



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 DARBA KOPSAVILKUMS

Doktora grāda iegūšanai fizikas nozarē
Apakšnozare: cietvielu fizika

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. habil. phys.* **Vidmantas Gulbinas**, Fizikālo zinātņu un tehnoloģiju centrs, Viļņa, Lietuva.

Promocijas darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātnes nozares specializētās 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
zinātnes nozares specializētās
promocijas padomes priekšsēdētājs:

prof. *Dr. habil. phys.* Uldis Rogulis

Promocijas padomes sekretāre:

Laureta Buševica

© Latvijas Universitāte, 2019
© Raitis Gržibovskis, 2019

ISBN 978-9934-18-447-5

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 biežuma, kā arī pētītās vielas elektriskās vadītspējas.

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

SATURA RĀDĪTĀJS

| | |
|--|----|
| 1. IEVADS | 6 |
| 1.1. Motivācija | 6 |
| 1.2. Darba mērķis un uzdevumi | 6 |
| 1.3. Autora ieguldījums | 7 |
| 1.4. Zinātniskā novitāte | 7 |
| 2. LITERATŪRAS APSKATS | 8 |
| 2.1. UPS pielietojums metāls – organiskā viela sistēmu pētījumos ... | 8 |
| 2.2. UPS pielietojums organiskā viela – organiskā viela sistēmu pētījumos | 8 |
| 2.3. FEIS izmantošana molekulas jonizācijas enerģijas noteikšanai .. | 10 |
| 2.4. Skenējošā Kelvina zonde | 11 |
| 3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA | 13 |
| 3.1. Paraugu pagatavošanas metodes | 13 |
| 3.1.1. Paraugu veidošana no šķīduma | 13 |
| 3.1.2. Termiskā iztvaicēšana vakuumā | 13 |
| 3.1.3. Pamatnes sagatavošana (ITO kodināšana) | 13 |
| 3.2. Darbā izmantotās iekārtas un metodes | 14 |
| 3.2.1. Jonizācijas enerģijas mērījumi | 14 |
| 3.2.2. Fotovadāmības mērījumi | 15 |
| 3.2.3. Virsmas potenciāla mērījumi | 16 |
| 3.2.4. Absorbcijas spektra mērījumi | 17 |
| 3.2.5. Četru kontaktu metode elektriskās vadītspējas mērījumiem | 17 |
| 3.2.6. Kārtnu biezuma mērījumi | 18 |
| 3.2.7. Skenējošā elektronu mikroskopa mērījumi | 18 |
| 3.2.8. Fotovoltaiskā efekta mērījumi | 18 |
| 4. REZULTĀTI UN DISKUSIJA | 20 |
| 4.1. Piranilidēna fragmentu saturošu savienojumu fotoelektriskie mērījumi | 20 |
| 4.1.1. Enerģijas līmeņu noteikšana | 20 |
| 4.1.2. Fotovoltaiskie mērījumi | 22 |
| 4.1.3. Secinājumi | 24 |
| 4.2. Elektrods – organiskā viela robežvirsmas pētījumi | 24 |
| 4.2.1. Secinājumi | 28 |
| 4.3. Organiskā viela – organiskā viela robežvirsmas pētījumi | 29 |

| | |
|---|----|
| 4.3.1. Slāņaini paraugi | 29 |
| 4.3.2. Tilpumā sajauktu vielu paraugi | 31 |
| 4.3.3. Secinājumi | 35 |
| 4.4. Virsmas potenciāla mērījumi | 36 |
| 4.4.1. Secinājumi | 40 |
| AIZSTĀVAMĀS TĒZES | 41 |
| LITERATŪRAS SARAĶSTS | 42 |
| AUTORA PUBLIKĀCIJAS | 45 |
| Ar darbu saistītās publikācijas | 45 |
| Citas autora publikācijas | 45 |
| KONFERENČU TĒZES | 47 |
| PATEICĪBAS | 49 |

1. IEVADS

1.1. Motivācija

Plašais organisko materiālu klāsts, iespējas mainīt materiāla īpašības, izmaiņot molekulas struktūru, kā arī iespējas izmantot t. s. šķīdumu uznešanas metodes, nosaka augošo organisko materiālu popularitāti dažādu ierīču veidošanā. Populārākās šādas ierīces ir organiskās gaismu emitējošās diodes (OLED) un organiskās saules šūnas (OPV). Šādu ierīču efektivitāti noteiks ne tikai aktīvā materiāla efektivitāte, bet arī dažādu materiālu savstarpējā saderība. 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]. 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 ultravioletā fotoelektronu spektroskopija (UPS), 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. Tādēļ 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 FEIS pielietojamību jonizācijas enerģijas noteikšanai;

- noteikt šīs metodes pielietojamību metāls – organiskā viela robežvirsmas pētījumos;
- noteikt FEIS pielietojamību organiskā viela – organiskā viela sistēmās (gan slāņainās, gan tilpumā samaisītās);
- noteikt skenējošās Kelvina zondes izmantošanas potenciālu enerģijas limeņu noteikšanai.

1.3. 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 fotovoltiskus – mērījumus. Veikti virsmas potenciāla mērījumi ar skenējošo Kelvina zondi, kā arī paraugu elektriskās vadītspējas mērījumi ar četrkontakta metodi. Autors ir veicis paraugus raksturojošus mērījumus – plāno kārtiņu absorbcijas mērījumus, kā arī noteicis plāno kārtiņu biežumus 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 automatiskai 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.

1.4. 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 biežuma. Apskatītas problēmas, kas saistītas ar šādu mērījumu veikšanu.

Pētītas jonizācijas enerģijas izmaiņas organiskā viela – organiskā viela robežvirsmas tuvumā polimēra un fullerēna atvasinājuma 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 biežuma. Iegūtie rezultāti saistīti ar pētītās vielas elektrisko vadītspēju.

2. LITERATŪRAS APSKATS

2.1. 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 [8–12]. Tā kā tiek mērīts izsisto elektronu kinētiskās enerģijas sadalījums, tad mērījumi tiek veikti ultraaugstā vakuumā.

UPS mērījumos bieži vien uz elektroda ar termisko sublimēšanu vakuumā tiek audzēta arvien biežāka organiskās vielas kārtiņa, veicot fotoelektronu emisijas mērījumus pie dažādiem kārtiņas biežumiem [13]. Tādā veidā tiek iegūta enerģijas līmeņu atkarība no kārtiņas biežuma. Polimēru plānās kārtiņas parasti iegūst no šķīduma ar, piemēram, rotējošā diska metodi. Šādā gadījumā inertā atmosfērā tiek veidota dažāda biežuma paraugu sērija un tiek iegūta enerģijas līmeņu atkarība no kārtiņas biežuma [14]. Visbiežāk pētījumi tiek veikti paraugiem, kur uz metāla tiek uznesta pētāmā viela. Taču ir atrodam arī pētījumi, kur uz polimēra kārtiņas tiek uzness metāls un pētīta šāda robežvirsmas [10, 15].

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 notiktu virsmas uzlādēšanās, kas noved pie tādiem nevēlamiem efektiem kā: 1) signāla kritums saistībā ar molekulu, kuras var atdot elektronu, skaita samazināšanos; 2) palielināta Kuloniskā pievilksnās (samazināta elektronu kinētiskā enerģija), kas nozīmē kļūdainus rezultātus. Saistībā ar zemo lādiņnesēju kustīgumu, UPS mērījumos pētītās kārtiņas parasti ir tikai līdz pārdesmit nm biezas. Kā parāda N. Koch ar līdzautoriem, virsmas uzlādēšanos var samazināt, ja mērījumu laikā paraugs tiek apstarots ar lāzeru [16]. Tas tiek skaidrots ar fotovadāmību, kas palīdz efektīvāk aizpildīt radušos caurumus pie parauga virsmas.

Problēmas var radīt arī pats ultravioletais (UV) starojums. Ir parādīts, ka UV starojuma radīta organiskā materiāla degradācija var izmainīt iegūto UPS spektru [16–18].

2.2. 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. 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 OV-OV robežvirsmu tuvumā [19]. 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 [20]. Tā kā organisko vielu kārtiņas UPS mērījumos ir ļoti plānas (tikai pārdesmit nm), tad ir novērotas arī enerģijas līmeņu izmaiņas OV-OV robežvirsmas tuvumā, ko ietekmē zem kārtiņas esošais elektrods [21, 22].

Kaut arī liela daļa OV-OV robežvirsmas pētījumu tiek veikta sistēmām, kas veidotas ar termisko iztvaicēšanu vakuumā, ir atrodamī 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 poli(tiēno[3,4-b]-1,4-dioksān-2,4-diila) poli(stirolsulfonskābes) sāls (PEDOT:PSS) tuvumā [23]. 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 jauktajām sistēmām. 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 [24]. Pētījums parāda, ka enerģijas līmeņi, kas iegūti atsevišķām vielām var radīt kļūdainu priekšstatu par šo materiālu efektivitāti reālās sistēmās. Huai-Xin Wei ar līdzautoriem ir pētījis, kā šādās sistēmās enerģijas līmeņu nobīdes ietekmē paraugu pēcapstrāde (paraugu karsēšana dažādās temperatūrās) [25]. Paraugu karsēšana noved pie fāzu atdalīšanās un daļējas molekulu sakārtošanas, kas savukārt noved pie vakuuma līmeņa nobīdes robežvirsmas dipola dēļ. Savukārt Chi Yan pētījumā ir parādīta enerģijas līmeņu izmaiņas atkarībā no aktīvajā slānī esošo vielu masu attiecības [26].

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. Pētījumos ir novērots P3HT:PCBM masu attiecības gradients kārtiņas biežumā: parauga virsmas tuvumā P3HT koncentrācija ir lielāka, nekā PCBM, saistībā ar to, ka polimēra virsmas enerģija ir mazāka [27]. Tā kā UPS skenēšanas dziļums ir tikai līdz 2 nm, 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 [28]. 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 [29]. Arī šajā gadījumā UPS signāls pamatā tika iegūts no polimēra, kas principiāli apgrūtinā 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) [30]. Autori iegūva, 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 ir salīdzināmas 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.

2.3. 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 [31–35]. Šādā veidā ir veikti izejas darba mērījumi dažādiem metāliem [36], kā arī apvienojumā ar skenējošo Kelvina zondi ir pētīti perovskītu materiāli saules šūnās [37]. Tāpat, ja sistēmā nav nepieciešams ultraaugsts vakuums, ir iespējams pētīt un novērtēt dažādu gāzu ietekmi uz organiskajiem materiāliem un to enerģijas līmeņu vērtībām [38].

Ar FEIS ir iespējams noteikt ne tikai pašu materiālu jonizācijas enerģiju, bet arī pētīt enerģijas līmeņu izmaiņas metāls – organiskā viela robežvirsmas tuvumā. Tāpat kā UPS mērījumos, uz elektroda ar termisko iztvaicēšanu vakuumā tiek audzēta arvien biežāka 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 biežumam. Iegūta nobīde tiek saistīta ar robežvirsmas dipola izveidošanos. Līdzīga zelta izejas darba samazināšanās par 0,80 eV ir novērota uznesot vara ftalocianīna (CuPc) kārtiņu. [39]

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/ [60-I_h]fullerēns (C₆₀)) sistēmas pētīšanai [40].

