumā tika uzņemta tumsas strāva kā references mērījums, lai iegūtu patieso fotoelektronu emisijas signāla lielumu:

$$I_{pe}(\mathcal{E}, h\nu) = I_{l,pe}(\mathcal{E}, h\nu) - I_{d,pe}(\mathcal{E}) \quad 4.3$$

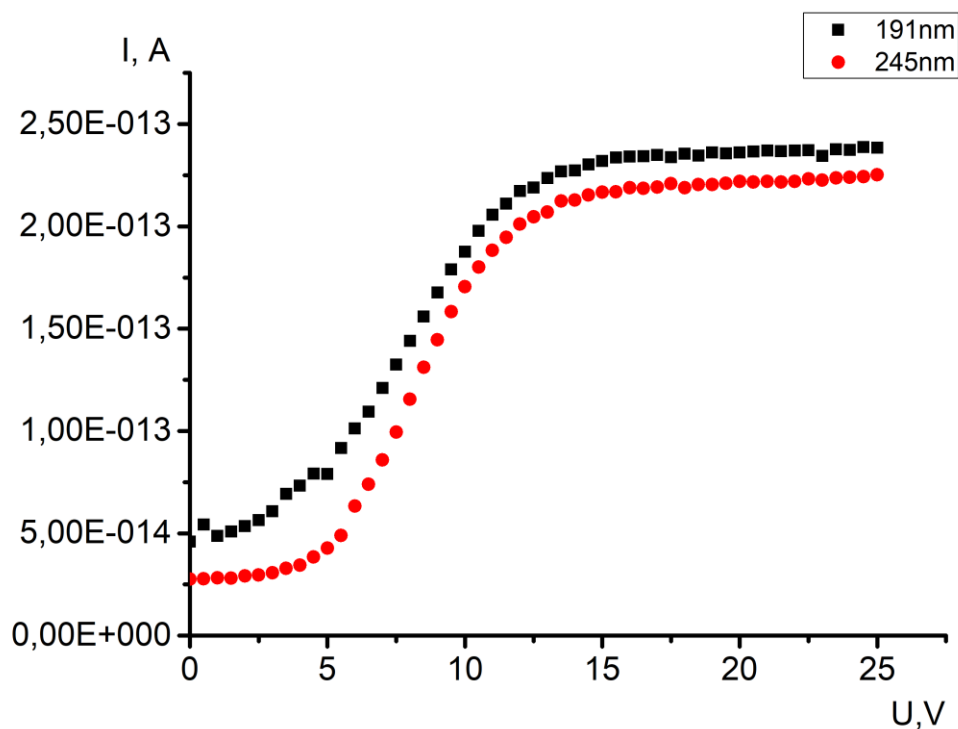
kur $I_{pe}(\mathcal{E}, h\nu)$ fotoelektronu emisijas radītais strāvas lielums, $I_{l,pe}(\mathcal{E}, h\nu)$ - nomērītais strāvas lielums pie noteikta viļņa garuma, $I_{d,pe}(\mathcal{E})$ - tumsas strāvas vērtība. Pie katra viļņa garuma strāva tika mērīta 5 sekundes pa vienam mērījumam sekundē, par “īsto vērtību” pie šī viļņa garuma pieņemot mērījumu piektajā sekundē. Šis mērījums tika saglabāts Excel tabulā. Pēc tam ar soļu motora palīdzību tika uzstādīts nākamais viļņa garums, 5 sekundes veikts mērījums, atkal programmā tika pierakstīta iegūtā strāvas vērtība. Šādā veidā veikti mērījumi samazināja signāla trokšņus un palielināja mērījumu precizitāti. Lielākā daļa mērījumu tika veikta fotonu enerģiju robežās starp 4 eV un 6,5 eV, fotonu enerģiju mainot ar soli 0,05 eV. Fotonu enerģiju, izteiktu eV, un viļņu garumu (nm) saista izteiksme

$$h\nu = \frac{1240}{\lambda} \quad 4.4$$

Lai saglabātu noteiktu fotonu enerģijas soli (0,05 eV), viļņa garumu izmaiņas arvien samazinājās, palielinoties fotonu enerģijai. Tā kā monohromatora skala bija lineāra attiecībā uz viļņa garumu izmaiņām, tad programmā katrā ciklā tika aprēķināts nepieciešamais soļu skaits, ko uzdot soļu motoram un tā vadības blokam, lai iegūtu pareizo viļņa garumu katram nākamajam mērījumam.

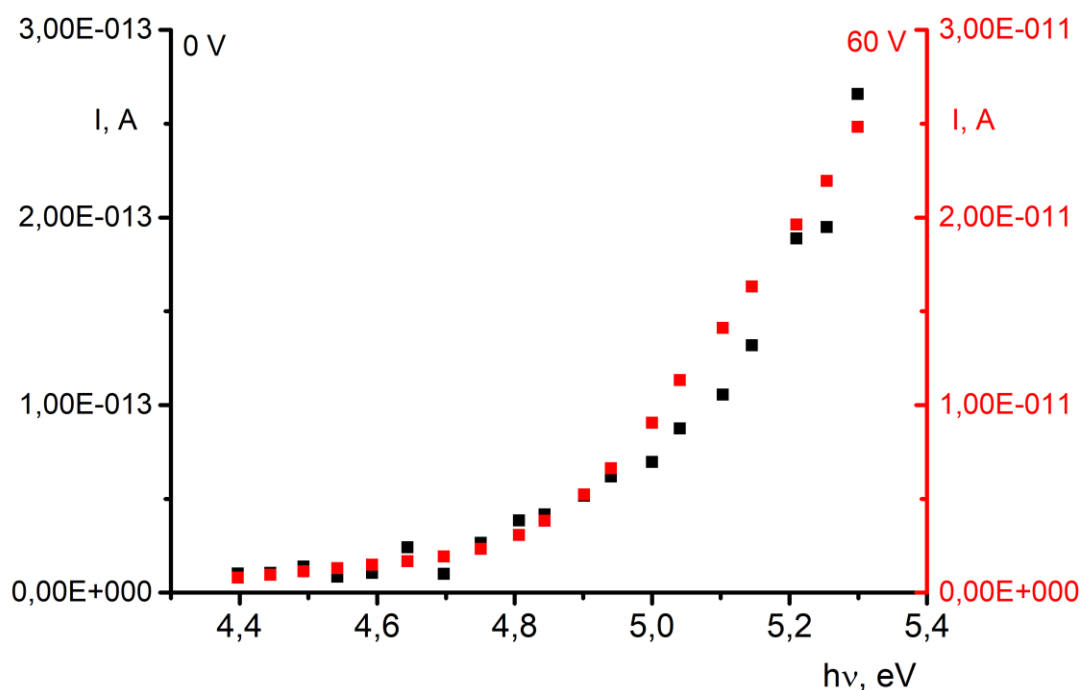
Pirms pētniecības darba uzsākšanas, izveidotā FEIS iekārta tika testēta, pārbaudot, kādi faktori ietekmē mērījumu veikšanu un iegūtos datus.

Jau pirmie eksperimenti parādīja, ka zem pētāmās kārtiņas ir jābūt vadošam elektrodam (visbiežāk darba autora mērījumos- ITO). Tas gan ierobežoja pētāmo paraugu klāstu, jo nebija iespējams mērīt jonizācijas enerģiju paraugiem, kas veidoti vienkārši uz stikla. Kad mērījuma laikā no parauga virsmas tuvumā esošajām molekulām tiek izrauti elektroni, parauga virsma tiek pozitīvi uzlādēta. Ja paraugs nav pievienots elektriskajā ķēdē, tas arvien vairāk uzlādējas, līdz iegūstamais signāls strauji sāk kristies. Savukārt pievienojot pētāmo paraugu elektriskajā ķēdē, radušies caurumi var tikt aizpildīti ar pienākušiem elektroniem.



Att. 4.3 Voltampēru raksturliktne zelta paraugam pie diviem dažādiem apstarošanas viļņa garumiem

Sprieguma uzlikšana starp paraugu un elektrodu palielināja iegūtā signāla amplitūdu aptuveni 5- 10 reizes. Tas skaidrojams ar to, ka fotoelektronu emisijas gadījumā izrautajiem elektroniem ir noteikts leņķiskais sadalījums. Uzliekot spriegumu, daļu no šiem elektroniem ir iespējams novirzīt elektriskajā laukā. Tādā veidā uz elektroda iespējams saķert lielāku skaitu elektronu un iegūtais signāls (nomērītā strāvas vērtība) palielinās. Att. 4.3 redzams, ka jau pie aptuveni 5 V uzliktā sprieguma, iegūtā strāvas vērtība strauji pieaug, līdz pie aptuveni 15 V vērtības sasniedz piesātinājumu. Turpinot palielināt spriegumu, strāvas vērtība gandrīz vairs nemainās. Turpmākajā darbā visos gadījumos starp paraugu un elektrodu tika nodrošināts 50 V spriegums- vērtība, kas ir krietni virs minimālās nepieciešamās sprieguma vērtības, lai iegūtu maksimāli lielu signālu.



Att. 4.4 Signāls P3HT paraugam pie dažādām uzliktā sprieguma vērtībām

Tāpat tika pārbaudīts, vai uzliktais spriegums nerada spektra nobīdi, kas varētu ietekmēt aprēķināto materiāla jonizācijas enerģiju. Kā ir redzams Att. 4.4, starp paraugu un elektrodu uzliekot 60 V spriegumu, iegūtā strāvas vērtība palielinājās pat 100 reizes, savukārt iegūtais spektrs abos gadījumos bija vienāds un nobīdes netika novērotas. No tā var secināt, ka sprieguma uzlikšana starp paraugu un elektrodu neietekmē mērījumu rezultātu, bet uzlabo iegūtā signāla amplitūdu.

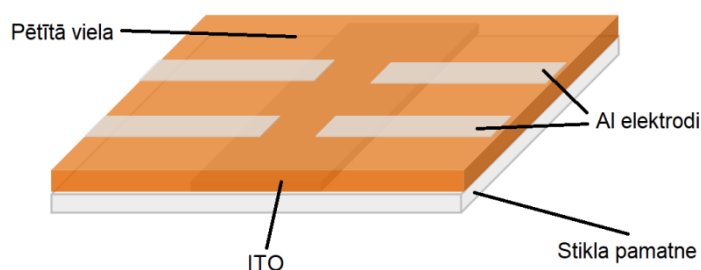
4.2.1.3 UPS mērījumi

UPS mērījumi tika veikti sadarbībā ar kompāniju Physical Electronics (ASV), izmantojot PHI VersaProbe III daudzfunkcionālo UPS/XPS skenēšanas iekārtu. Paraugi tika apstaroti ar 21,22 eV (He I līnija) monohromatisku starojumu. Leņķis starp krītošo UV starojumu un izrautajiem elektroniem bija 90° .

4.2.2 Fotovadāmības mērījumi

4.2.2.1 Paraugi fotovadāmības mērījumiem

Fotovadāmības mērījumiem tika izmantoti tie paši paraugi, kas jonizācijas enerģijas mērījumos, bet ar vienu izmaiņu. Šiem paraugiem uz virsmas ar termisko iztvaicēšanu vakuumā, izmantojot Edwards Auto 306 iekārtu, tika uznesti alumīnija (Al) elektrodi. Al elektrodu uznešanas ātrums bija starp 0,15 un 0,20 nm/s un biezums bija aptuveni 25nm. Pie šāda biezuma Al elektrods ir elektrovadošs un vienlaicīgi arī puscaurspīdīgs (aptuveni 40- 50 % gaismas caurlaidība), kas ļāva apgaismot pētīto vielu caur šo elektrodu. Tādā veidā tika iegūti “sendviča” tipa paraugi (stikls/ ITO/ pētītā viela/Al), kuriem bija iespējams mērīt fotovadāmību Al un ITO pārklāšanās apgabalā. Pārklāšanās laukums bija aptuveni 3x3 mm (skatīt Att. 4.5)



Att. 4.5 Parauga shēma fotovadāmības mērījumiem

4.2.2.2 Mērījumu veikšana

Fotovadāmības mērījumu sistēma bija līdzīga fotoelektronu emisijas mērījumos izmantotajai (skatīt Att. 4.2). Atšķirībā no fotoelektronu emisijas, kur elektronus saņerošais elektrods atradās 2 cm attālumā no parauga virsmas (Att. 4.2 (13)), fotovadāmības mērījumos augšējais elektrods atradās uz pašas kārtiņas. Šajā gadījumā elektriskie kontakti tika pievienoti pie apakšējā elektroda (ITO) un augšējā elektroda (Al). Tā kā mērķis bija iegūt iespējami lielu gaismas intensitāti, nevis iespējami lielu apgaismotās virsmas laukumu, tad fotovadāmības mērījumos cilindriskās lēcas (Att. 4.2 (6)) vietā tika izmantota sfēriska lēca, kura safokusēja gaismu uz 3x3 mm lielo laukumu, kur pārklājās Al un ITO elektrodi.

Fotovadāmības spektrālā atkarība tika mērīta ar 5 nm soli, viļņa garumu intervālu izvēloties atkarībā no pētītās vielas. Tika mērīta strāvas vērtība tumsā, līdz

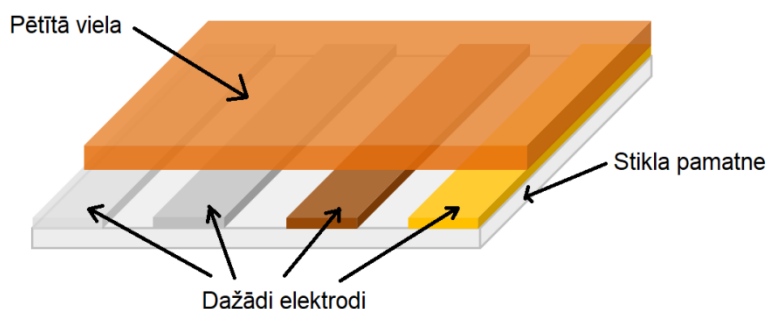
tika sasniegta vai nu programmā uzstādītā mērījuma precizitāte vai maksimālais mērījuma ilgums. Pēc tā tika atvērts aizvars, lai paraugs tiktu apgaismots. Tika reģistrētas strāvas vērtības, paraugu apgaismojot. Arī šis mērījums ilga līdz tika sasniegta uzdotā precizitāte vai noteiktais maksimālais mērījuma ilgums. Līdzīgi kā fotoelektronu emisijas mērījumos, arī fotovadāmības mērījumos katrā šādā ciklā tika aprēķināta fotostrāvas $I_{pc}(\mathcal{E}, h\nu)$ vērtība:

$$I_{pc}(\mathcal{E}, h\nu) = I_{l,pc}(\mathcal{E}, h\nu) - I_{d,pc}(\mathcal{E}) \quad 4.5$$

kur $I_{l,pc}(\mathcal{E}, h\nu)$ ir nomērītā strāvas vērtība pie konkrētā viļņa garuma, bet $I_{d,pc}(\mathcal{E})$ ir tumsas strāvas vērtība. Pie katra viļņa garuma tika veikti vairāki šādi tumsa-gaisma cikli, līdz atkal tika iegūta vai nu programmā uzdotā precizitāte vai sasniegts uzdotais maksimālais mērījuma ilgums. Visi mērījumu rezultāti tika saglabāt MS Excel programmas failā tālākai datu apstrādei.

4.2.3 Virsmas potenciāla mērījumi

4.2.3.1 Paraugi virsmas potenciāla mērījumiem



Att. 4.6 Parauga shēma virsmas potenciāla mērījumiem ar Kelvina zondi

Paraugi tika veidoti uz ar ITO pārklātām pamatnēm, kam ar 4.1.3 nodaļā aprakstīto metodi tika nokodināts ITO, atstājot aptuveni 5 mm platu elektrodu. Pēc tam ar Edwards Auto 306 termiskās iztvaicēšanas vakuumā iekārtu tika uznesti pārējie elektrodi- alumīnijs (Al), sudrabs (Ag), varš (Cu) vai zelts (Au). Uznesšana notika pie aptuveni $1 \cdot 10^{-5}$ mbar liela spiediena ar aptuveni 0,2 nm/s lielu ātrumu. Katrs no elektrodiem bija aptuveni 5 mm plats ar 1 mm spraugu starp elektrodiem. Elektrodu forma un novietojums tika regulēts ar masku palīdzību. Uz katra parauga tika uznesti četri dažādi elektrodi (skat. Att. 4.6).

No tādām vielām kā DMABI (2-[4-(N,N-dimetilamino)benzilidēn]-1,3-indāndions), fullerēna atvasinājumi (C_{60} , PCBM, 4-(3'-fenil-3'H-ciklopropa[8,25](C70-D5h(6))[5,6]fullerēn-3'-il)butānskābes metilesteris (PC₇₁BM)), (2,5-cikloheksadiēn-1,4-diilidēn)dimalononitrils) (TCNQ) un TPD paraugi tika iegūti ar termisko iztvaicēšanu vakuumā, izmantojot 4.1.2 nodaļā aprakstīto pašu veidoto sublimēšanas iekārtu. Vielu sublimēšana notika pie $1 \cdot 10^{-5}$ mbar vai zemāka spiediena ar ātrumu 0,5-1 nm/s. Ar masku palīdzību tika aizsegta puse parauga, iegūstot paraugu, kuram bija iespējams nomērīt gan katra elektroda izejas darbu, gan pētītās vielas virsmas potenciālu virs katra no elektrodiem (skat. Att. 4.6).

Pārējās vielas- polimēri (P3HT, poli[1-(9-karbazolil)etān-1,2-diils] (PVK), poli(metilmetakrilāts) (PMMA)), 2-{4-[N,N-bis(trifenilmetoksietil)amino]benzilidēn} -1,3-indāndions (DMABI-6Ph)- tika izšķīdinātas hloroformā. Kārtnas no šīm vielām tika veidotas ar rotējošā diska metodi. Uznešanas parametri bija: rotācijas ātrums- 400 apgr./min, paātrinājums- 400 apgr./min·s, rotācijas ilgums- 40 s. Pēc tam paraugi tika karsēti uz plītiņas 70 °C temperatūrā 15 min.

Šo paraugu biezums bija no 400 līdz 600 nm.

Sērijās, kur tika variēts paraugu biezums, tas tika panākts atkarībā no izmantotās uznešanas metodes. Termiskajā iztvaicēšanā tika mainīts sublimēšanas ilgums, savukārt no šķīduma pagatavotajiem paraugiem tika mainīta izmantotā šķīduma koncentrācija.

4.2.3.2 Mērījumu veikšana ar skenējošo Kelvina zondi

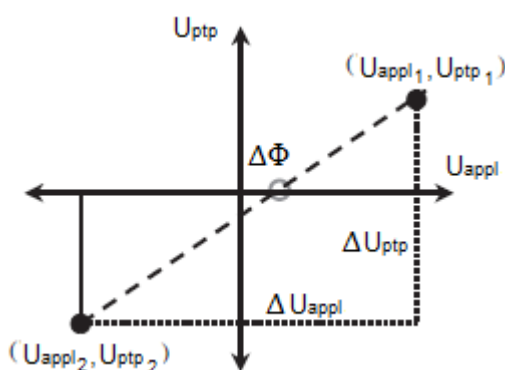
Organisko vielu virsmas potenciāla mērījumi tika veikti izmantojot KP Technology SKP5050 Kelvina zondes iekārtu, kas nodrošina mērījumu precizitāti līdz 3 meV.

Kā aprakstīts nodaļā 2.4.4, Kelvina zondes mērījumos tiek pielikts ārējs spriegums, lai ķēdē neplūst strāva (vienādojums 2.33). Tomēr šis princips var saskarties ar problēmām, ko rada zema signāla pret trokšņa attiecība (S/N ratio) “nulles punkta” tuvumā, kas savukārt samazina mērījumu precizitāti. Tāpēc KP Technology veidotajās Kelvina zondes mērījumu iekārtās tiek pielietots “no pīķa uz

pīķa” sprieguma princips, kurā tiek mainīts uzliktais spriegums (U_{appl}) un tiek reģistrēts iegūtais spriegums (U_{ptp}) [91]:

$$U_{ptp} = (\Delta\Phi - U_{appl})RC_0\omega\epsilon \sin(\omega t + \theta) \quad 4.6$$

kur $\Delta\Phi$ ir izejas darbu starpība starp zondi un paraugu, R ir strāvas-sprieguma pārveidotāja pretestība, C_0 ir vidējā Kelvina zondes kapacitāte, ϵ ir modulācijas indekss, ω svārstību cikliskā frekvence, t ir laiks un θ svārstību fāze. Kā redzams Att. 4.7, starp uzlikto un nomērīto spriegumu ir lineāra sakarība. No šiem mērījumiem var noteikt krustpunktu ar U_{appl} asi, kas raksturo $\Delta\Phi$.



Att. 4.7 Uzlikta sprieguma un nomērītā sprieguma sakarība “no pīķa uz pīķi” mērījumos [92]

Pirms katras mērījumu sērijas Kelvina zonde tika kalibrēta, izmantojot augsti orientēta pirolītiskā grafīta (highly oriented pyrolytic graphite (HOPG)) paraugu, kura izejas darba vērtība ir zināma: $\Phi_{HOPG} = 4,93 \pm 0,03$ eV [76]. Lai izvairītos no skābekļa un gaisā esošā mitruma ietekmes uz HOPG izejas darba vērtību, pirms mērījuma ar līmlenti (Scotch Tape) tika noņemti parauga augšējie slāņi, tā iegūstot tīru virsmu.

4.2.4 Absorbcijas spektra mērījumi

Katrai vielai, kam tika mērīta fotovadāmības spektrālā atkarība, bija nepieciešams arī šīs vielas absorbcijas spektrs fotovadāmības kvantu efektivitātes aprēķiniem. Tāpat tika izmērīta arī fotovadāmībā izmantoto elektrodu (ITO, alumīnijs) gaismas caurlaidība.

4.2.4.1 Paraugi gaismas absorbcijas mērījumiem

Paraugi gaismas absorbcijas mērījumiem tikai veidoti par pamatni izvēloties vai nu priekšmetstikliņu vai arī kvarca stiklu. Atkarībā no vielas šķīdības, kārtiņa tika

veidota vai nu ar termisko iztvaicēšanu vakuumā vai ar rotējošā diska uznešanas metodi. Šo paraugu biezums tipiski bija robežās starp 100 un 150 nm.

Šādu kārtiņu iegūšanai šķīduma koncentrācija bija aptuveni 10 mg/ ml, rotācijas ātrums- 400 apgr./min, paātrinājums- 400 apgr/min², rotācijas ilgums- 40 s. Pēc uznešanas kārtiņas tika karsētas uz plītiņas 70 °C temperatūrā aptuveni 15 min.

Ar termisko sublimēšanu vakuumā iegūtās kārtiņas pārsvarā bija polikristāliskas. Šādās kārtiņās notiek spēcīga gaismas izkliede, kas neļauj iegūt korektu gaismas absorbcijas spektru. Tām vielām, kas neveidoja polikristālisku struktūru, kārtiņas tika uznestas pie $1 \cdot 10^{-5}$ mbar vai zemāka spiediena ar ātrumu aptuveni 0,5 nm/s.

4.2.4.2 Mērījumu veikšana

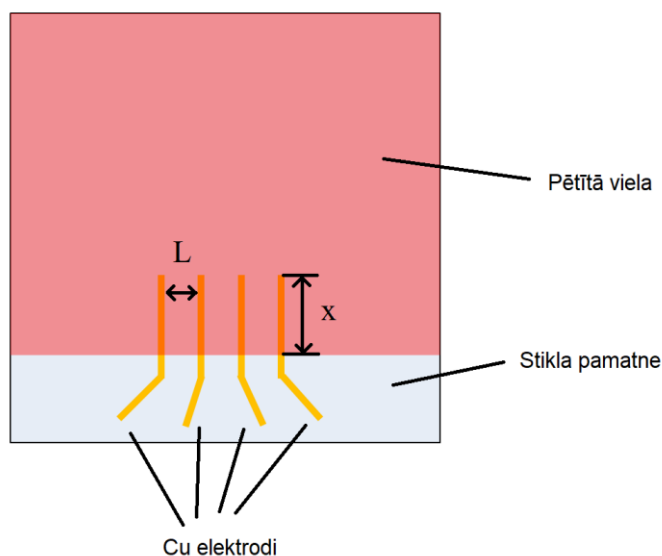
Gaismas absorbcijas un caurlaidības spektri tika mērīti ar augstas izšķirtspējas spektrometru Ocean Optics HR4000CG-UV-NIR. Tā mērījumu diapazons ir no 200 nm līdz 1100 nm, tomēr aprēķinos visbiežāk tika izmantots spektrālais apgabals starp 300 nm un 700 nm viļņa garumu. Spektrometrs bija savienots ar datoru, kurā tika saglabāti iegūtie spektri.

4.2.5 Četru kontaktu metode elektriskās vadītspējas mērījumiem

4.2.5.1 Paraugi elektriskās vadītspējas mērījumiem

Praugi elektriskās vadītspējas mērījumiem tika veidoti uz attīrītas stikla pamatnes. Sākotnēji vai nu ar termisko iztvaicēšanu vakuumā vai ar rotējošā diska metodi tika uzklāta pētāmā viela. No šķīdumiem veidotu paraugu gadījumā, daļa parauga tika notīrīta. Tas tika darīts, lai organiskās vielas kārtiņa pārklātu pamatni tikai tajā apgabalā, kur uznestie elektrodi bija paralēli. Vara elektrodi tika iegūti ar termiskās iztvaicēšanas vakuumā metodi, vajadzīgo formu panākot ar masku palīdzību. Iegūto paraugu shēma ir redzama Att. 4.8.

