

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS, MATEMĀTIKAS UN OPTOMETRIJAS FAKULTĀTE



KASPARS PUDŽS

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

PROMOCIJAS DARBA KOPSAVILKUMS

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

Rīga, 2018

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

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

Darba forma: disertācija fizikas nozarē, cietvielu fizikas apakšnozarē.

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

Darba recenzenti:

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

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

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

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

Anotācija

Promocijas darbs ir par organisko materiālu plāno kārtiņu elektriskajām un termoelektriskajām īpašībām. Pēdējos gadu desmitos funkcionāli organiskie materiāli konkurē un aizstāj klasiskos neorganiskos pusvadītājus saules baterijās un gaismu emitējošās diodēs, kur organiskie materiāli ir aktīvā sastāvdaļa, piemēram, organisko gaismu emitējošo diožu displejos dažādās portatīvās ierīcēs un ne tikai. Organisko materiālu salīdzinoši mazā elektrovadītspēja kavē to pielietojumu termoelektrisko ģeneratoru (TEG) jomā, tādēļ norit aktīvi pētījumi lādiņnesēju transporta izzināšanai organiskajos materiālos un tā uzlabošanai.

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

Darba ietvaros tika pētīta organisko materiālu un plāno kārtiņu struktūras ietekme uz kārtiņu elektriskajām un termoelektriskajām īpašībām. Pirmo reizi tika pētīta jauni sintezētu indandionu fragmentu saturošu AZO savienojumu un tetratiotetracēna atvasinājumu molekulas struktūras ietekme uz plāno kārtiņu morfoloģiju, elektriskajām un termoelektriskajām īpašībām. Tika noteikta telpisko molekulu grupu ietekme uz kārtiņu elektriskajām īpašībām un morfoloģiju. Plāno organisko kārtiņu morfoloģijas raksturošanai tika izmantota skenējošā elektronu mikroskopija. Lādiņnesēju transporta plānās kārtiņās raksturošanai, tika pētīti lokālie lādiņnesēju lamatu līmeņi, noteikts lādiņnesēju kustīgums un kārtiņu elektrovadītspēja. Mērījumu veikšanai tika izveidota iekārta lādiņnesēju kustīguma noteikšanai ar lādiņnesēja caurplūdes laika metodi un lādiņnesēju ekstrahēšanas ar lineāri izvērsta sprieguma metodi. Termoelektrisko īpašību noteikšanai tika izveidota iekārta un mērīts Zēbeka koeficients, kā arī tika izveidota iekārta 3ω metodei siltumvadītspējas noteikšanai. P-tipa pusvadītāju plāno kārtiņu termoelektrisko īpašību uzlabošanai tika veikta plāno kārtiņu dopēšana ar jodu, kas ietvēra arī jaunas iekārtas izveidošanu plāno kārtiņu iegūšanai ar termiskās iztvaicēšanas metodi joda atmosfērā. N-tipa pusvadītāju plāno kārtiņu iegūšanai tika uzbūvēta iekārta divu vielu vienlaicīgai termiskajai iztvaicēšanai vakuumā. Darba ietvaros tika izveidots planāra tipa organisko materiālu plāno kārtiņu TEG un nodemonstrēta tā darbība.

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

Saturs

Saturs	4
1 Ievads	6
2 Literatūras apskats	8
2.1 Termoelektriskie ģeneratori	8
2.2 Termoelektriskie materiāli	8
2.2.1 Organiskie termoelektriskie materiāli	9
3 Eksperimentālā daļa	12
3.1 Paraugu pagatavošanas un mērīšanas iekārtas un metodes	12
3.1.1 Rotējošā diska uznešanas metode un iekārta	12
3.1.2 Vakuumiekārta dopētu plānu kārtiņu iegūšanai	12
3.1.3 Paraugu morfoloģijas pētīšana	13
3.1.4 Voltampēru raksturliķņu uzņēšanas un lādiņnesēju lamatu līmeņu noteikšanas mēriekārta	13
3.1.5 Lādiņnesēju kustīguma noteikšanas mēriekārta	14
3.1.6 Zēbeka koeficienta mērīšanas mēriekārta un mērīšanas metode	14
3.1.7 Elektriskās vadītspējas mērīšanas mēriekārta un 4 kontaktu metode	15
3.1.8 Mēriekārta plānu kārtiņu siltumvadītspējas noteikšanai	15
3.1.9 Termoelektriskā ģeneratora raksturošanas mēriekārta	15
3.1.10 Litogrāfijas iekārta	15
3.2 Paraugu pagatavošanas metodes un pētāmie paraugi	15
3.2.1 Paraugu pamatnes sagatavošana	15
3.2.2 Kārtiņu iegūšanas metodes	16
3.2.3 Plānu kārtiņu dopēšana ar jodu	16
3.2.4 Divu vielu vienlaicīga sublimēšana	16
3.2.5 Paraugi jonizācijas potenciāla noteikšanai	17
3.2.6 Paraugi lādiņnesēju lamatu līmeņu un lādiņnesēju kustīguma noteikšanai	17
3.2.7 Paraugi plānās kārtiņas morfoloģijas ietekmes uz elektriskajām īpašībām pētīšanai	17
3.2.8 Paraugu izgatavošana 3ω metodei	18
3.2.9 Paraugi termoelektrisko īpašību noteikšanai	18
3.2.10 Plānārs termoelektriskais ģenerators. Diazains un pagatavošana	19
4 Rezultāti un diskusija	20

4.1	Molekulas struktūras ietekme uz plānu kārtiņu elektriskajām īpašībām	20
4.1.1	DMAAZi un tā atvasinājumi	20
4.1.2	Tetratotetracēns un tā atvasinājumi, potenciālo TE materiālu atlasīšanas procedūra	24
4.2	Plānu kārtiņu morfoloģijas ietekme uz elektriskajām īpašībām	26
4.2.1	Dažādas morfoloģijas tetratotetracēna plānās kārtiņas	26
4.3	P-tipa plānas kārtiņas	29
4.3.1	P-tipa TTT plānas kārtiņas	29
4.3.2	P-tipa TTT atvasinājumu plānas kārtiņas	33
4.4	N-tipa plānas kārtiņas	34
4.4.1	N-tipa TTT plānas kārtiņas	34
4.5	Termoelektriskais ģenerators	35
4.5.1	Planārs plāno kārtiņu termoelektriskais ģenerators	35
5	Darba secinājumi un aizstāvāmās tēzes	37
5.1	Secinājumi	37
5.2	Aizstāvāmās tēzes	39
	Literatūra	40
	AUTORA PUBLIKĀCIJU SARAKSTS	43
	KONFERENČU TĒŽU SARAKSTS	44