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

2.4. Skenējošā Kelvina zonde

Skenējošā Kelvina zonde ir vienkārša metode, ar kuru ir iespējams mērīt ne tikai tīru metālu izejas darbu, bet arī ārējas iedarbības radītas izejas darba vērtības izmaiņas, piem., indija alvas oksīda (ITO) izejas darba izmaiņas UV starojuma ietekmē [41, 42].

Atsevišķos gadījumos SKP ir veiksmīgi izmantota arī organisku materiālu pētījumos, piem., pētot metālu un polimēru mijiedarbību [43], kā arī Fermi līmeņu noteikšanā perovskīta saules šūnās [37]. 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 C₆₀ virsmas potenciālu metāls/C₆₀ paraugu gadījumā [44]. Līdzīgus rezultātus ir ieguvusi T. R. Ohno ar līdzautoriem, kas ir pētījis C₆₀ uz dažādiem metāliem, izmantojot UPS [45]. Šajos gadījumos autori secina, ka iegūtie rezultāti raksturo C₆₀ Fermi līmeni.

Pretrēja situācija ir novērojama poli(3-arilītiofēna) 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 [46]. Līdzīgus rezultātus ieguva arī Y. Harima ar līdzautoriem, pētot dažādus organiskus savienojumus [47]. Autori šos rezultātus skaidro ar vāju lādiņnesēju pārnesei 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 [48], 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 skenējošās Kelvina zondes (SKP), un vērtībām, kas iegūtas, izmantojot difūzijas potenciāla mērījumus un Šotki-Mota likumu. Šis 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 [49, 50]. Autori piedāvā divus skaidrojuma 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 pārneses starp metālu un TPD nenotiek metāla un TPD Fermi līmeņu izlīdzināšanās [51].

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. Ši iemesla dēļ SKP biežāk tiek izmantota kā metode relatīvu mērījumu veikšanai, piem., pētot gāzu difūziju materiālos [52, 53], kā arī pētot dažādu metālu sakausējumus un to koroziju [54–56], tā vietā, lai veiktu absolūtus mērījumus, kā piemēram, organisku materiālu Fermi līmeņa noteikšanai.

3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

3.1. Paraugu pagatavošanas metodes

3.1.1. 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 uzness šķīdums ar pētāmo vielu. Pamatnei rotējot, centrālās spēka iespaidā liela daļa šķīduma tiek aizsviesta prom no pamatnes. Izvaiķojot šķīdinātājam, šķīduma viskozitāte palielinās, līdz izveidojas cieta pētāmās vielas kārtiņa.

Darbā tika izmantota rotējošā diska iekārta Laurell WS-650 Sx-GNPP/Lite. Šai iekārtai iespējams uzstādīt nepieciešamo rotācijas ātrumu, paātrinājumu, kā arī rotācijas ilgumu.

3.1.2. Termiskā iztvaicēšana vakuumā

Termiskās iztvaicēšanas vakuumā metodes būtība ir cietu vielu iztvaicēšanā pie noteiktas temperatūras un spiediena ar sekojošu sublimāciju uz pamatnes. Šī metode tika izmantota šķīdinātājos nešķīstošu mazmolekulāru organisko vielu plāno kārtiņu iegūšanai, kā arī metāla elektrodu uznešanai.

Praugu pagatavošanai tika izmantota laboratorijā veidota termiskās iztvaicēšanas vakuumā iekārta. Iekārta sastāv no vakuuma kameras, kurā vakuumu nodrošina turbomolekulārais sūkņis, statīva ar paraugu turētājiem iztvaicēšanas avotiem, kā arī strāvas avota. Sublimēšana tika veikta, kad spiediens kamerā bija $1 \cdot 10^{-5}$ mbar vai zemāks.

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. Uznešanas ātrums un uznestās kārtiņas biežums tika mērīts ar kalibrētu kvarca rezonatoru palīdzību.

3.1.3. Pamatnes sagatavošana (ITO kodināšana)

Visos fotoelektriskajos mērījumos kā paraugu pamatne tika izmantoti ar indija alvas oksīdu (ITO) pārklāti stikliņi ar $20 \Omega/\text{kv}$. pretestību. Lai iegūtu vajadzīgās formas un izmēra elektrodu, daļa no ITO bija jānokodina. Uz 1×1 collu lielām stikla pamatnītēm vajadzīgajā formā un izmērā tika uzlīmēta līmlente (Scotch Crystal tape). Pēc tam stikliņš tika iemērķts sālsskābē, kam tika pievienotas cinka granulas, kuru reakcijā rodas ūdeņradis, kas nokodina neaplīmēto ITO elektrodu. Pēc tam stikliņi tika noskaloti ar destilētu ūdeni un no tiem tika noņemta līmlente, tad noskaloti acetonā. Tad stikliņi tika iemērķti hloroformā

un uz 15 minūtēm ievietoti ultraskaņas vanniņā, kam sekoja iemērķšana acetona un 15 minūšu ilga skalošana 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.

3.2. Darbā izmantotās iekārtas un metodes

3.2.1. Jonizācijas enerģijas mērījumi

Paraugi molekulu jonizācijas enerģijas mērījumiem tika veidoti par pamatni ņemot ar ITO pārklātus stikliņus, kam ar 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.

Kārtnas no šķīdumiem tika veidotas no hloroforma šķīduma. 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 šķīdinātajos nešķīstošām vielām, paraugi tika veidoti, izmantojot termisko sublimēšanu vakuumā. Plānās kārtiņas tika uznestas laboratorijā veidotajā termiskās iztvaicēšanas iekārtā. Sublimēšana notika pie $1 \cdot 10^{-5}$ mbar vai zemāka spiediena un uznešanas ātrums bija 0,5–1 nm/s.

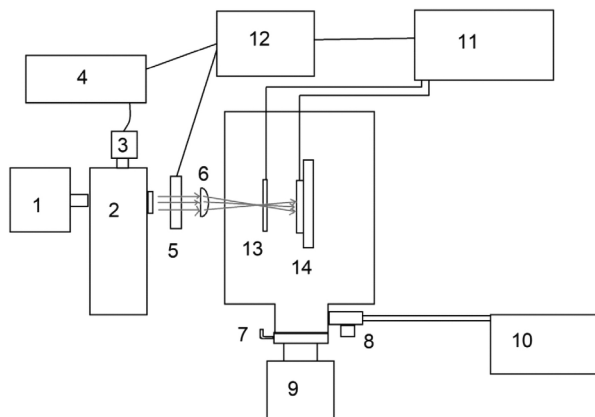
Paraugu sērijās, kurās tika skatīta jonizācijas enerģijas atkarība no kārtiņas biezuma, šis biezums tika regulēts atkarībā no paraugu veidošanā izmantotās metodes: termiskajā sublimēšanā kārtiņas biezums tika variēts, mainot sublimēšanas ilgumu; no šķīdumiem pagatavotajiem paraugiem tika variēta vielas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

Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta Organisko materiālu laboratorijā tika izveidota iekārta materiālu jonizācijas enerģijas mērījumiem, izmantojot fotoelektronu emisijas iznākuma spektroskopiju (FEIS). Iekārtas uzbūve parādīta 3.1. attēlā. FEIS iekārta sastāv no: 1) baltās gaismas avota (Energetiq LDLS EQ-99), 2) monohromatora (MYM-1), 3) soļu motora, 4) soļu motora vadības bloka, 5) aizvara (Newport 76993), 6) cilindriskas kvarca lēcas, 7) vārsta, 8) vārsta, 9) turbomolekulārā sūkņa (Ilmvac CDK 240), 10) priekšvakuuma sūkņa (Edwards nXDS 6i), 11) elektrometra (Keithley 617), 12) datora, 13) vara elektroda izsisto elektronu saķeršanai, 14) parauga turētāja ar paraugu.

UV starojums tika safokusēts uz spraugu elektrodā. Izejot cauri spraugai (2×15 mm), gaismas stars atkal kļuva platāks, apgaismojot aptuveni 6×15 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.



3.1. attēls. FEIS iekārtas shēma. Apzīmējumi ir paskaidroti tekstā

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°.

3.2.2. Fotovadāmības mērījumi

Fotovadāmības mērījumiem tika izmantoti tie paši paraugi, kas jonizācijas enerģijas mērījumos. 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 25 nm. Pie šāda biezuma Al elektrods ir elektrovadošs, bet 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).

Fotovadāmības mērījumu sistēma bija līdzīga fotoelektronu emisijas mērījumos izmantotajai. Atšķirībā no fotoelektronu emisijas, kur elektronus saķerošais elektrods atradās 2 cm attālumā no parauga virsmas, fotovadāmības mērījumos augšējais elektrods atradās uz pašas kārtiņas. Šajā gadījumā elektriskie kontakti tika pievienoti pie ITO un Al. Fotovadāmības mērījumos gaisma tika safokusēta 3 × 3 mm lielo laukumu, kur pārklājās Al un ITO elektrodi. Fotovadāmības

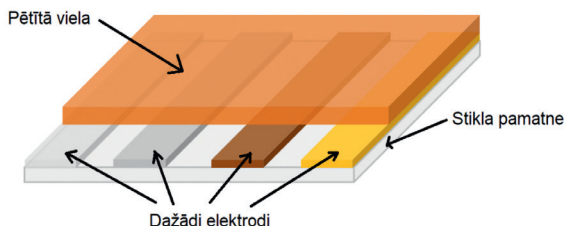
spektrālā atkarība tika mērīta ar 5 nm soli, viļņa garumu intervālu izvēloties atkarībā no pētītās vielas gaismas absorbcijas spektra.

3.2.3. Virsmas potenciāla mērījumi

Paraugi tika veidoti uz stikliņiem, kam 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). Uznešana notika pie $1 \cdot 10^{-5}$ mbar liela spiediena ar 0,15–0,20 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. 3.2. attēlu).

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)dimalonitrils (TCNQ) un TPD paraugi tika iegūti ar termisko iztvaicēšanu vakuumā, izmantojot laboratorijā veidoto sublimēšanas iekārtu. 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. 3.2. attēlu).

Pārējās vielas – 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. Kārtiņas no šīm vielām tika veidotas ar rotējošā diska metodi. Paraugu pagatavošanas parametri bija tādi paši kā aprakstīts 3.2.1. nodaļā. Šo paraugu biezums bija no 400 līdz 600 nm.



3.2. attēls. Parauga shēma virsmas potenciāla mērījumiem ar Kelvina zondi

Organisko vielu virsmas potenciāla mērījumi tika veikti izmantojot KP Technology SKP5050 Kelvina zondes iekārtu, kas nodrošina mērījumu precizitāti līdz 3 meV. KP Technology veidotajās Kelvina zondes mērījumu iekārtās tiek pielietots “peak-to-peak” sprieguma princips, kurā tiek mainīts uzliktais spriegums (U_{appl}) un tiek reģistrēts iegūtais spriegums (U_{ptp}) [57]:

$$U_{ptp} = (\Delta\Phi - U_{appl})RC_0\omega\epsilon \sin(\omega t + \theta) \quad 3.1.$$

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. Tā kā starp uzlikto un nomērīto spriegumu ir lineāra sakarība, tad no šiem mērījumiem var noteikt $\Delta\Phi$.