Paraugu veidošanas parametri bija tādi paši, kā iepriekšējās nodaļās jau aprakstīts (skat. nodaļas 4.2.1.1 un 4.2.3.1).



Att. 4.8 Parauga shēma elektriskās vadītspējas noteikšanai ar četru kontaktu metodi

4.2.5.2 Mērījumu veikšana

Četru kontaktu metodes iekārta sastāvēja no KEITHLEY 6487 ampērmetra ar iebūvētu sprieguma avotu un KEITHLEY 6514 elektrometra. Elektrometrs tika pieslēgts pie parauga vidējiem kontaktiem (skat. Att. 4.8) un tika mērīta sprieguma starp šiem kontaktiem vērtība. Savukārt ampērmetrs ar iebūvēto sprieguma avotu tika pievienots parauga ārējiem kontaktiem. No iegūtās voltampēru raksturlīknes tika aprēķināta materiāla īpatnējā elektriskā vadītspēja (σ [S/m]):

$$\sigma = \frac{I_{4k}}{U_{4k}} \frac{L}{d \cdot x}$$

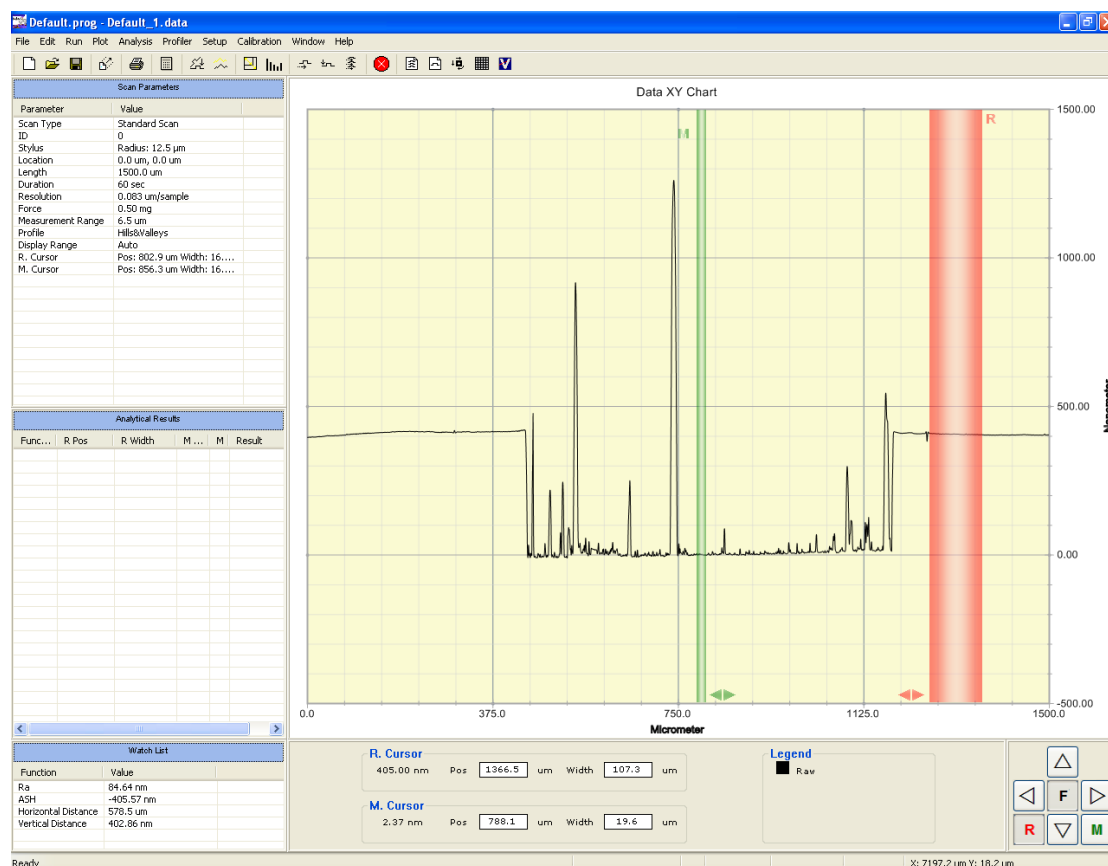
4.7

kur I_{4k} ir nomērītā strāvas vērtība, U_{4k} ir uzliktā sprieguma vērtība, d ir parauga biezums, L ir attālums starp elektrodiem un x ir parauga daļas, kurā plūst strāva, garums (skat. Att. 4.8).

4.2.6 Kārtnu biezuma mērījumi

Pētīto kārtņu biezumi tika mērīti ar virsmas profilometru Veeco Dektak 150. Šajā metodē tiek reģistrēts pāri paraugam slīdošas zondes (“adatas”) pozīcija, kas pēc tam

tiek attēlota mērījumu programmā. Ja pētāmajā paraugā ir ieskrāpēta līnija, tad profilometra adata, braucot pāri šai līnijai, reģistrēs augstuma izmaiņas. Att. 4.9 ir redzams kārtiņas biezuma mērījuma piemērs. Starpība starp adatas augstumu, slīdot pāri kārtiņai un slīdot pāri ieskrāpētajai līnijai, ir šīs kārtiņas biezums.



Att. 4.9 Kārtiņas biezuma noteikšana izmantojot profilometru

Ir vairākas lietas, kas jāņem vērā, mērot kārtiņu biezumu ar profilometru:

- 1) Tā kā organiskie materiāli ir relatīvi mīksti, tad spēks, ar kādu adata spiež uz parauga virsmu, parasti tiek izvēlēts relatīvi mazs ($\sim 10 \mu\text{N}$). Šāds spēks tiek izvēlēts, lai profilometra adata neskrāpētu parauga virsmu, tā dodot kļūdainus rezultātus;
- 2) Ieskrāpējot kārtiņā līniju, ir jāizvēlas metode/instruments, ar kuru netiks saskrāpēta parauga pamatne (stikls), tādā veidā iegūstot kļūdainu mērījumu;
- 3) Kārtiņā ieskrāpētās līnijas platumam ir jābūt lielākam par profilometra adatas gala diametru, lai adata nokļūtu līdz pamatnes virsmai. Šajā darbā visos mērījumos izmantotās adatas gala diametrs bija $12,5 \mu\text{m}$.

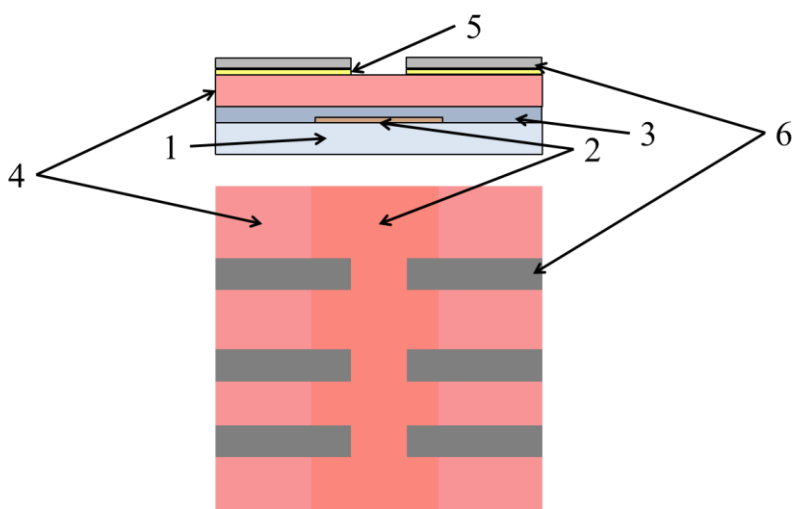
4.2.7 Skenējošā elektronu mikroskopa mērījumi

Paraugu morfoloģijas pētījumiem tika izmantots Tescan Lyra SEM-FIB skenējošais elektronu mikroskops. Darbā izmantotais elektronus paātrinājošais spriegums bija 5- 10 kV. Paraugu virsma tika skatīta 1000 līdz 10000 reižu lielā palielinājumā.

4.2.8 Fotovoltiskā efekta mērījumi

4.2.8.1 Paraugi fotovoltiskā efekta mērījumiem

Paraugi fotovoltiskā efekta mērījumiem, līdzīgi kā fotovadāmības mērījumiem, arī tika veidoti pēc “sendviča” tipa shēmas, bet bija arī vairākas būtiskas atšķirības. Arī šeit par pamatni tika ņemti ar ITO pārklāti stikliņi, kur ITO bija nokodināts, atstājot 1 cm platu elektrodu. Tam pa virsu ar rotējošā diska metodi tika uznesta PEDOT:PSS kārtiņa, kas kalpoja kā caurumu transporta slānis. PEDOT:PSS uznesšanas parametri bija: paātrinājums- 2500 apgr./min, rotācijas ātrums- 2500 apgr./min, rotācijas ilgums- 80 sekundes. Pēc tam paraugs tika žāvēts uz plītiņas 30 min 150 °C temperatūrā. PEDOT:PSS slāņa biezums bija ap 40 nm.



Att. 4.10 Parauga shēma fotovoltiskā efekta mērījumiem. 1) stikla pamatne, 2) ITO elektrods, 3) PEDOT:PSS, 4) pētītā viela:PCBM, 5) BaF, 6) Al elektrodi

Aktīvais slānis tika veidots, hloroformā izšķīdinot pētīto vielu (vienu no trim piranilidēna fragmentu saturošiem savienojumiem) un PCBM. Vielu masu attiecība

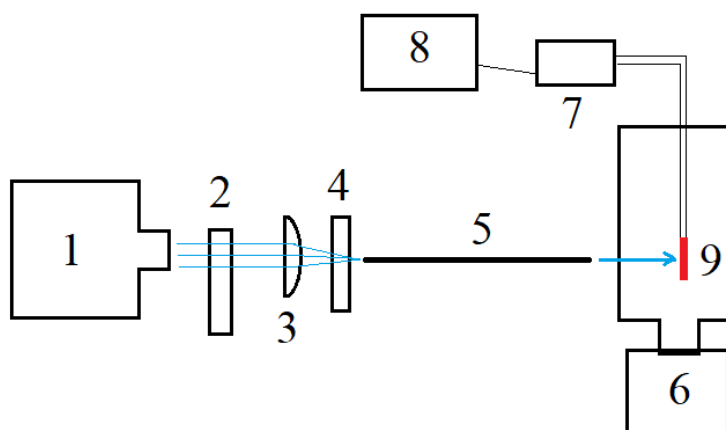
tika ņemta 1:1. Iegūtā šķīduma koncentrācija visos gadījumos bija 60 mg/ml. Arī aktīvais slānis tika uznešts ar rotējošā diska metodi. Šajā gadījumā uznešanas parametri bija: paātrinājums- 300 apgr./min, rotācijas ātrums- 300 apgr./min, rotācijas ilgums- 40 sekundes. Pēc tam paraugs tika žāvēts uz plītiņas 15 min 120 °C temperatūrā.

Augšējie elektrodi tika uznesti, izmantojot vielu termisko iztvaicēšanu vakuumā. Kā pirmais, izmantojot Edwards Auto 306 tika uznešts bārija fluorīds (BaF_2) 1 nm biezumā. Uznešanas ātrums bija aptuveni 0,06 nm/s. BaF_2 šajā sistēmā strādāja kā elektronu ekstrakcijas slānis. Pa virsu BaF_2 tika uzsublimēts aptuveni 80 nm biezs Al elektrods. BaF un Al elektrodu forma un novietojums tika kontrolēti ar masku palīdzību.

Iegūtā parauga struktūra bija ITO/ PEDOT:PSS/ WK-1TB: PCBM/ BaF_2 / Al (skatīt Att. 4.10)

4.2.8.2 Mērījumu veikšana

Fotovoltaisko efektu raksturošanai vajadzīgie lielumi tika iegūti no voltampēru raksturlīkņu mērījumiem. Šajos mērījumos spriegums tika mainīts robežās no -0,1 V līdz ($U_{oc} + 0,04$) V spriegumam ar 0,01 V lielu soli.



Att. 4.11 Fotovoltaisko mērījumu veikšanas iekārta. Apzīmējumi ir paskaidroti tekstā

Eksperimentos tika izmantota Att. 4.11 redzamā iekārta, kurā izmantoti:

- 1) Ksenona lampa kā gaismas avots,

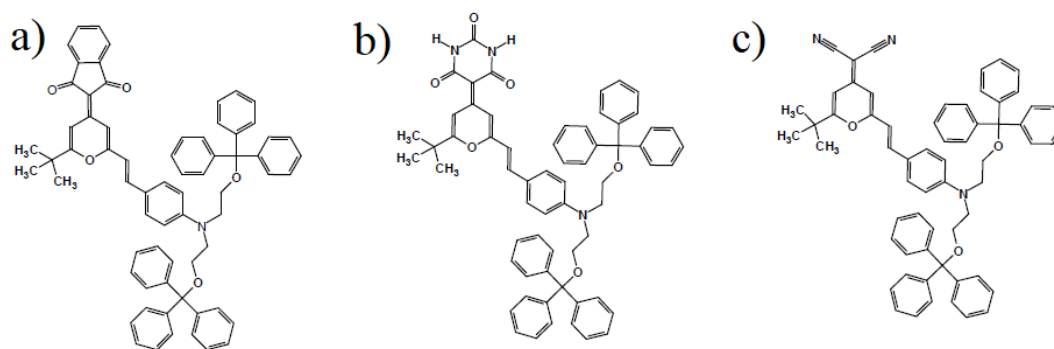
- 2) Filtru mainītājs (Andover Corporation) ar interferences filtriem,
- 3) Kvarca lēca,
- 4) Aizvars (Newport 76993),
- 5) Viļņvads,
- 6) Turbomolekulārā sūkņa sistēma Ilmvac CDK 250,
- 7) KEITHLEY 6517B elektrometrs ar iebūvētu sprieguma avotu,
- 8) Dators mērījumu reģistrēšanai un datu apstrādei,
- 9) Vakuuma kamera.

Fotovoltiskā efekta mērījumi tika veikti vakuumā pie aptuveni $1 \cdot 10^{-5}$ mbar liela spiediena, lai izvairītos no gaisā esošā skābekļa un mitruma ietekmes.

5 REZULTĀTI UN DISKUSIJA

5.1 Piranilidēna fragmentu saturošu savienojumu fotoelektriskie mērījumi

Pētījumiem tika izvēlēti trīs savienojumi, kas satur 2-tercbutil-6-(4-N,N-ditritiloksietilamino)-stiril-4H-pirāna grupu: 4-(indān-1,3-dion-2-ilidēn)-2-{4-[N,N-bis(trifenilmetoksietil)amino]stiril}-6-terc-butil-4H-pirāns (ZWK-1TB), 4-[pirimidīn-2,4,6(1H,3H,5H)-trion-5-ilidēn]-2-{4-[N,N-bis(trifenilmetoksietil)amino]stiril}-6-terc-butil-4H-pirāns (JWK-1TB), 4-dicianometilēn-2-{4-[N,N-bis(trifenilmetoksietil)amino]stiril}-6-terc-butil-4H-pirāns (DWK-1TB). Vielu struktūrformulas ir parādītas Att. 5.1.



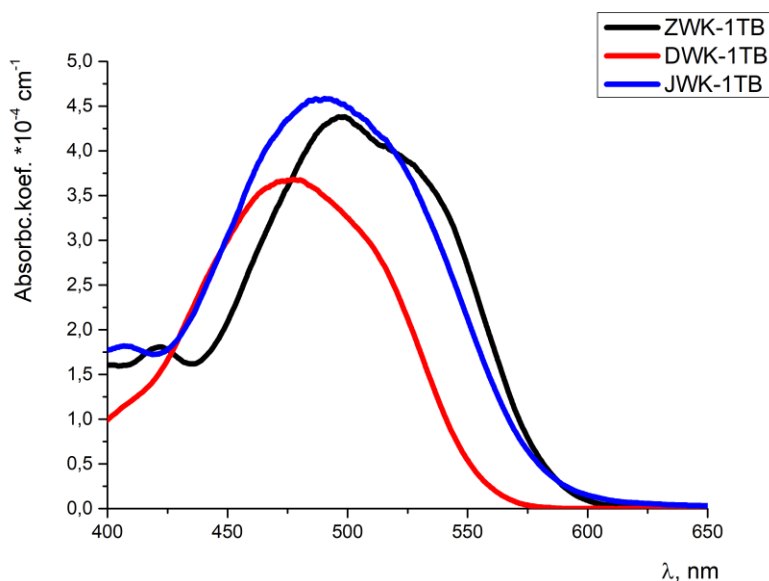
Att. 5.1 Piranilidēna fragmentu saturošu molekulu ķīmiskā struktūra: a) ZWK-1TB; b) JWK-1TB; c) DWK-1TB. Pilnie vielu nosaukumi doti tekstā

Šo savienojumu elektronu akceptorajām grupām pievienotās lielās, telpiskās grupas samazina molekulu savstarpējo mijiedarbību šajos savienojumos, ļaujot paraugus veidot no šķīdumiem, kā arī samazinot iegūto kārtiņu kristalizēšanos. Pētīto savienojumu sintēze ir aprakstīta [93].

5.1.1 Absorbcijas spektri

WK-1TB vielu absorbcijas spektri plānās kārtiņās ir parādīti Att. 5.2. Šo savienojumu absorbcija ir spektra redzamajā daļā starp 400 nm un 600 nm viļņa garumu ar maksimumu pie aptuveni 500 nm ZWK-1TB un JWK-1TB gadījumā. DWK-1TB absorbcijas spektrs ir nobīdīts uz īsāku viļņa garumu pusi un tā absorbcijas maksimums ir pie aptuveni 470 nm viļņa garuma. Savienojumu

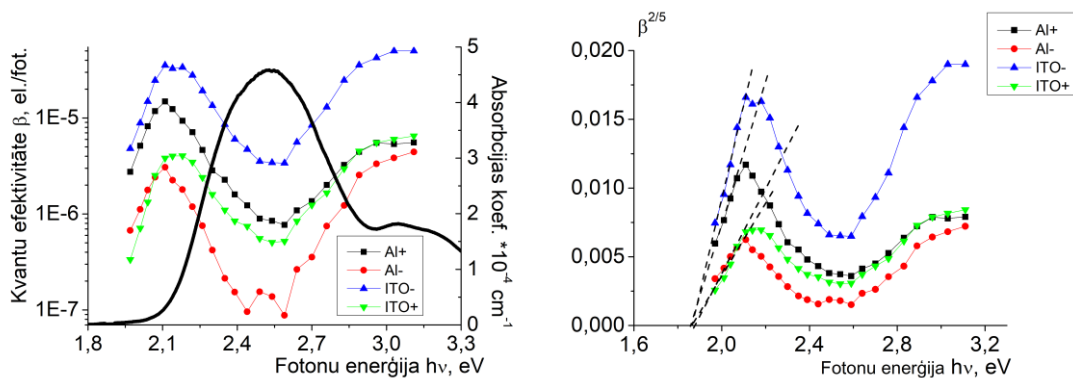
absorbcijas spektri ir tuvi Saules intensitātes spektrālajam sadalījumam redzamajā spektra apgabalā, kas varētu ļaut iegūt efektīvas saules šūnas.



Att. 5.2 Piranilidena fragmentu saturošu savienojumu plāno kārtiņu absorbcijas spektri

5.1.2 Fotovadāmības mērījumi

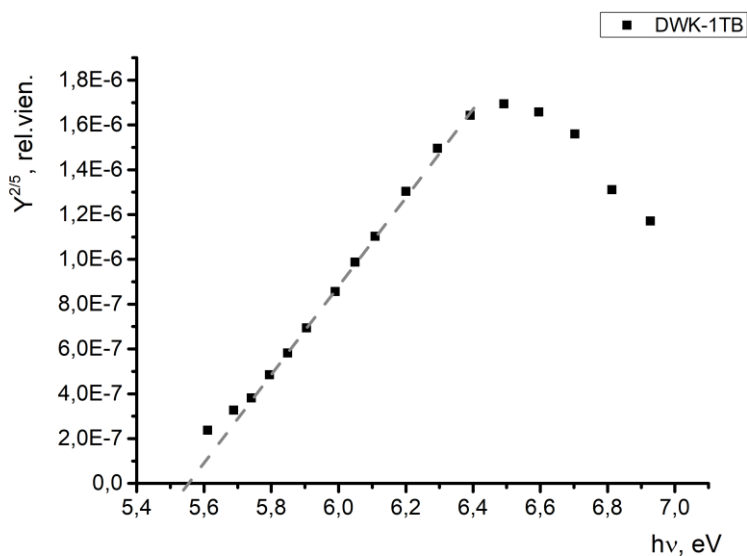
WK-1TB vielām tika veikti fotovadāmības mērījumi, lai iegūtu enerģijas spraugas starp jonizācijas enerģiju un elektronu afinitāti vērtību. Katram ITO/ pētītā viela/ Al paraugam tika veikti četri fotovadāmības spektrālie mērījumi- paraugi tika apgaismoti gan caur ITO, gan caur Al elektrodu, gan tika mainīta katra elektroda polaritāte. No fotovadāmības mērījumiem, izmantojot vienādojumu (2.19), tika aprēķināta fotovadāmības kvantu efektivitāte. Iegūtās kvantu efektivitātes spektrālās atkarības ($\beta(h\nu)$) ir parādītas Att. 5.3 a. Līdzīgā veidā iegūti fotovadāmības kvantu efektivitātes spektri arī savienojumiem ZWK-1TB un DWK-1TB. Antikorelācija starp kvantu efektivitāti un absorbcijas spektru norāda, ka fotoģenerācijas process pamatā notiek parauga tilpumā, nevis elektrodā, caur kuru paraugs tiek apgaismots, tuvumā. Saskaņā ar 2.21 vienādojumu, tika iegūta $\beta^{2/5}(h\nu)$ spektrālā atkarība un noteikts punkts, kurā $\beta^{2/5}(h\nu) = 0$ (skatīt Att. 5.3 b). Tas tiek uzskatīts par fotovadāmības sliekšņa vērtību (E_{th}) un raksturo enerģijas spraugu starp elektronu un caurumu vadāmības līmeņiem šajā vielā [10,11].



Att. 5.3 JWK-1TB parauga a) fotovadāmības kvantu efektivitātes un absorbcijas spektri; b) fotovadāmības sliekšņa enerģijas noteikšana. Al+, Al-, ITO+ un ITO- norāda, caur kuru elektrodu tika apgaismots paraugs, kā arī šī elektroda polaritāti

5.1.3 Jonizācijas enerģijas mērījumi

Pētītajiem savienojumiem, izmantojot FEIS metodi, tika noteikts jonizācijas enerģijas līmenis. Att. 5.4 ir parādīts fotoelektronu emisijas iznākuma $Y^{2/5}(hv)$ spektrālā atkarība DWK-1TB paraugam. Sākumā ir redzams fotoelektronu emisijas straujš kāpums, savukārt fotonu enerģijai pārsniedzot 6,5 eV redzams signāla kritums. Šis kritums varētu būt saistīts ar dilstošo skenēšanas dziļumu, palielinoties izsisto elektronu kinētiskajai enerģijai [27]. Līdzīgi kā fotovadāmības kvantu efektivitātes gadījumā, arī fotoelektronu emisijas spektrā tiek atrasts $Y^{2/5}(hv) = 0$. Iegūtā vērtība tiek uzskatīta par pētītā savienojuma jonizācijas enerģiju.



Att. 5.4 Fotoelektronu emisijas iznākuma $Y^{2/5}$ spektrālā atkarība DWK-1TB paraugam

Pētīto savienojumu elektronu afinitātes (E_a) līmeņa enerģija tika aprēķināta kā starpība starp jonizācijas enerģiju un fotovadāmības sliekšņa vērtību:

$$E_a = I - E_{th} \quad 5.1$$

Tādā pašā veidā tika iegūtas arī enerģijas līmeņu vērtības fullerēna atvasinājumam PCBM. Iegūtie rezultāti bija $I_{PCBM} = 6,08 \pm 0,03$ eV un $E_{a,PCBM} = 3,63 \pm 0,05$ eV, un tie labi sakrīt ar literatūrā atrodamajām vērtībām $I_{PCBM} = 6,1$ eV un $E_{a,PCBM} = 3,7$ eV [94,95]. Organisko saules šūnu veidošanā PCBM tiek izmantots kā elektronu akceptorais materiāls. Iegūtās piranilidēna fragmentu saturošo savienojumu, kā arī PCBM enerģijas līmeņu vērtības ir apkopotas Tabula 5.1.