Ievads

Enerģijas krīze un vides piesārņošana ir vienas no 21.gadsimta aktuālākajām problēmām. Elektroenerģijas ražošana ir svarīga mūsu sabiedrībai, jo bez tās nedarbotos neviena no mūsdienu tehnoloģiskajām ierīcēm. Samazinoties fosilajiem kurināmajiem, aizvien lielāku lomu spēlē atjaunojamo dabas resursu izmantošana elektroenerģijas ražošanā. Termoelektriskie ģeneratori (TEG) ir ierīces, kas tiešā veidā siltumenerģiju pārvērš elektroenerģijā. Par siltumenerģiju, kas tiek izmantota, var kalpot ne tikai speciāli radīta siltumenerģija, bet arī siltuma pārpalikumi ražošanas un citos procesos, tā sauktais izniekotais siltums. Ir aprēķināts, ka gadā cilvēce patērēja 565 EJ lielu enerģijas daudzumu [1]. Ir aplēsts, ka 63% no visa globālā enerģijas patēriņa tiek izniekots kā siltums [2–4] un 20% tiek izmesti, kā zema līmeņa siltums < 200 °C, kas veido 10^{20} J gadā. Tas ir aptuveni Eiropas enerģijas patēriņš gadā. Tādējādi TEG risina vairākas problēmas reizē, izmanto izniekoto siltumenerģiju ražojot elektroenerģiju, samazinot globālo sasilšanu un risinot enerģētikas krīzi.

Motivācija

Organiskie funkcionālie materiāli līdz šim ir veiksmīgi sevi pierādījuši organiskajās gaismu emitējošās diodēs un tiek plaši pielietoti dažādu displeju veidošanā televizoros, viedtālrunos un citās portatīvās ierīcēs. Tāpat arī saules paneļos tie paver iespējas veidot lokanus saules paneļus ar pietiekami augstu efektivitāti. Diemžēl līdz šim termoelektģrģbā organiskie materiāli vēl nav nostiprinājuši savas pozģcijas, jo līdz šim nav sasniegtas pietiekami augstas efektivģtātes, lai organisko materiālu izmantošana būtu lietderģga. Lģdz šim pģtģtģjiem organiskģjiem materiģliem ar lielu Zģbeka koefģcientu elektriskā vadģtģspģja ir maza, savukģrt polimģriem ar augstu elektrovadģtģspģju Zģbeka koefģciens ir mazs. Veiksmģgā organisko materiģlu attģtģbģ citās jomās un TEG potenciģlās priekšrocģbas veicina aizvien vairāk organisko materiģlu pģtģjumus ar pielģtojumu termoelektģrģbā, galvenokģrt fokusģjoties uz lģdiņnesģju transporta uzlabošanu.

Darba mērķis un uzdevumi

Šģ darba mērķģis ir izpģtģt mazmolekulģro materiģlu plģno kģrtģņu morfologģjas ietekmi uz elektriskģjam un termoelektģrģskģjam ģpaģģbģm, kģ arģ no labģkģjam sistģmģm izveidot termoelektģrģsko ierģci.

Lai sasniegtu darba mērģģi, tģka izvģrģģtģ sekoģģģģ darba uzdevumi:

- Izpģtģt molekulas struktģras ietekmi uz plģno kģrtģņu elektriskģjam ģpaģģbģm;
- Noskaidrot tetrģtģtetrģcģna plģno kģrtģņu morfologģjas ietekmi uz

elektriskajām un termoelektriskajām īpašībām. Morfoloģiju mainot ar vielas sublimēšanas parametriem;

- Izveidot un optimizēt uz tetratiotetracēna bāzētas p-tipa un n-tipa vadītspējas plānās kārtiņas;
- Izveidot organisko materiālu plāno kārtiņu termoelektrisko ģeneratoru.

Autora ieguldījums

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

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

Zinātniskā novitāte

Darbā ir noskaidrota telpisko tritiloksietil grupu ietekme uz indandion grupu saturošu AZO savienojumu plāno kārtiņu elektriskajām īpašībām un morfoloģiju.

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

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

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

Literatūras apskats

2.1. Termoelektriskie ģeneratori

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

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

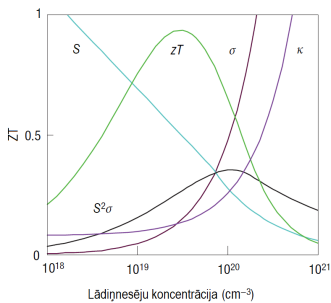
TEG izmēru un mērogu var mainīt plašās robežās un to potenciālais pielietojums sniedzas no mazjaudas ierīcēm, kurām ir nepieciešama mikrovalu liela jauda, beidzot ar vairākkārt jaudīgākām ierīcēm, plašai siltumenerģijas pārveidei elektroenerģijā, kā piemēram, automašīnās vai elektrostacijās.

Neskatoties uz uzskaitītajām priekšrocībām, zemā efektivitāte un augstās ražošanas izmaksas kavē TEG izmantošanu sadzīvē. Pašlaik termoelektrisko materiālu un ģeneratoru efektivitāte ir robežās no 5 līdz 20 %. Lai uzlabotu TEG efektivitāti pēdējos gadu desmitos notiek intensīvi termoelektrisko materiālu pētījumi ar mērķi, uzlabot to efektivitāti un samazināt izmaksas, tādēļ, aktīvi tiek pētītas ne tikai termoelektrisko materiālu īpašības, bet arī ražošanas iespējas.

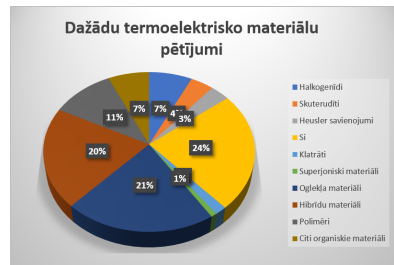
2.2. Termoelektriskie materiāli

Termoelektriskais labuma faktors ZT sevī ietver īpašības, kas ir savstarpēji atkarīgas viena no otras, kā piemēram siltumvadītspēja un elektriskā vadītspēja, līdz ar to ierobežojot to uzlabošanu, mainot kādu īpašībām. Visas šīs īpašības ir atkarīgas no lādiņnesēju koncentrācijas materiālā, un nav iespējams izmainīt vienu, neizmainot citas īpašības. Attēlā 2.2.1a ir parādīta Zēbeka koeficienta, elektriskās vadītspējas, siltumvadītspējas, jaudas faktora un labuma faktora atkarība no lādiņnesēju koncentrācijas.

Pieejā kā uzlabot īpašības organiskajiem materiāliem un neorganiskajiem materiāliem krasi atšķiras. Neorganiskiem materiāliem darbs pārsvarā norit pie metodēm, kā samazināt režģa ietekmi siltumvadītspējai, palielinot fononu izkliedi. Savukārt organiskajiem materiāliem galvenokārt darbs norit pie elektriskās vadītspējas un termoelektriskā jaudas faktora PF palielināšanas [5]. Aplūkojot pēdējo trīs gadu pētījumus (2.2.1b attēls), kas ir publicēti zinātniskajā datubāzē ScienceDirect.com pētījumu īpatsvars materiālu klasēm, lielāko pētījumu daļu aizņem termoelektriskie pētījumi ar silīciju (Si), galvenokārt potenciāli vieglās integrēšanas Si elektronikā dēļ.