Pirms katras mērījumu sērijas Kelvina zonde tika kalibrēta, izmantojot augsti orientēta pirolītiskā grafiņa (highly oriented pyrolytic graphite (HOPG)) paraugu, kura izejas darba vērtība ir zināma: $\Phi_{\text{HOPG}} = 4,93 \pm 0,03$ eV [47].

3.2.4. Absorbcijas spektra mērījumi

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/min-s, 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 veidojas optiski dzidras kārtiņas, tās tika uznestas pie $1 \cdot 10^{-5}$ mbar vai zemāka spiediena ar ātrumu 0,5 nm/s.

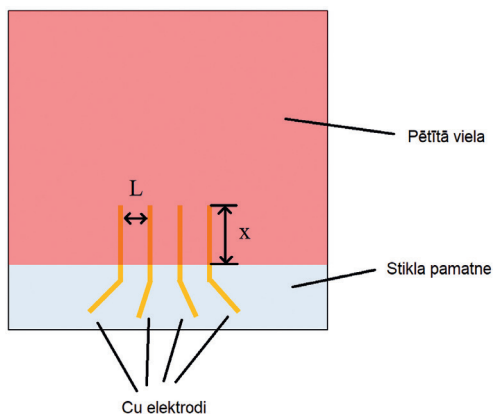
Gaismas absorbcijas un caurlaidības spektri tika mērīti ar augstas izšķirtspējas spektrometru Ocean Optics HR4000CG-UV-NIR. Tā mērījumu diapazons ir no 200 nm līdz 1100 nm, tomēr aprēķinos visbiežāk tika izmantots spektrālais apgabals starp 300 nm un 700 nm viļņa garumu.

3.2.5. Četru kontaktu metode elektriskās vadītspējas mērījumiem

Paraugi 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. Vara elektrodu tika iegūti ar termiskās iztvaicēšanas vakuumā metodi, vajadzīgo formu panākot ar masku palīdzību. Iegūto paraugu shēma ir redzama 3.3. attēlā.

Paraugu veidošanas parametrus skatīt iepriekšējās nodaļās.

Četru kontaktu metodes iekārta sastāvēja no KEITHLEY 6487 ampēmetra ar iebūvētu sprieguma avotu un KEITHLEY 6514 elektrometra. Elektrometrs tika pieslēgts pie parauga vidējiem kontaktiem (skat. 3.3. attēlu) un tika mērīta sprieguma starp šiem kontaktiem vērtība. Savukārt ampēmetrs ar iebūvēto sprieguma avotu tika pievienots parauga ārējiem kontaktiem. No iegūtās voltampēru raksturliķnes un parauga parametriem tika aprēķināta materiāla īpatnējā elektriskā vadītspēja.



3.3. attēls. Parauga shēma elektriskās vadītspējas noteikšanai

3.2.6. Kārtnu biezuma mērījumi

Pētīto kārtnu biezums tika mērīts ar virsmas profilometru Veeco Dektak 150. Šajā metodē tiek reģistrēts pāri paraugam slidošas zondes (“adatas”) pozīcija, kas pēc tam tiek attēlota mērījumu programmā. Tā kā organiskie materiāli ir relatīvi mīksti, tad spēks, ar kādu adata spiež uz parauga virsmu, tika izvēlēts mazs ($\sim 10 \mu\text{N}$). Šajā darbā visos mērījumos izmantotās adatas gala diametrs bija $12,5 \mu\text{m}$.

3.2.7. Skenējošā elektronu mikroskopa mērījumi

Paraugu morfoloģijas pētījumiem tika izmantots Tescan Lyra SEM-FIB skenējošais elektronu mikroskops. Darbā izmantotais elektronus paātrinātais spriegums bija 5–10 kV. Paraugu virsma tika skatīta 1000 līdz 10 000 reizu lielā palielinājumā.

3.2.8. Fotovoltiskā efekta mērījumi

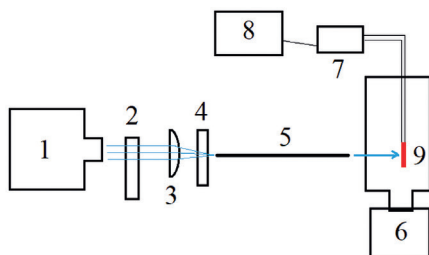
Paraugi fotovoltiskā efekta mērījumiem tika veidoti uz ITO pārklātiem stikliņiem, kur ITO bija nokodināts, atstājot 1 cm platu elektrodu. Tam pa virsu ar rotējošā diska metodi tika uznesta PEDOT:PSS kārtna, kas kalpoja kā caurumu ekstrakcijas slānis. PEDOT:PSS uznešanas parametri bija: paātrinājums – 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.

Aktīvais slānis tika veidots, hloroformā izšķīdinot pētīto vielu (vienu no trim piranilidēna fragmentu saturošiem savienojumiem) un PCBM. Vielu masu attiecība bija 1:1. Iegūtā šķīduma koncentrācija visos gadījumos bija 60 mg/ml. Arī aktīvais slānis tika uzvests 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 uznesti 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_2 un Al elektrodu forma un novietojums tika kontrolēti ar masku palīdzību.

Iegūtā parauga struktūra bija ITO/ PEDOT:PSS/ pētītā viela: PCBM/ BaF_2 / Al.



3.4. attēls. Fotovoltaiško mērījumu veikšanas iekārta. Apzīmējumi ir paskaidroti tekstā

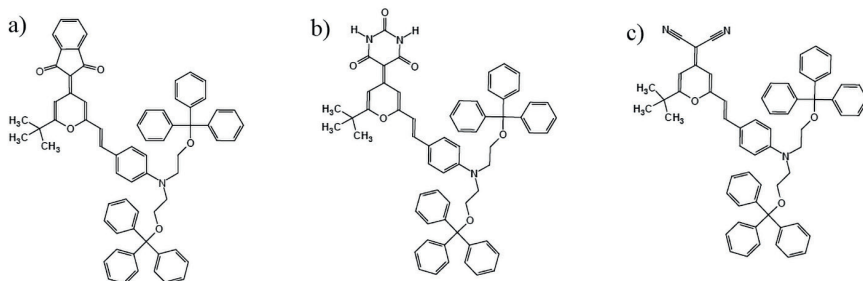
Fotovoltaiško efektu raksturošanai vajadzīgie lielumi tika iegūti no voltampēru raksturlīkņu mērījumiem. Šajos mērījumos spriegums tika mainīts robežās no -0,1 V līdz ($U_{oc} + 0,04$) V spriegumam ar 0,01 V lielu soli. Eksperimentos tika izmantota 3.4. attēlā redzamā iekārta, kurā izmantoti: 1) ksenona 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.

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

4. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

4.1. 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 4.1. attēlā.



4.1. attēls. Piranilidēna fragmentu saturošu molekulu ķīmiskā struktūra:

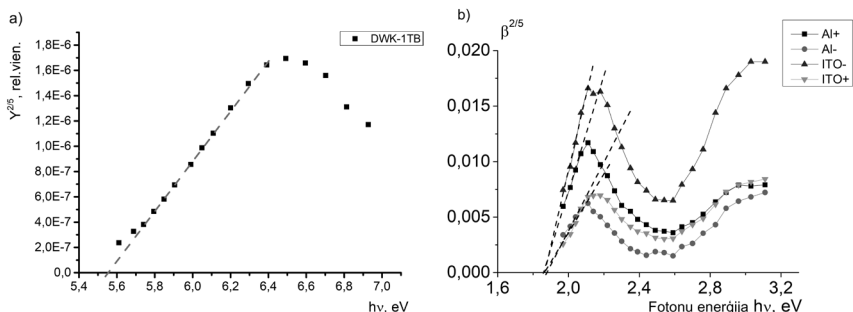
a) ZWK-1TB; b) JWK-1TB; c) DWK-1TB. Pilnie vielu nosaukumi doti tekstā

Šo savienojumu elektronu akceptorajām grupām pievienotās lielās, telpiskās grupas samazina molekulu savstarpējo mijiedarbību, ļaujot paraugus veidot no šķīdumiem. Pētīto savienojumu sintēze ir aprakstīta [58]. Šo savienojumu absorbcija ir spektra redzamajā daļā starp 400 nm un 600 nm viļņa garumu. Tie ir tuvi Saules intensitātes spektrālajam sadalījumam redzamajā spektra apgabalā, kas varētu ļaut iegūt efektīvas saules šūnas.

4.1.1. Enerģijas līmeņu noteikšana

Pētītajiem savienojumiem, izmantojot FEIS metodi, tika noteikts jonizācijas enerģijas līmenis. 4.2. a attēlā ir parādīta fotoelektronu emisijas iznākuma spektrālā atkarība DWK-1TB paraugam. Fotoelektronu emisijas spektrā tiek atrasts $Y^{2/5}(h\nu) = 0$. Iegūtā vērtība tiek uzskatīta par pētītā savienojuma jonizācijas enerģiju (I).

Pētītajām vielām tika veikti fotovadāmības mērījumi, lai iegūtu enerģijas spraugas starp jonizācijas enerģiju un elektronu afinitāti vērtību. No šiem mērījumiem tika aprēķināta fotovadāmības kvantu efektivitāte $\beta(h\nu)$ un iegūta tās spektrālā atkarība. Tika noteikts punkts, kurā $\beta^{2/5}(h\nu) = 0$ (skat. 4.2. b attēlu), kas tiek uzskatīts par fotovadāmības sliekšņa vērtību (E_{th}) [59, 60].



4.2. attēls. a) DWK-1TB jonizācijas enerģijas noteikšana; b) JWK-1TB fotovadāmības sliekšņa enerģijas noteikšana

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

$$E_a = I - E_{th} \quad 4.1.$$

Tādā pašā veidā tika iegūtas arī enerģijas līmeņu vērtības elektronu akceptorajam materiālam PCBM. Šo materiālu enerģijas līmeņu vērtības ir apkopotas 4.1. tabulā.