Tabula 5.1 Piranilidēna fragmentu saturošu savienojumu enerģijas līmeņu vērtības un sagaidāmā atvērtās ķēdes sprieguma (U_{oc}) vērtība "pētītā viela: PCBM" saules šūnā

Organiskā viela	Jonizācijas enerģija, eV ($\pm 0,03$ eV)	Fotovadāmības sliekšņa vērtība, eV ($\pm 0,03$ eV)	Elektronu afinitāte, eV ($\pm 0,05$ eV)	U_{oc} , V ($\pm 0,08$ V)
DWK-1TB	5,56	1,98	3,58	1,63
JWK-1TB	5,42	1,86	3,56	1,49
ZWK-1TB	5,49	1,68	3,81	1,56
PCBM	6,08	2,45	3,63	

Ja saules šūna strādā atvērtās ķēdes režīmā, tad sagenerētie lādiņnesēji uzlikta elektriskā lauka ietekmē tiek aizvadīti līdz elektrodēm, tā radot potenciālu starpību, kas pēc lieluma būs vienāda ar iekšējo elektrisko lauku, bet pretēji vērsta. Šādā gadījumā lādiņnesēju ģenerācija un rekombinācija notiek vienā ātrumā un parauga strāva neplūst. Atvērtās ķēdes spriegumu (U_{oc}) nosaka starpība starp elektronu donora materiāla jonizācijas enerģijas līmeni un elektronu akceptora elektronu afinitātes līmeni. Atvērtās ķēdes sprieguma aprēķināšanai, izpētīt dažādus materiālus un to kombinācijas, ir iegūta empīriskā formula [96]:

$$U_{oc} = \frac{1}{e} (I_d - E_{a,a}) - 0,3V \quad 5.2$$

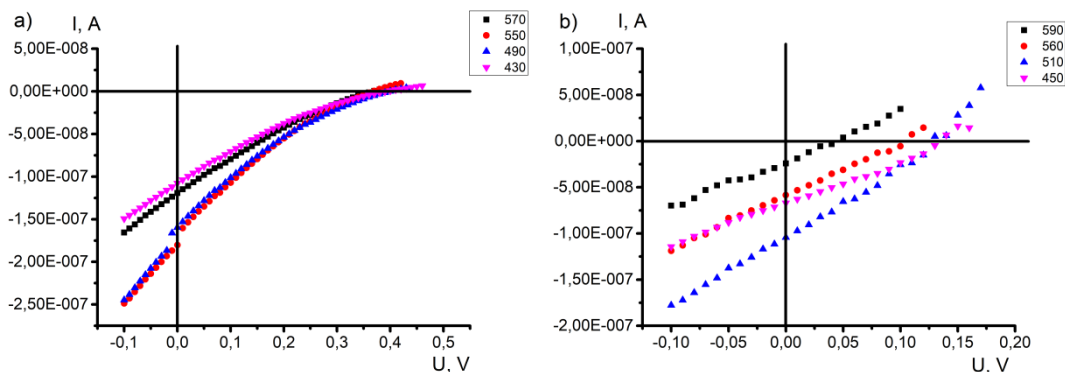
kur I_d elektronu donora materiāla jonizācijas enerģija, bet $E_{a,a}$ ir elektronu akceptora materiāla elektronu afinitātes līmenis. Turklāt, ir izpētīts, ka izmantoto elektrodu izejas darba vērtības gandrīz neietekmē U_{oc} vērtību [97]. Tāpat, ir parādīts, ka atvērtās

ķēdes spriegumu ietekmē krītošās gaismas intensitāte. Tomēr, lai novērotu izteiktas U_{oc} izmaiņas, gaismas intensitāte ir jāmaina vismaz par kārtu [98].

Izmantojot vienādojumu 5.2 un iegūtas molekulu enerģijas līmeņu vērtības, tika aprēķināts atvērtās ķēdes spriegums katram piranilidēna fragmentu saturošam savienojumam kombinācijā ar PCBM, ja tiek veidota organiska saules šūna. Kā redzams Tabula 5.1, no WK-1TB un PCBM veidotām saules šūnām varētu sagaidīt relatīvi lielu U_{oc} , kas būtu ap 1,50 V. Līdz šim iegūtās U_{oc} vērtības organiskajās saules šūnās parasti ir līdz 1V [99].

5.1.4 Fotovolttaiskie mērījumi

Paraugi fotovolttaiskajiem mērījumiem tikai pagatavoti atbilstoši 4.2.8.1 nodaļā aprakstītajai procedūrai. Pie dažādiem krītošās gaismas viļņa garumiem tika uzņemtas voltampēru raksturlīknes. Iegūto līkņu piemēri JWK-1TB:PCBM (Att. 5.5 a) un ZWKI-1TB:PCBM (Att. 5.5 b) paraugiem pie dažādiem viļņa garumiem parāda izteiktas atšķirības starp pētītajiem savienojumiem.



Att. 5.5 Voltampēru raksturlīkņu piemēri a) JWK-1TB:PCBM un b) ZWKI-1TB:PCBM paraugiem pie dažādiem viļņa garumiem

Īsslēguma stāvas (i_{sc}) vērtības abos gadījumos ir relatīvi līdzīgas ($\sim 1 \cdot 10^{-7}$ A), savukārt atvērtās ķēdes spriegums JWK-1TB:PCBM gadījumā sasniedz aptuveni 0,40 V, bet ZWKI-1TB:PCBM gadījumā ir ļoti atkarīgs no viļņa garuma un ir robežās no 0,05 līdz 0,15 V. Tāpat ir redzams, ka JWK-1TB:PCBM paraugam voltampēru raksturlīknes ir ieliektas, kas norāda uz problēmām ar lādiņnesēju ekstrakciju no parauga.

No iegūtajām voltampēru raksturlīknēm, tika iegūti tādi fotovoltaisko efektu raksturojoši parametri kā īsslēguma strāvas blīvums j_{sc} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), atvērtās ķēdes spriegums U_{oc} (V), labuma faktors (fill factor- FF) un ģenerētā lādiņnesēja uz krītošo fotonu efektivitāte (Incident Photon to Charge Carrier Efficiency) IPCE (%).

Labuma faktors parāda attiecību starp maksimālo iegūto jaudas blīvumu un maksimālo iespējamo saules šūnas jaudas blīvumu [100]:

$$FF = \frac{P_{max}}{j_{sc} \cdot U_{oc}} = \frac{j_m \cdot U_m}{j_{sc} \cdot U_{oc}} \quad 5.3$$

kur P_{max} ir maksimālais iegūstamais jaudas blīvums, j_{sc} ir īsslēguma strāvas blīvums (ģenerētās strāvas blīvums pie $U = 0$ V uzliktā sprieguma), j_m - strāvas blīvums jaudas blīvuma maksimuma punktā, U_m - spriegums jaudas blīvuma maksimuma punktā. Voltampēru raksturlīknes forma un FF lielums norāda uz saules šūnas kvalitāti. Piem., ja $FF < 0,25$ un ir iegūta S-veida līkne, tas norāda uz bloķējošu slāņu esamību sistēmā. Tāpat, šādas formas līkne var veidoties, ja elektronu un caurumu kustīgums saules šūnā ir ļoti atšķirīgs [100].

Ģenerētā lādiņnesēja uz krītošo fotonu efektivitāti (IPCE) var aprēķināt kā [101]:

$$IPCE(\%) = \frac{j_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)}{i_{kr}(\text{mW}/\text{cm}^2)} \cdot \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \cdot 100 \quad 5.4$$

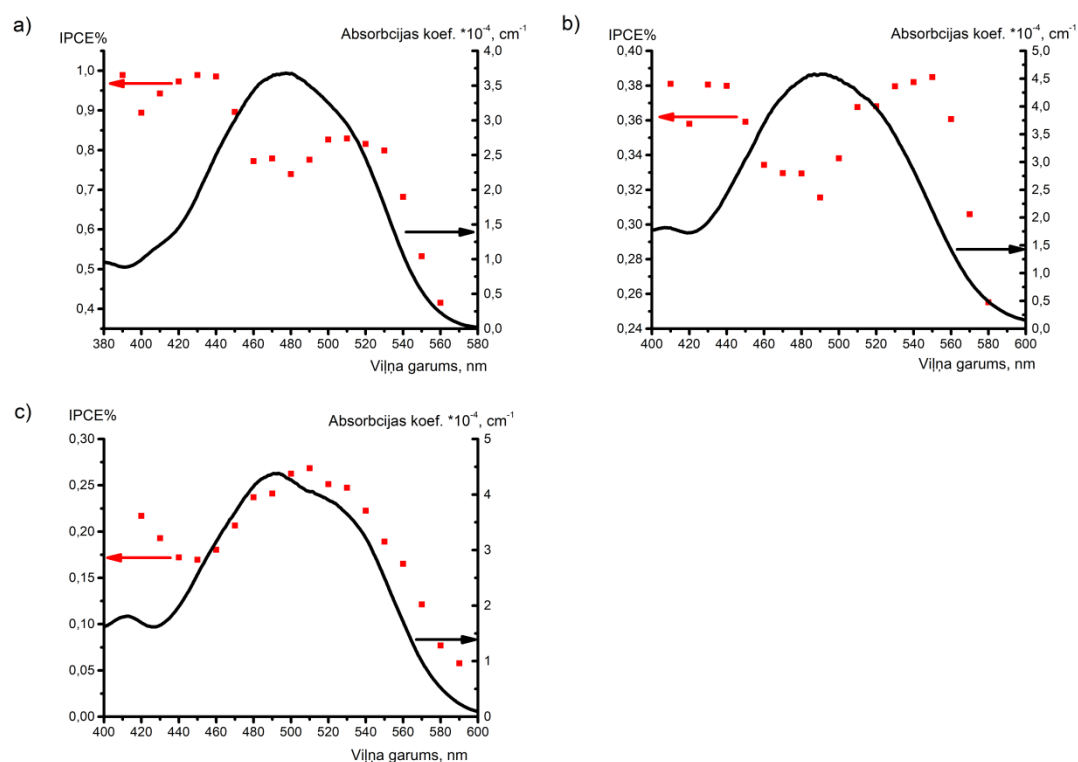
kur i_{kr} ir krītošās gaismas intensitāte. IPCE raksturo ģenerēto lādiņnesēju skaitu pret krītošo fotonu skaitu. Šī lieluma spektrālā atkarība parāda, kurā spektra apbālā saules šūna strādā efektīvi un kurā apgabalā ir novērojami spēcīgi zudumi [102].

Tabula 5.2 Fotovoltaisko efektu raksturojošie parametri. Iekavās norādīts viļņa garums, pie kura šīs vērtības ir sasniegtas

Sistēma	$j_{sc,max}$, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$U_{oc,max}$, V	FF_{max}	$IPCE_{max}$, %
ZWK-1TB:PCBM	0.76 (490nm)	0.17 (490nm)	0.32 (530nm)	0.3 (510nm)
JWK-1TB:PCBM	1.10 (470nm)	0.40 (500nm)	0.21 (560nm)	0.4 (550nm)
DWK-1TB:PCBM	2.50 (490nm)	0.60 (480nm)	0.29 (540nm)	1.0 (390nm)

Tabula 5.2 ir apkopotas j_{sc} , U_{oc} , FF un IPCE maksimālās vērtības, kā arī viļņa garums, pie kura ir sasniegta šī vērtība. Kaut arī visi pārējie parametri ZWK-1TB:PCBM paraugam ir viszemākie no pētītajiem, tomēr tā FF ir visaugstākais.

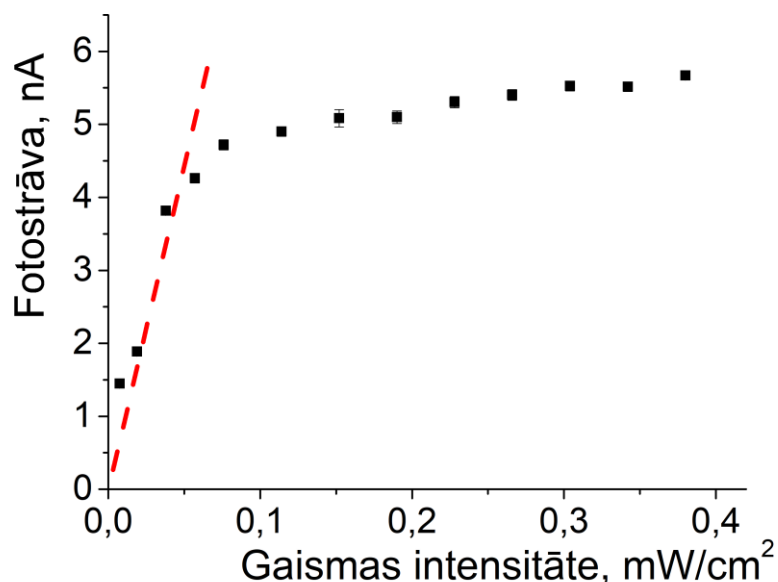
Att. 5.6 ir parādīta IPCE spektrālā atkarība WK-1TB:PCBM paraugiem. DWK-1TB:PCBM un JWK-1TB:PCBM gadījumā ir novērojams straujš IPCE kritums šo paraugu absorbcijas maksimuma tuvumā. Tas varētu norādīt uz to, ka izveidotās sistēmas nespēj tikt galā ar saģenerēto lādiņnesēju skaitu un šajos paraugos notiek caurumu un elektronu rekombinācija, pirms šie lādiņnesēji ir paspējuši tikt ārā no parauga. ZWK-1TB:PCBM parauga IPCE spektrs atkārto absorbcijas spektru, kas varētu norādīt, ka šī sistēma vislabāk spēj aizvadīt saģenerētos lādiņnesējus. Tomēr, DWK-1TB:PCBM arī ar visu efektivitātes zudumu absorbcijas maksimuma tuvumā ir vismaz divreiz efektīvāks par ZWK-1TB:PCBM sistēmu.



Att. 5.6 IPCE% un absorbcijas spektra salīdzinājums a) DWK-1TB:PCBM paraugam; b) JWK-1TB:PCBM paraugam; c) ZWK-1TB:PCBM paraugam

5.1.5 Gaismas intensitātes ietekme

Lai pārbaudītu hipotēzi par sistēmas nespēju tik galā ar saģenerēto lādiņnesēju daudzumu, JWK-1TB:PCBM paraugam tika uzņemta saģenerētās fotostrāvas atkarība no krītošās gaismas intensitātes. Šim eksperimentam izvēlētais gaismas viļņa garums bija 490 nm, kas atbilst JWK-1TB absorbcijas maksimumam. Kā redzams Att. 5.7, sākotnēji, palielinoties gaismas intensitātei, iegūtā fotostrāvas vērtība lineāri pieaug. Tomēr, gaismas intensitātei sasniedzot aptuveni $50 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, fotostrāvas pieaugums vairs nav lineārs un tiek iegūts piesātinājums. Tas nozīmē, ka JWK-1TB:PCBM sistēma spēj tikt galā tikai ar nelielu daļu saģenerēto lādiņnesēju.



Att. 5.7 Fotostrāvas atkarība no krītošās gaismas intensitātes JWK-1TB:PCBM paraugam pie 490 nm viļņa garuma

Kā viens no iespējamajiem iemesliem varētu JWK-1TB un PCBM homogēns sadalījums parauga tilpumā. Iespējams, ka nav notikusi tā sauktā fāzu separācija jeb katra atsevišķā savienojuma agregācija, kas ļautu izveidot “tīklu”, pa kuru lādiņnesēji varētu nokļūt līdz elektrodiem. Tāpat, visi enerģijas līmeņu mērījumi ir veikti tīru vielu relatīvi biezām (400- 500 nm) kārtiņām, kas neļauj spriest par metāls- organiskā viela vai organiskā viela- organiskā viela robežvirsmu ietekmi. Iespējams, ka šeit pie viena vai otra elektroda ir izveidojies bloķējošs slānis, kas apgrūtina lādiņnesēju ekstrakciju no parauga.

5.1.6 Secinājumi

Kaut arī pēc noteiktajām enerģijas līmeņu vērtībām “pētītā viela:PCBM” sistēmām būtu sagaidāms, ka atvērtās ķēdes spriegums (U_{oc}) būtu ap 1,5 V, tomēr DWK-1TB:PCBM gadījumā tas bija 0,60 V, bet ZWK-1TB:PCBM gadījumā pat tikai 0,17 V.

$FF_{max} = 0,21$ kā arī spēcīgais IPCE kritums absorbcijas maksimumā JWK-1TB:PCBM gadījumā norāda uz sistēmas nespēju tikt galā ar saģenerēto lādiņu skaitu. To apstiprina arī fotostrāvas atkarības no gaismas intensitātes mērījums: jau pie relatīvi mazas gaismas intensitātes ($50 \mu W/cm^2$) ir novērojama fotostrāvas piesātināšanās.

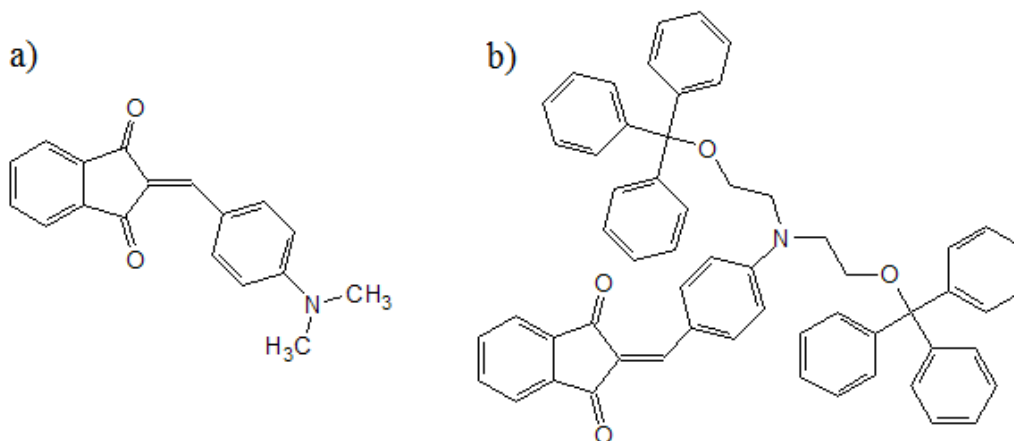
Enerģijas līmeņu vērtības, ko iegūst tīru materiālu mērījumos, ne vienmēr sniedz informāciju par to, kāda būs materiālu saderība. Ir nepieciešami mērījumi, kas spēj noteikt robežvirsmu starp dažādiem materiāliem ietekmi uz visas sistēmas efektivitāti.

5.2 Elektrods- organiskā viela robežvirsmas pētījumi

Reālās ierīcēs (piem., organiskās saules šūnās vai organiskās gaismu emitējošās diodēs) efektivitāti noteiks ne tikai paša materiāla vai aktīvā slāņa efektivitāte, bet arī materiālu savstarpējā saderība. Tāpēc ir svarīgi noskaidrot ne tikai katra atsevišķā materiāla enerģijas līmeņus (jonizācijas enerģija un elektronu afinitāte), bet arī šo līmeņu iespējamās nobīdes robežvirsmu ar citiem materiāliem tuvumā.

Ļoti bieži enerģijas līmeņu nobīdes metāls- organiskā viela robežvirsmas tuvumā tiek pētītas ar UPS metodi. Kā aprakstīs iepriekš, šī metode ir dārga un sarežģīta, jo ir nepieciešams ultraaugsts vakuums. FEIS metode ir relatīvi vienkārša, bet tās pielietojums metāls- organiskā viela robežvirsmas pētījumos vēl nav plaši izpētīts.

Tika izveidotas divas paraugu sērijas- vienā sērijā uz ITO pārklātiem stikliņiem ar termisko iztvaicēšanu vakuumā tika uznešts DMABI, savukārt otrā sērijā tika pētīts DMABI atvasinājums DMABI-6Ph. DMABI ir labi pazīstams un zināms savienojums, kura fotoelektriskās īpašības ir pētītas jau iepriekš [103,104].

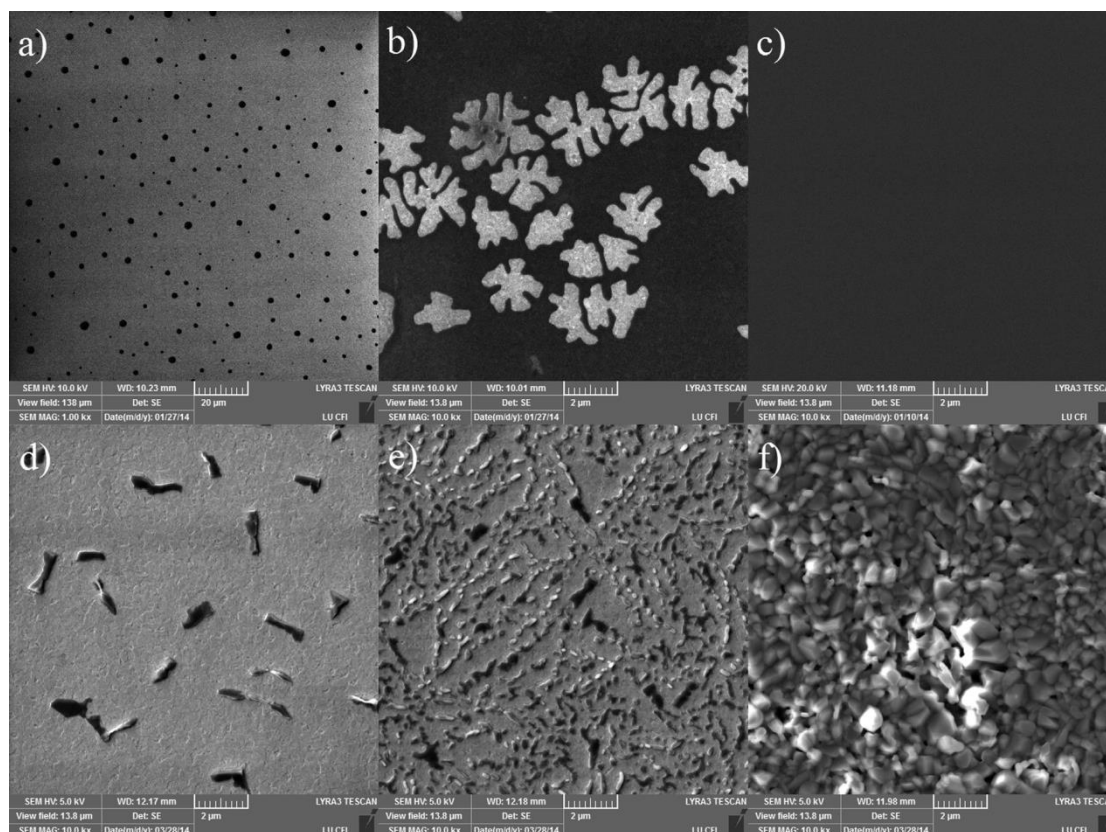


Att. 5.8 Pētītās vielas: a) DMABI; b) DMABI-6Ph

Paša DMABI (Att. 5.8 a) molekulas ir plakanas, kā arī iegūtās kārtiņas ir polikristāliskas, tāpēc, lai samazinātu mijiedarbību starp blakus esošajām molekulām, abas metila grupas DMABI molekulā tika aizstātas ar telpiskajām tritiloksietila grupām (skat. Att. 5.8). Šīs grupas veicina amorfu kārtiņu veidošanos, tās pagatavojošas no šķīdumiem. Kvantu ķīmiskie aprēķini rāda, ka pievienotās telpiskās grupas nav aktīvas un neizmaina enerģijas līmeņu vērtības un molekulārās orbitāles [105]. Tas nozīmē, ka atšķirībā DMABI un DMABI-6Ph īpašībās vajadzētu rasties tikai morfoloģijas ietekmes dēļ. Abi šie savienojumi ir sintezēti Prof. V.Kokara grupā, Rīgas Tehniskajā universitātē, un to sintēze ir jau iepriekš publicēta [106,107].

Iegūto paraugu kvalitātes un morfoloģijas noteikšanai tika izmantots skenējošais elektronu mikroskops (SEM) un ar to iegūtie paraugu virsmas attēli. Katras vielas biežākie paraugi bija tādi, kā bija sagaidāms- DMABI gadījumā paraugs bija polikristālisks (Att. 5.9 f), savukārt DMABI-6Ph kārtiņa bija gluda, bez redzamām struktūrām (Att. 5.9 c). Kā redzams Att. 5.9, abu vielu gadījumā pie maziem kārtiņu biežumiem ir novērojama salīņu vai tīklu struktūra. Šajos gadījumos “kārtiņas biežums” raksturo tikai atsevišķo salīņu vai kristalītu augstumu, nevis reālu kārtiņas biežumu. Plānāko paraugu gadījumā iespaidu par to, ka ir izveidojusies nepārtraukta kārtiņa, nevis atsevišķas salīņas, radīja kārtiņas biežuma noteikšanai izmantotā metode. Kārtiņu biežums tika mērīts ar virsmas profilometru Dektak 150 (nodaļa 4.2.6), kura adatas/zondes daļa diametrs (12,5 μm) ir lielāks, nekā attālums starp salīņām. Līdz ar to, adatai slīdot pāri salīņu virsmai un “neiekrītot” starp tām, rodas iespaids, ka ir izveidojusies nepārtraukts organiskās vielas pārklājums uz

pamatnes. Turpmāk šajā nodaļā ar vārdu “biezums” jāsaprot gan nepārtrauktu kārtiņu biežums, gan atsevišķo saliņu vai kristalītu augstums.



Att. 5.9 SEM attēli DMABI-6Ph kārtiņām ar biežumu: a) 5 nm, 1000x palielinājums; b) 20nm, 10 000x palielinājums; c) 550 nm, 10 000x palielinājums; DMABI kārtiņām ar biežumu: d) 20 nm, 10 000x palielinājums; e) 120 nm, 10 000x palielinājums; f) 1500 nm, 10 000x palielinājums

Tā kā DMABI-6Ph gadījumā SEM attēlos netika novēroti nekādi kristalīti (Att. 5.9 a-c), tad var pieņemt, ka iegūtās kārtiņas ir amorfas. Nemainot kārtiņas uznesšanas parametrus (rotēšanas ātrums, paātrinājums), kārtiņas biežumu ir iespējams izmainīt, variējot izmantotā šķīduma viskozitāti. To var panākt mainot pētītas vielas koncentrāciju šķīdumā [87]. Jo mazāka ir vielas koncentrācija, jo plānākas kārtiņas iespējams iegūt. Paraugam, kura pagatavošanai tika izmantots 0,5 mg/ml koncentrācijas šķīdums, var novērot tikai atsevišķas pilienvēda saliņas uz pamatnes (tumšie punkti Att. 5.9 a). Šajā gadījumā nepārtraukta kārtiņa nav izveidojusies. Palielinot izmantotā šķīduma koncentrāciju, arī iegūto saliņu izmēri palielinājās, līdz tās sāka apvienoties, atstājot vairs tikai atsevišķus nenoklātus ITO apgabalus (gaišie laukumi Att. 5.9 b). Nepārtrauktas, kvalitatīvas kārtiņas tika iegūtas izmantojot šķīdumus ar 15 mg/ml vai lielāku vielas koncentrāciju šķīdinātājā. Šajā gadījumā iegūtais DMABI-6Ph kārtiņas biežums bija aptuveni 100 nm.