(a)



(b)

Att. 2.2.1: (a) Termoelektriskā labuma faktora ZT , termoelektriskā jaudas faktora PF , elektriskās vadītspējas σ , Zēbeka koeficienta S un siltumvadītspējas κ atkarība no lādiņnesēju koncentrācijas materiālā. Attēls pielāgots no [6]. (b) Materiālu pētījumu īpatsvars pēdējo 3 gadu laikā zinātnisko rakstu datubāzē ScienceDirect.com.

Organiskie materiāli piesaista vairāk un vairāk uzmanības. Kopš ir sākti aktīvi pētījumi par organiskiem termoelektriskiem materiāliem to labuma faktors ZT ir uzlabots par vairākām kārtām no 10^{-4} līdz aptuveni 0,5.

2.2.1. Organiskie termoelektriskie materiāli

Organiskos materiālus var iedalīt mazmolekulāros savienojumos un lielmolekulāros savienojumos jeb polimēros. Polimēru priekšrocība ir to lādiņnesēju transportā, kurš var notikt pa pašu molekulu ķēdi, kā arī starp molekulām. Daļa no organisko materiālu priekšrocībām, ko var uzskaitīt ir: zema siltumvadītspēja [7, 8], pieejamība [9], iespēja modificēt īpašības, mainot molekulas struktūru vai tos dopējot [9], zemas izmaksas [10, 11], efektīvi pie zemām temperatūrām <200 °C.

Būtiska organisko materiālu īpašība ir tā, ka to darba temperatūra ir relatīvi zema - t.i. zem 200 °C. Šajā zemo temperatūru apgabalā organiskie materiāli ir jau sasnieguši neorganisko materiālu labuma faktoru ZT vērtības. Kā piemēram SnSe augstās temperatūrās $ZT > 2,5$, taču zemās temperatūrās tam $ZT < 0,2$,

un līdzīgi ir arī citiem neorganiskiem materiāliem. [12] 2013.gadā ir publicēti rezultāti PEDOT plānām kārtiņām, kas uzrāda $ZT = 0,42$ [13].

Jāatzīmē, ka darbs ar organiskiem materiāliem galvenokārt notiek, izmantojot organisko materiālu plānās kārtiņas. Cho ar līdzautoriem ir publicējuši rezultātus par daudzslāņu struktūrām, izmantojot elektrovadošu polimēru PANI, grafēna slāņus, oglekļa nanocaurulītes un elektrovadošu polimēru PEDOT:PSS. Šādām daudzslāņu struktūrām sasniedzot ļoti ievērojamu jaudas faktoru $PF = 2710 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ [14, 15].

Visplašāk pētītie organiskie materiāli ar pielietojumu termoelektriskās ierīcēs ir elektrovadoši polimēri. [5, 16–21] un to kompozīti ar dažādām neorganiskām nanodaļiņām, neorganiskiem termoelektriskiem materiāliem un oglekļa nanocaurulītēm, grafēniem un fulerēniem.

Viens no polimēriem, kas ir aktīvi pētīts ar pielietojumu termoelektrībā, ir polianilīns jeb PANI. [22–28]. PANI kārtiņās ir sasniegts jaudas faktors $31 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$. Vislielāko elektrisko vadītspēju un termoelektrisko jaudas faktoru PANI un oglekļu nanocaurulīšu kompozītmateriālā ir demonstrējuši Erden ar līdzautoriem - elektriskā vadītspēja 2730 S cm^{-1} un jaudas faktors $114,5 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$.

Tīrām P3HT kārtiņām jaudas faktors ir sasniegts $3,9 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ [29]. Daudz lielāki jaudas faktori ir sasniegti dopējot P3HT kārtiņas vai veidojot kompozītus ar citiem polimēriem vai nanodaļiņām, kā, piemēram, Bi_2Te_3 ($13,6 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$) [29] vai oglekļa nanocaurulītēm $95 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ [30].

Liela daļa no pētītajiem lādiņ pārneses kompleksiem ir veidoti no tetrathiofulfalēna (TTF) atvasinājumiem. Eksperimentāli TTF-TCNQ kristāliem ir sasniegta elektriskā vadītspēja 300 līdz 500 S cm^{-1} un Zēbeka koeficients aptuveni $-28 \mu\text{V K}^{-1}$ [31–34].

Tetratietetracēns

1D struktūrām ir liels potenciāls termoelektrības jomā, jo tās uzrāda ievērojamas termoelektriskās īpašības [35–37]. Tetratietetracēna (TTT) molekulām ir tieksme veidot 1D kristālus. Teorētiskie aprēķini rāda, ka perspektīvi termoelektriskie materiāli varētu tikt bāzēti uz TTT atvasinājumiem [38–40]. Piemēram, TTT jodīdiem tiek prognozēta labuma faktora ZT vērtība līdz 4 [41], kas ievērojami pārsniedz līdz šim sasniegtās vērtības neorganiskajiem materiāliem. Lai gan TTT un tā jodīdiem piemīt p-tipa vadītspēja, ir iespējams iegūt n-tipa vadītspējas materiālus TTT dopējot ar tetracianohinodimetānu (TCNQ). Teorētiskie aprēķini šādiem materiāliem paredz labuma faktoru ZT aptuveni 1 [40].

F. Huewe ar līdzautoriem ir publicējuši datus par 1D monokristāliem. P-tipa kristāli tika izaudzēti no tetratietetracēna (TTT) jodīda un n-tipa kristāli no DCNQI₂Cu, un sasniedz elektrisko vadītspēju $2,1 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ [42] un 10^5 S cm^{-1} vienlaicīgi uzrādot Zēbeka koeficientu $42 \mu\text{V K}^{-1}$ un $-34 \mu\text{V K}^{-1}$ [42], kā arī siltumvadītspējas - $3,7 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ un

$1,73 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. No iegūtajiem rezultātiem aprēķinot jaudas faktoros iegūst jaudas faktoros PF attiecīgi 387 un $110 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$, un labumu faktoru ZT attiecīgi 0,03 un 0,02.

Adatveida kristāli ir trausli un to audzēšana un apstrāde ir sarežģīta. Tas kavē to pielietojumus praktiskās termoelektriskās ierīcēs, tādēļ ir veikti pētījumi, kur no šādiem 1D materiāliem iegūst sapresētas tabletes. Tomēr šādā risinājumā materiāla vadītspēja krītas par vairākām kārtām [43], galvenokārt graudu jeb kristālu robežu dēļ, kur tiek kavēts lādiņnesēju transports. Lai mazinātu šo efektu, tiek veidoti kompozīti ar elektrovadošiem polimēriem. Tai pat laikā maz pētīta alternatīva, kas tiek apskatīta šajā darbā, varētu būt plānu kārtiņu veidošana ar pēc iespējas monokristālisku morfoloģiju, kurās tiktu pārvarēts 1D kristālu trauslums un tās varētu veidot uz dažādas formas virsmām.