4.1. tabula. Piranilidena fragmentu saturošu savienojumu enerģijas līmeņu vērtības un sagaidāmā atvērtās ķēdes sprieguma (U_{oc}) vērtība “pētītā viela: PCBM” saules šūnā

| Organiskā viela | I , eV ($\pm 0,03$ eV) | E_{th} , eV ($\pm 0,03$ eV) | E_a , 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 | |

Atvērtās ķēdes spriegums (U_{oc}) nosaka maksimālo no saules šūnas iegūstamo sprieguma vērtību. U_{oc} aprēķināšanai ir iegūta empīriskā formula:

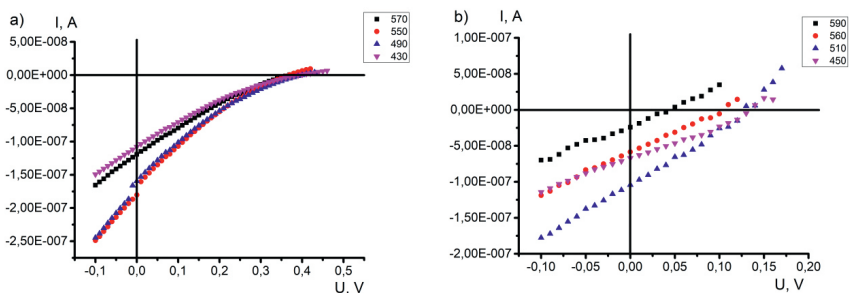
$$U_{oc} = \frac{1}{e}(I_d - E_{a,a}) - 0,3V \quad 4.2.$$

kur I_d elektronu donora materiāla jonizācijas enerģija, bet $E_{a,a}$ ir elektronu akceptora materiāla elektronu afinitātes līmenis [61].

Izmantojot iegūtās molekulu enerģijas līmeņu vērtības, tika aprēķināts atvērtās ķēdes spriegums katram piranilidēna fragmentu saturošam savienojumam kombinācijā ar PCBM, ja tiek veidota organiska saules šūna (skat. 4.1. tabulu). Šādām saules šūnām varētu sagaidīt relatīvi lielu U_{oc} , kas būtu 1,50 V un vairāk. Līdz šim iegūtās U_{oc} vērtības organiskajās saules šūnās parasti ir līdz 1V [62].

4.1.2. Fotovoltaiskie mērījumi

Pētītajiem paraugiem pie dažādiem krītošās gaismas viļņa garumiem tika uzņemtas voltampēru raksturlieknes. Iegūto likņu piemēri JWK-1TB:PCBM (4.3. a attēls) un ZWKI-1TB:PCBM (4.3. b attēls) paraugiem parāda izteiktas atšķirības starp pētītajiem savienojumiem.



4.3. attēls. Voltampēru raksturliekņu 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, sagaidāmo 1,50 V vietā. Tāpat ir redzams, ka JWK-1TB:PCBM paraugam voltampēru raksturlieknes ir ieliektas, kas norāda uz problēmām ar lādiņnesēju ekstrakciju no parauga.

No nomērītajām voltampēru raksturlieknēm, tiek iegūti tādi fotovoltaisko efektu raksturojoši parametri kā īsslēguma strāvas blīvums j_{sc} ($\mu A/cm^2$), atvērtās ķēdes spriegums U_{oc} (V), un ģenerētā lādiņnesēja uz krītošo fotonu efektivitāte (Incident Photon to Charge Carrier Efficiency) IPCE (%) [63]:

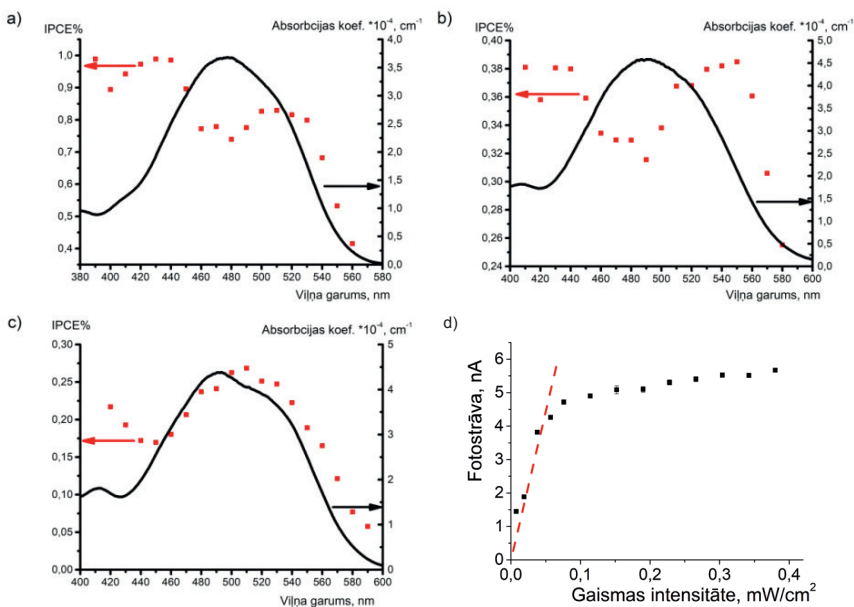
$$IPCE(\%) = \frac{j_{sc}(mA/cm^2)}{i_{kr}(mW/cm^2)} \cdot \frac{1240}{\lambda(nm)} \cdot 100 \quad 4.3.$$

kur i_{kr} ir krītošās gaismas intensitāte. IPCE spektrālā atkarība parāda, kurā spektra apbālā saules šūna strādā efektīvi un kurā apbālā ir novērojami spēcīgi zudumi [64]. Iegūtie rezultāti ir apkopoti 4.2. tabulā.

4.2. tabula. Fotovoltaisko efektu raksturojošo lielumu maksimālās vērtības

| Sistēma | $j_{sc,max}$ $\mu A/cm^2$ | $U_{oc,max}$ V | IPCE $_{max}$ % |
|--------------|---------------------------|----------------|-----------------|
| ZWK-1TB:PCBM | 0,76 | 0,17 | 0,3 |
| JWK-1TB:PCBM | 1,10 | 0,40 | 0,4 |
| DWK-1TB:PCBM | 2,50 | 0,60 | 1,0 |

4.4. a–c attēlā 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, kas norāda uz izveidotās sistēmas nespēju tikt galā ar saģenerēto lādiņnesēju skaitu. Šajos paraugos notiek caurumu un elektronu rekombinācija, pirms lādiņnesēji ir paspējuši tikt ārā no parauga. ZWK-1TB:PCBM parauga IPCE spektrs atkārtos absorbcijas spektru, kas varētu norādīt, ka šī sistēma vislabāk spēj aizvadīt saģenerētos lādiņnesējus. Tomēr, DWK-1TB:PCBM efektivitātes minimumā ir vismaz divreiz efektīvāks par ZWK-1TB:PCBM sistēmu.



4.4. attēls. IPCE % un absorbcijas spektra salīdzinājums a) DWK-1TB:PCBM paraugam; b) JWK-1TB:PCBM paraugam; c) ZWK-1TB:PCBM paraugam; d) Fotostrāvas atkarība no kritošās gaismas intensitātes JWK-1TB:PCBM paraugam pie 490 nm viļņa garuma

JWK-1TB:PCBM paraugam tika uzņemta ģenerētās fotostrāvas atkarība no krītošās gaismas intensitātes pie 490 nm viļņa garuma, kas atbilst JWK-1TB absorbcijas maksimumam. Kā redzams 4.4. d attēlā, sākotnēji, palielinoties gaismas intensitātei, iegūtā fotostrāvas vērtība lineāri pieaug, bet, gaismas intensitātei sasniedzot aptuveni $50 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, fotostrāva tiecas uz piesātinājumu. Tas nozīmē, ka JWK-1TB:PCBM sistēma spēj tikt galā tikai ar nelielu daļu saģenerēto lādiņnesēju.

Visi enerģijas līmeņu mērījumi ir veikti tīru vielu relatīvi biežām (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.

4.1.3. Secinājumi

Kaut arī pēc noteiktajām enerģijas līmeņu vērtībām “pētītā viela:PCBM” sistēmām būtu sagaidāms, ka atvērtās ķēdes spriegums (U_{oc}) būtu ap 1,50 V, tomēr DWK-1TB:PCBM gadījumā tas bija 0,60 V, bet ZWK-1TB:PCBM gadījumā pat tikai 0,17 V.

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 ($50 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) ir novērojama fotostrāvas piesātināšanās.

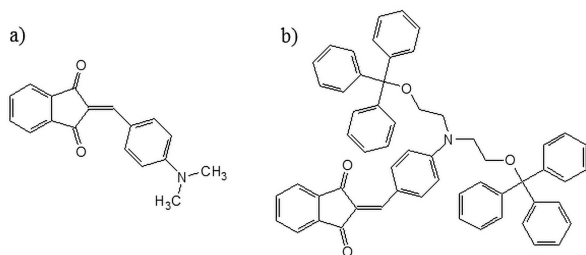
Enerģijas līmeņu vērtības, ko iegūst tīru materiālu mērījumos, ne vienmēr sniedz informāciju par to, kāda būs materiālu saderība. Ir nepieciešami mērījumi, kas spēj noteikt robežvirsmu starp dažādiem materiāliem ietekmi uz visas sistēmas efektivitāti.

4.2. Elektrods – organiskā viela robežvirsmas pētījumi

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

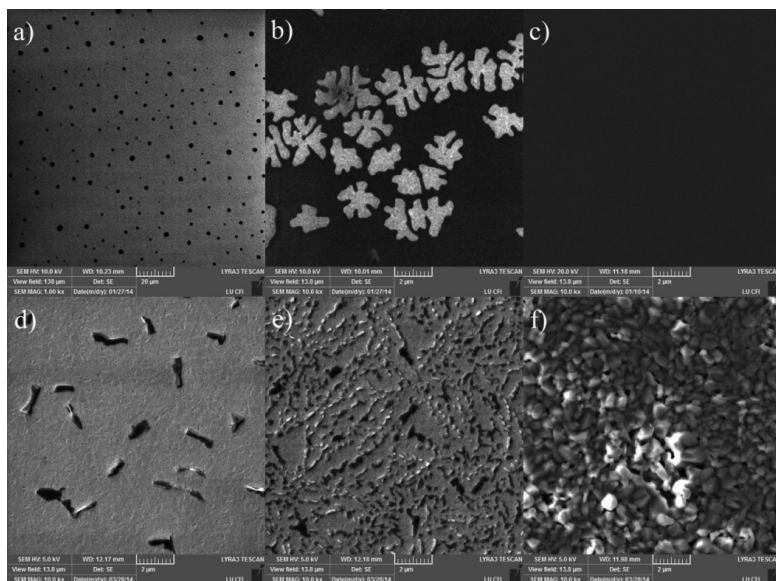
Tika izveidotas divas paraugu sērijas – vienā sērijā uz ITO pārklātiem stikliņiem ar termisko iztvaicēšanu vakuumā tika uzņemti DMABI, savukārt otrā sērijā tika pētīts DMABI-6Ph. DMABI ir labi pazīstams un zināms savienojums, kura fotoelektriskās īpašības ir pētītas jau iepriekš [65, 66].

No DMABI (4.5. a attēls) iegūtās kārtiņas ir polikristāliskas, tāpēc, lai samazinātu mijiedarbību starp blakus esošajām molekulām, abas metila grupas DMABI molekulā tika aizstātas ar telpiskajām tritiloksietila grupām (skat. 4.5. b attēlu). Šīs grupas veicina amorfu kārtiņu veidošanos, tās pagatavojot no šķīdumiem. Abi šie savienojumi ir sintezēti Prof. V. Kokara grupā, Rīgas Tehniskajā universitātē, un to sintēze ir publicēta [67, 68].