Tika veikts mēģinājums iegūt plānākas, kvalitatīvas kārtiņas. Šajā eksperimentā tika izvēlēts šķīdums ar koncentrāciju 15 mg/ml, jo tā bija mazākā vielas koncentrācija, kas nodrošināja nepārtrauktu kārtiņu iegūšanu. Uznešanas parametru maiņa (palielināts rotēšanas ātrums un paātrinājums) deva tikai nelielu uzlabojumu. Ja pamata sērijas paraugi tika veidoti, izmantojot rotēšanas ātrumu 400 apgr./min un paātrinājumu 400 apgr./min·s, tad šajā sērijā izmantotie rotējošā diska uznešanas parametri bija: 1000 apgr./min un 1000 apgr./min·s, 2000 apgr./min un 2000 apgr./min·s, 3000 apgr./min un 3000 apgr./min·s, 6000 apgr./min un 6000 apgr./min·s. Visos šajos gadījumos tika iegūtas gludas, nepārtrauktas kārtiņas. Izmantojot uznešanas parametrus 2000 apgr./min un 2000 apgr./min·s iegūtais kārtiņas biezums bija 50nm, kas ir aptuveni divas reizes mazāks kā izmantojot 400 apgr./min un 400 apgr./min·s. Rotācijas ātruma un paātrinājuma tālāka palielināšana vairs nedeva nekādu rezultātu un kārtiņu biezums vairs nesamazinājās. Tas nozīmē, ka 50 nm ir biezuma apakšējā robeža DMABI-6Ph kārtiņām, kas pagatavotas no hloroforma.

DMABI gadījumā iegūtie paraugi bija polikristāliski, kas ir tipiska morfoloģija kārtiņām, kas ir iegūtas ar termisko iztvaicēšanu vakuumā. Plānāko kārtiņu gadījumā tika iegūti tikai atsevišķi kristalīti (Att. 5.9 d). Šo kristalītu garums bija no 500 nm līdz pat 1,5 μm. Pat tad, kad kārtiņas biezums bija 120 nm, SEM attēli atklāja, ka joprojām paraugu veidoja atsevišķi kristalīti (Att. 5.9 e). Šie kristalīti uz ITO virsmas sāka organizēties, sakārtojoties garās ķēdēs, kad uznestais vielas daudzums pieauga. Tikai tad, kad parauga biezums sasniedza (un pārsniedza) 1 μm, pamatnes virsma bija pilnībā pārklāta, veidojot nepārtrauktu kārtiņu (Att. 5.9 f). Šāda kārtiņu augšanas attīstība noved pie problēmām, kas jāņem vērā, veidojot plānas kārtiņas. Kārtiņas biezums bieži vien tiek noteikts termiskās iztvaicēšanas laikā, izmantojot kvarca rezonatorus. Šos rezonatorus sākotnēji ir nepieciešams nokalibrēt katrai vielai, jo tie rāda tikai frekvences izmaiņas atkarībā no uznestās vielas masas [90], nevis pašas kārtiņas biezumu. Visbiežāk kalibrācija notiek, uznesot noteiktu vielas daudzumu un nomērot kārtiņas biezumu ar profilometru. Kā redzams, plānāko paraugu gadījumā tiek iegūts atsevišķo kristalītu augstums, nevis kārtiņas biezums. Tas var novest pie kļūdainas rezonatoru kalibrācijas. Ja kalibrācijai tiek izmantoti relatīvi biezi (apm. 1 μm biezi) paraugi, viena problēma joprojām saglabājas- vēlāk veidojot plānākas kārtiņas joprojām nav iespējams pateikt, cik homogēns pārklājums ir iegūts.

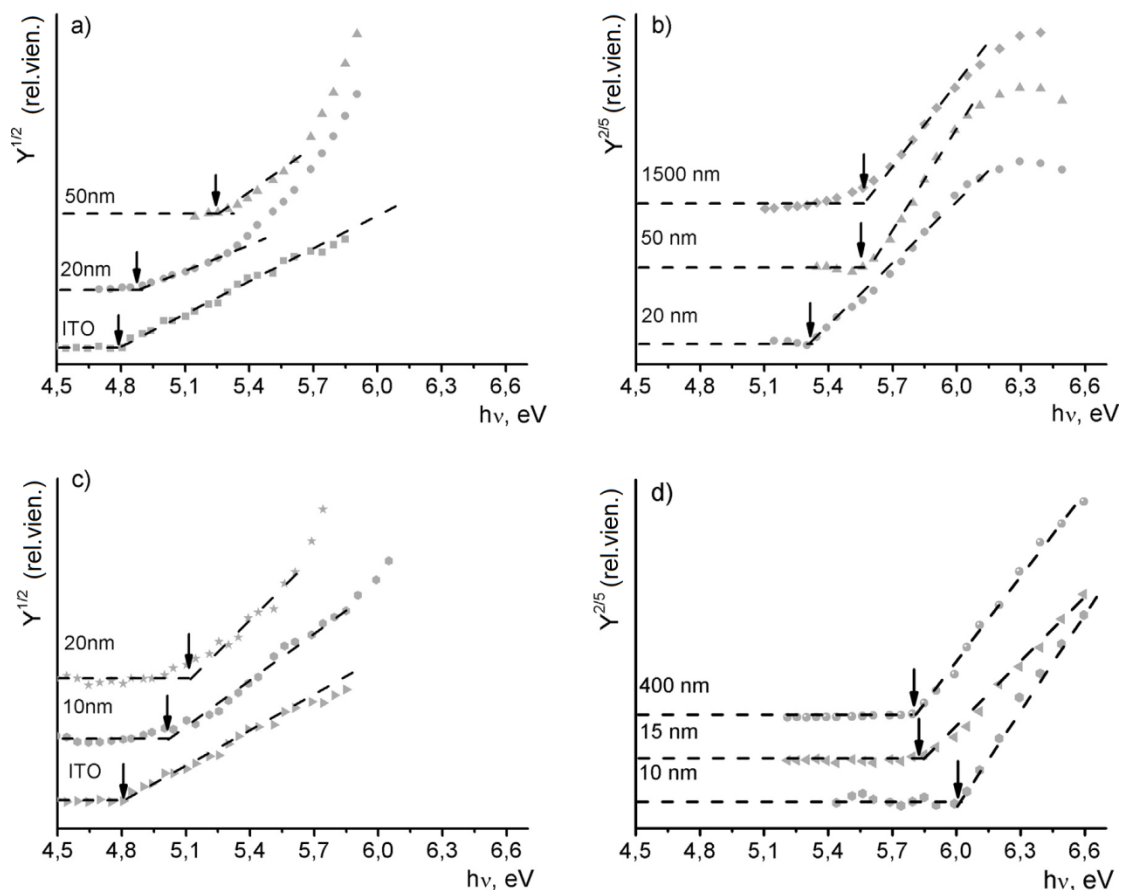
Lai iegūtu ITO izejas darba vērtību, fotoelektronu emisijas vērtības $Y^{1/2}(h\nu)$ tika attēlotas atkarībā no fotonu enerģijas. Grafika augošā daļa tika aproksimēta ar lineāru funkciju līdz $Y^{1/2}(h\nu) = 0$. Šis punkts tiek uzskatīts par ITO izejas darba vērtību. Tīra ITO gadījumā iegūtā vērtība bija $\Phi_{ITO} = 4,79 \pm 0,03$ eV, kas labi sakrīt ar literatūrā atrodamajām vērtībām [108,109]. Abu pētīto vielu gadījumā, kad ITO tika pārklāts ar plānu organiskās vielas kārtiņu, tika novērota ITO vakuuma līmeņa E_{vac} palielināšanās par Δ . Šīs elektroda izejas darba izmaiņas, uznesot plānu vielas kārtiņu, tiek saistītas ar vakuuma līmeņa nobīdi. DMABI paraugu gadījumā ITO izejas darbs palielinājās pat par $\Delta = 0,40$ eV, sasniedzot 5,20 eV (skat. Att. 5.10 a). Līdzīga izejas darba nobīde tika novērota ITO pārklājot ar DMABI-6Ph. Šajā gadījumā nobīde bija mazāka ($\Delta = 0,30$ eV) un izejas darba vērtība sasniedza 5,10 eV (skat. Att. 5.10 c). Tiek uzskatīts, ka šādas vakuuma līmeņa nobīdes pamatā rada elektriskais dipols pie elektrods- organiskā viela robežvirsmas [13,14]. Šajā gadījumā to varētu izraisīt pastāvīgo DMABI un DMABI-6Ph molekulu dipolu sakārtošanās ITO/ organiskā viela robežvirsmas tuvumā.

Abu organisko vielu sērijām tika iegūta jonizācijas enerģijas atkarība no kārtiņas biezuma. Kā bija redzams Att. 5.9, plānāko paraugu gadījumā ITO virsma netika pilnībā pārklāta ar organisko vielu. Tas nozīmē, ka fotoelektronu emisija notika ne tikai no organiskās vielas, bet arī no ITO. Att. 5.10 a un c ir redzams, ka pēc lineāra ITO radītā signāla pieauguma seko straujš organiskās vielas radīts signāla pieaugums. Kad signālu rada divas dažādas vielas, fotoelektronu emisijas signālu var izteikt kā divu atsevišķu un neatkarīgu signālu summu [27]. Šajā gadījumā tas būtu [27]:

$$Y(h\nu) = x(h\nu - \Phi_{ITO})^2 H(h\nu - \Phi_{ITO}) + y(h\nu - I)^{5/2} H(h\nu - I) \quad 5.5$$

kur x un y ir konstantes, kas parāda attiecīgi ITO un organiskās vielas radītā signāla lielumu, Φ_{ITO} ir ITO izejas darbs, I ir organiskās vielas jonizācijas enerģija, $H(E)$ ir Hevisaida funkcija, kuras vērtība ir

$$H(E) = \begin{cases} 0, & \text{ja } E \leq 0 \\ 1, & \text{ja } E > 0 \end{cases} \quad 5.6$$

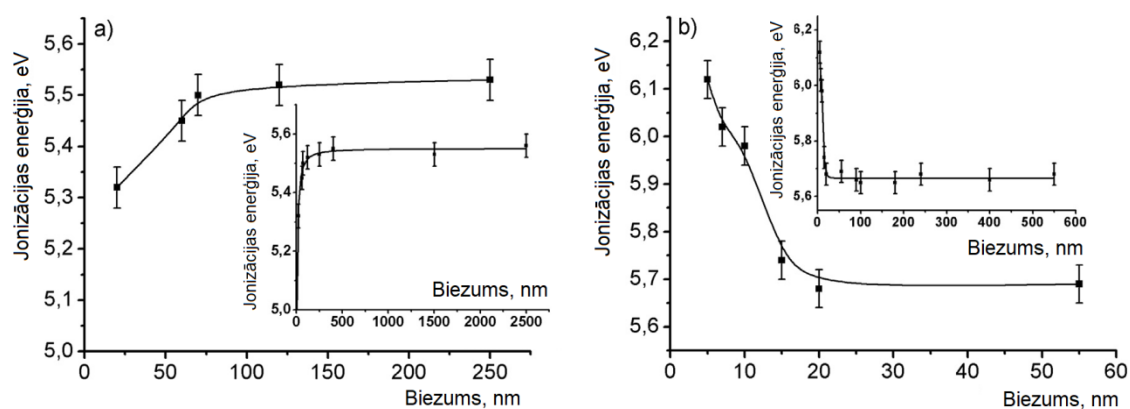


Att. 5.10 Izejas darba un jonizācijas enerģijas noteikšana atkarībā no organiskās vielas kārtiņas biezuma a) ITO, pārklātam ar DMABI; b) DMABI; c) ITO, pārklātam ar DMABI-6Ph; d) DMABI-6Ph

Lai iegūtu pētīto organisko vielu jonizācijas enerģijas vērtības, no kopējā fotoelektronu emisijas signāla tika atņemts ITO radītais signāls. Līdzīgi kā ITO gadījumā, fotoelektronu emisijas iznākums $Y^{2/5}(h\nu)$ tika attēlots atkarībā no fotonu enerģijas un grafika augošā daļa aproksimēta ar lineāru funkciju līdz $Y^{2/5}(h\nu) = 0$. Att. 5.10 b un d ir parādīta attiecīgi DMABI un DMABI-6Ph fotoelektronu emisijas spektrālā atkarība dažāda biezuma kārtiņām.

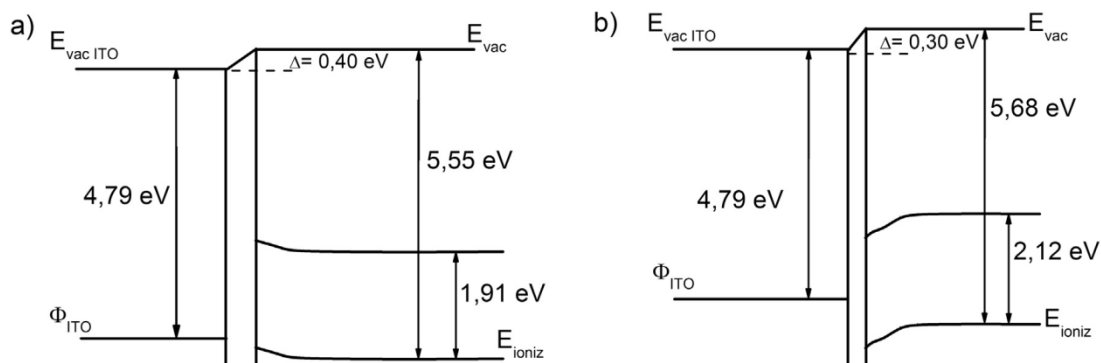
DMABI gadījumā tā jonizācijas enerģija palielinās, palielinoties kārtiņas biezumam. Kārtiņas biezumam sasniedzot 70 nm, jonizācijas enerģijas sasniedz plato vērtību $I_{DMABI} = 5,55 \pm 0,03$ eV. Tālāka kārtiņas biezuma palielināšana jonizācijas enerģiju vairs neizmaina (skatīt Att. 5.11 a). DMABI-6Ph gadījumā jonizācijas enerģija samazinās, palielinoties kārtiņas biezumam. Šeit, plato vērtība ir sasniegta jau 20 nm biezai kārtiņai (Att. 5.11 b), un ir $I_{DMABI-6Ph} = 5,68 \pm 0,03$ eV. Tā kā aktīvā daļa abu vielu molekulām ir identiska, atšķirība biezāko kārtiņu jonizācijas enerģijā varētu būt skaidrojama ar paraugu dažādo morfoloģiju. Tas, ka DMABI jonizācijas

enerģija ir mazāka par DMABI-6Ph jonizācijas enerģiju, parāda, ka izraut elektronus no polikristāliskām kārtiņām ir vieglāk nekā no amorfām kārtiņām. Tas saskan arī ar teorētiskiem apsvērumiem. Kā ir zināms, lielākā jonizācijas enerģija ir atsevišķām molekulām vakuumā, savukārt mijiedarbība starp šīm molekulām samazina jonizācijas enerģiju [110]. Šajā gadījumā, pētīto vielu molekulu aktīvā daļa ir viena un tā pati, bet atšķiras pašu molekulu izmēri. DMABI-6Ph gadījumā attālums starp atsevišķu molekulu aktīvajām daļām ir lielāks, nekā DMABI molekulām, pievienoto telpisko grupu dēļ. Lielāks attālums nozīmē mazāku mijiedarbību ar apkārtējām molekulām, kas rezultējas mazākā molekulu polarizācijas enerģijā un lielākā jonizācijas enerģijā.



Att. 5.11 Jonizācijas enerģijas atkarība no kārtiņas biezuma a) DMABI; b) DMABI-6Ph. Ielikums parāda pilnu kārtiņu biezuma diapazonu

Visas jonizācijas enerģijas izmaiņas tika novērotas paraugiem, kuru biezums bija 70 nm vai mazāk DMABI gadījumā un 20 nm vai mazāk DMABI-6Ph gadījumā. Kā aprakstīts iepriekš, nepārtrauktas kārtiņas tikai iegūtas tikai sasniedzot aptuveni 1 μm DMABI paraugiem un aptuveni 100 nm DMABI-6Ph paraugiem. Tas nozīmē, ka novērotās enerģijas līmeņu izmaiņas nav saistītas tikai ar to, kāda daļa no ITO ir vai nav pārklāta ar organisko vielu. Vienīgā lieta, ko organisko vielu pārklājums var ietekmēt, ir attiecība starp ITO un organiskās vielas radītā signāla lielumu (koeficienti x un y 5.5 vienādojumā). Tā kā izmantotā fotonu enerģija (robežās no 4,5 eV līdz 6,5 eV) un attiecīgi izrauto elektronu kinētiskā enerģija (zem 2 eV) ir relatīvi zema, tad skenēšanas dziļumam ir jābūt desmitu nm robežās [25]. Ja plānāko paraugu gadījumā iegūtas kārtiņas būtu kvalitatīvākas un paraugu virsma būtu pilnībā pārklāta, no ITO nākošais signāls būtu mazāks, nekā šajos mērījumos. Lielāka daļa no UV starojuma tiktu absorbēta organiskās vielas kārtiņā.



Att. 5.12 Enerģijas līmeņu shēma pētītajām vielām: a) DMABI; b) DMABI-6Ph

Adiabātiskā enerģijas sprauga jeb starpība starp jonizācijas enerģiju un elektronu afinitāti tika iegūta kā sliekšņa vērtība fotovadāmības mērījumos. DMABI gadījumā $E_{Th,DMABI} = 1,91 \pm 0,03$ eV, bet DMABI-6Ph gadījumā $E_{Th,DMABI-6Ph} = 2,12 \pm 0,03$ eV. No visiem fotovadāmības un fotoelektronu emisijas datiem ir iespējams izveidot abu pētīto savienojumu enerģijas līmeņu shēmu, kas parādīta Att. 5.12. Tā kā abiem pētītajiem savienojumiem ir viena un tā pati molekulas aktīvā daļa, tad arī to enerģijas līmeņu vērtības ir relatīvi līdzīgas. Lielākā atšķirība ir novērojama ITO/organiskā viela robežvirsmas tuvumā. Lai notiktu Fermi līmeņu izlīdzināšanās, ir notikusi elektronu pārplūde no DMABI uz ITO, tādā veidā radot papildu barjeru elektronu transportam no DMABI uz ITO [13,16,111]. DMABI-6Ph gadījumā ir izveidojusies barjera caurumu transportam no organiskās vielas uz ITO. Lai izprastu abu savienojumu enerģijas līmeņu dažādo uzvedību ITO/organiskā viela robežvirsmas tuvumā, būtu jāveic tālāki pētījumi. Būtu jānoskaidro, vai atšķirība ir pašos materiālos (piem., Fermi līmeņa novietojumā) vai arī lielākās atšķirības rada dažādās paraugu pagatavošanas metodes un iespējamie piemaisījumi. Piemēram, DMABI-6Ph paraugi tika veidoti no šķīduma. Kārtnas uznešanas un vēlāk arī žāvēšanas laikā paraugs atradās gaisā. Iespējams, ka skābeklis ir difundējis paraugā, radot caurumus bloķējošu ITO/DMABI-6Ph robežvirsmu. ITO/DMABI elektronu bloķējošā robežvirsmā varētu būt skaidrojama ar piemaisījumiem, kas palikuši vielā sintēzes gaitā. Šīs atšķirības elektronu un caurumu bloķēšanā uz elektrods/organiskā viela robežvirsmas ir būtisks aspekts, ko ņemt vērā, veidojot ierīces (saules šūnas vai gaismu emitējošas diodes) no šādiem materiāliem.

5.2.1 Secinājumi

Tika parādīts, ka FEIS metode var tikt izmantota elektrodos/organiskā viela robežvirsmas pētījumiem. Tika novērota gan vakuuma līmeņu nobīde ITO/organiskā viela robežvirsmas tuvumā, gan organisko materiālu jonizācijas enerģijas atkarība no kārtiņas biezuma. Papildus ņemot vērā fotovadāmības mērījumus, ir iespējams konstruēt enerģētisko līmeņu shēmu. Kaut arī DMABI un DMABI-6Ph molekulu aktīvā daļa ir viena un tā pati, tomēr to uzvedība robežvirsmas ar ITO tuvumā bija pretēja: ITO/DMABI robežvirsmā strādā kā elektronu bloķējošs slānis, savukārt ITO/DMABI-6Ph robežvirsmā ir caurums bloķējošs slānis. Šāda informācija ir vitāli svarīga, veidojot daudzslāņu struktūras, piem., organiskās saules šūnas.

Attēli, kas iegūti ar skenējošo elektronu mikroskopu, parādīja problēmas, kas ir saistītas ar kārtiņu kvalitāti. Pirmkārt, abi pētītie savienojumi sākotnēji tiecas veidot atsevišķas saliņas, nevis nepārtrauktu kārtiņu, kad uz pamatnes ir uznešts neliels daudzums vielas. DMABI-6Ph gadījumā nepārtraukta kārtiņa veidojas tikai no 100 nm biezuma, savukārt DMABI gadījumā pamatne ir pilnībā pārklāta kārtiņas biezumam pārsniedzot 1 μm. Otrkārt, kārtiņas biezuma noteikšana ar profilometru var nedot precīzu informāciju. Ja attālums starp atsevišķajām saliņām ir mazāks par profilometra adatas gala diametru, no iegūtā virsmas profila var rasties iespaids, ka ir iegūta nepārtraukta, kvalitatīva kārtiņa, kaut arī patiesībā tiek mērīt tikai atsevišķo saliņu augstums.

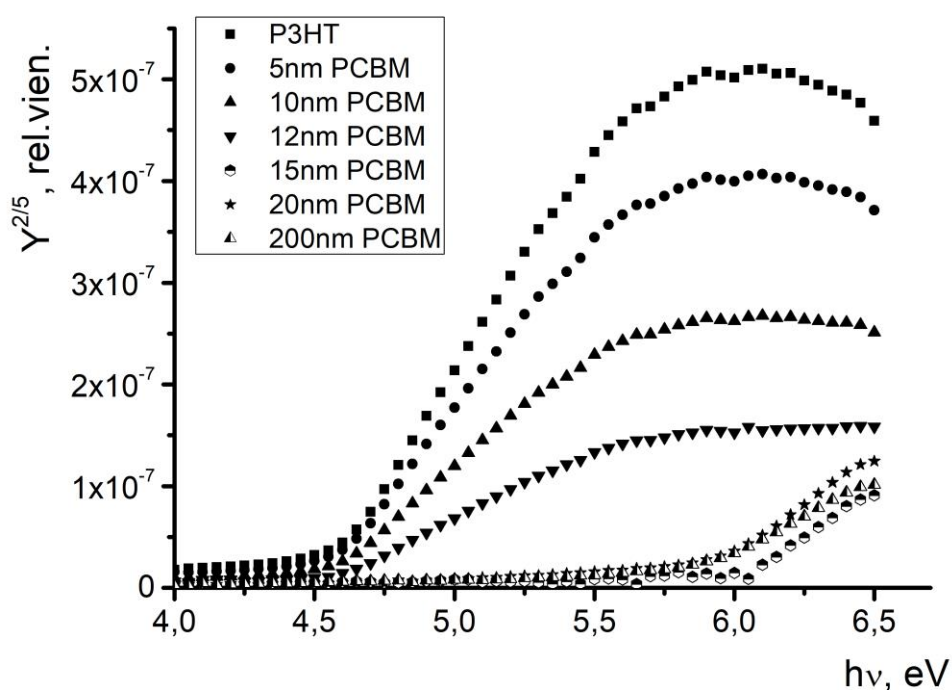
5.3 Organiskā viela- organiskā viela robežvirsmas pētījumi

Tikpat svarīga kā informācija par enerģijas līmeņu nobīdi metāls-organiskā viela robežvirsmas tuvumā, ir arī informācija par enerģijas līmeņu izmaiņām OV-OV robežvirsmas tuvumā.

5.3.1 Slāņaini paraugi

Jonizācijas enerģija organiskā viela- organiskā viela robežvirsmā tika pētīta sistēmai P3HT/PCBM, kur uz polimēra P3HT kārtiņām ar termisko iztvaicēšanu vakuumā tika uznešti dažāda biezuma PCBM slāņi. Att. 5.13 ir parādīta fotoelektronu emisijas iznākuma atkarība no fotonu enerģijas dažāda biezuma PCBM kārtiņām. Šeit ir novērojamas divas svarīgas lietas.

Pirmkārt, pie maziem augšējā slāņa biezumiem nav novērojams signāls, ko radītu PCBM, savukārt polimēra radītā signāla amplitūda samazinās. Tas ir skaidrojams ar divu efektu ietekmi: UV starojuma absorbcija un elektronu izkliede. Tā kā PCBM slānis absorbē daļu no UV starojuma, mazāk fotonu sasniedz P3HT kārtiņu. 5 nm un 10 nm biežās PCBM kārtiņas absorbē tikai nelielu daļu no UV starojuma un P3HT signāla samazinājums nav tik ļoti izteikts. Lielāka ietekme šajā gadījumā ir elektronu izkliedei [25]. Palielinoties PCBM slāņa biezumam, palielinās no P3HT nākošo elektronu izkliede, kas savukārt samazina iegūtā signāla amplitūdu.