Eksperimentālā daļa

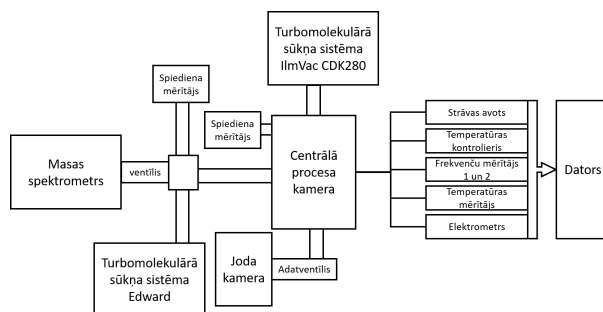
3.1. Paraugu pagatavošanas un mērīšanas iekārtas un metodes

3.1.1. Rotējošā diska uznešanas metode un iekārta

Darbā tiek izmantota rotējošā diska uznešanas iekārta Laurell 650. Iekārta sastāv no rotējoša diska, uz kura tiek novietots paraugs. Izmantojot vakuumsūkni, paraugs tiek noturēts uz diska rotēšanas laikā. Iekārtai ir programmējams vadības bloks, ar kura palīdzību var ieprogrammēt nepieciešamos parametrus – rotācijas ātrumu, paātrinājumu, rotācijas ilgumu u.c.

3.1.2. Vakuumiekārta dopētu plānu kārtiņu iegūšanai

Lai varētu realizēt divu vielu vienlaicīgu sublimēšanu un vielas dopēšanu ar jodu sublimēšanas laikā, tika izveidota jauna vakuumiekārta. Iekārta sastāv no centrālās kameras, kurā atrodas divi nesaistīti iztvaicēšanas avoti. Virs katra no avotiem kameras sānos atrodas kvarca kristāla rezonators, sublimēšanas ātruma mērīšanai. Rezonatoru frekvences nolasiņšanai tiek izmantoti *TTi TF960* frekvenču mērītāji. Strāva iztvaicēšanas avotiem tiek nodrošināta, izmantojot *TTi QPX600DP* strāvas avotu. Joda tvaiki uz centrālo kameru tiek padoti caur



Att. 3.1.1: Vakuumiekārtas, divu vielu vienlaicīgai sublimēšanai un sublimēšanai joda tvaikos, shematisks attēlojums.

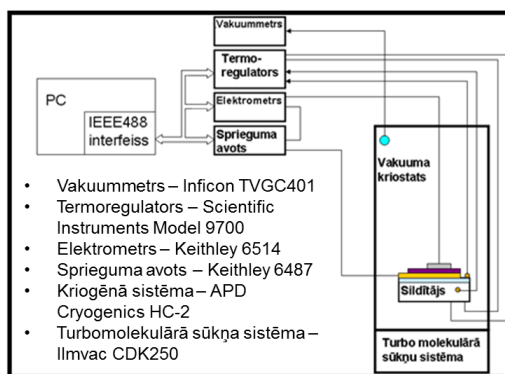
adatventīli, tādējādi ir iespējams kontrolēt joda tvaika spiedienu centrālajā procesa kamerā. Tipisks piesātinātu joda tvaiku spiediens ir 4×10^{-5} mbar. Vakuuma iegūšanai kamerā tiek izmantota turbomolekulārā sūkņa sistēma *IlmVac CDK 280*. Pirms turbomolekulārā sūkņa ir izvietotas šķidrā slāpekļa lamatas, lai novērstu joda nevēlamu nokļūšanu turbomolekulārā sūkņa sistēmā. Iekārtai ir pievienots kvadrupolu masas spektrometrs *AmetekDycor LC-D*.

3.1.3. Paraugu morfoloģijas pētīšana

Profilometrs tiek izmantots plānu kārtiņu biezumu mērīšanai un virsmas topogrāfijai. Tā darbības pamatā ir pār paraugu slidoša adata, kuras pozīcija tiek reģistrēta laikā. Šajā darbā parauga biezuma mērīšanai tika izmantots profilometrs *Veeco „Dektak 150”*. Paraugu morfoloģijas pētīšanai tika izmantots *Tescan Lyra SEM-FIB* mikroskops, kurš ir aprīkots ar Šotki lauka emisijas katodu kombinācijā ar gallija fokusēto jonu kūli (FIB) un gāzes injekcijas sistēmu.

3.1.4. Voltampēru raksturlīkņu uzņemšanas un lādiņnesēju lamatu līmeņu noteikšanas mēriekārta

Voltampēru raksturlīkņu un aktivācijas enerģiju mērījumi tika veikti vakuuma kriogēnā sistēmā. Iekārtas blokshēma ir redzama 3.1.2 attēlā. Iekārtas galvenās sastāvdaļas ir kriostats, elektrometrs *Keithley 6514*, sprieguma avots *Keithley 6487*, temperatūras regulators *Scientific Instruments 9000*, hēlija kriogēnā sistēma *APD Cryogenics HC-2* un dators. Vakuuma kriostatā iegūst ar *Ilmvac CDK250* turbomolekulāro sūkni. Mērījumi tiek veikti, kad spiediens kriostatā ir mazāks par 2×10^{-5} mbar, kas tiek mērīts ar *Inficon TGC 401* spiediena mērītāju. Parauga temperatūra tiek regulēta, izmantojot



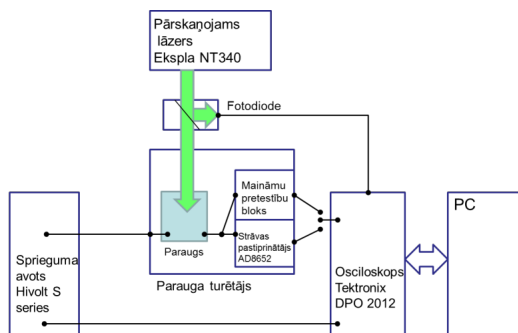
Att. 3.1.2: Blokshēma elektrisko mērījumu iekārtai.

programmējamu temperatūras regulatoru *Scientific Instruments 9000*. Elektriskais spriegums uz parauga tiek nodrošināts ar programmējamu sprieguma avotu *Keithley 6487*. Strāva uz parauga tiek mērīta ar programmējamu elektrometru *Keithley 6514*. Aktivācijas enerģiju mērīšanai paraugs tika lineāri dzesēts 15 K robežās no 295 līdz 280 K ar ātrumu $0,08 \text{ K s}^{-1}$, un vienlaicīgi mērītas strāvas vērtības. Šī procedūra tika atkārtota pie dažādām sprieguma vērtībām. Pozitīvs spriegums tika uzlikts gan uz ITO, gan Al elektroda, tādējādi mēģinot noteikt attiecīgi caurumu un elektronu lamatu

līmeņus. No iegūtiem datiem tika izrēķinātas aktivācijas enerģijas vērtības.