4.5. attēls. Pētītās vielas: a) DMABI; b) DMABI-6Ph

Iegūto paraugu kvalitātes un morfoloģijas noteikšanai tika izmantots skenējošais elektronu mikroskops (SEM) un ar to iegūtie paraugu virsmas attēli.



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

Tā kā DMABI-6Ph gadījumā SEM attēlos netika novēroti nekādi kristalīti (4.6. a–c attēls), tad var pieņemt, ka iegūtās kārtiņas ir amorfās. Nemainot kārtiņas uznešanas parametrus (rotēšanas ātrums, paātrinājums), kārtiņas biežumu ir iespējams izmainīt, variējot pētītās vielas koncentrāciju šķīdumā [69]. Jo

mazāka ir vielas koncentrācija, jo plānākas kārtiņas iespējams iegūt. Paraugam, kura pagatavošanai tika izmantots šķīdums ar koncentrāciju 0,5 mg/ml, var novērot tikai atsevišķas pilienveida saliņas uz pamatnes (tumšie punkti 4.6. a attēls). Palielinot izmantotā šķīduma koncentrāciju, arī iegūto saliņu izmēri palielinājās, līdz tās sāka apvienoties, atstājot vairs tikai atsevišķus nepārklātus ITO apgabalus (gaišie laukumi 4.6. b attēls). Nepārtrauktas, kvalitatīvas kārtiņas tika iegūtas izmantojot šķīdumus ar 15 mg/ml vai lielāku vielas koncentrāciju šķīdinātājā. Šajā gadījumā iegūtais DMABI-6Ph kārtiņas biezums bija aptuveni 100 nm.

DMABI gadījumā iegūtie paraugi bija polikristāliski. Plānāko kārtiņu gadījumā tika iegūti tikai atsevišķi kristalīti (4.6. d attēls.), kuru garums bija no 500 nm līdz pat 1,5 μm. Pat tad, kad kārtiņas biezums bija 120 nm, paraugu joprojām veidoja atsevišķi kristalīti (4.6. e attēls), kas uz ITO virsmas sāka organizēties, sakārtojoties garās ķēdēs, pieaugot uznestajam vielas daudzumam. Parauga biežumam sasniedzot 1 μm, pamatnes virsma bija pilnībā pārklāta, veidojot nepārtrauktu kārtiņu (4.6. f attēls).

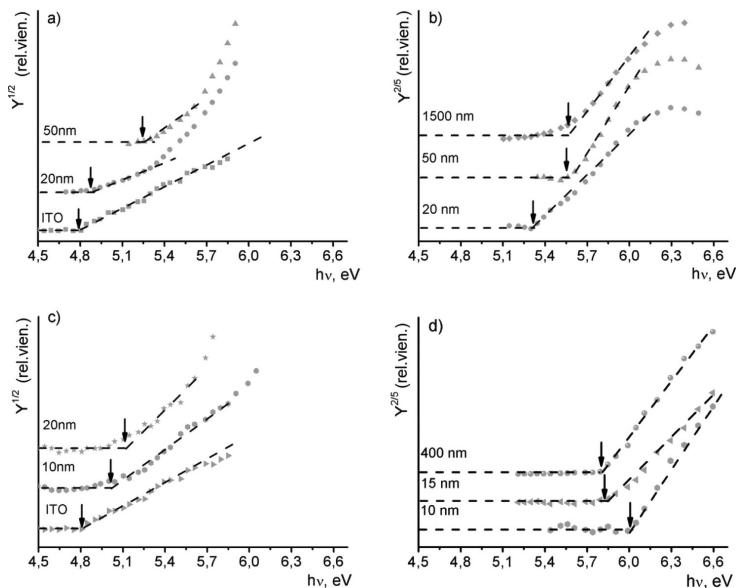
Lai iegūtu ITO izejas darba vērtību, tika attēlota fotoelektronu emisijas iznākuma $Y^{1/2}(hv)$ spektrālā atkarība. Grafika augošā daļa tika aproksimēta ar lineāru funkciju līdz $Y^{1/2}(hv) = 0$, kas tiek uzskatīta par ITO izejas darba vērtību. Tīra ITO gadījumā $\Phi_{ITO} = 4,79 \pm 0,03$ eV, kas labi sakrīt ar literatūrā atrodamajām vērtībām [70, 71]. Kad ITO tika pārklāts ar plānu organiskās vielas kārtiņu, tika novērota tā izejas darba nobīde, kas tiek saistīta ar vakuuma līmeņa nobīdi metāls – organiskā viela robežvirsmas tuvumā. DMABI paraugu gadījumā ITO izejas darbs palielinājās par $\Delta = 0,40$ eV, sasniedzot 5,20 eV (skat. 4.7 a attēlu). 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. 4.7. c attēlu). Tiek uzskatīts, ka šādas vakuuma līmeņa nobīdes rada elektriskais dipols pie elektrods – organiskā viela robežvirsmas [12, 13]. Šajā gadījumā to varētu izraisīt molekulu pastāvīgo dipolu sakārtošanās ITO / organiskā viela robežvirsmas tuvumā.

Abu organisko vielu paraugu sērijām tika iegūta jonizācijas enerģijas atkarība no kārtiņas biezuma. 4.7. a un c attēlā ir redzams, ka pēc lineāra ITO radītā signāla pieauguma seko straujš organiskās vielas radīts signāla pieaugums. Šādā gadījumā fotoelektronu emisijas signālu var izteikt kā divu atsevišķu un neatkarīgu signālu summu [72]:

$$Y(hv) = x(hv - \Phi_{ITO})^2 H(hv - \Phi_{ITO}) + y(hv - I)^{5/2} H(hv - I) \quad 4.4.$$

kur x un y ir konstantes, kas parāda attiecīgi ITO un organiskās vielas radītā signāla lielumu, $H(E)$ ir Hevisaida funkcija, kuras vērtība ir

$$H(E) = \begin{cases} 0, & \text{ja } E \leq 0 \\ 1, & \text{ja } E > 0 \end{cases} \quad 4.5.$$

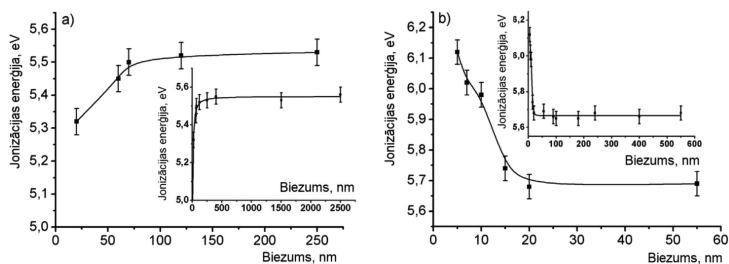


4.7. attēls. Izejas darba un jonizācijas enerģijas noteikšana atkarībā no organiskās vielas kārtiņas biezuma a) ITO, pārklātam ar DMABI; b) DMABI; c) ITO, pārklātam ar DMABI-6Ph; d) DMABI-6Ph

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 $Y^{2/5}(hv)$ tika attēlots atkarībā no fotonu enerģijas un grafika augošā daļa aproksimēta ar lineāru funkciju līdz $Y^{2/5}(hv) = 0$.

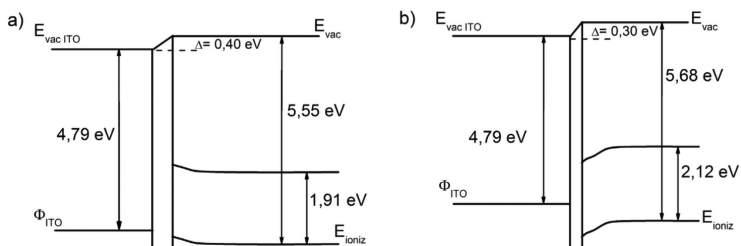
4.7. b un d attēlā ir parādīta attiecīgi DMABI un DMABI-6Ph fotoelektronu emisijas spektrālā atkarība dažāda biezuma kārtiņām.

DMABI gadījumā tā jonizācijas enerģija palielinās, palielinoties kārtiņas biezumam. Tam sasniedzot 70 nm, jonizācijas enerģijas sasniedz plato vērtību $I_{\text{DMABI}} = 5,55 \pm 0,03$ eV. Tālāka kārtiņas biezuma palielināšana jonizācijas enerģiju vairs neizmaina (skat. 4.8. a attēlu). DMABI-6Ph gadījumā jonizācijas enerģija samazinās, palielinoties kārtiņas biezumam. Plato vērtība ir sasniegta jau 20 nm biežai kārtiņai (skat. 4.8. b attēlu), un ir $I_{\text{DMABI-6Ph}} = 5,68 \pm 0,03$ eV. 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.



4.8. attēls. Jonizācijas enerģijas atkarība no kārtiņas biezuma a) DMABI; b) DMABI-6Ph. Ielikumi parāda pilnu kārtiņu biezuma diapazonu

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 4.9. attēlā. Uz ITO/DMABI robežvirsmas ir izveidojusies barjera elektronu transportam no DMABI uz ITO [13, 73, 74], savukārt pie ITO/DMABI-6Ph robežvirsmas ir izveidojusies barjera caurumu transportam no organiskās vielas uz ITO. Šis 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.



4.9. attēls. Enerģijas līmeņu shēma pētītajām vielām: a) DMABI; b) DMABI-6Ph

4.2.1. Secinājumi

Tika parādīts, ka FEIS metode var tikt izmantota elektrods / 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 elektronus bloķējošs slānis, savukārt ITO/DMABI-6Ph robežvirsmā ir cauru-
mūs bloķējošs slānis. Šāda informācija ir vitāli svarīga, veidojot daudzslāņu
struktūras, piem., organiskās saules šūnas.

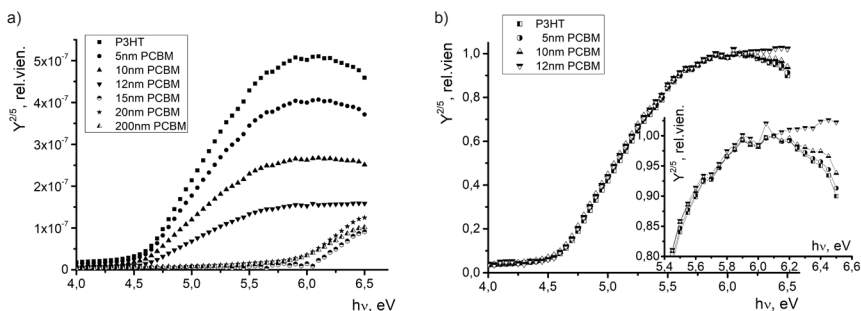
Attēli, kas iegūti ar skenējošo elektronu mikroskopu, parādīja problēmas,
kas ir saistītas ar kārtiņu kvalitāti. Pirmkārt, abi pētītie savienojumi sākotnēji
tiekas veidot atsevišķas saliņas, nevis nepārtrauktu kārtiņu, kad uz pamatnes
ir uznesti neliels daudzums vielas. DMABI-6Ph gadījumā nepārtraukta kārtiņa
veidojas tikai no 100 nm biezuma, savukārt DMABI gadījumā pamatne ir pil-
nībā pārklāta, kārtiņas biežumam 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 mērīts tikai atsevišķo saliņu augstums.