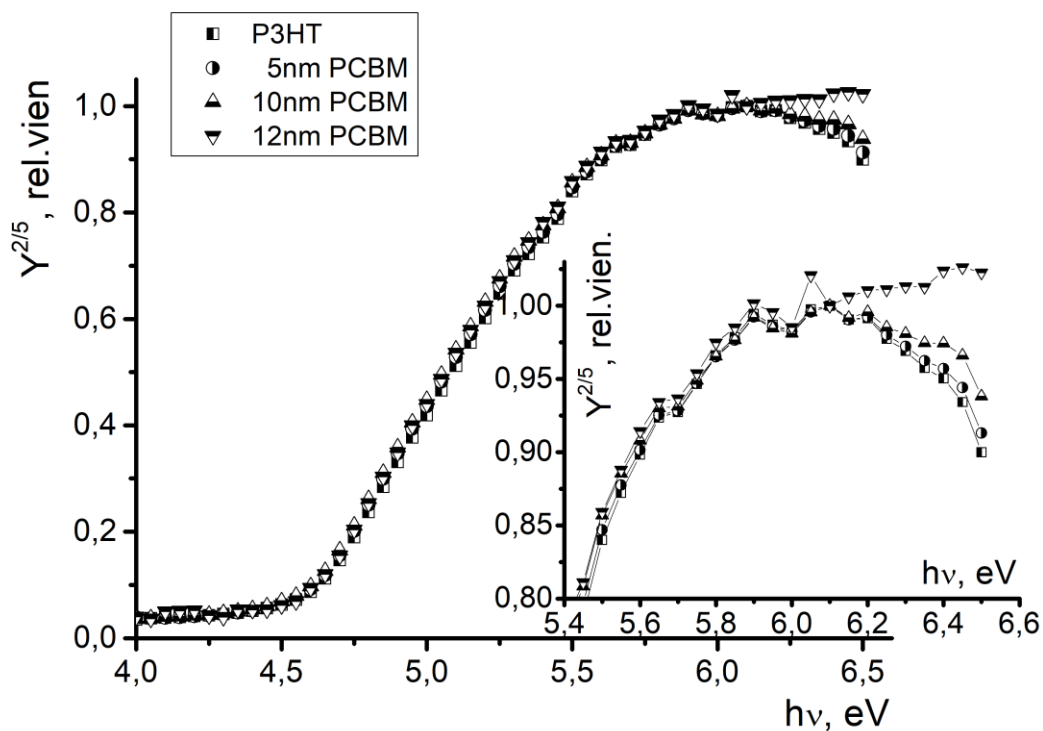


Att. 5.13 Slāņaino paraugu fotoelektronu emisijas iznākuma spektrālā atkarība

Otrkārt, PCBM slāņa biezumam sasniedzot 15nm, fotoelektronu emisijas spektrs krasi maina formu- vairs nav novērojams polimēra radītais signāls un turpmāk ir redzams tikai PCBM signāls. No tā varam secināt, ka skenēšanas dziļums šajā gadījumā ir starp 12 nm un 15 nm. Salīdzinājumam, tipiskais UPS skenēšanas dziļums ir tikai 1,5- 2 nm [14].

Fotoelektronu emisijas spektri, kuros ir novērojams polimēra radītais signāls, tika normēti, lai šos spektrus varētu vienkāršāk salīdzināt. Kā ir redzams Att. 5.14, palielinot PCBM slāņa biezumu, nav novērojamas nekādas P3HT jonizācijas enerģijas

izmaiņas. Starp 4 eV un aptuveni 5,5 eV šie spektri ir praktiski identiski. Ja to molekulu skaits, kas atrodas organiskā viela-organiskā viela robežvirsmas tuvumā, ir necīgs salīdzinot ar molekulu skaitu parauga tilpumā, ir iespējams ka P3HT jonizācijas enerģijas izmaiņas vienkārši nav novērojamas. Tas varētu nozīmēt, ka parauga tilpuma radītais signāls ir daudz spēcīgāks par robežvirsmas radīto signālu. Šajā gadījumā iegūtā P3HT jonizācijas enerģija bija $I_{P3HT} = 4,54 \pm 0,03 \text{ eV}$.

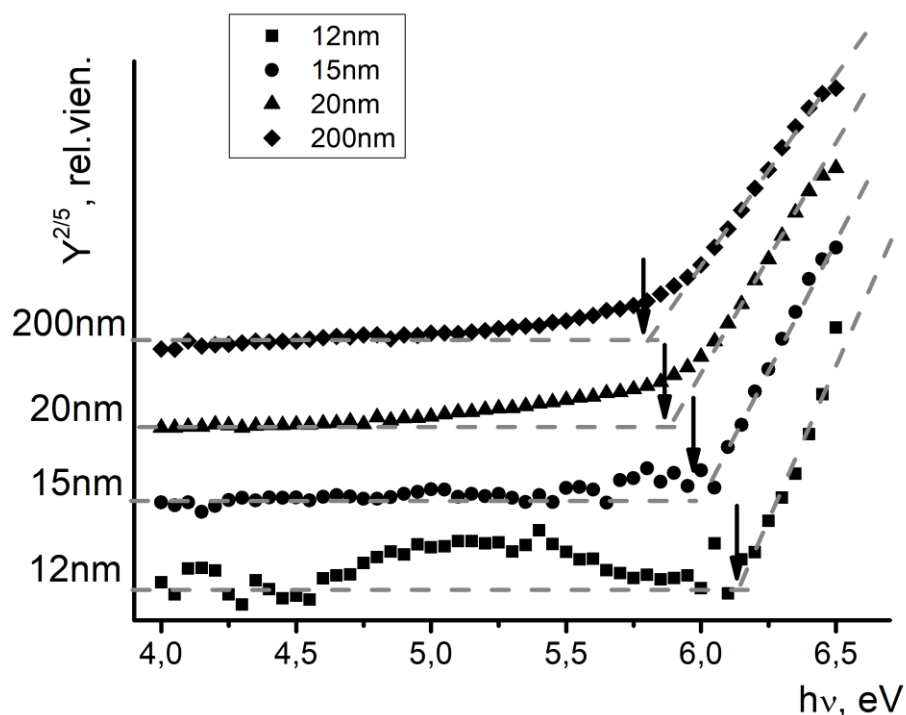


Att. 5.14 Normēta fotoelektronu emisijas iznākuma spektrālā atkarība. Ielikums pietuvināti parāda augsto fotonu enerģiju spektra daļu.

Augsto enerģiju spektra galā ir novērojama neliela PCBM ietekme (Att. 5.14 ielikums). 5 nm un 10 nm kārtiņas radītais signāls ir tik necīgs, ka tas tiek “noslēpts” zem daudz lielākā P3HT signāla. Šajos gadījumos PCBM absorbcija ir tik maza, ka tā radītais signāls ir praktiski neievērojams. Sasniedzot 12 nm biezumu, PCBM radītais signāls ir palielinājies un kļūst novērojams augsto fotonu enerģiju ($h\nu > 6 \text{ eV}$) spektra daļā.

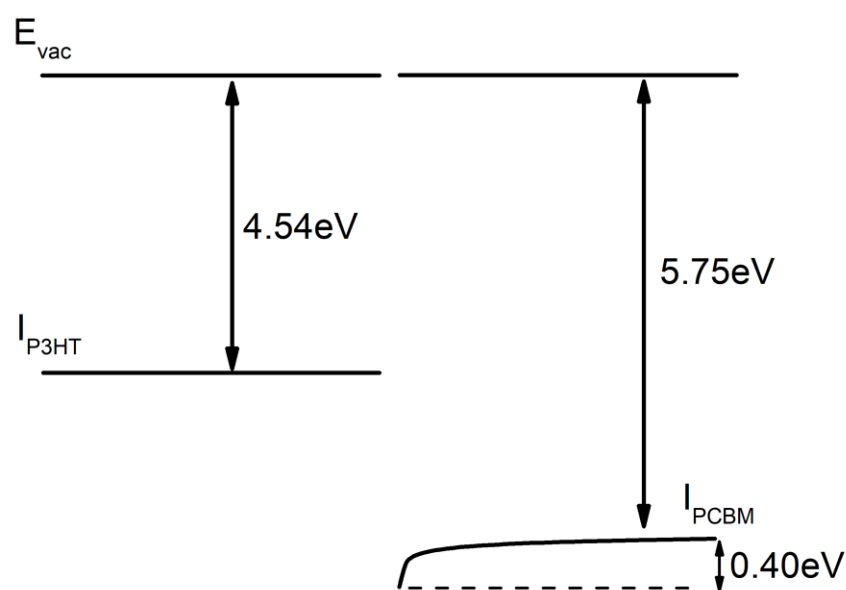
Kā iepriekš jau apskatīts 5.1.3 nodaļā, šādos gadījumos fotoelektronu emisijas spektru veido divi atsevišķi, neatkarīgi spektri [27]. Šajā gadījumā- P3HT un PCBM spektri. Lai iegūtu 12 nm biežā PCBM slāņa radīto signālu, no “saliktā” spektra tika atņemts tīrais polimēra radītais signāls. Šādā veidā iegūtais 12 nm PCBM kārtiņas

spektrs ir redzams Att. 5.15. PCBM slāņa biezumam sasniedzot 15 nm, vairs netika novērots polimēra signāls.



Att. 5.15 Normēta PCBM radītā fotoelektronu emisijas spektrālā atkarība

Lielākās PCBM jonizācijas enerģijas līmeņa izmaiņas ir novērojamas šaurā (aptuveni 20 nm) robežvirsmas apgabalā. Kamēr 12 nm biežai PCBM kārtiņai iegūtā jonizācijas vērtība sasniedza $I_{PCBM}=6,15\text{eV}$, biežākajam (200 nm) slānim iegūtā vērtība bija aptuveni 5,75 eV. Šajā gadījumā P3HT/PCBM robežvirsmā nostrādā kā 0,40 eV augsta barjera caurumu transportam no PCBM uz P3HT. Apkopojot šos datus, ir iespējams izveidot enerģijas līmeņu shēmu P3HT/PCBM sistēmai. Šī shēma ir redzama Att. 5.16.



Att. 5.16 Enerģijas līmeņu shēma P3HT/PCBM robežvirsmi

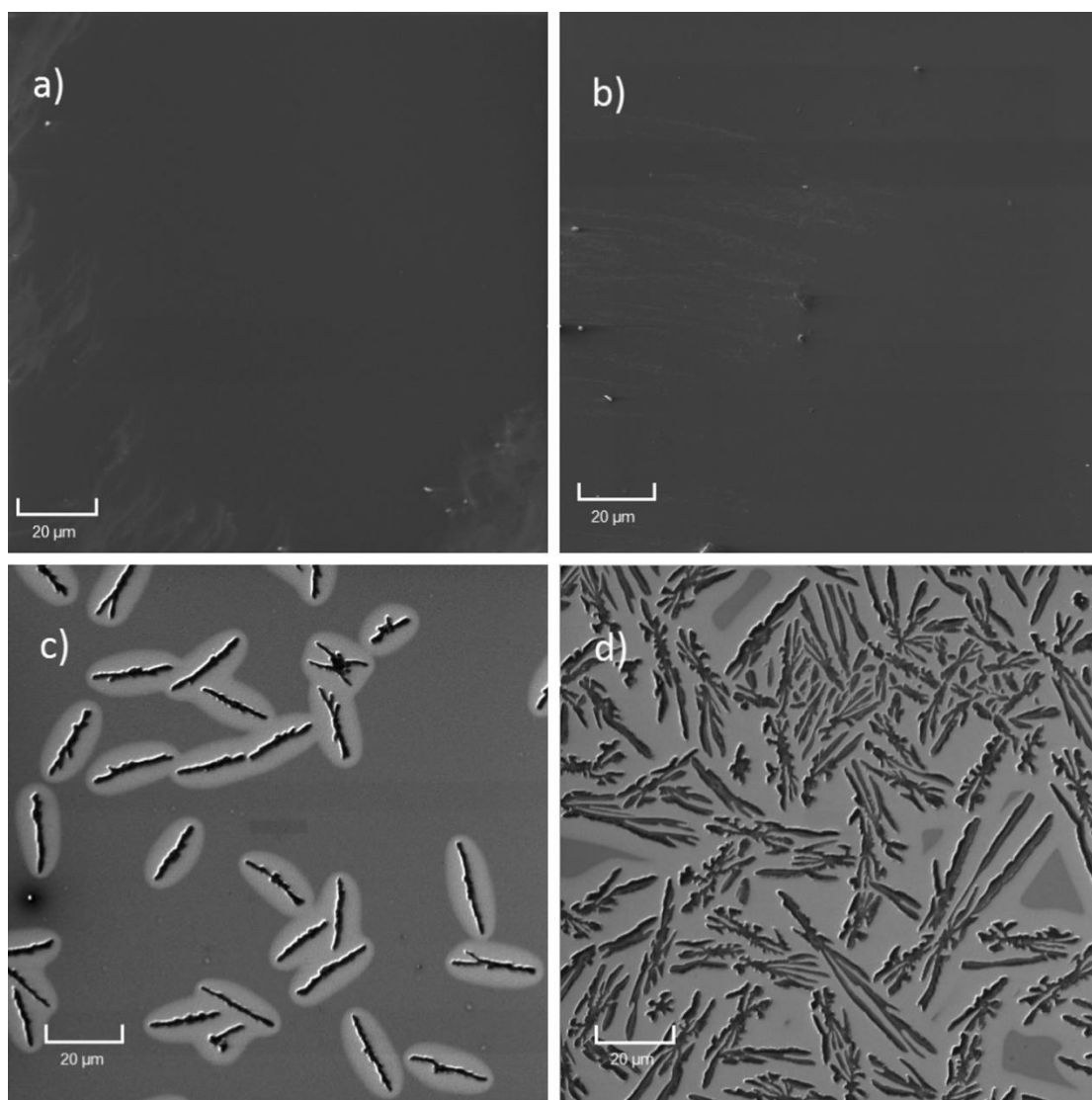
5.3.2 Tilpumā sajauktu vielu paraugi

5.3.2.1 Virsmas morfoloģija

Kā jau 5.3.1 nodaļā tika aprakstīts, mazais P3HT molekulu skaits organiskā viela- organiskā viela robežvirsmas tuvumā salīdzinot ar molekulu skaitu tilpumā varēja būt par iemeslu tam, kāpēc netika novērotas nekādas polimēra jonizācijas enerģijas izmaiņas, uz kārtiņas uznesot PCBM slāni. Turklāt, reālās sistēmās, veidojot organiskās saules šūnas, abas aktīvās vielas parasti tiek sajauktas kopā, radot tā saucamo tilpuma heteropāreju. Šādā gadījumā tiek palielināts robežvirsmas laukums. Šo iemeslu dēļ tika apskatīta sistēma, kad P3HT un PCBM ir sajaukti parauga tilpumā. Tika noteikta jonizācijas enerģijas atkarība pētītajām vielām no polimēra un fullerēna masu attiecības paraugā.

Šajā gadījumā tika apskatītas vairākas paraugu sērijas, mainot kārtiņu pagatavošanai izmantoto šķīdinātāju. Tā kā hloroforma viršanas temperatūra ir relatīvi zema (61°C), tas ļoti strauji iztvaiko. Šādā gadījumā nenotiek P3HT un PCBM agregēšanās. Tas nozīmē, ka P3HT un PCBM ir vienmērīgi sajaukti parauga tilpumā

un gandrīz visas molekulas atrodas “svešu” molekulu tuvumā. Savukārt hlorbenzola viršanas temperatūra ir augsta (131°C), kas nozīmē lēnu šķīdinātāja iztvaikošanu. Tādā gadījumā P3HT un PCBM spēj agregēties un šīs vielas vairs nav homogēni sajauktas parauga tilpumā. Šī iemesla dēļ augstākās saules šūnu efektivitātes iegūtas izmantojot lēni gaistošus šķīdinātājus kā hlorbenzols [112–115] vai arī dihlorbenzols, kura viršanas temperatūra sasniedz 180°C [116,117].



Att. 5.17 SEM attēli a) P3HT paraugs no hloroforma šķīduma; b) P3HT:PCBM (1:10) paraugs no hloroforma šķīduma; c) P3HT:PCBM (1:3) paraugs no hlorbenzola šķīduma; d) P3HT:PCBM (1:10) paraugs no hlorbenzola šķīduma. Visos gadījumos izmantots 1000 reizu palielinājums.

Tīrs P3HT paraugs, veidots no hlorbenzola šķīduma, bija gluds un bez redzamām struktūrām. PCBM iejaukšana šķīdumā radīja ievērojamas izmaiņas paraugu morfoloģijā. Palielinot PCBM masas daļu paraugā, uz parauga virsmas tika

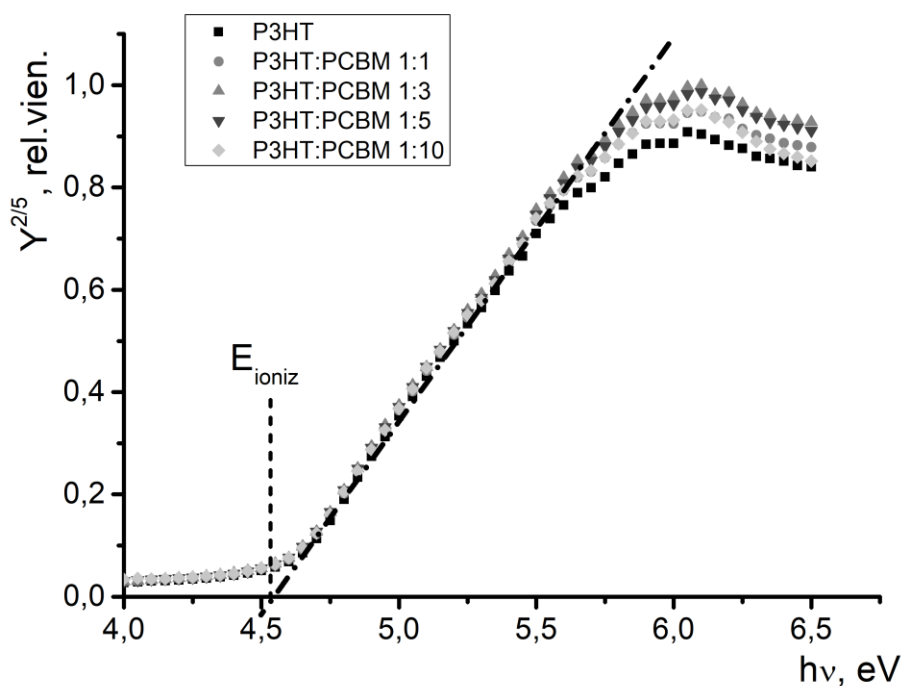
novēroti PCBM kristalīti (Att. 5.17 c un d). Kad P3HT:PCBM masu attiecība bija 1:3, uz virsmas esošo PCBM kristalītu izmērs bija ap 20 μm (Att. 5.17 c). Palielinot fullerēna masas daļu P3HT:PCBM maisījumā līdz 1:10, PCBM kristalīti pārklāja ievērojami lielāku daļu virsmas, kā arī to izmērs palielinājās līdz pat 50- 60 μm , turklāt tie veidoja sazarotas struktūras (skatīt Att. 5.17 d). Tas ir pretrunā ar iepriekš publicētiem darbiem, kuros ir apgalvots, ka P3HT:PCBM paraugos virsma gandrīz pilnībā sastāv no tīra P3HT saistībā ar to, ka polimēram ir mazāka virsmas enerģija kā PCBM [54,56,57]. Tomēr, ir arī pētījums [118], kurā iegūtie paraugi ir līdzīgi šajā gadījumā iegūtajiem. Visticamāk, ka paraugu pagatavošanas apstākļi (piem., žāvēšanas temperatūra un laiks) spēcīgi ietekmē PCBM uzvedību. Augsta PCBM koncentrācija šķīdumā un augsta žāvēšanas temperatūra var novest pie ievērojamas PCBM agregācijas uz parauga virsmas. Tādā gadījumā parauga apgabali ap PCBM kristalītiem sastāv no gandrīz tīra P3HT. Att. 5.17 c ir redzams izteikts kontrasts starp P3HT un PCBM apgabaliem.

P3HT:PCBM paraugi, kas bija pagatavoti no hloroforma, bija gludi un bez izteikti redzamām struktūrām (Att. 5.17 a un b). Izvēlētajā redzes laukā (daži desmiti mikrometru) iegūtās kārtiņas izskatījās amorfas, kurās P3HT un PCBM ir homogēni samaisīti parauga tilpumā. Pat tad, kad P3HT:PCBM masu attiecība bija 1:10, uz parauga virsmas netika novēroti nekādi PCBM kristalīti (Att. 5.17 b). P3HT:PCBM masas daļu paraugā palielinot līdz pat 1:50, netika novēroti PCBM kristalīti. Hloroforma ātrā iztvaikošana un relatīvi zemā paraugu žāvēšanas temperatūra (70° C) nepieļāva P3HT un PCBM agregāciju. Iepriekš ir izpētīts, ka no hloroforma pagatavotu P3HT:PCBM kārtiņu virsmas nelīdzenumi ir ap 1 nm, savukārt iespējamie vielu agregāti ir pāris desmitu nanometru robežās [119].

5.3.2.2 Jonizācijas enerģijas mērījumi no hlorbenzola šķīduma pagatavotajiem paraugiem

Visiem no hlorbenzola pagatavotajiem P3HT:PCBM paraugiem fotoelektronu emisijas signāls tika iegūts gandrīz tikai no polimēra. PCBM ietekme šajos mērījumos bija niecīga (skat. Att. 5.18). Pat tad, kad PCBM masas pārsvars pār P3HT bija 10 reizes, fullerēna atvasinājuma signāls netika novērots. Tas var tikt skaidrots ar divu efektu ietekmi. Pirmkārt, kā redzams 5.3.1 nodaļā, tīra PCBM radītais signāls ir

gandrīz par kārtu mazāks nekā P3HT radītais. Iespējams, ka tas ir saistīts ar caurumu kustīgumu šajos materiālos un to, cik efektīvi šie caurumi tiek aizpildīti, nepieļaujot parauga virsmas uzlādēšanos. Kā zināms, P3HT ir caurumu vadītājs, savukārt PCBM ir elektronu vadošs materiāls. Otrkārt, PCBM jonizācijas enerģija ir ap 6 eV, kamēr P3HT jonizācijas enerģija ir aptuveni 4,50 eV. Tas nozīmē, ka fotoni ar enerģiju mazliet virs 6 eV jonizē tikai nelielu daļu no PCBM molekulām, savukārt P3HT gadījumā fotonu enerģija ir pusotru elektronvoltage virs sliekšņa vērtības. Līdz ar to, P3HT molekulas viegli tiek jonizētas. Šo abu efektu ietekme var nomaskēt PCBM ietekmi kopējā fotoelektronu emisijas signālā. Visos šajos mērījumos iegūtā P3HT jonizācijas enerģija bija $I_{P3HT} = 4,54 \pm 0,03$ eV, kas sakrīt ar tīra P3HT jonizācijas enerģiju. Turklāt šis rezultāts sakrīt ar vērtību, kas iegūta slāņainiem paraugiem 5.3.1 nodaļā.



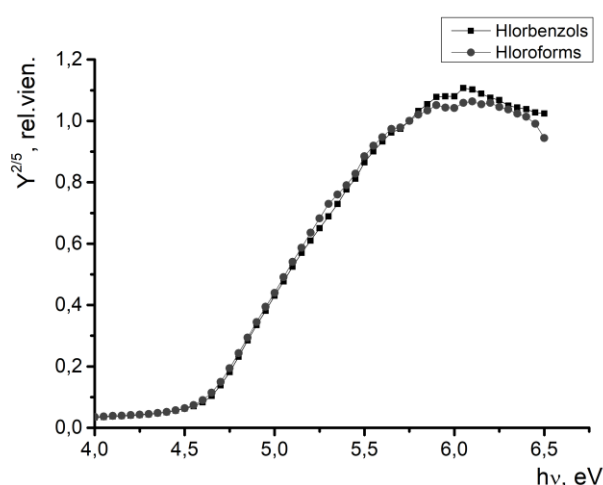
Att. 5.18 Fotoelektronu emisijas spektrālā atkarība dažādām P3HT:PCBM masu attiecībām paraugiem, kas pagatavoti no hlorbenzola šķīduma

Kā jau apspriests iepriekš, fotoelektronu emisijas signāls ir kombinācija no diviem atsevišķiem signāliem: šajā gadījumā no signāla, ko rada P3HT molekulas PCBM molekulu tuvumā, un signāla, ko rada P3HT molekulas, tīra polimēra apgabalos. Izskatās, ka šeit signālu pamatā rada molekulas no tīra P3HT apgabaliem,

nevis molekulas organiskā viela- organiskā viela robežvirsmas tuvumā. Tas nozīmē, ka pat augstas PCBM koncentrācijas paraugi, kuros ir novērojama vielu agregācija, nav izmantojami OV-OV robežvirsmu pētījumiem. Tas saistīts ar mazu molekulu skaita pie robežvirsmas pret tilpumā esošo molekulu skaitu. Lai novērotu robežvirsmu efektus, ir nepieciešams iegūt paraugus ar iespējami lielāku P3HT molekulu skaitu PCBM molekulu tuvumā.