3.1.5. Lādiņnesēju kustīguma noteikšanas mēriekārta

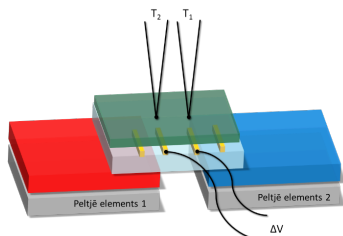
Iekārta lādiņnesēju kustīguma noteikšanai ar caurplūdes laika metodi (skatīt 3.1.3 attēlu) sastāv no *Tektronix DPO 2012* osciloskopa, divkārt ekranēta sprieguma avota *Hivolt S series*, parauga turētāja, nanosekunžu impulsa lāzera *Ekspla NT340*. Parauga turētājs tika izveidots ar iebūvētu pretestības bloku un strāvas pastiprinātāju. Strāvas pastiprinātājs tika izveidots, izmantojot ātrdarbīgu operacionālo pastiprinātāju *Analog devices AD8652*, kura barošanai izmantotas divas AA tipa baterijas.



Att. 3.1.3: Lādiņnesēju caurplūdes laiku mērījumu iekārtas shēma.

3.1.6. Zēbeka koeficienta mērīšanas mēriekārta un mērīšanas metode

Zēbeka koeficienta mērīšanas mēriekārta sastāv no speciāli veidota parauga turētāja ar diviem Peltjē elementiem (skatīt 3.1.4 attēlu), voltmetra *Keithley 2182A* un temperatūras kontroliera *Standford Research Systems PTC10*. Temperatūras kontrolieris *Standford Research Systems PTC10* ir aprīkots ar divām Peltjē elementu kontrolēšanas kartēm *PTC440 TEC* un vienu 4 kanālu K tipa termopāru karti *PTC330*. Temperatūras gradients tiek uzlikts plānas kārtiņas plāknē.



Att. 3.1.4: Zēbeka koeficienta plānas kārtiņas plāknē mērīšanas metodes shematiskais attēlojums.

3.1.7. Elektriskās vadītspējas mērīšanas mēriekārta un 4 kontaktu metode

Elektriskā vadītspēja plānās kārtiņas plaknē tikai mērīta ar 4 kontaktu metodi. Iekārta sastāv no elektrometra *Keithley 6514*, sprieguma avots ar iebūvētu ampērmetru *Keithley 6487*. Uz parauga ārējiem elektrodziem spriegums tika uzlikts robežās no 0,1 līdz 100 V. Izmērot voltampēra raksturliķni un nosakot tās slīpuma koeficientu tika aprēķināta elektriskā vadītspēja.

3.1.8. Mēriekārta plānu kārtiņu siltumvadītspējas noteikšanai

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

3.1.9. Termoelektriskā ģenerators raksturošanas mēriekārta

Termoelektriskā ģenerators raksturošanai tika izmantots tas pats parauga turētājs ar diviem Peltjē elementiem, kas tika izmantots Zēbeka koeficienta noteikšanai. Peltjē elementi tika kontrolēti ar to pašu temperatūras kontrolieri *Standford Research Systems PTC10*. TEG sprieguma un strāvas vērtības tika nomērītas ar *Keithley SMU 2450*. Pie dažādām temperatūras gradienta vērtībām tika izmērītas TEG jaudas raksturliķnes katram no pikseļiem un abiem pikseļiem kopā.

3.1.10. Litogrāfijas iekārta

Šajā darbā elektrodu strukturēšanai tika izmantota tiešā ieraksta litogrāfijas iekārta *Heidelberg Instruments μ PG 101*. Iekārtā tiek izmantotas lāzērdiodes ar 375 nm viļņa garumu. Iekārtā var ievietot līdz pat 6×6 collas lielus paraugus un izveidot struktūras ar 0,6 μ m izmēriem.

3.2. Paraugu pagatavošanas metodes un pētāmie paraugi

Darbā tika pētītas organisko materiālu plānās kārtiņas, kas tika iegūtas ar divām fundamentāli atšķirīgām metodēm: kārtiņu pagatavošana no šķīduma stiklveidojošiem organiskajiem mazmolekulārajiem savienojumiem ar rotējošā diska uznešanas metodi un vielas termisko iztvaicēšanas vakuumā metodi organiskajiem savienojumiem, kuri neveido kvalitatīvas amorfas kārtiņas no šķīduma, bet veido polikristāliskas plānas kārtiņas.

3.2.1. Paraugu pamatnes sagatavošana

Šajā darbā par paraugu pamatnēm tika izmantoti ISOLAB Laborgeräte GmbH "Economy Quality" priekšmetstikliņi, kas tika sagriezti izmēros 25 \times 25 mm vai PGO CEC015S ar indija alvas oksīdu (ITO) pārklāti stikli ar pretestību 15 Ω/\square . Lai iegūtu nepieciešamās formas elektrodus, tika izmantota

NODAĻA 3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

kodināšana. Paraugu pamatnes virsmas tīrībai ir liela ietekme plāno kārtiņu morfoloģijas veidošanā. Tādēļ visas paraugu pamatnes pirms plāno kārtiņu veidošanas tika attīrītas secīgi ultraskaņas vannīņā 15 min hloroformā, acetonā, dejonizētā ūdenī un izopropanolā:

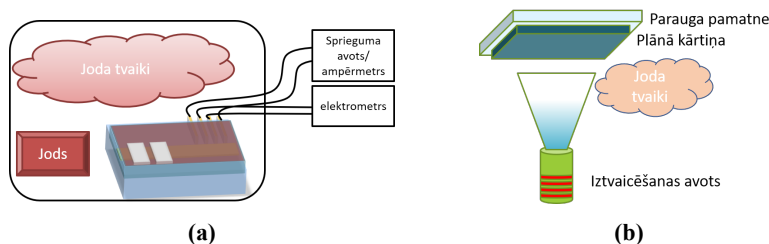
3.2.2. Kārtiņu iegūšanas metodes

Paraugi no DMAAZi atvasinājumiem tika iegūti ar rotējošā diska uznešanas metodi no šķīdumiem hloroformā ar koncentrāciju 80 mg ml^{-1} . Paraugi tika iegriezti ar paātrinājumu $300 \text{ apgr. min}^{-1} \text{ s}^{-1}$ un rotēti ar ātrumu $300 \text{ apgr. min}^{-1}$. Pēc maksimālā ātruma sasniegšanas paraugs tika rotēts 5 min. Šajā laikā uz rotējošā parauga ik pa minūtei tika uzpilināts 0,1 ml šķīdums ar organisko savienojumu. Šāds paņēmieni ļāva iegūt biežākas kārtiņas, saglabājot parauga biežuma vienmērību. Pēc tam paraugi tika žāvēti $80 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā 20 min.

Šajā darbā ar termisko iztvaicēšanu vakuumā tika veidoti paraugi no DMAAZi, Alq₃, TTT un TTT atvasinājumiem. Ar vielas termiskās iztvaicēšanas vakuumā metodi tika arī iegūti paraugu elektrodi no Al, Ag, Cu vai Au. Elektrodu uznešanas ātrums bija 5 \AA s^{-1} .