4.3. Organiskā viela – organiskā viela robežvirsmas pētījumi

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

4.3.1. Slāņaini paraugi

Jonizācijas enerģija organiskā viela – organiskā viela robežvirsmas tuvumā
tika pētīta sistēmai P3HT/PCBM, kur uz polimēra P3HT kārtiņām ar termisko
iztvaicēšanu vakuumā tika uznesti dažāda biezuma PCBM slāņi. 4.10. a attēlā ir
parādīta fotoelektronu emisijas iznākuma atkarība no fotonu enerģijas dažāda
biezuma PCBM kārtiņām. Šeit ir novērojamas divas svarīgas lietas.



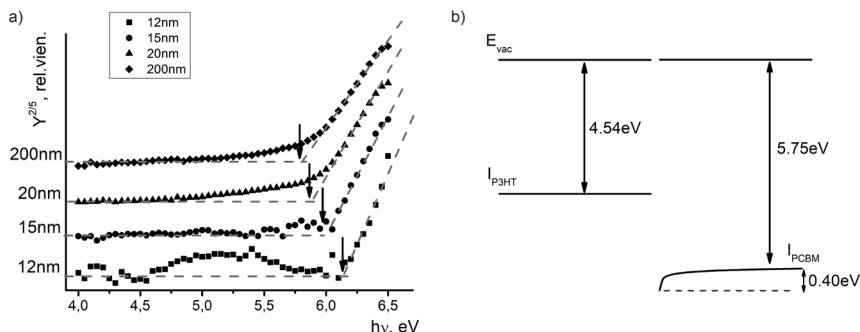
4.10. attēls. a) Slāņaino paraugu fotoelektronu emisijas iznākuma spektrālā
atkarība; b) Normēta fotoelektronu emisijas iznākuma spektrālā atkarība.
Ielikums pietuvināti parāda augsto fotonu enerģiju spektra daļu

Pirmkārt, pie maziem augšējā slāņa biezumiem nav novērojams signāls, ko radītu PCBM, savukārt polimēra radītā signāla amplitūda samazinās, jo PCBM slānis absorbē daļu no UV starojuma. Turklāt, palielinoties PCBM slāņa biezumam, palielinās no P3HT nākošo elektronu izkliede, kas savukārt samazina iegūtā signāla amplitūdu.

Otrkārt, PCBM slāņa biezumam sasniedzot 15 nm, 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 [12].

Fotoelektronu emisijas spektri, kuros ir novērojams polimēra radītais signāls, tika normēti, lai šos spektrus varētu vienkāršāk salīdzināt. Kā redzams 4.10. b attēlā, palielinot PCBM slāņa biezumu, nav novērojamas nekādas P3HT jonizācijas enerģijas izmaiņas. Starp 4 eV un aptuveni 5,5 eV šie spektri ir identiski. Iespējams ka P3HT jonizācijas enerģijas izmaiņas nav novērojamas, jo to molekulu skaits, kas atrodas OV-OV robežvirsmas tuvumā, ir niecīgs salīdzinot ar molekulu skaitu parauga tilpumā. Šajā gadījumā iegūtā P3HT jonizācijas enerģija bija $I_{P3HT} = 4,54 \pm 0,03$ eV.

Augsto enerģiju spektra galā ir novērojama neliela PCBM ietekme (4.10. b attēla ielikums). 5 nm un 10 nm PCBM kārtiņas UV absorbcija ir tik niecīga, ka radītais signāls tiek nomaskēts zem daudz lielākā P3HT signāla. Sasniedzot 12 nm biezumu, PCBM radītais signāls ir palielinājies un kļūst novērojams augsto fotonu enerģiju ($h\nu > 6$ eV) spektra daļā.



4.11. attēls. a) normēta PCBM radītā fotoelektronu emisijas spektrālā atkarība; b) enerģijas līmeņu shēma P3HT/PCBM robežvirsmai

Lai iegūtu 12 nm biezā PCBM slāņa radīto signālu, no “saliktā” spektra tika atņemts tīrais polimēra radītais signāls. Šādā veidā iegūtais 12 nm PCBM kārtiņas spektrs ir redzams 4.11. a attēlā. PCBM slāņa biezumam sasniedzot 15 nm, vairs netika novērots polimēra signāls.

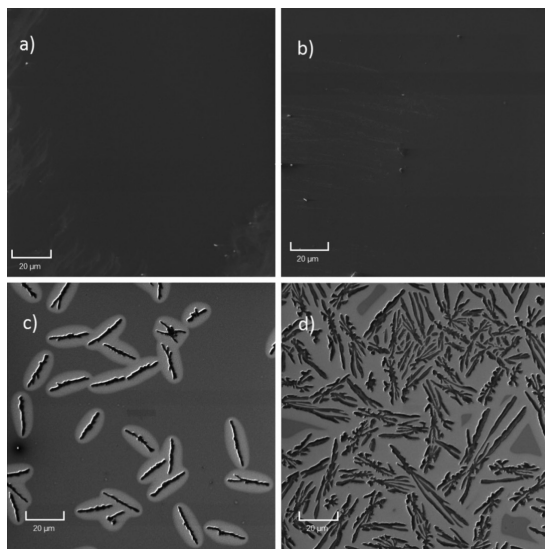
Lielākās PCBM jonizācijas enerģijas līmeņa izmaiņas ir novērojamas šaurā (aptuveni 20 nm) robežvirsmas apgabalā. Kamēr 12 nm biežai PCBM kārtīņai iegūtā jonizācijas vērtība sasniedza $I_{PCBM} = 6,15$ eV, biežākajam (200 nm) slānim iegūtā vērtība bija aptuveni 5,75 eV. Šajā gadījumā P3HT/PCBM robežvirsmas 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, kas ir redzama 4.11. b attēlā.

4.3.2. Tilpumā sajauktu vielu paraugi

Virsmas morfoloģija

Kā jau 4.3.1. nodaļā tika aprakstīts, mazais P3HT molekulu skaits OV-OV 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, veidojot organiskās saules šūnas, abas aktīvās vielas parasti tiek sajauktas kopā, veidojot tilpuma heteropāreju. Šādā gadījumā tiek palielināts robežvirsmas laukums. Šo iemeslu dēļ tika apskatīta sistēma, kad P3HT un PCBM ir sajaukti parauga tilpumā.

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



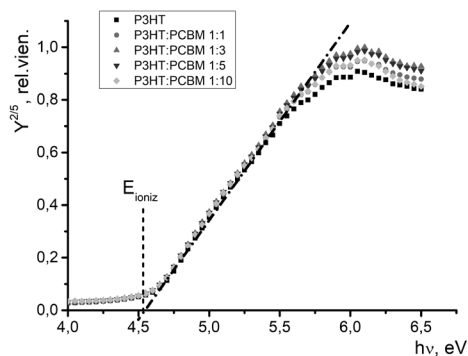
4.12. attēls. SEM attēli a) P3HT paraugs no hloroforma šķīduma; b) P3HT:PCBM (1:10) paraugs no hloroforma šķīduma; c) P3HT:PCBM (1:3) paraugs no hlorbenzola šķīduma; d) P3HT:PCBM (1:10) paraugs no hlorbenzola šķīduma. Visos gadījumos izmantots 1000 reizu palielinājums

tika novēroti PCBM kristalīti. Kad P3HT:PCBM masu attiecība bija 1:3, uz virsmas esošo PCBM kristalītu izmērs bija ap 20 μm (4.12. c attēls). 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 (skat. 4.12. d attēlu). Visticamāk, ka paraugu pagatavošanas apstākļi (piem., žāvēšanas temperatūra un laiks) spēcīgi ietekmē PCBM uzvedību.

P3HT:PCBM paraugi, kas bija pagatavoti no hloroforma, bija gludi un bez redzamām struktūrām. Arī tad, kad P3HT:PCBM masu attiecība bija 1:10 un pat 1:50, uz parauga virsmas netika novēroti nekādi PCBM kristalīti (4.12. b attēls). Hloroforma ātrā iztvaikošana un relatīvi zemā paraugu žāvēšanas temperatūra (70 °C) nepieļāva P3HT un PCBM agregāciju.

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. 4.13. attēlu). 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 4.3.1. nodaļā, tīra PCBM radītais signāls ir gandrīz par kārtu mazāks nekā P3HT radītais. Otrkārt, PCBM jonizācijas enerģija ir ap 6 eV, kamēr P3HT jonizācijas enerģija ir 4,54 eV. Tas nozīmē, ka fotoni ar enerģiju mazliet virs 6 eV jonizē tikai nelielu daļu no PCBM molekulām, savukārt 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 $I_{\text{P3HT}} = 4,54 \pm 0,03$ eV, kas sakrīt ar tīra P3HT jonizācijas enerģiju. Turklāt šis rezultāts sakrīt ar vērtību, kas iegūta slāņainiem paraugiem 4.3.1. nodaļā.



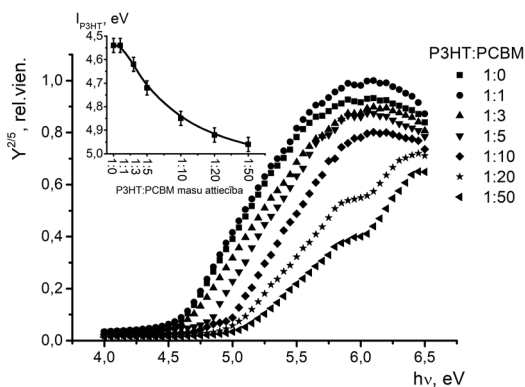
4.13. attēls. Fotoelektronu emisijas spektrālā atkarība dažādām P3HT:PCBM masu attiecībām paraugiem, kas pagatavoti no hlorbenzola šķīduma

Šajā sērijā 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 attiecību pret tilpumā esošo molekulu skaitu.

Jonizācijas enerģijas mērījumi no hloroforma šķīduma pagatavotajiem paraugiem

Hloroforma ātrā iztvaikošana novērš P3HT un PCBM molekulu agregāciju, tādā veidā ļaujot iegūt homogēnu vielu maisījumu parauga tilpumā. Organiskajās saules šūnās eksitonu saraušana, 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.

Tīra P3HT gadījumā iegūtā jonizācijas enerģija bija $I_{P3HT} = 4,54 \pm 0,03$ eV un tā sakrīt ar vērtību, kas iegūta no hlorbenzola šķīduma pagatavotam paraugam. Izvēlētais šķīdinātājs neietekmēja tīras vielas enerģijas līmeņus. Palielinot PCBM koncentrāciju paraugā, iegūtie fotoelektronu emisijas spektri nobīdās uz augsto enerģiju pusi (skat. 4.14. attēlu). 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 4.14. attēla 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 [28, 75]. Kaut arī tas labi sakrīt ar šajā darbā iegūto 0,40 eV enerģijas līmeņa nobīdi, tas neizskaidro relatīvi lēno enerģijas līmeņu nobīdi atkarībā no P3HT:PCBM masu attiecības. 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 biežums 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 tirām vielām.