5.3.2.3 Jonizācijas enerģijas mērījumi no hloroforma šķīduma pagatavotajiem paraugiem

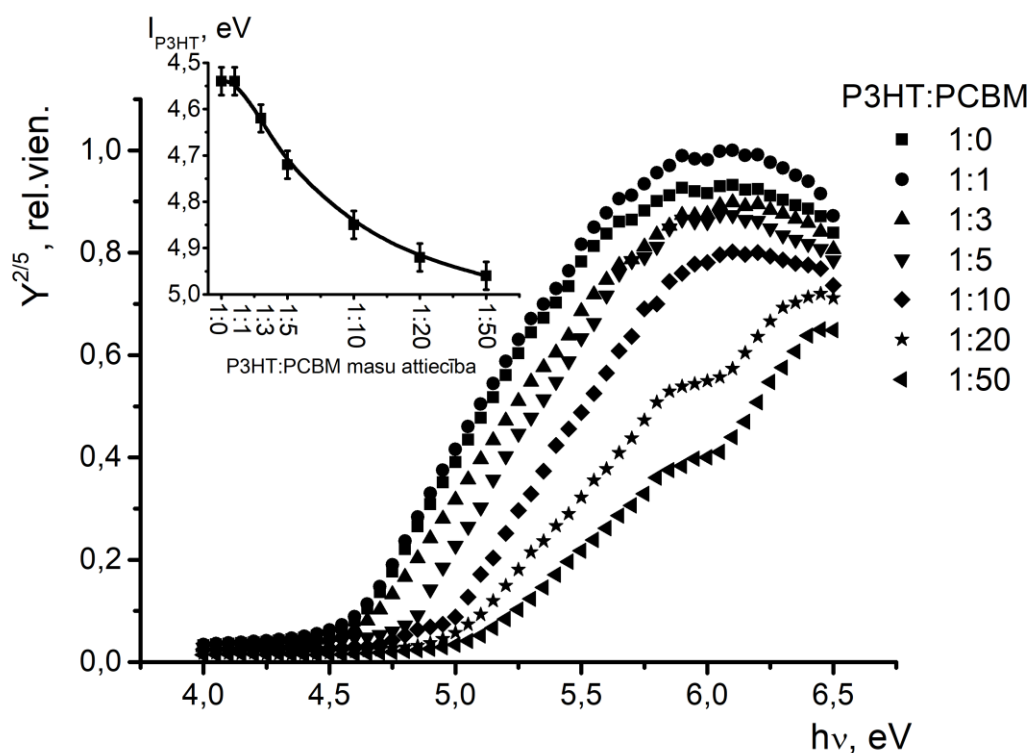
Kā aprakstīts iepriekš, hloroforma ātrā iztvaikošana novērš P3HT un PCBM molekulu agregāciju, tādā veidā ļaujot iegūt homogēnu vielu maisījumu parauga tilpumā. Šādā veidā tiek samazināta agregātu tilpumā esošo molekulu skaita attiecība pret robežvirsmas tuvumā esošo molekulu skaitu. Organiskajās saules šūnās eksitonu sarašana, kā arī lādiņnesēju pārnese no donora uz akceptoru molekulām notiek tieši uz OV-OV robežvirsmas. Šī iemesla dēļ interese ir tieši par molekulu enerģijas līmeņiem tiešā robežvirsmu tuvumā. Izveidojot paraugus, kuros vielas ir homogēni samaisītas, tiek samazināts agregātu tilpumā esošo molekulu radītais signāls fotoelektronu emisijas mērījumos, bet netiek izmainītas robežvirsmas tuvumā esošo molekulu īpašības. Šādā gadījumā signāls tiek iegūts tikai no OV-OV robežvirsmas tuvumā esošām molekulām.



Att. 5.19 Fotoelektronu emisijas spektrālās atkarības salīdzinājums P3HT paraugam pagatavotam no hloroforma šķīduma un no hlorbenzola šķīduma

Tika veikts fotoelektronu emisijas spektra salīdzinājums tīram P3HT paraugam, pagatavotam no hloroforma šķīduma un no hlorbenzola šķīduma. Kā ir redzams Att. 5.19, iegūtie spektri sliekšņa apgabalā ir praktiski identiski, kas nozīmē, ka izmantotais šķīdinātājs, kā arī parauga žāvēšanas temperatūra neizmaina enerģijas līmeņu vērtības. Visos gadījumos tīrai P3HT kārtīnai iegūtā jonizācijas enerģijas vērtība ir $I_{P3HT} = 4,54 \pm 0,03$ eV.

Fotoelektronu emisijas spektrālās atkarības P3HT:PCBM paraugiem ir parādītas Att. 5.20. P3HT:PCBM masu attiecības 1:1 gadījumā polimēra jonizācijas enerģija joprojām saglabājās nemainīga un bija tāda pati, kā tīram P3HT paraugam - $I_{P3HT} = 4,54 \pm 0,03$ eV. Tīra P3HT iegūtā vērtība saskan ar literatūrā atrodamajām vērtībām, piem., Tsoi u.c. ir ieguvuši $I_{P3HT} = 4,60$ eV, izmantojot UPS [57].



Att. 5.20 Fotoelektronu emisijas spektrālā atkarība dažādu P3HT:PCBM masu attiecību paraugiem, kas veidoti no hloroforma šķīduma. Ielikumā: P3HT jonizācijas enerģijas atkarība no P3HT:PCBM masu attiecības

Palielinot PCBM koncentrāciju paraugā, iegūtie fotoelektronu emisijas spektri nobīdās uz augsto enerģiju pusi (skat. Att. 5.20), kas nozīmē, ka P3HT molekulu jonizācijas enerģijas vērtība ir pieaugusi. P3HT:PCBM masu attiecības 1:50 gadījumā P3HT jonizācijas enerģija ir nobīdījusies par aptuveni 0,40 eV un sasniedz $I_{P3HT} = 4,96$

$\pm 0,03$ eV. Tas nozīmē, ka OV-OV robežvirsmas tuvumā starpība starp P3HT jonizācijas enerģiju un PCBM elektronu afinitātes enerģiju pieaug. P3HT jonizācijas enerģijas atkarība no P3HT:PCBM masu attiecības paraugā ir parādīta Att. 5.20 ielikumā. Šāda jonizācijas enerģijas nobīde varētu tikt izskaidrota vai nu ar robežvirsmu dipolu rašanos vai arī ar paraugā esošo vielu Fermi līmeņu izlīdzināšanos. Ir pētījumi, kuros ir novērota P3HT un PCBM robežvirsmas dipola radīta aptuveni 0,50 eV liela vakuuma līmeņu nobīde [55,120]. Kaut arī tas labi sakrīt ar šajā darbā iegūto 0,40 eV enerģijas līmeņa nobīdi, tas īsti neizskaidro relatīvi lēno enerģijas līmeņu nobīdi atkarībā no P3HT:PCBM masu attiecības.

Izmantojot fotoelektronu emisijas iznākuma spektroskopijas metodi ir parādīts, ka 0,5 nm bieža kārtiņa jau ir pietiekama, lai iegūtu maksimālo vakuuma līmeņu nobīdi metāls-organiskā viela robežvirsmas tuvumā [23]. Ja situācija ir līdzīga OV-OV robežvirsmas gadījumā, P3HT:PCBM masu attiecībai 1:3 vai 1:5 vajadzētu būt pietiekamai, lai iegūtu maksimālo vakuuma līmeņu nobīdi. Tālākajam PCBM koncentrācijas pieaugumam vajadzētu tikai palielināt to PCBM molekulu skaitu, kas atrodas robežvirsmas tuvumā, tā vietā, lai joprojām palielinātos robežvirsmas dipols.

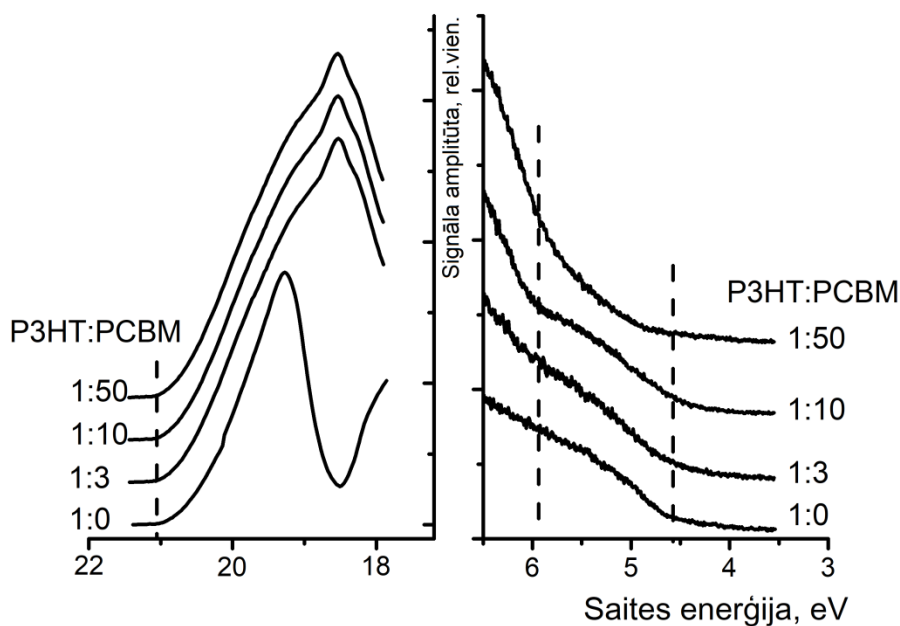
No otras puses, plūstošā P3HT jonizācijas enerģijas izmaiņa atkarībā no P3HT:PCBM masu attiecības varētu būt saistīta ar Fermi līmeņu izlīdzināšanos OV-OV robežvirsmas tuvumā. Pieaugot PCBM koncentrācijai paraugā, to P3HT molekulu proporcija, kas atrodas OV-OV robežvirsmas tuvumā, arī pieaug. Šī situācija ir līdzīga plakanas robežvirsmas gadījumam, kad P3HT kārtiņas biezums samazinās. Jo tuvāk molekula ir robežvirsmai, jo vairāk tās enerģijas līmeņi var nobīdīties Fermi līmeņu izlīdzināšanās dēļ. Jo tālāk molekulas būs no robežvirsmas, jo tuvākas iegūtās enerģijas līmeņu vērtības būs tām vērtībām, kas iegūtas tīrām vielām.

Signāla amplitūdas samazinājums, palielinoties PCBM koncentrācijai, ir saistīts ar krītošo P3HT molekulu skaitu pētāmajā kārtiņas slānī. No PCBM nākošo signālu bija iespējams novērot tikai tad, kad PCBM masas pārsvars pār P3HT paraugā bija 20 un 50 reizes. Tāpat kā aprakstīts iepriekšējās nodaļās, arī šeit iegūtie signāli ir divu atsevišķu, neatkarīgu signālu summa- polimēra radītais signāls un PCBM radītais signāls. Abos gadījumos, P3HT:PCBM masu attiecībām esot 1:20 un 1:50, iegūtā PCBM jonizācijas enerģijas vērtība bija $I_{PCBM} = 6,15 \pm 0,03$ eV. Šī vērtība sakrīt ar 5.3.1 nodaļā iegūto vērtību plānām (zem 12 nm) PCBM kārtiņām, kas uznestas uz

P3HT kārtiņas. Tas nozīmē, ka par spīti ļoti augstajām PCBM koncentrācijām šajos paraugos, iegūtie elektroni nāk no PCBM molekulām, kas atrodas tiešā OV-OV robežvirsmas tuvumā.

5.3.2.4 UPS mērījumi no hloroforma šķīduma pagatavotajiem paraugiem

Sadarbībā ar kompāniju Physical Electronics (ASV), paraugiem, kas veidoti no hloroforma šķīduma, tika veikti arī UPS mērījumi, lai salīdzinātu abas populārākās fotoelektronu emisijas metodes: UPS un FEIS. Ar UPS iegūtā P3HT jonizācijas enerģija bija $I_{P3HT,UPS} = 4,6 \pm 0,1$ eV. Šajā gadījumā nekāda jonizācijas enerģijas atkarība no P3HT:PCBM masu attiecības netika novērota (skatīt Att. 5.21). Iegūtā vērtība kļūdu robežās sakrīt ar līdz šim darbā aprakstītajām P3HT jonizācijas enerģijas vērtībām, kas iegūtas ar fotoelektronu emisijas spektroskopijas metodi ($I_{P3HT} = 4,54 \pm 0,03$ eV). Kā ir redzams Att. 5.21, paraugos, kuros P3HT:PCBM masu attiecība bija 1:3- 1:50, ir novērojams PCBM signāla pieaugums, pieaugot tā masas daļai paraugā. Tajā pašā laikā P3HT signāls ievērojami nokrītas. Ar UPS iegūtā PCBM jonizācijas enerģija ir $I_{PCBM,UPS} = 5,9 \pm 0,1$ eV. Šī vērtība ir tuva tām, kas ir iegūtas citos pētījumos: $I_{PCBM,UPS} = 5,8$ eV [55,57]. Ar UPS iegūtās P3HT un PCBM jonizācijas enerģijas vērtības atbilst tām, kas ir iegūtas tīriem (tilpuma) paraugiem, nevis vērtībām, kas iegūtas molekulām esot OV-OV robežvirsmas tuvumā. To varētu skaidrot ar mazo UPS metodes skenēšanas dziļumu, kombinācijā ar samazinātu vielu sadalījuma homogenitāti pie pašas parauga virsmas.



Att. 5.21 UPS spektri atkarībā no P3HT:PCBM masu attiecības

UPS spektri paraugiem, kuros P3HT:PCBM masu attiecība bija 1:3, 1:10 un 1:50, ir gandrīz identiski augsto enerģiju spektra galā. Lai arī starp šo paraugu un tīra P3HT parauga spektru ir izteiktas atšķirības, tomēr šajā enerģiju diapazonā nav novērojama spektru nobīde. Augsto enerģiju spektra galā novērotās spektra nobīdes parasti tiek saistītas ar vakuuma līmeņa nobīdēm, ko rada dipola momentu rašanās pie divu materiālu robežvirsmas. Šajā gadījumā šādas nobīdes nav novērojamas (skat. Att. 5.21). Tas saskan ar rezultātiem, kas tika iegūti ar FEIS metodi, kur tika secināts, ka iegūtā enerģijas līmeņu nobīde ir drīzāk saistāma ar Fermi līmeņu izlīdzināšanos starp P3HT un PCBM, nevis dipolu radīta vakuuma līmeņa nobīde.

5.3.3 Secinājumi

Slāņaino P3HT/PCBM paraugu gadījumā, P3HT jonizācijas enerģija nemainījās, uz tā uznesot PCBM kārtiņas ar dažādu biezumu. Iespējams, ka izmaiņas netika novērotas mazā molekulu skaita robežvirsmas tuvumā dēļ, salīdzinot ar molekulu skaitu kārtiņas slānī, no kura tika iegūts signāls.

FEIS skenēšanas dziļums bija starp 12 un 15 nm- pie 12 nm PCBM kārtiņas vēl bija redzams zem tās esošā polimēra radītais signāls, savukārt 15 nm biezas PCBM kārtiņas gadījumā tas vairs nebija redzams.

Tika novērota PCBM jonizācijas enerģijas izmaiņa, atkarībā no kārtiņas biezuma. Biezākās kārtiņas (200 nm) gadījumā iegūtā jonizācijas enerģija bija 5,75 eV, bet robežvirsmas ar P3HT tuvumā tā pieauga līdz 6,15 eV. Iegūtā 0,40 eV nobīde strādā kā barjera caurumu transportam no PCBM.

Tilpumā sajauktu P3HT:PCBM gadījumā parādījās nepieciešamība pēc homogēna vielu sajaukuma, lai iegūtu pēc iespējas lielāku molekulu proporciju, kas atrodas OV-OV robežvirsmas tuvumā.

Samazinoties P3HT masas daļai paraugā, tika novērota tā jonizācijas enerģijas nobīde. Tīra P3HT gadījumā tā bija 4,54 eV, bet P3HT:PCBM masu attiecībai esot 1:50, P3HT jonizācijas enerģija bija 4,96 eV.

UPS mērījumos nekādas enerģijas līmeņu nobīdes netika novērotas: gan P3HT, gan PCBM gadījumā iegūtās jonizācijas enerģijas vērtības atbilda tām, kas iegūtas tīrām šo vielu kārtiņām.

Gan UPS, gan FEIS mērījumos iegūtais PCBM signāls bija daudz vājāks par P3HT radīto. Tikai tad, kad fullerēna atvasinājuma masas daļa paraugā bija virs 80%, tā radītais signāls bija pietiekami labi izteikts. Tas varētu pamatot slāņainajos P3HT/PCBM iegūtos rezultātus, kur parādījās, ka P3HT-PCBM robežvirsmā PCBM enerģijas līmeņi nobīdās tā, ka caurumu transports no PCBM uz P3HT tiek bloķēts. Ja PCBM molekula tiek jonizēta, tā nespēj ātri atbrīvoties no cauruma, līdz ar to tā tiek "izslēgta" no tālāka jonizācijas procesa. P3HT, kas ir caurumu vadītājs, gadījumā virsmas tuvumā esošās molekulas ātri spēj aizvadīt caurumus līdz elektrodam. Šī iemesla dēļ P3HT radītais signāls ir daudz spēcīgāks par PCBM radīto signālu.

5.4 Virsmas potenciāla mērījumi ar skenējošo Kelvina zondi

Sākotnēji ar SKP tika nomērīts elektrodu virsmas potenciāls un iegūtas šo metālu izejas darba vērtības. Šīs vērtības bija: $\Phi_{Al} = 3,80$ eV, $\Phi_{Ag} = 4,28$ eV, $\Phi_{ITO} = 4,78$ eV, $\Phi_{Cu} = 4,83$ eV, $\Phi_{Au} = 4,95$ eV. Izejas darba atšķirības starp dažādiem

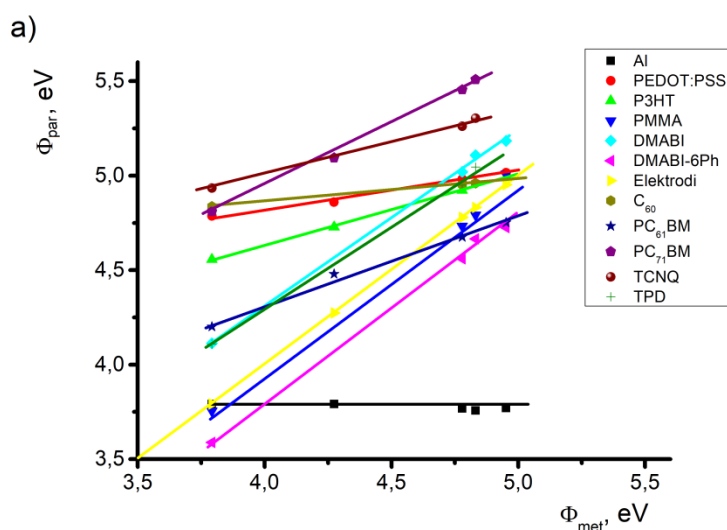
paraugiem un paraugu sērijām nepārsniedza mērījumu kļūdu, kas ir $\pm 0,03$ eV. Iegūtās vērtības labi sakrīt ar literatūrā atrodamām iepriekš noteiktām vērtībām [121].

Pēc tam pētītajiem materiāliem tika veikti virsmas potenciāla mērījumi virs katra no elektrodiem. Šādā veidā katram materiālam tika iegūta tā virsmas potenciāla atkarība no metāla izejas darba. Iegūtie rezultāti ir parādīti Att. 5.22. Metāla (Al) gadījumā iegūtais virsmas potenciāls (izejas darbs) nebija atkarīgs no metāla elektroda izejas darba. Savukārt tādu vāji vadošu materiālu gadījumā kā DMABI-6Ph un PMMA iegūtais virsmas potenciāls bija tieši proporcionāls metāla izejas darbam, atšķiroties no tā par konstanti. Atbilstoši iegūtajiem rezultātiem, ir iespējams ieviest tādu lielumu kā slīpuma koeficients (S), kas raksturo šo atkarību. Slīpuma koeficients S var tikt definēts kā [79,80]

$$S = \frac{d\Phi_{par}}{d\Phi_{met}}$$

5.7

un tas parāda parauga virsmas potenciāla izmaiņas ($d\Phi_{par}$) atkarību no elektroda izejas darba izmaiņas ($d\Phi_{met}$).



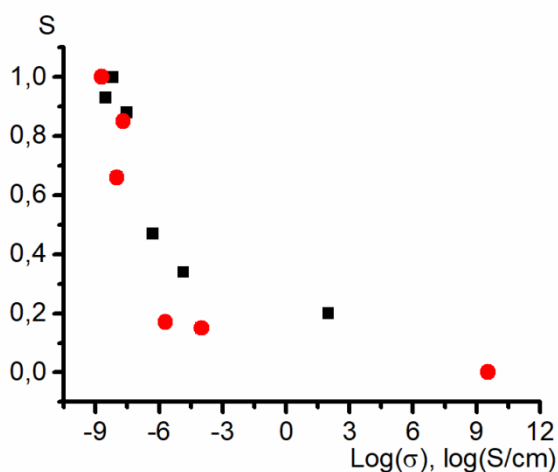
Att. 5.22 Virsmas potenciāla atkarība no elektroda izejas darba dažādiem materiāliem

Ja $S = 0$, materiāla virsmas potenciāls nav atkarīgs no metāla, kas atrodas zem šīs kārtiņas, kā tas tika novērots alumīnija gadījumā. Savukārt, ja $S = 1$, tad ir tieša korelācija starp materiāla virsmas potenciālu un metāla izejas darba vērtību. $S = 1$ tika iegūts DMABI-6Ph un PMMA gadījumā. Tas nozīmē, ka vāji vadoši materiāli un

izolatori kalpo kā metāla virsmas modifikatori. Organiskajiem pusvadītājiem S bija starp 0 un 1, atkarībā no pētītā materiāla (skat. Att. 5.22). Virsmas potenciāls vispārīgā gadījumā ir izsakāms kā

$$\Phi_{par} = S \cdot \Phi_{met} + C \quad 5.8$$

kur C ir konkrētajam materiālam raksturīga konstante.



Att. 5.23 Slīpuma koeficienta atkarība no parauga elektriskās vadītspējas

Tā kā metālam (Al) $S = 0$, vāji vadošiem materiāliem $S = 1$, un pusvadītājiem $0 < S < 1$, tad viens no parametriem, kas ietekmē slīpuma koeficientu, varētu būt parauga elektriskā vadītspēja. Izmantojot četru kontaktu metodi, tika nomērīta visu pētīto materiālu elektriskā vadītspēja. Att. 5.23 ir parādīta sakarība starp iegūto slīpuma koeficientu un materiālu elektrisko vadītspēju. Vadītspējai palielinoties, virsmas potenciāla atkarība no metāla izejas darba vērtības samazinās.

Tā kā paraugu biezums visiem paraugiem nebija vienāds, tika veikti papildus mērījumi. Tam tika izvēlēti vairāki materiāli: metāls (Al) ar $S = 0$, dielektriķis PMMA ar $S = 1$, pusvadītāja polimēri P3HT un PVK, kā arī divi fullerēna atvasinājumi- C_{60} un $PC_{71}BM$. Katra materiāla gadījumā tika izveidoti dažāda biezuma paraugi. Izvēlētie materiāli parādīti Att. 5.23 kā apaļi punkti.

Al paraugiem netika novērota tā izejas darba atkarība no metāla, kas atradās zem Al kārtiņas (Att. 5.24 a). Kaut arī ir novērojamas nelielas atšķirības Al izejas darba vērtībām atkarībā no kārtiņas biezuma, tomēr kļūdu robežās šīs vērtības sakrīt.

Turpertī, kā redzams Att. 5.24 b un c PMMA gadījumā iegūtais virsmas potenciāls ir atkarīgs ne tikai no metāla, kas atrodas zem PMMA kārtiņas, izejas darba, bet arī no pašas kārtiņas biezuma. Palielinoties PMMA kārtiņas biezumam, palielinās arī starpība starp Φ_{PMMA} un tīra metāla izejas darbu, kamēr slīpuma koeficients visiem paraugiem saglabājas vienāds un ir $S=1$. Virsmas potenciālu var izteikt kā:

$$\Phi_{PMMA} = \Phi_{met} + C(d) \quad 5.9$$

kur $C(d)$ ir kārtiņas biezuma atkarīga konstante. Att. 5.24 c ir parādīta PMMA virsmas potenciāla atkarība no kārtiņas biezuma dažādiem elektrodiem. Šeit iegūtais virsmas potenciāls ir apgriezti proporcionāls kārtiņas biezumam un ir tieši proporcionāls parauga kapacitātei (C_S):

$$\Phi_{PMMA} = \Phi_{met} + A_d \frac{1}{d} = \Phi_{met} + B_d C_S \quad 5.10$$

kur A_d un B_d ir konstantes.