3.2.3. Plānu kārtiņu dopēšana ar jodu

Lai izveidotu p-tipa tetratietetracēna un tā atvasinājumu jodīda kārtiņas tika izmantotas divas dopēšanas metodes: kārtiņas dopēšana pēc tīras TTT kārtiņas izveidošanas un dopēšana kārtiņas uznešanas laikā jeb reaktīva TTT uznešana joda atmosfērā. Shematiski tās ir attēlotas 3.2.1 attēlā. Dopēšanai kārtiņas uznešanas laikā tika izveidota jauna sublimēšanas iekārta.

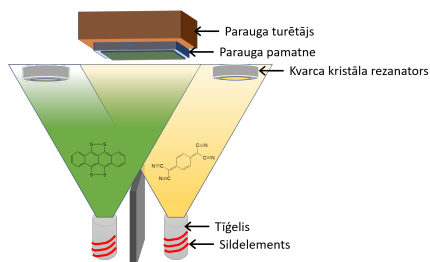


Att. 3.2.1: Shematiski attēlojumi TTT dopēšanai ar jodu: (a) Dopēšana, kārtiņu ievietojot joda tvaikos, (b) Reaktīvā sublimēšana joda tvaikos.

3.2.4. Divu vielu vienlaicīga sublimēšana

Lai iegūtu n-tipa TTT plānas kārtiņas, tās tika dopētas ar TCNQ. Iztvaicēšanas avotos 1 un 2 tika ievietoti tīģeļi ar iesvērtām TTT un TCNQ vielām. Abas vielas vienlaicīgi tika sildītas līdz to sublimēšanas temperatūrai. Vielu sublimēšanas ātrumi tika mērīti ar diviem nesaistītiem kvarca kristālu rezonatoriem. Mainot iztvaicēšanas ātrumus, tika iegūtas dažādu attiecību

TTT:TCNQ kārtiņas. Schematisks attēlojums ir parādīts 3.2.2 attēlā.



Att. 3.2.2: Schematisks attēlojums TTT un TCNQ vienlaicīgai sublimēšanai vakuumā.

3.2.5. Paraugi jonizācijas potenciāla noteikšanai

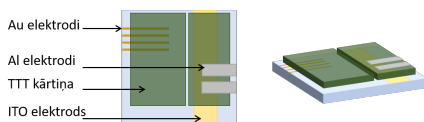
Jonizācijas potenciāla noteikšanai pētāmā materiāla plānā kārtiņa tika veidota uz ITO stikla pamatnes. Organisko materiālu plānās kārtiņas biezums bija robežās no 300 līdz 500 nm. Šāds biezums ir pietiekams, lai rezultātus neietekmētu apakšējais ITO elektrods. Sīkāk par jonizācijas potenciāla mērījumiem ir aprakstīts R.Gržibovska rakstā [44].

3.2.6. Paraugi lādiņnesēju lamatu līmeņu un lādiņnesēju kustīguma noteikšanai

Elektrisko īpašību pētīšanai tika izgatavoti daudzslāņu tipa paraugi konfigurācijā elektrods/organisko savienojumu plānā kārtiņa/elektrods. ITO tika izmantots, kā apakšējais elektrods, bet augšējais elektrods tika veidots no Al vai Cu. Organiskās plānās kārtiņas biezums bija robežās no 0,55 līdz 1,75 μm .

3.2.7. Paraugi plānās kārtiņas morfoloģijas ietekmes uz elektriskajām īpašībām pētīšanai

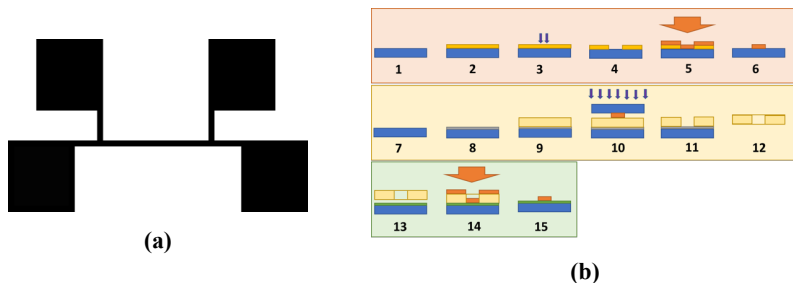
Paraugu dizains paraugiem elektrisko īpašību noteikšanai ir veidots tā, lai vienam paraugam būtu iespējams mērīt elektriskās īpašības plānās kārtiņas plaknē ar 4 kontaktu metodi, kā arī uzņemt voltampēru raksturliņķni un pielietot telpas lādiņa ierobežotās strāvas metodes elektrisko īpašību raksturošanai perpendikulāri parauga plaknei (skatīt 3.2.3 attēlu).



Att. 3.2.3: Paraugu plānās kārtiņas morfoloģijas ietekmes uz elektriskajām īpašībām pētīšanai shematisks attēlojums.

3.2.8. Paraugu izgatavošana 3ω metodei

3ω metodes mērījumu veikšanai ir nepieciešams specifiskas formas elektrods ar platumu pārdesmit mikrometri un garumu daži milimetri uz organikas plānās kārtiņas (skatīt 3.2.4a attēlu).

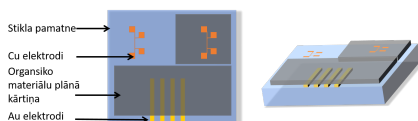


Att. 3.2.4: (a) Shematisks elektroda attēlojums 3ω mērījumiem siltumvadītspējas noteikšanai, (b) elektroda izgatavošanas soļi 1 - Stikla pamatne, 2 - Fotorezista AZ1518 uznešana, 3- Tiešā ieraksta lāzera litogrāfija, 4 - Fotorezista AZ1518 attīstīšana, 5 - Cu sublimēšana, 6 - Atlikušā fotorezista AZ1518 noņemšana, 7 - Stikla pamatne, 8 - Al sublimēšana, 9 - Fotorezista SU-8 uznešana, 10 - Litogrāfija ar ēnu masku, 11 - Fotorezista SU-8 attīstīšana, 12 - Al kodināšana, SU-8 kārtiņas noņemšana no pamatnes, 13 - Paraugi ar polikristālisku plānu kārtiņu, 14 - Cu sublimēšana caur pagatavoto ēnu masku, 15 - Gatavs paraugs 3ω mērījumiem.

Elektroda uznešanai ar litogrāfijas palīdzību tika izveidota piespiežama ēnu maska metāla termiskajai izputināšanai vakuumā. Maskas izgatavošanai tika veikta divu pakāpju litogrāfija. Pirmajā solī veidojot gaismošanas masku litogrāfijas otrajam solim. Attēlā 3.2.4b ir shematiski attēloti 3ω elektroda izgatavošanas soļi.

3.2.9. Paraugu termoelektrisko īpašību noteikšanai

Paraugu termoelektrisko īpašību mērīšanai tika veidoti tā, lai izmantojot vienu un to pašu paraugu, tam būtu iespējams nomērīt, gan vadāmību plaknē ar 4 kontaktu metodi, gan Zēbeka koeficientu, kā arī veikt siltumvadītspējas mērījumus ar 3ω metodi.