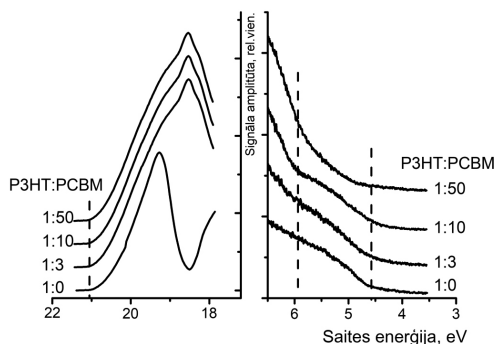


4.14. attēls. Fotoelektronu emisijas spektrālā atkarība dažādu P3HT:PCBM masu attiecību paraugiem, kas veidoti no hloroforma šķīduma. Ielikumā: P3HT jonizācijas enerģijas atkarība no P3HT:PCBM masu attiecības

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. Abos gadījumos, iegūtā PCBM jonizācijas enerģijas vērtība bija $I_{PCBM} = 6,15 \pm 0,03$ eV. Šī vērtība sakrīt ar 4.3.1. 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.

UPS mērījumi no hloroforma šķīduma pagatavotajiem paraugiem

Sadarbībā ar kompāniju Physical Electronics (ASV), paraugiem, kas veidoti no hloroforma šķīduma, tika veikti arī UPS mērījumi. Ar UPS iegūtā P3HT jonizācijas enerģija bija $I_{P3HT,UPS} = 4,6 \pm 0,1$ eV. Šajā gadījumā netika novērota jonizācijas enerģijas atkarība no P3HT:PCBM masu attiecības (skat. 4.15. attēlu). Iegūtā vērtība kļūdu robežās sakrīt ar līdz šim darbā aprakstītajām P3HT jonizācijas enerģijas vērtībām, kas iegūtas ar fotoelektronu emisijas spektroskopijas metodi ($I_{P3HT} = 4,54$ eV). Kā redzams 4.15. attēlā, 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. 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.



4.15. attēls. 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. 4.15. attēlu). Tas saskan ar rezultātiem, kas tika iegūti ar FEIS metodi. Iegūta enerģijas līmeņu nobīde ir drīzāk saistāma ar Fermi līmeņu izlīdzināšanos starp P3HT un PCBM, nevis robežvirsmas dipolu radīta vakuuma līmeņa nobīde.

4.3.3. Secinājumi

Slāņaino P3HT/PCBM paraugu gadījumā, P3HT jonizācijas enerģija nemainās, uz tā uznesot dažāda biezuma PCBM kārtiņas. Izmaiņas netika novērotas mazā molekulu skaita robežvirsmas tuvumā dēļ, salīdzinot ar molekulu skaitu kārtiņas slāni, no kura tika iegūts signāls.

Tika noteikts, ka FEIS skenēšanas dziļums ir starp 12 un 15 nm, kas sakrīt ar iepriekš literatūrā apskatīto.

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

4.4. Virsmas potenciāla mērijumi

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 mērijumu kļūdu, kas ir $\pm 0,03$ eV. Iegūtās vērtības labi sakrīta ar literatūrā atrodamām iepriekš noītektām vērtībām [76].

Pēc tam pētītajiem materiāliem tika veikti virsmas potenciāla mērijumi virs katra no elektrodiem. Šādā veidā katram materiālam tika iegūta tā virsmas potenciāla atkarība no metāla izejas darba. Iegūtie rezultāti ir parādīti 4.16. a attēlā. Metāla (Al) gadījumā iegūtais virsmas potenciāls (izejas darbs) nebija atkarīgs no metāla elektroda izejas darba. Savukārt PMMA gadījumā iegūtais virsmas potenciāls bija tieši proporcionāls metāla izejas darbam, atšķīroties no tā par konstanti. Atbilstoši iegūtajiem rezultātiem, ir iespējams ieviest tādu lielumu kā slīpuma koeficients (S), kas raksturo šo atkarību [50, 51]:

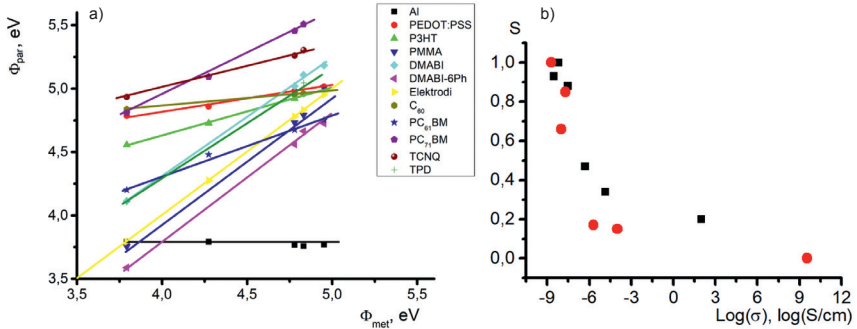
$$S = \frac{d\Phi_{par}}{d\Phi_{met}} \quad 4.6.$$

un tas parāda parauga virsmas potenciāla izmaiņas ($d\Phi_{par}$) atkarību no elektroda izejas darba izmaiņas ($d\Phi_{met}$). 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 (DMABI-6Ph un PMMA gadījums). 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. Virsmas potenciāls vispārīgā gadījumā ir izsakāms kā

$$\Phi_{par} = S \cdot \Phi_{met} + C \quad 4.7.$$

kur C ir konkrētajam materiālam raksturīga konstante.

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. 4.16. b attēlā ir parādīta sakarība starp iegūto slīpuma koeficientu un materiālu elektrisko vadītspēju. Vadītspējai palielinoties, virsmas potenciāla atkarība no metāla izejas darba vērtības samazinās.



4.16. attēls. a) Virsmas potenciāla atkarība no elektroda izejas darba dažādiem materiāliem; b) Slīpuma koeficienta sakarība no materiāla elektriskās vadītspējas

Tā kā paraugu biezums visiem paraugiem nebija vienāds, tika veikti papildus mērījumi. Katra izvēlētā materiāla gadījumā (apaļie punkti 4.16. b attēlā) tika izveidoti dažāda biezuma paraugi.

Al paraugiem netika novērota izejas darba atkarība no metāla izejas darba (4.17. a attēls). Kaut arī ir novērojamas nelielas atšķirības Al izejas darba vērtībām atkarībā no kārtiņas biezuma, tomēr kļūdu robežās šīs vērtības sakrīt. Turpretī, kā redzams 4.17. b un c attēlā, PMMA gadījumā iegūtais virsmas potenciāls ir atkarīgs ne tikai no metāla izejas darba, bet arī no 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:

$$\Phi_{PMMA} = \Phi_{met} + C(d) \quad 4.8.$$

kur $C(d)$ ir kārtiņas biezuma atkarīga konstante.

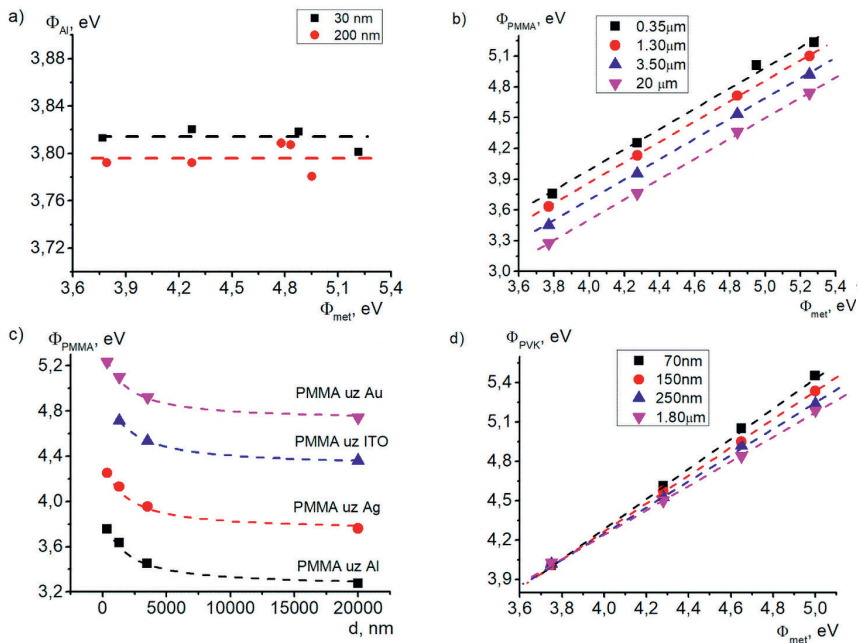
4.17. c attēlā ir parādīta PMMA virsmas potenciāla atkarība no kārtiņas biezuma dažādiem elektrodiem. Šeit iegūtais virsmas potenciāls ir apgriezti proporcionāls kārtiņas biezumam un ir tieši proporcionāls parauga kapacitātei (C_s):

$$\Phi_{PMMA} = \Phi_{met} + A_d \frac{1}{d} = \Phi_{met} + B_d C_s \quad 4.9.$$

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) uzlikta sprieguma izmaiņām jābūt pietiekami lēnām, lai paraugā notiktu dielektriska relaksācija. [77] 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. Tāpat, darbā izmantotā Kelvina zonde balstās tā saukto “no piķa uz piķa” sprieguma principu, kur uzliktais spriegums un tā virziens tiek mainīts ar frekvenci virs 10 kHz. Dielektriskam materiālam šis sprieguma virziens izmaiņas varētu būt pārāk straujas.

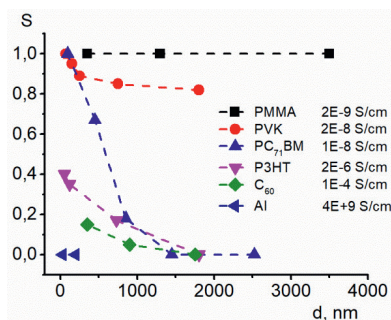


4.17. attēls. a) Al izejas darba atkarība no metāla izejas darba dažāda biezuma paraugiem; b) PMMA virsmas potenciāla atkarība no metāla izejas darba dažāda biezuma paraugiem; c) PMMA virsmas potenciāla atkarība no kārtiņas biezuma dažādu elektrodu gadījumā; d) P3HT virsmas potenciāla atkarība no metāla izejas darba dažāda biezuma paraugiem

PVK, kura elektriskā vadītspēja ir relatīvi zema ($\sigma_{PVK} = 2 \cdot 10^{-8}$ S/cm), gadījumā palielinoties kārtiņas biezumam, slīpuma koeficients samazinās. Tomēr šīs izmaiņas nebija lielas – 70nm biežai kārtiņai $S = 1$, savukārt 1,8 μm biežai kārtiņai $S = 0,82$ (skat. 4.18. attēlu).

Fullerēnam C_{60} bija iespējams iegūt no metāla neatkarīgu virsmas potenciāla vērtību, līdzīgi kā Al paraugiem. Plānākajam paraugam ($d = 350$ nm) tika novērota virsmas potenciāla atkarība no metāla izejas darba. Šajā gadījumā $S = 0,15$. Palielinot kārtiņas biezumu, šī atkarība samazinās. Pie 900 nm biežas kārtiņas $S = 0,05$, bet, biezumu gandrīz dubultojot, 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 (4.18. attēls). Tā kā nomērītā vadītspēja C_{60} ir daudz lielāka par elektrisko vadītspēju $PC_{71}BM$ (attieci $\sigma_{C_{60}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ 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 $PC_{71}BM$.