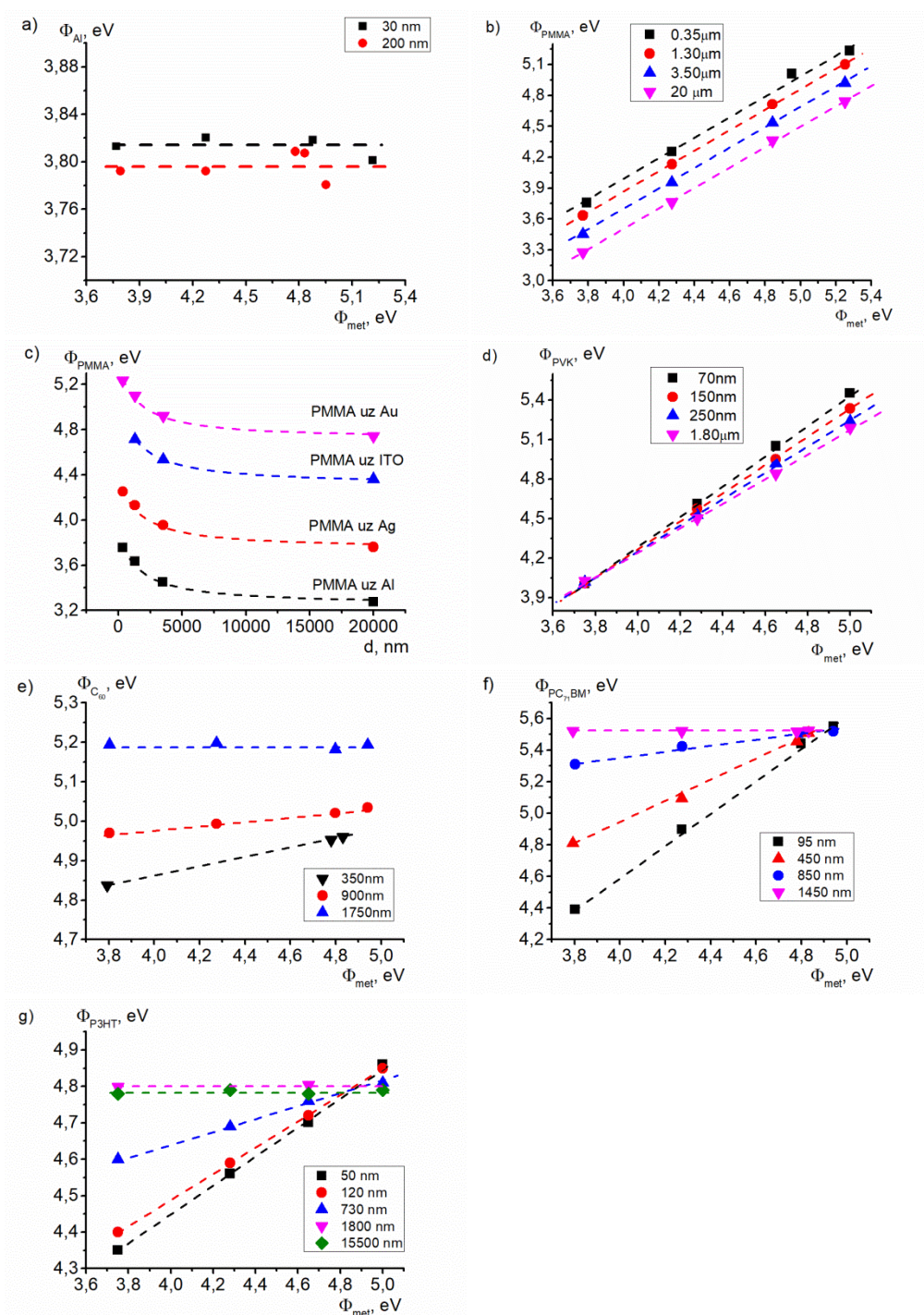
Saskaņā ar M.Pfeiffer un līdzautoriem, SKP vāji vadošiem paraugiem var tikt pielietota, ja izpildās divi nosacījumi:

1) Parauga kapacitāte ir daudz lielāka nekā kapacitāte videi starp zondi un paraugu;

2) Uzliktā sprieguma izmaiņām jābūt pietiekami lēnām, lai paraugā notiktu dielektriska relaksācija. [122]

Parasti nav problēmu ar šo nosacījumu ievērošanu. Tomēr šajā gadījumā, kad parauga biezums sasniedz pat 20 μm , tā kapacitāte kļūst tik zema, ka kapacitāte gaisa slānim starp zondi un paraugu vairs nav neievērojami maza un var sākt ietekmēt rezultātus. Kā aprakstīts 4.2.3 nodaļā, šajā darbā ir izmantota I.D.Baikie veidota Kelvina zonde, kas izmanto tā saukto “no pīķa uz pīķa” (ang. val- “peak-to-peak”) sprieguma principu. Ja “nulles strāvas” principā spriegums tiek mainīts un regulēts ar tādu pašu frekvenci, kā mēra zonde (daži desmiti līdz pāris simti Hz), tad “no pīķa uz pīķa” sprieguma principā uzliktais spriegums un tā virziens tiek mainīts ar frekvenci virs 10

kHz. Dielektriskam materiālam šīs sprieguma virziena izmaiņas varētu būt pārāk straujas.



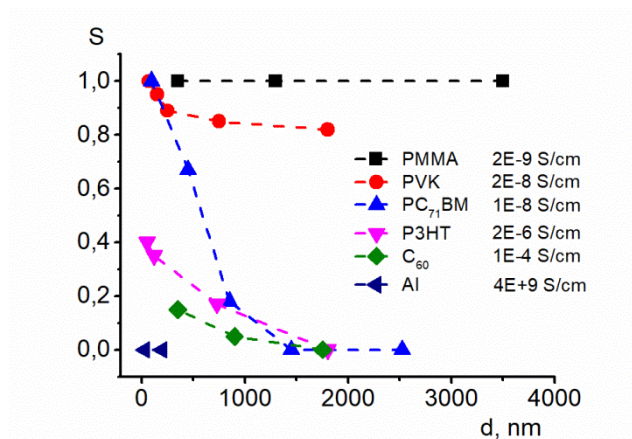
Att. 5.24 a) Al izejas darba atkarība no metāla izejas darba dažāda biezuma paraugiem; b) PMMA virsmas potenciāla atkarība no metāla izejas darba dažāda biezuma paraugiem; c) PMMA virsmas potenciāla atkarība no kārtiņas biezuma dažādu elektrodu gadījumā; virsmas potenciāla atkarība no metāla izejas darba dažāda biezuma paraugiem; d) PVK, e) C_{60} , f) $PC_{71}BM$, g) P3HT gadījumā

PVK, kura elektriskā vadītspēja ir relatīvi zema ($\sigma_{PVK} = 2 \cdot 10^{-8}$ S/cm), gadījumā palielinoties kārtiņas biezumam, slīpuma koeficients samazinājās. Tomēr šīs izmaiņas

nebija lielas- 70nm biežai kārtiņai $S= 1$, savukārt 1,8 μm biežai kārtiņai $S= 0,82$. Kā redzams Att. 5.24 d, visas šīs taisnes krustojas vienā punktā- $\Phi_{\text{PVK}}= 4,0 \text{ eV}$. To, iespējams, varētu uzskatīt par PVK Fermi līmeni.

Fullerēnam C_{60} bija iespējams iegūt no metāla neatkarīgu virsmas potenciāla vērtību (Att. 5.24 e), līdzīgi kā Al paraugiem. Plānākajam paraugam ($d= 350 \text{ nm}$) tika novērota virsmas potenciāla atkarība no metāla izejas darba. Šajā gadījumā $S= 0,15$. Palielinot kārtiņas biežumu, šī atkarība samazinājās. Pie 900 nm biežas kārtiņas $S= 0,05$, bet, biežumu gandrīz dubultojojot, tika iegūts $S= 0$. $PC_{71}BM$ gadījumā slīpuma koeficients bija lielāks- 95 nm biežai kārtiņai tas bija $S= 1$, savukārt 850 nm biežai kārtiņai tas bija samazinājies līdz $S= 0,18$. Tālāka kārtiņas biežuma palielināšana (1,45 μm un 2,50 μm) ļāva iegūt no elektroda neatkarīgu virsmas potenciāla vērtību (Att. 5.24 f). Šie rezultāti atbilda sagaidāmajai tendencei, kāda parādīta Att. 5.23. Tā kā nomērītā vadītspēja C_{60} ir daudz lielāka par elektrisko vadītspēju $PC_{71}BM$ (attiecīgi $\sigma_{C_{60}}= 1 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ un $\sigma_{PC_{71}BM}= 1 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$), tad arī tā virsmas potenciāla atkarība no metāla izejas darba plānākajiem paraugiem bija daudz mazāka par atkarību savienojumam $PC_{71}BM$.

Līdzīgi kā fullerēniem, arī P3HT paraugu sērijai tika iegūta ļoti izteikta slīpuma koeficienta S atkarība no kārtiņas biežuma. 50 nm biežai P3HT kārtiņai $S= 0,42$, bet kārtiņas biežumam palielinoties, slīpuma koeficients samazinājās (skat. Att. 5.24 g). Parauga biežumam sasniedzot 1,8 μm tika iegūts $S=0$ jeb virsmas potenciāls vairs nebija atkarīgs no metāla izejas darba. Palielinot kārtiņas biežumu gandrīz deviņas reizes, iegūtais virsmas potenciāls vairs nemainījās. Tā vērtība šajā gadījumā bija $\Phi_{\text{P3HT}}= 4,80 \text{ eV}$. Iepriekš iegūtie rezultāti, kas ir aprakstīti 5.3 nodaļā un publicēti [123], parāda, ka P3HT jonizācijas enerģija ir $I_{\text{P3HT}} = 4,54 \text{ eV}$. Tas nozīmē, ka iegūtā virsmas potenciāla vērtība ir aptuveni 0,25 eV lielāka par P3HT molekulu jonizācijas enerģiju, kas liek apšaubīt iegūto rezultātu saistību ar P3HT Fermi enerģijas līmeni. Neskatoties uz to, visiem pārējiem pētītajiem materiāliem iegūtās virsmas potenciāla vērtības bija starp katra materiāla molekulas jonizācijas enerģiju un elektronu afinitāti.



Att. 5.25 Slīpuma koeficienta S atkarība no kārtiņas biezuma dažādiem materiāliem

Att. 5.25 ir apkopota dažādo materiālu slīpuma koeficienta atkarība no kārtiņas biezuma. Šeit ir novērojamas divas tendences. Pirmkārt, gandrīz visos gadījumos, palielinoties kārtiņas biezumam, slīpuma koeficients samazinās un tiecas uz $S=0$. Izņēmums ir dielektriskais materiāls PMMA, kuram visiem paraugiem $S=1$, un PVK, kuram slīpuma koeficients tiecas uz aptuveni $S=0,8$. Otrkārt, palielinoties materiāla vadītspējai, S samazinās ļoti plānu kārtiņu gadījumā.

Kā ir parādīts P3HT un fullerēnu gadījumā, ir nepieciešama aptuveni 1,5- 2 μm bieza kārtiņa, lai iegūtu $S=0$ un izvairītos no elektrodu izejas darba ietekmes uz materiāla virsmas potenciālu.

5.4.1 Secinājumi

Lielākajai daļai pētīto materiālu plānām kārtiņām (400- 600 nm) tika novērota virsmas potenciāla atkarība no elektroda izejas darba. Tikai Al gadījumā šāda atkarība netika novērota. Dielektriskais polimērs PMMA strādā kā virsmas modifikators- pie noteikta kārtiņas biezuma ir noteikta starpība starp metāla izejas darbu un nomērīto virsmas potenciālu. Tas varētu tikt saistīts ar kārtiņas kapacitātes efektiem.

P3HT gadījumā tika iegūts no metāla neatkarīga virsmas potenciāla vērtība. Šīs vērtības saistība ar P3HT Fermi enerģijas līmeni ir apšaubāma, jo tā ir par 0,25 eV lielāka kā molekulas jonizācijas enerģija. Tomēr visiem pārējiem pētītajiem materiāliem iegūtā virsmas potenciāla vērtība bija starp molekulas jonizācijas enerģiju un elektronu afinitāti.

Organiskajiem pusvadītājiem virsmas potenciāla atkarība no metāla elektroda samazinājās, palielinoties pētīto materiālu īpatnējai elektriskajai vadītspējai, kā arī palielinoties kārtiņas biezumam. Bija nepieciešama aptuveni 1,5- 2 μm bieza kārtiņa, lai iegūtu no elektroda izejas darba neatkarīgu virsmas potenciāla vērtību. Šādā gadījumā iegūtais virsmas potenciāls raksturo pašu materiālu, nevis metāls/ organiskā viela sistēmu.

6 AIZSTĀVĀMĀS TĒZES

- Fotoelektronu emisijas iznākuma spektroskopijas mērījums dod informāciju par materiāla jonizācijas enerģijas līmeni pat gadījumā, ja uz elektroda nav izveidojusies nepārtraukta kārtiņa, jo līdzvērtīgas amplitūdas signālus ir iespējams atdalīt pateicoties signālu superpozīcijas principam. Šo pašu principu iespējams izmantot arī pētot tilpuma heteropāreju sistēmas.

- Fotoelektronu emisijas iznākuma spektroskopijas metode ir piemērota enerģijas līmeņu nobīdes pētījumiem organiskā viela- organiskā viela robežvirsmas tuvumā gan planārās, gan tilpuma heterostruktūrās. Tilpuma heterostruktūru gadījumā ir nepieciešams pēc iespējas homogēnāks vielu sadalījums paraugā.

- Kelvina zondes mērījumos organisko materiālu virsmas potenciāla atkarību no metāla izejas darba nosaka materiāla elektriskā vadītspēja un kārtiņas biezums. Materiāliem ar lielāku vadītspēju ir nepieciešams mazāks kārtiņas biezums, lai atkarība no elektroda būtu minimāla. 2 μ m biežām kārtiņām ir iespējams iegūt no metāla izejas darba neatkarīgu virsmas potenciāla vērtību, kas var tikt saistīta ar paša materiāla īpašībām.

7 Literatūras saraksts

- [1] G. He, Harvesting Triplet Excitons in OLED, *Encycl. Mod. Opt.* 5 (2018) 240–246. doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.09540-0.
- [2] D.-G. Moon, OLED/Introduction, *Encycl. Mod. Opt.* 5 (2018) 232–239. doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.09539-4.
- [3] F. Yang, D.W. Kang, Y.S. Kim, An efficient and thermally stable interconnecting layer for tandem organic solar cells, *Sol. Energy.* 155 (2017) 552–560. doi:10.1016/j.solener.2017.06.054.
- [4] C.H. To, F.L. Wong, C.S. Lee, J. a. Zapien, Transmission optimization of multilayer OLED encapsulation based on spectroscopic ellipsometry, *Thin Solid Films.* 549 (2013) 22–29. doi:10.1016/j.tsf.2013.07.018.
- [5] A.R. Cho, E.H. Kim, S.Y. Park, L.S. Park, Flexible OLED encapsulated with gas barrier film and adhesive gasket, *Synth. Met.* 193 (2014) 77–80. doi:10.1016/j.synthmet.2014.03.027.
- [6] J. Lee, S. Yoshikawa, T. Sagawa, Fabrication of efficient organic and hybrid solar cells by fine channel mist spray coating, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 127 (2014) 111–121. doi:10.1016/j.solmat.2014.04.010.
- [7] S. Albrecht, B. Grootenk, S. Neubert, S. Roland, J. Würdenweber, M. Meier, et al., Efficient hybrid inorganic/organic tandem solar cells with tailored recombination contacts, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 127 (2014) 157–162. doi:10.1016/j.solmat.2014.04.020.
- [8] W. Brütting, *Physics of Organic Semiconductors*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005. doi:10.1002/3527606637.ch.
- [9] E.A.Silinsh, M.Bouvet, J.Simon, Determination of Energy Gap Values in Molecular Crystals. I: Optical and Photoelectric Methods, *Mol.Mat.* 5 (1995) 1–24.
- [10] E.A.Silinsh, *Organic Molecular Crystals. Their Electronic States*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1980.
- [11] E.A.Silinsh, V.Capek, *Organic Molecular Crystals. Interaction, Localization and Transport Phenomena*, AIP Press, New York, 1994.

- [12] J. Hölzl, F.K. Schulte, H. Wagner, Springer Tracts in Modern Physics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1979. doi:10.1007/BFb0108668.
- [13] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces, *Adv. Mater.* 11 (1999) 605–625. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199906)11:8<605::AID-ADMA605>3.0.CO;2-Q.
- [14] Y. Gao, Surface analytical studies of interfaces in organic semiconductor devices, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 68 (2010) 39–87. doi:10.1016/j.mser.2010.01.001.
- [15] W.E. Spicer, Photoemissive, Photoconductive, and Optical Absorption Studies of Alkali-Antimony, *Phys. Rev.* 112 (1958) 114–122.
- [16] S. Braun, W.R. Salaneck, M. Fahlman, Energy-level alignment at organic/metal and organic/organic interfaces, *Adv. Mater.* 21 (2009) 1450–1472. doi:10.1002/adma.200802893.
- [17] H. Monjushiro, I. Watanabe, Y. Yokoyama, Ultraviolet Photoelectron Yield Spectra of Thin Gold Films Measured in Air, *Anal. Sci.* 7 (1991) 543–547.
- [18] H. Ishii, K. Kudo, T. Nakayama, N. Ueno, *Electronic Processes in Organic Electronics*, Springer Tokyo Heidelberg New York Dordrecht London, Tokyo, 2015. doi:10.1007/978-4-431-55206-2.
- [19] M. Pope, C.E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals*, New York: Clarendon Press, Oxford University Press, 1982.
- [20] E.O. Kane, Theory of Photoelectric Emission from Semiconductors, *Phys. Rev.* 127 (1962) 131–141.
- [21] C.W. Ow-Yang, J. Jia, T. Aytun, M. Zamboni, a. Turak, K. Saritas, et al., Work function tuning of tin-doped indium oxide electrodes with solution-processed lithium fluoride, *Thin Solid Films.* 559 (2014) 58–63. doi:10.1016/j.tsf.2013.11.035.
- [22] M. Honda, K. Kanai, K. Komatsu, Y. Ouchi, H. Ishii, K. Seki, Atmospheric effect of air, N₂, O₂, and water vapor on the ionization energy of titanyl phthalocyanine thin film studied by photoemission yield spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 103704. doi:10.1063/1.2809360.
- [23] K. Kanai, M. Honda, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, Interface electronic structure between organic semiconductor film and electrode metal probed by photoelectron

- yield spectroscopy, *Org. Electron.* 13 (2012) 309–319. doi:10.1016/j.orgel.2011.11.024.
- [24] C.A. Sebenne, High-resolution photoemission yield and surface states in semiconductors, *Nuovo Cim. B Ser.* 11. 39 (1977) 768–780. doi:10.1007/BF02725822.
- [25] M. Seah, W. Dench, Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids, *Surf. Interface Anal.* 1 (1979). doi:10.1002/sia.740010103.
- [26] S.M. Sze, J.L. Moll, T. Sugano, Range-energy relation of hot electrons in gold, *Solid State Electron.* 7 (1964) 509–523. doi:10.1016/0038-1101(64)90088-7.
- [27] Y. Ozawa, Y. Nakayama, S. Machida, H. Kinjo, H. Ishii, Maximum probing depth of low-energy photoelectrons in an amorphous organic semiconductor film, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 197 (2014) 17–21. doi:10.1016/j.elspec.2014.08.001.
- [28] K. Tsutsumi, H. Yoshida, N. Sato, Unoccupied electronic states in a hexatriacontane thin film studied by inverse photoemission spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* 361 (2002) 367–373. doi:10.1016/S0009-2614(02)00990-9.
- [29] N. Sato, H. Yoshida, K. Tsutsumi, Electronic structures of unoccupied states in lithium phthalocyanine thin films of different polymorphs studied by IPES, *Appl. Surf. Sci.* 213 (2003) 438–440. doi:10.1016/S0169-4332(03)00128-4.
- [30] R. Murdey, M. Bouvet, M. Sumimoto, S. Sakaki, N. Sato, Direct observation of the energy gap in lutetium bisphthalocyanine thin films, *Synth. Met.* 159 (2009) 1677–1681. doi:10.1016/j.synthmet.2009.05.002.
- [31] L. Onsager, Initial Recombination of Ions, *Phys. Rev.* 54 (1938) 554–557. doi:10.1103/PhysRev.54.554.
- [32] Lord Kelvin, Contact electricity of metals, *Philos. Mag. Ser. 5.* 46 (1898) 82–120. doi:10.1080/14786449808621172.
- [33] W.A. Zisman, A New Method of Measuring Contact Potential Differences in Metals, *Rev. Sci. Instrum.* 3 (1932) 367. doi:10.1063/1.1748947.
- [34] M. Rohwerder, F. Turcu, High-resolution Kelvin probe microscopy in corrosion science: Scanning Kelvin probe force microscopy (SKPFM) versus classical scanning Kelvin probe (SKP), *Electrochim. Acta.* 53 (2007) 290–299.

- doi:10.1016/j.electacta.2007.03.016.
- [35] P. Amsalem, G. Heimel, M. Oehzelt, N. Koch, The interface electronic properties of organic photovoltaic cells, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. 204 A (2015) 177–185. doi:10.1016/j.elspec.2015.02.012.
- [36] M. Aoki, S. Masuda, Local electronic structure at organic-metal interface studied by UPS, MAES, and first-principles calculation, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. 204 (2015) 68–74. doi:10.1016/j.elspec.2015.04.005.
- [37] X. Feng, L. Zhang, Y. Ye, Y. Han, Q. Xu, K.J. Kim, et al., Engineering the metal-organic interface by transferring a high-quality single layer graphene on top of organic materials, *Carbon N. Y.* 87 (2015) 78–86. doi:10.1016/j.carbon.2015.01.059.
- [38] M.B. Upama, N.K. Elumalai, M.A. Mahmud, C. Xu, D. Wang, M. Wright, et al., Enhanced electron transport enables over 12% efficiency by interface engineering of non-fullerene organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 187 (2018) 273–282. doi:10.1016/j.solmat.2018.08.010.
- [39] J. Jeong, J. Lee, H. Lee, G. Hyun, S. Park, Y. Yi, et al., Energy level alignment and hole injection property of poly(9-vinylcarbazole)/indium tin oxide interface, *Chem. Phys. Lett.* 706 (2018) 317–322. doi:10.1016/j.cplett.2018.06.014.
- [40] X. Feng, W. Zhao, H. Ju, L. Zhang, Y. Ye, W. Zhang, et al., Electronic structures and chemical reactions at the interface between Li and regioregular poly (3-hexylthiophene), *Org. Electron.* 13 (2012) 1060–1067. doi:10.1016/j.orgel.2012.02.007.
- [41] P. Bröms, N. Johansson, R.W. Gymer, S.C. Graham, R.H. Friend, W.R. Salaneck, Low energy electron degradation of poly(p-phenylene vinylene), *Adv. Mater.* 11 (1999) 826–832. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199907)11:10<826::AID-ADMA826>3.0.CO;2-N.
- [42] N. Koch, D. Pop, R. Weber, N. Böwering, Radiation induced degradation and surface charging of organic thin films in ultraviolet photoemission spectroscopy, *Thin Solid Films*. 391 (2001) 81–87. doi:10.1016/S0040-6090(01)00961-0.
- [43] A. Opitz, J. Frisch, R. Schlesinger, A. Wilke, N. Koch, Energy level alignment at interfaces in organic photovoltaic devices, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. 190 (2013) 12–24. doi:10.1016/j.elspec.2012.11.008.

- [44] I.G. Hill, D. Milliron, J. Schwartz, A. Kahn, Organic semiconductor interfaces: electronic structure and transport properties, *Appl. Surf. Sci.* 166 (2000) 354–362. doi:10.1016/S0169-4332(00)00449-9.
- [45] Y. Gao, H. Ding, H. Wang, D. Yan, Electronic structure of interfaces between copper-hexadecafluoro-phthalocyanine and 2,5-bis(4-biphenyl) bithiophene, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 142112. doi:10.1063/1.2784944.
- [46] N. Heo, Y. Kim, Y. Jung, S. Cheon, S. Cho, S.W. Cho, et al., Interfacial electronic structure of C60/ZnPc/AZO on photoemission spectroscopy for organic photovoltaic applications, *Chem. Phys.* 478 (2016) 145–149. doi:10.1016/j.chemphys.2016.03.025.
- [47] J.X. Tang, K.M. Lau, C.S. Lee, S.T. Lee, Substrate effects on the electronic properties of an organic/organic heterojunction, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006). doi:10.1063/1.2209212.
- [48] J. Yoo, K. Jung, J. Jeong, G. Hyun, H. Lee, Y. Yi, Energy level alignment at C60/DTDCTB/PEDOT:PSS interfaces in organic photovoltaics, *Appl. Surf. Sci.* 402 (2017) 41–46. doi:10.1016/j.apsusc.2017.01.065.
- [49] J. Frisch, A. Vollmer, J.P. Rabe, N. Koch, Ultrathin polythiophene films on an intrinsically conducting polymer electrode: Charge transfer induced valence states and interface dipoles, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* 12 (2011) 916–922. doi:10.1016/j.orgel.2011.03.005.
- [50] H.X. Wei, Y.Q. Li, X.Y. Chen, C.S. Lee, J.X. Tang, Annealing-induced phase separation in small-molecular bulk heterojunctions, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* 15 (2014) 2810–2816. doi:10.1016/j.orgel.2014.08.017.
- [51] T.J. Whitcher, W.S. Wong, A.N. Talik, K.L. Woon, A. Rusydi, N. Chanlek, et al., Energy level alignment of blended organic semiconductors and electrodes at the interface, *Curr. Appl. Phys.* 18 (2018) 982–992. doi:10.1016/j.cap.2018.05.002.
- [52] E.L. Ratcliff, J. Meyer, K.X. Steirer, N.R. Armstrong, D. Olson, A. Kahn, Energy level alignment in PCDTBT:PC70BM solar cells: Solution processed NiOx for improved hole collection and efficiency, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* 13 (2012) 744–749. doi:10.1016/j.orgel.2012.01.022.
- [53] C. Yan, B. Wang, B. Yu, H. Wang, Z. Xie, Solid solution phenomenon in the amorphous conjugated polymer:fullerene bulk heterojunction structure, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* 62 (2018) 1–4. doi:10.1016/j.orgel.2018.07.011.