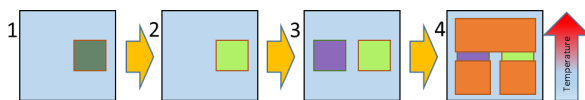


Att. 3.2.5: Paraugu termoelektrisko īpašību pētīšanai shematisks attēlojums.

3.2.10. Planārs termoelektriskais ģenerators. Dizains un pagatavošana

Lai parādītu pētīto termoelektrisko materiālu potenciālu, tika izveidots dizains planāram plāno kārtiņu TEG. Tas ir veidots uz stikla pamatnes un sastāv no p-tipa un n-tipa aktīvajiem elementiem. P-tipa elements ir izgatavots no tetratotetracēna jodīda, savukārt n-tipa elements ir izgatavots no TCNQ:TTT. Elektrodi ir veidoti no vara. Šādam ģeneratoram temperatūras gradients tiek uzlikts plānas kārtiņas plaknē.

Izstrādājot kārtiņas dizainu, tika ņemta vērā TEG pagatavošanas soļu secība, lai, veidojot TEG elementus, netiku bojāti iepriekš izveidotie elementi, galvenokārt agresīvo joda tvaiku iedarbībā. TEG pagatavošanas soļi shematiski ir parādīti 3.2.6 attēlā. Pirmais solis ir p-tipa elementa izveide, kas sastāv no divām daļām - uz attīrītas stikla pamatnes TTT plānas kārtiņas uznešana, kas tālāk otrajā solī tiek dopēta joda tvaikos. Dopēšana joda tvaikos pēc kārtiņas pagatavošanas tika izvēlēta, jo tā ir vieglāk un labāk kontrolējama par reaktīvo sublimēšanu joda tvaikos. Šajā gadījumā, dopēšanas laikā mērot elektrisko vadītspēju ar 4 kontaktu metodi dopēšanas kamerā ievietotam identiska biezuma paraugam, kas iegūts vienlaicīgi ar TEG ģenerators kārtiņu, var iegūt optimālu dopēšanas koncentrāciju. Tā kā tika pielietota pēc pagatavošanas dopēšana, tad pastiprināta uzmanība tika veltīta, lai nepieļautu plānās kārtiņas plaisāšanu dopēšanas laikā. Tālāk tiek uznesta n-tipa TCNQ:TTT plāna kārtiņa ar divu vielu vienlaicīgu sublimēšanu vakuumā metodi. Pēdējais solis planāra TEG pagatavošanā ir Cu elektrodu uzsublimēšana vakuumā.



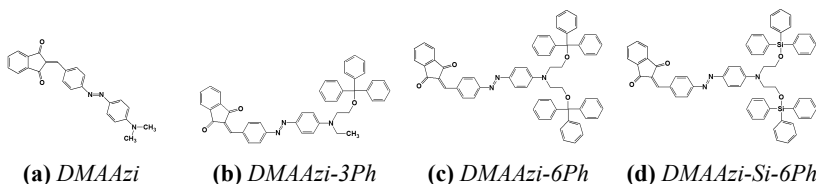
Att. 3.2.6: 1 - TTT plānas kārtiņas uznešana, 2 - TTT dopēšana ar jodu, 3 - TTT:TCNQ plānās kārtiņas uznešana, 4 - Cu elektrodu uznešana

Rezultāti un diskusija

4.1. Molekulas struktūras ietekme uz plānu kārtiņu elektriskajām īpašībām

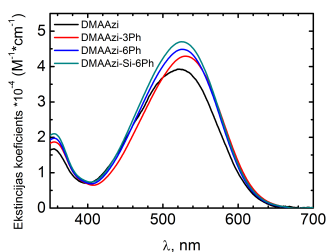
4.1.1. DMAAZi un tā atvasinājumi

Lai izpētītu molekulas struktūras ietekmi uz plānās kārtiņas morfoloģiju un elektriskajām īpašībām, tika izvēlēta AZO un indandiona fragmentu saturoša molekulu grupa (skatīt 4.1.1 attēlu), kas ir sintezētas Rīgas Tehniskajā universitātē Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, profesora V.Kokara vadībā. Šo savienojumu sintēze ir aprakstīta [45]. Savienojumi atšķiras ar dažādām telpiskajām grupām, kas palīdz veidot amorfū kārtiņu no šķīdumiem. Vielu absorbcijas spektri dihlormetanā ir parādīti 4.1.2a attēlā. DMAAZi-3Ph,

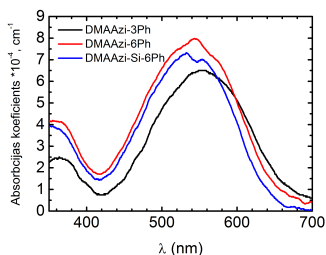


Att. 4.1.1: *Vielas struktūrformulas.*

DMAAZi-6Ph, DMAAZi-Si-6Ph dati ir ņemti no [46]. Visām vielām absorbcijas maksimums ir robežās no 530 līdz 532 nm. Praktiski nav novērojama absorbcijas maksimuma nobīde, kas nozīmē, ka telpiskās grupas maz ietekmē molekulu elektronisko struktūru. No šķīduma izveidoto plāno kārtiņu



(a) *Šķīdums*



(b) *Plāna kārtiņa*

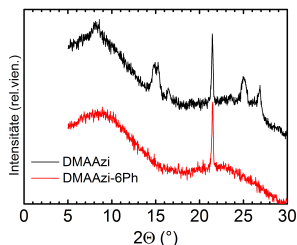
Att. 4.1.2: *a) Eksstincijas koeficients DMAAZi atvasinājumiem dihlormetanā šķīdumā, b) Absorbcijas koeficients DMAAZi atvasinājumu plānām kārtiņām.*

absorbcijas spektri ir parādīti 4.1.2b attēlā. Absorbcijas maksimumi ir mazliet

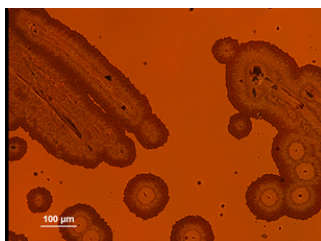
nobīdīti uz garo viļņu pusi, salīdzinot ar absorbcijas spektriem dihlormetānā, kas ir skaidrojams ar blakus esošo molekulu mijiedarbību. DMAAZi plānai kārtiņai nebija iespējams izmērīt absorbcijas spektru polikristāliskās struktūras dēļ.

DMAAZi un to atvasinājumu plāno kārtiņu morfoloģija

Sublimētā kārtiņa ar DMAAZi savienojumu ir polikristāliska, savukārt pārējie trīs savienojumi veido amorfū struktūru. To arī apstiprina rentgenstaru difrakcijas mērījumi (skatīt 4.1.3a attēlu).