4.18. attēls. Slīpuma koeficienta S atkarība no kārtiņas biežuma dažādiem materiāliem

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. 4.17. d attēlu). Kārtiņas biežumam sasniedzot 1,8 μm tika iegūts $S = 0$. Palielinot kārtiņas biežumu gandrīz deviņas reizes, iegūtais virsmas potenciāls vairs nemainījās. Tā vērtība šajā gadījumā bija $\Phi_{P3HT} = 4,80 \text{ eV}$. Iepriekš šajā darbā iegūtie rezultāti, parāda, ka P3HT jonizācijas enerģija ir $I_{P3HT} = 4,54 \text{ eV}$. 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.

4.18. attēlā ir apkopota dažādo materiālu slīpuma koeficienta atkarība no kārtiņas biežuma. Šeit ir novērojamas divas tendences. Pirmkārt, gandrīz visos gadījumos, palielinoties kārtiņas biežumam, 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 bieža kārtiņa, lai iegūtu $S = 0$ un izvairītos no elektrodu izejas darba ietekmes uz materiāla virsmas potenciālu.

4.4.1. Secinājumi

Lielākajai daļai pētīto materiālu plānu kārtiņu biezumu robežās no 400 līdz 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. Ir 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.

AIZSTĀVAMĀS 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 pētīt 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. 2µm biezām kārtiņām ir iespējams iegūt no metāla izejas darba neatkarīgu virsmas potenciāla vērtību, kas var tikt saistīta ar paša materiāla īpašībām.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. He G (2018). *Encycl Mod Opt* 5:240–246.
2. Moon D-G (2018). *Encycl Mod Opt* 5:232–239.
3. Yang F, Kang DW, Kim YS (2017). *Sol Energy* 155:552–560.
4. To CH, Wong FL, Lee CS, Zapfen J a. (2013). *Thin Solid Films* 549:22–29.
5. Cho AR, Kim EH, Park SY, Park LS (2014). *Synth Met* 193:77–80.
6. Lee J, Yoshikawa S, Sagawa T (2014). *Sol Energy Mater Sol Cells* 127:111–121.
7. Albrecht S, Grootoank B, Neubert S, et al (2014). *Sol Energy Mater Sol Cells* 127:157–162.
8. Amsalem P, Heimel G, Oehzelt M, Koch N (2015). *J Electron Spectros Relat Phenomena* 204 A:177–185.
9. Aoki M, Masuda S (2015). *J Electron Spectros Relat Phenomena* 204:68–74.
10. Feng X, Zhang L, Ye Y, et al. (2015). *Carbon N Y* 87:78–86.
11. Upama MB, Elumalai NK, Mahmud MA, et al (2018). *Sol Energy Mater Sol Cells* 187:273–282.
12. Gao Y (2010). *Mater Sci Eng R Reports* 68:39–87.
13. Ishii H, Sugiyama K, Ito E, Seki K (1999). *Adv Mater* 11:605–625.
14. Jeong J, Lee J, Lee H, et al. (2018). *Chem Phys Lett* 706:317–322.
15. Feng X, Zhao W, Ju H, et al. (2012). *Org Electron* 13:1060–1067.
16. Koch N, Pop D, Weber R, Böwering N (2001). *Thin Solid Films* 391:81–87.
17. Bröms P, Johansson N, Gymer RW, et al. (1999). *Adv Mater* 11:826–832.
18. Opitz A, Frisch J, Schlesinger R, et al. (2013). *J Electron Spectros Relat Phenomena* 190:12–24.
19. Hill IG, Milliron D, Schwartz J, Kahn A (2000). *Appl Surf Sci* 166:354–362.
20. Gao Y, Ding H, Wang H, Yan D (2007). *Appl Phys Lett* 91:142112.
21. Heo N, Kim Y, Jung Y, et al. (2016). *Chem Phys* 478:145–149.
22. Tang JX, Lau KM, Lee CS, Lee ST (2006). *Appl Phys Lett* 88.
23. Frisch J, Vollmer A, Rabe JP, Koch N (2011). *Org Electron physics, Mater Appl* 12:916–922.
24. Ratcliff EL, Meyer J, Steirer KX, et al (2012). *Org Electron physics, Mater Appl* 13:744–749.
25. Wei HX, Li YQ, Chen XY, et al. (2014). *Org Electron physics, Mater Appl* 15:2810–2816.
26. Yan C, Wang B, Yu B, et al. (2018). *Org Electron physics, Mater Appl* 62:1–4.
27. Xu Z, Chen L-M, Yang G, et al. (2009). *Adv Funct Mater* 19:1227–1234.
28. Guan Z-L, Kim JB, Wang H, et al. (2010). *Org Electron* 11:1779–1785.
29. Xu Z, Chen L-M, Chen M-H, et al. (2009). *Appl Phys Lett* 95:013301.
30. Tsoi WC, Spencer SJ, Yang L, et al (2011). *Macromolecules* 44:2944–2952.
31. Kirkus M, Lygaitis R, Tsai M-H, et al. (2008). *Synth Met* 158:226–232.

32. Krucaite G, Tavgeniene D, Xie Z, et al. (2018). *Opt Mater (Amst)* 76:63–68.
33. Lengvinaite S, Grazulevicius JV, Grigalevicius S (2009). *Synth Met* 159:91–95.
34. Grigalevicius S, Blazys G (2002). *Synth Met* 128:127–131.
35. Simokaitiene J, Danilevicius A, Grigalevicius S, et al. (2006). *Synth Met* 156:926–931.
36. Baikie ID, Grain A, Sutherland J, Law J (2015). *Phys Status Solidi Curr Top Solid State Phys* 12:259–262.
37. Harwell JR, Baikie TK, Baikie ID, et al. (2016). *Phys Chem Chem Phys* 18:19738–19745.
38. Honda M, Kanai K, Komatsu K, et al. (2007). *J Appl Phys* 102:103704.
39. Kanai K, Honda M, Ishii H, et al. (2012). *Org Electron* 13:309–319.
40. Machida S, Ozawa Y, Takahashi J ichi, et al. (2013). *Appl Phys Express* 6.
41. Beerbom MM, Lägél B, Cascio a. J, et al (2006). *J Electron Spectros Relat Phenomena* 152:12–17.
42. Kim JS, Lägél B, Moons E, et al. (2000). *Synth Met* 111:311–314.
43. Nazarov AP, Thierry D (2004). *Electrochim Acta* 49:2955–2964.
44. Hayashi N, Ishii H, Ouchi Y, Seki K (2003). *Synth Met* 137:1377–1378.
45. Ohno TR, Chen Y, Harvey SE, et al. (1991). *Phys Rev B* 44:747–755.
46. Kinbara E, Kunugi Y, Harima Y, Yamashita K (2000). *Synth Met* 114:295–303.
47. Harima Y, Yamashita K, Ishii H, Seki K (2000). *Thin Solid Films* 366:237–248.
48. Mönch W (1994). *Surf Sci* 299/300:928–944.
49. Hayashi N, Ito E, Ishii H, et al. (2001). In: *Synthetic Metals*. pp 1717–1718.
50. Ito E, Oji H, Hayashi N, et al. (2001). *Appl Surf Sci* 176:407–411.
51. Ishii H, Hayashi N, Ito E, et al. (2004). *Phys Status Solidi* 201:1075–1094.
52. Schaller RF, Scully JR (2014). *Electrochem commun* 40:42–44.
53. Williams G, McMurray HN, Newman RC (2013). *Electrochem commun* 27:144–147.
54. Jo M, Thierry D, Lebozec N (2005). 48:1193–1208.
55. Nazarov A, Vucko F, Thierry D (2016). *Electrochim Acta* 216:130–139.
56. Schaller RF, Scully JR (2016). *Electrochem commun* 63:5–9.
57. Baikie ID, Estrup PJ (1998). *Rev Sci Instrum* 69:3902–3907.
58. Zarins E, Siltane K, Misina E, et al. (2012). *Proc SPIE* 8435:84351Q-84351Q-7.
59. E. A. Silinsh, V. Capek (1994) *Organic Molecular Crystals. Interaction, Localization and Transport Phenomena*. AIP Press, New York.
60. E. A. Silinsh (1980) *Organic Molecular Crystals. Their Electronic States*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
61. Scharber MC, Mühlbacher D, Koppe M, et al. (2006). *Adv Mater* 18:789–794.
62. Elumalai NK, Uddin A (2016). *Energy Environ Sci* 9:391–410.
63. <http://www3.nd.edu/~pkamat/pdf/ipce.pdf>.
64. Shen T, Tian J, Lv L, et al. (2016). *Electrochim Acta* 191:62–69.
65. Jursenas S, Gruodis A, Kodis G, et al. (1997). *SPIE Proc* 2968:24–33.
66. Kaulach I, Silinsh EA (1997). *Latv J Phys Tech Sci* 3:3–10.
67. Dimond NA, Mukherjee TK (1971). *Discuss Faraday Soc* 51:102.
68. Traskovskis K, Mihailovs I, Tokmakovs A, et al. (2012). *J Mater Chem* 22:11268.
69. Meyerhofer D (1978). *J Appl Phys* 49:3993.

70. Schlaf R, Murata H, Kafafi Z (2001). *J Electron Spectros Relat Phenomena* 120:149–154.
71. Sugiyama K, Ishii H, Ouchi Y, Seki K (2000). *J Appl Phys* 87:295–298.
72. Ozawa Y, Nakayama Y, Machida S, et al. (2014). *J Electron Spectros Relat Phenomena* 197:17–21.
73. Braun S, Salaneck WR, Fahlman M (2009). *Adv Mater* 21:1450–1472.
74. Braun S, Osikowicz W, Wang Y, Salaneck WR (2007). *Org Electron physics, Mater Appl* 8:14–20.
75. Aarnio H, Sehati P, Braun S, et al. (2011). *Adv Energy Mater* 1:792–797.
76. Derry GN, Kern ME, Worth EH (2015). *J Vac Sci Technol A* 33:060801.
77. Pfeiffer M, Leo K, Karl N (1996). *J Appl Phys* 80:6880–6883.

AUTORA PUBLIKĀCIJAS

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, Study of the P3HT/PCBM interface using photoemission yield spectroscopy, Proc. SPIE. 9895 (2016) 98950Q. doi:10.1117/12.2227823.
- **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, 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.

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) Proc. SPIE. 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.

KONFERENČU TĒZES

- R. Grzibovskis, 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. Grzibovskis, 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” Rīga, 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, Rīga, 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. Grzibovskis, 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. Grzibovskis, 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 Grzibovskis, 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”, Rīga, 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 Gržibovskis, 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 Gržibovskis, 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 vērtīgiem padomiem un idejām darba gaitā, kā arī par neizmērojamo pacietību darba vadišanā.

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.