- [54] Z. Xu, L.-M. Chen, G. Yang, C.-H. Huang, J. Hou, Y. Wu, et al., Vertical Phase Separation in Poly(3-hexylthiophene): Fullerene Derivative Blends and its Advantage for Inverted Structure Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 1227–1234. doi:10.1002/adfm.200801286.
- [55] Z.-L. Guan, J.B. Kim, H. Wang, C. Jaye, D. a. Fischer, Y.-L. Loo, et al., Direct determination of the electronic structure of the poly(3-hexylthiophene):phenyl-[6,6]-C61 butyric acid methyl ester blend, *Org. Electron.* 11 (2010) 1779–1785. doi:10.1016/j.orgel.2010.07.023.
- [56] Z. Xu, L.-M. Chen, M.-H. Chen, G. Li, Y. Yang, Energy level alignment of poly(3-hexylthiophene): [6,6]-phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester bulk heterojunction, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 013301. doi:10.1063/1.3163056.
- [57] W.C. Tsoi, S.J. Spencer, L. Yang, A.M. Ballantyne, P.G. Nicholson, A. Turnbull, et al., Effect of Crystallization on the Electronic Energy Levels and Thin Film Morphology of P3HT:PCBM Blends, *Macromolecules.* 44 (2011) 2944–2952. doi:10.1021/ma102841e.
- [58] E.A. Lukina, E. Suturina, E. Reijerse, W. Lubitz, L. V. Kulik, Spin dynamics of light-induced charge separation in composites of semiconducting polymers and PC60BM revealed using Q-band pulse EPR, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 22141–22152. doi:10.1039/c7cp03680a.
- [59] M. Kirkus, R. Lygaitis, M.-H. Tsai, J. V. Grazulevicius, C.-C. Wu, Triindolylmethane-based high triplet energy glass-forming electroactive molecular materials, *Synth. Met.* 158 (2008) 226–232. doi:10.1016/j.synthmet.2008.01.006.
- [60] G. Krucaite, D. Tavgeniene, Z. Xie, X. Lin, B. Zhang, S. Grigalevicius, Polyethers containing 4-(carbazol-2-yl)-7-arylbenzo[c]-1,2,5-thiadiazole chromophores as solution processed materials for hole transporting layers of OLEDs, *Opt. Mater. (Amst).* 76 (2018) 63–68. doi:10.1016/j.optmat.2017.12.028.
- [61] S. Lengvinaite, J. V. Grazulevicius, S. Grigalevicius, New electro-active oxetanyl-functionalized oligomers containing carbazol-3,6-diyl and different aromatic amino groups in the main chain, *Synth. Met.* 159 (2009) 91–95. doi:10.1016/j.synthmet.2008.08.002.
- [62] S. Grigalevicius, G. Blazys, 3, 6-Di (N-diphenylamino)-9-phenylcarbazole and its methyl-substituted derivative as novel hole-transporting amorphous molecular

- materials, *Synth. Met.* 128 (2002) 127–131.
- [63] J. Simokaitiene, A. Danilevicius, S. Grigalevicius, J. V. Grazulevicius, V. Getautis, V. Jankauskas, Phenotiazinyl-based hydrazones as new hole-transporting materials for electrophotographic photoreceptors, *Synth. Met.* 156 (2006) 926–931. doi:10.1016/j.synthmet.2006.05.011.
- [64] I.D. Baikie, A. Grain, J. Sutherland, J. Law, Near ambient pressure photoemission spectroscopy of metal and semiconductor surfaces, *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* 12 (2015) 259–262. doi:10.1002/pssc.201400086.
- [65] J.R. Harwell, T.K. Baikie, I.D. Baikie, J.L. Payne, C. Ni, J.T.S. Irvine, et al., Probing the energy levels of perovskite solar cells: Via Kelvin probe and UV ambient pressure photoemission spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 19738–19745. doi:10.1039/c6cp02446g.
- [66] S. Miyazaki, T. Maruyama, A. Kohno, M. Hirose, Electronic defect states at ultrathin SiO₂/Si interfaces from photoelectron yield spectroscopy, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2 (1999) 185–190. doi:10.1016/S1369-8001(99)00013-X.
- [67] S. Miyazaki, T. Maruyama, A. Kohno, M. Hirose, Photoelectron yield spectroscopy of electronic states at ultrathin SiO₂/Si interfaces, *Microelectron. Eng.* 48 (1999) 63–66. doi:10.1016/S0167-9317(99)00339-1.
- [68] S. Kohiki, M. Nishitani, T. Negami, T. Wada, H. Monjushiro, I. Watanabe, et al., UV photoelectron yield spectroscopy of chalcopyrite structure Cu-In-Se thin films, *Thin Solid Films.* 238 (1994) 195–198. doi:10.1016/0040-6090(94)90055-8.
- [69] S. Machida, Y. Ozawa, J. ichi Takahashi, H. Tokairin, Y. Nakayama, H. Ishii, Low-Energy photoemission study of C₆₀/rubrene/au interfaces in practical device thickness, *Appl. Phys. Express.* 6 (2013). doi:10.7567/APEX.6.025801.
- [70] M.M. Beerbom, B. Lägél, a. J. Cascio, B.V. Doran, R. Schlaf, Direct comparison of photoemission spectroscopy and in situ Kelvin probe work function measurements on indium tin oxide films, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 152 (2006) 12–17. doi:10.1016/j.elspec.2006.02.001.
- [71] J.S. Kim, B. Lägél, E. Moons, N. Johansson, I.D. Baikie, W.R. Salaneck, et al., Kelvin probe and ultraviolet photoemission measurements of indium tin oxide work function: a comparison, *Synth. Met.* 111 (2000) 311–314. doi:10.1016/S0379-6779(99)00354-9.

- [72] A.P. Nazarov, D. Thierry, Scanning Kelvin probe study of metal / polymer interfaces, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 2955–2964. doi:10.1016/j.electacta.2004.01.054.
- [73] N. Hayashi, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, Examination of band bending at C60/metal interfaces by the Kelvin probe method, *Synth. Met.* 137 (2003) 1377–1378. doi:10.1016/S0379-6779(02)01149-9.
- [74] T.R. Ohno, Y. Chen, S.E. Harvey, G.H. Kroll, J. Weaver, R.E. Hauler, et al., C60 bonding and energy-level alignment on metal and semiconductor surfaces, *Phys. Rev. B.* 44 (1991) 747–755.
- [75] E. Kinbara, Y. Kunugi, Y. Harima, K. Yamashita, Electronic structures of poly(3-arylthiophene) films and their interfaces with metals in air, *Synth. Met.* 114 (2000) 295–303.
- [76] Y. Harima, K. Yamashita, H. Ishii, K. Seki, Energy structures of molecular semiconductors contacting metals under air studied by the diffusion potential measurements and the Kelvin probe technique, *Thin Solid Films.* 366 (2000) 237–248. doi:10.1016/S0040-6090(00)00887-7.
- [77] W. Mönch, Metal-semiconductor contacts : electronic properties, *Surf. Sci.* 299/300 (1994) 928–944. doi:10.1016/0039-6028(94)90707-2.
- [78] N. Hayashi, E. Ito, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, Energy level alignment and band bending at TPD/metal interfaces studied by Kelvin probe method, in: *Synth. Met.*, 2001: pp. 1717–1718. doi:10.1016/S0040-6090(01)01094-X.
- [79] E. Ito, H. Oji, N. Hayashi, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, Electronic structures of TPD/metal interfaces studied by photoemission and Kelvin probe method, *Appl. Surf. Sci.* 176 (2001) 407–411. doi:10.1016/S0169-4332(01)00088-5.
- [80] H. Ishii, N. Hayashi, E. Ito, Y. Washizu, K. Sugi, Y. Kimura, et al., Kelvin probe study of band bending at organic semiconductor/metal interfaces: examination of Fermi level alignment, *Phys. Status Solidi.* 201 (2004) 1075–1094. doi:10.1002/pssa.200404346.
- [81] R.F. Schaller, J.R. Scully, Measurement of effective hydrogen diffusivity using the Scanning Kelvin Probe, *Electrochem. Commun.* 40 (2014) 42–44. doi:10.1016/j.elecom.2013.12.025.
- [82] G. Williams, H.N. McMurray, R.C. Newman, Surface oxide reduction by hydrogen

- permeation through iron foil detected using a scanning Kelvin probe, *Electrochem. Commun.* 27 (2013) 144–147. doi:10.1016/j.elecom.2012.11.022.
- [83] M. Jo, D. Thierry, N. Lebozec, The influence of microstructure on the corrosion behaviour of AZ91D studied by scanning Kelvin probe force microscopy and scanning Kelvin probe, 48 (2005) 1193–1208. doi:10.1016/j.corsci.2005.05.008.
- [84] A. Nazarov, F. Vucko, D. Thierry, Scanning Kelvin Probe for detection of the hydrogen induced by atmospheric corrosion of ultra-high strength steel, *Electrochim. Acta.* 216 (2016) 130–139. doi:10.1016/j.electacta.2016.08.122.
- [85] R.F. Schaller, J.R. Scully, Spatial determination of diffusible hydrogen concentrations proximate to pits in a Fe-Cr-Ni-Mo steel using the Scanning Kelvin Probe, *Electrochem. Commun.* 63 (2016) 5–9. doi:10.1016/j.elecom.2015.12.002.
- [86] N. Sahu, B. Parija, S. Panigrahi, Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review, *Indian J. Phys.* 83 (2009) 493–502. doi:10.1007/s12648-009-0009-z.
- [87] D. Meyerhofer, Characteristics of resist films produced by spinning, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 3993. doi:10.1063/1.325357.
- [88] C.W. Extrand, Spin Coating of Very Thin Polymer Films, *Polym. Eng. Sci.* 34 (1994) 390–394. doi:10.1002/pen.760340503.
- [89] M. Yan, Z. Fan, Durability of materials in molten aluminum alloys, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 285–295. doi:10.1023/A:1004843621542.
- [90] G. Sauerbrey, Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung, *Zeitschrift Für Phys.* 155 (1959) 206–222. <http://link.springer.com/article/10.1007/BF01337937> (accessed April 13, 2015).
- [91] I.D. Baikie, P.J. Estrup, Low cost PC based scanning Kelvin probe, *Rev. Sci. Instrum.* 69 (1998) 3902–3907. doi:10.1063/1.1149197.
- [92] I.D. Baikie, A. Grain, J. Sutherland, J. Law, Near ambient pressure photoemission spectroscopy of metal and semiconductor surfaces, *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* 12 (2015) 259–262. doi:10.1002/pssc.201400086.
- [93] E. Zarins, K. Siltane, E. Misina, V. Kokars, K. Lazdovica, A. Vembris, et al., Synthesis, optical and thermal properties of glassy trityl group containing luminescent derivatives of 2-tert-butyl-6-methyl-4H-pyran- 4-one, *Proc. SPIE.* 8435 (2012)

- 84351Q-84351Q-7. doi:10.1117/12.921996.
- [94] PCBM, (n.d.). <https://www.ossila.com/products/pcbm> (accessed November 11, 2018).
- [95] [6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester, (n.d.). <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/684430?lang=en®ion=LV> (accessed November 11, 2018).
- [96] M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, a. J. Heeger, et al., Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency, *Adv. Mater.* 18 (2006) 789–794. doi:10.1002/adma.200501717.
- [97] B. Qi, J. Wang, Open-circuit voltage in organic solar cells, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 24315–24325. doi:10.1039/c2jm33719c.
- [98] C.M. Ramsdale, J. a. Barker, a. C. Arias, J.D. MacKenzie, R.H. Friend, N.C. Greenham, The origin of the open-circuit voltage in polyfluorene-based photovoltaic devices, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 4266–4270. doi:10.1063/1.1506385.
- [99] N.K. Elumalai, A. Uddin, Open circuit voltage of organic solar cells: an in-depth review, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 391–410. doi:10.1039/c5ee02871j.
- [100] B. Qi, J. Wang, Fill factor in organic solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013). doi:10.1039/c3cp51383a.
- [101] Incident Photon to Charge Carrier Efficiency of Solar Cells, (n.d.). <http://www3.nd.edu/~pkamat/pdf/ipce.pdf>.
- [102] T. Shen, J. Tian, L. Lv, C. Fei, Y. Wang, T. Pullerits, et al., Investigation of the role of Mn dopant in CdS quantum dot sensitized solar cell, *Electrochim. Acta.* 191 (2016) 62–69. doi:10.1016/j.electacta.2016.01.056.
- [103] S. Jursenas, A. Ggruodis, G. Kodis, L. Valkunas, I. Kaulach, E.A. Silinsh, Optical properties of films built-up by polar molecules, *SPIE Proc.* 2968 (1997) 24–33. doi:10.1117/12.266840.
- [104] I. Kaulach, E.A. Silinsh, Spectral dependence of magnetic field effect on photoconductivity of dimethylaminobenzylidene 1,3-indandione, *Latv. J. Phys. Tech. Sci.* 3 (1997) 3–10.
- [105] A. Vembris, E. Zarins, V. Kokars, Solid state solvation effect and reduced amplified

- spontaneous emission threshold value of glass forming DCM derivative in PMMA films, *J. Lumin.* 158 (2015) 441–446. doi:10.1016/j.jlumin.2014.10.050.
- [106] N.A. Dimond, T.K. Mukherjee, Chromophoric conditioning of photoelectric response in polar molecules, *Discuss. Faraday Soc.* 51 (1971) 102. doi:10.1039/df9715100102.
- [107] 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, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 11268. doi:10.1039/c2jm30861d.
- [108] R. Schlaf, H. Murata, Z. Kafafi, Work function measurements on indium tin oxide films, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 120 (2001) 149–154. doi:10.1016/S0368-2048(01)00310-3.
- [109] K. Sugiyama, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, Dependence of indium–tin–oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 295–298. doi:10.1063/1.371859.
- [110] E.A. Silinsh, A. Klimkans, S. Larsson, V. Capek, Chemical Physics Molecular polaron states in polyacene crystals . Formation and transfer processes, *Chem. Phys.* 198 (1995) 311–331.
- [111] S. Braun, W. Osikowicz, Y. Wang, W.R. Salaneck, Energy level alignment regimes at hybrid organic-organic and inorganic-organic interfaces, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* 8 (2007) 14–20. doi:10.1016/j.orgel.2006.10.006.
- [112] Y. Lu, Y. Wang, Z. Feng, Y. Ning, X. Liu, Y. Lü, et al., Temperature-dependent morphology evolution of P3HT:PCBM blend solar cells during annealing processes, *Synth. Met.* 162 (2012) 2039–2046. doi:10.1016/j.synthmet.2012.10.012.
- [113] T. Fukuda, A. Toda, K. Takahira, K. Suzuki, Y. Liao, M. Hirahara, et al., Molecular ordering of spin-coated and electrosprayed P3HT:PCBM thin films and their applications to photovoltaic cell, *Thin Solid Films.* 612 (2016) 373–380. doi:10.1016/j.tsf.2016.06.019.
- [114] W.-H. Baek, H. Yang, T.-S. Yoon, C.J. Kang, H.H. Lee, Y.-S. Kim, Effect of P3HT:PCBM concentration in solvent on performances of organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 93 (2009) 1263–1267. doi:10.1016/j.solmat.2009.01.019.
- [115] Y. Shen, K. Li, N. Majumdar, J.C. Campbell, M.C. Gupta, Bulk and contact resistance in P3HT:PCBM heterojunction solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95

- (2011) 2314–2317. doi:10.1016/j.solmat.2011.03.046.
- [116] S. Chen, W. Zeng, X. Su, J. Wang, D. Wang, H. Zhang, Effect of preparation parameters on performance of P3HT:PCBM solar cells, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 39 (2015) 441–446. doi:10.1016/j.mssp.2015.05.001.
- [117] J. Müllerová, M. Kaiser, V. Nádaždy, P. Šiffalovič, E. Majková, Optical absorption study of P3HT:PCBM blend photo-oxidation for bulk heterojunction solar cells, *Sol. Energy.* 134 (2016) 294–301. doi:10.1016/j.solener.2016.05.009.
- [118] A. Swinnen, I. Haeldermans, M. vande Ven, J. D’Haen, G. Vanhoyland, S. Aresu, et al., Tuning the Dimensions of C60-Based Needlelike Crystals in Blended Thin Films, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 760–765. doi:10.1002/adfm.200500812.
- [119] M.T. Dang, G. Wantz, H. Bejbouji, M. Urien, O.J. Dautel, L. Vignau, et al., Polymeric solar cells based on P3HT:PCBM: Role of the casting solvent, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 3408–3418. doi:10.1016/j.solmat.2011.07.039.
- [120] H. Aarnio, P. Sehati, S. Braun, M. Nyman, M.P. De Jong, M. Fahlman, et al., Spontaneous charge transfer and dipole formation at the interface between P3HT and PCBM, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 792–797. doi:10.1002/aenm.201100074.
- [121] G.N. Derry, M.E. Kern, E.H. Worth, Recommended values of clean metal surface work functions, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 33 (2015) 060801. doi:10.1116/1.4934685.
- [122] M. Pfeiffer, K. Leo, N. Karl, Fermi level determination in organic thin films by the Kelvin probe method, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 6880–6883. doi:10.1063/1.363757.
- [123] R. Grzibovskis, A. Vembris, Energy level determination in bulk heterojunction systems using photoemission yield spectroscopy: case of P3HT:PCBM, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 7506–7515. doi:10.1007/s10853-018-2050-9.

8 Autora publikācijas

8.1 Ar darbu saistītās publikācijas

- **R. Grzibovskis**, A. Vembris, J. Latvels, Photovoltaic properties of glass forming pyraniliden derivatives in thin films, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 49 (2013). doi:10.1088/1757-899X/49/1/012055.
- E. Zarins, A. Vembris, E. Misina, M. Narels, **R. Grzibovskis**, V. Kokars, Solution processable 2-(trityloxy)ethyl and tert-butyl group containing amorphous molecular glasses of pyranilidene derivatives with light-emitting and amplified spontaneous emission properties, Opt. Mater. (Amst). 49 (2015) 129–137. doi:10.1016/j.optmat.2015.09.004.
- **R. Grzibovskis**, A. Vembris, K. Pudzs, Relation between molecule ionization energy, film thickness and morphology of two indandione derivatives thin films, J. Phys. Chem. Solids. 95 (2016) 12–18. doi:10.1016/j.jpcs.2016.03.010.
- **R. Grzibovskis**, A. Vembris, Study of the P3HT/PCBM interface using photoemission yield spectroscopy, Proc. SPIE. 9895 (2016) 98950Q. doi:10.1117/12.2227823.
- **R. Grzibovskis**, A. Vembris, Energy level determination in bulk heterojunction systems using photoemission yield spectroscopy: case of P3HT:PCBM, J. Mater. Sci. 53 (2018) 7506–7515. doi:10.1007/s10853-018-2050-9.
- **R. Grzibovskis**, A. Vembris, Influence of organic material and sample parameters on the surface potential in Kelvin probe measurements, iesniegts žurnālā *SN Applied Sciences*, saņemta pirmā recenzija.

8.2 Citas autora publikācijas

- Grzibovskis R., Vembris A., Sebris A., Kapilinskis Z., Turks M., Energy level determination of purine containing blue light emitting organic compounds, (2018) Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 10687, art. no. 106871D, DOI: 10.1117/12.2307422

- Latvels J., Grzibovskis R., Pudzs K., Vembris A., Blumberga D., Photovoltaic effect in bulk heterojunction system with glass forming indandione derivative DMABI-6Ph, (2018) Energy Procedia, DOI: 10.1016/j.egypro.2018.07.073
- Ruduss A., Traskovskis K., Otikova E., Vembris A., Grzibovskis R., Lielbardis M., Kokars V., 3,3'-Bicarbazole structural derivatives as charge transporting materials for use in OLED devices, (2018) Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 10687, art. no. 1068718, DOI: 10.1117/12.2306850
- Pudzs K., Vembris A., Grzibovskis R., Latvels J., Zarins E., Impact of the molecular structure of an indandione fragment containing azobenzene derivatives on the morphology and electrical properties of thin films, (2016) Materials Chemistry and Physics, 173, pp. 117-125., DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.01.046
- Pudzs K., Vembris A., Muzikante I., Grzibovskis R., Turovska B., Simokaitiene J., Grigalevicius S., Grazulevicius J.V., Energy structure and electro-optical properties of organic layers with carbazole derivative, (2014) Thin Solid Films, 556, pp. 405-409. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.12.031
- Latvels J., Grzibovskis R., Pudzs K., Vembris A., Blumberga D., Photoelectrical properties of indandione fragment containing azobenzene compounds, (2014) Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 9137, art. no. 91371G, DOI: 10.1117/12.2052604
- Latvels J., Grzibovskis R., Vembris A., Blumberga D., Improvement of solar PV efficiency. Potential materials for organic photovoltaic cells, (2013) Environmental and Climate Technologies, 12 (1), pp. 28-33., DOI: 10.2478/rtuect-2013-0013
- Grzibovskis R., Latvels J., Muzikante I., Photoelectrical properties of thin films of DMABI derivatives, (2011) IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 23 (1), art. no. 012021, DOI: 10.1088/1757-899X/23/1/012021

9 Konferenču tēzes

- R.Gržibovskis, A.Vembris, Ionization energy or work function determination of materials using photoelectron emission method in institute of Solid state physics, Univeristy of Latvia, LU CFI 30. zinātniskā konference, Rīga, 2014.gada 19.-21.februāris, Tēzes, 42.lpp.
- R.Gržibovskis, A.Vembris Ionization energy determination of indandione derivatives with various film thickness using photoelectron emission method 10th International Young Scientist Conference „Developments in Optics and Communications” Riga, April 9-12, 2013, Book of Abstracts, p.26
- Raitis Grzibovskis , Aivars Vembris, Surface potential, ionization energy, and morphology of organic layer of indandione derivatives with various thickness, SPIE Photonics Europe, April 14-17, 2014, Brussels, Belgium, Technical summaries, p. 333
- Raitis Grzibovskis, Aivars Vembris, Correlation between ionization energy and surface potential of organic thin films, *Advanced optical materials and devices AOMD-8*, August 25-27, 2014, Riga, Latvia, Book of Abstracts, p. 44
- Raitis Grzibovskis Aivars Vembris, Kaspars Pudzs, Dependence of thin film energy level and morphology on its thickness, *10th International Conference on Electroluminescence and Organic Optoelectronics (ICEL-10)*, August 31- September 3, Cologne, Germany, Conference book, p. 101
- R.Gržibovskis, A.Vembris, Limiting factors for energy level determination using scanning Kelvin probe technique, *LU CFI 31. zinātniskā konference, Rīga, 2015.gada 24.-26.februāris*, Tēzes, 45.lpp.
- R.Gržibovskis, A.Vembris, K.Pudzs, Molecule ionization energy dependence on film thickness and morphology of two indandione derivatives, Rīgas Tehniskās universitātes *56. Starptautiskā zinātniskā konference*, 2015.gada 14.-16. oktobris, Rīga, 2015, 32.lpp
- Raitis Gržibovskis, Aivars Vembris, Robežvirsmas starp divām organiskajām vielām pētīšana ar fotoemisijas kvantu iznākuma spektroskopijas metodi, LU CFI 32. zinātniskā konference, Rīga, 2016. gada 17.-19. Februāris, Tēzes, 27.lpp.

- Raitis Grzibovskis, Aivars Vembris, Kaspars Pudzs, Molecule ionization energy and morphology dependence on film thickness of two indandione derivatives, 12th International young scientist conference “Developments in Optics and Communications”, Riga, March 21-23, 2016, Book of Abstracts p.6
- Raitis Grzibovskis, Aivars Vembris, Kaspars Pudzs, Ionization energy studies of P3HT-PCBM interface using photoemission yield spectroscopy, *16th Baltic Polymer Symposium*, Klaipeda, Lithuania, September 21-24, Book of Abstracts p.68
- Raitis Grzibovskis, Aivars Vembris, Organisko plāno kārtiņu virsmas potenciāla atkarība no metāla elektroda izejas darba kelvina zondes mērījumos, *LU CFI 33. zinātniskā konference Rīga, 2017. gada 22.-24. Februāris, Tēzes, 7.lpp*
- Raitis Grzibovskis, Aivars Vembris, Armands Sebris, Zigfrids Kapilinskis, Maris Turks, Energy level determination of purine containing blue light emitting organic compounds, SPIE Photonics Europe 2018, Organic Electronics and Photonics: Fundamentals and Devices, Strasbourg, France, April 22-26, 2018, 10687-47

Pateicības

Vislielākā pateicība manam darba vadītājam Dr.phys. Aivaram Vembrim par ļoti vērtīgajiem padomiem un idejām darba gaitā, kā arī par neizmērojamo pacietību darba vadīšanā.

Paldies laboratorijas vadītājam Dr.phys. Mārtiņam Rutkim, kurš neļāva atslābt un mudināja beidzot pabeigt darbu.

Pateicība Dr.phys. Kasparam Pudžam par paraugu SEM attēliem, kā arī par vērtīgajām diskusijām darba gaitā.

Pateicība Jānim Busenbergam par palīdzību elektronikas jautājumos, Andrejam Tokmakovam par palīdzību ar ķīmiju saistītos jautājumos, Igoram Mihailovam par organisko vielu nosaukumu skaidrošanu.

Pateicība visiem LU CFI Organisko materiālu laboratorijas kolēģiem par vērtīgajām diskusijām laboratorijas semināros un privātās sarunās, gan par draudzīgas atmosfēras radīšanu laboratorijā.

Pateicība Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātes ķīmiķiem par pētīto vielu sintēzi.

Paldies Jennifer Mann no Physical Electronics par UPS mērījumiem un datiem.

Paldies ģimenei par pacietību un atbalstu.

Pateicība par finansiālo atbalstu

- ERAF projektam No. 2010/0252/2DP/2.1.1.1.0/10/APIA/VIAA/009;
- ERAF 1.1.1.1 aktivitātes projektam Nr. 1.1.1.1/16/A/046;
- Valsts pētījumu programmai No.2014.10-4/VPP-3/21 (IMIS2);
- Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta Studentu un jauno zinātnieku projektiem Nr. SJZ2015/20 un SJZ2016/20.

Paldies arī tiem, ko varbūt esmu piemirsis, bet kuri ir palīdzējuši šī darba tapšanā.