(a)



(b)

Att. 4.1.3: (a) Rentgenstaru difrakcijas aina DMAAZi un DMAAZi-6Ph plānām kārtiņām, (b) DMAAZi-Si-6Ph plānās kārtiņas virsmas attēls 2 mēnešus pēc parauga pagatavošanas.

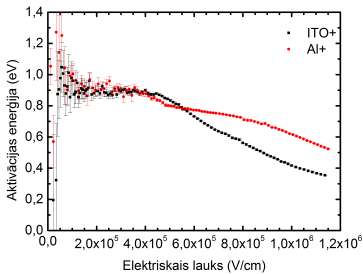
Tas parāda, ka telpiskās grupas palīdz veidot amorfū struktūru. Diemžēl ne vienmēr šī struktūra saglabājas ilglaicīgi. Plānā kārtiņa ar DMAAZi-Si-6Ph savienojumu, kur silīcijs ir aizstājis oglekli tritiloksietil grupas centrā, pēc laika sāk kristalizēties. Attēlā 4.1.3b ir parādīti kristālu aizmetņi. Šāda īpašība ir izskaidrojama ar to, ka silīcijs veido garākas saites, līdz ar to telpiskajai grupai nav izteikta viena konformācija, jo ir iespējamas lielākas CPh2–CPh1–Si–O vērpes leņķa nobīdes no līdzsvara stāvokļa nekā CPh2–CPh1–C–O. No vienas puses tas labāk palīdz veidot amorfū kārtiņu, bet no otras puses, tas samazina stiklošanās temperatūru, līdz ar to veidotā kārtiņa vairs nav tik stabila. Šo fenomenu ir apskatījis K. Traskovskis ar līdzautoriem [47].

DMAAZi un to atvasinājumu plāno kārtiņu elektriskās īpašības

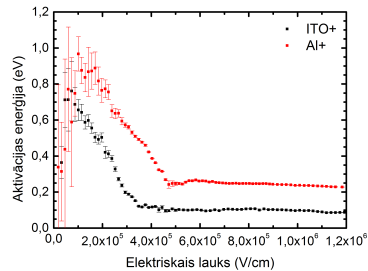
Lai noteiktu iespējamo lādiņnesēju lamatu ietekmi uz to kustīgumu pētīto vielu plānās kārtiņās, vielām tika mērītas aktivācijas enerģijas ar temperatūras modulēto telpas lādiņa ierobežotās strāvas metodi. Kā redzams 4.1.4 attēlā, modeļvielai DMAAZi ir ļoti plašs aktivācijas enerģiju sadalījums ar izteiktu līmeni pie 0,9 eV, mērot abām polaritātēm. Al⁺ gadījumā parādās vēl viens līmenis pie 0,8 eV. Tik dziļi enerģētiskie lamatu līmeņi lādiņnesējiem var stipri apgrūtināt to transportu, jo lādiņnesēji tiek saķerti lamatās. Lādiņnesēju saķeršanas laiks tik dziļos līmeņos ir liels. Saķeršanas laiks 300 K temperatūrā

NODAĻA 4. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

lamatu līmenī $E_t = 0,9 \text{ eV}$ ir dažas minūtes, bet $E_t = 0,8 \text{ eV}$ vairākas sekundes. Tas nozīmē, ka lādiņnesēji, kas tiek saņemti tik dziļās lamatās, kādu laiku ir izslēgti no lādiņnesēju transporta. Lamatu līmenim ar enerģētisko dziļumu $E_t = 0,9 \text{ eV}$ lokālo stāvokļu blīvums $N_t = 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, bet $E_t = 0,8 \text{ eV}$ lokālo stāvokļu blīvums $N_t = 6,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. No kvantu ķīmijas aprēķiniem ir noteikts, ka vienas molekulas tilpums ir $467,42 \text{ \AA}^3$. No tā var aptuveni novērtēt molekulu blīvumu cietā fāzē – $2,14 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Tas ir daudz vairāk par noteikto lamatu skaitu, kas norāda uz to, ka lamatu stāvokļus veido graudu robežas, kur graudi ir DMAAzi molekulu aglomerāti.



(a) DMAAzi



(b) DMAAzi-Si-6Ph

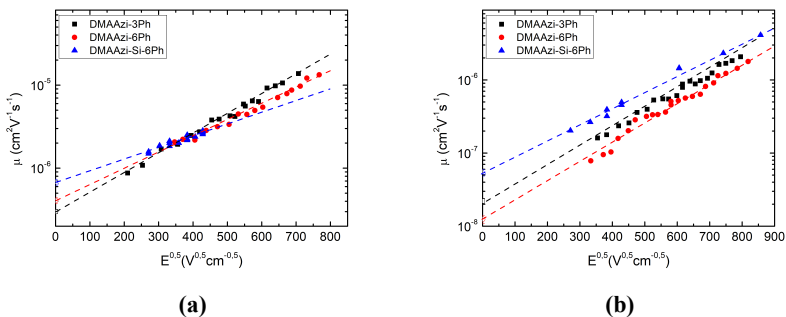
Att. 4.1.4: DMAazi un to tā atvasinājumu plāno kārtiņu aktivācijas enerģiju spektri no pieliktā elektriskā lauka. Melni kvadrāti - ITO pozitīva polaritāte, sarkani apļi - Al pozitīva polaritāte.

Paraugiem, kuri tika pagatavoti no šķīdumiem (DMAAzi-3Ph, DMAAzi-6Ph un DMAAzi-Si-6Ph), aktivācijas enerģijas, mērītas pie ITO+, polaritātes strauji krīt, palielinoties spriegumam. Tas norāda uz šaurāku enerģētisko līmeņu sadalījumu. Mērot polaritātē Al+, pie maziem spriegumiem novēro augošu aktivācijas enerģiju, kas norāda uz robežvirsmas efektiem, kad kontakti ir bloķējoši.

DMAAzi un to atvasinājumu plāno kārtiņu lādiņnesēju kustīgums

Plānām kārtiņām ar modeļvielu DMAAzi neizdevās izmērīt lādiņnesēju kustīgumus. Foto-strāvu signālos novēro asu pīķi, kas būtībā raksturo tos lādiņnesējus, kas tiek momentā izdzīti caur ITO elektrodu, kam seko straujš kritums bez pārliekuma. Netipiskais foto-strāvu signāls visdrīzāk saistīts ar iepriekš pieminētiem dziļajiem lamatu līmeņiem un plašo enerģētisko sadalījumu. Ar gaismu paraugā tiek saģenerēti abu tipu lādiņnesēji vienādā skaitā. Ja pieņem, ka reģistrētā foto-strāva ir saistīta tikai ar ātri ekstrahētiem lādiņnesējiem, kuri netiek pētīti, tad integrējot foto-strāvu var aptuveni novērtēt ģenerēto lādiņnesēju skaitu – $6,88 \times 10^8$ lādiņnesēji. Tas ir daudz mazāk nekā aprēķinātais lamatu skaits no aktivācijas enerģijām. Tas nozīmē, ka liela daļa

saģenerēto lādiņnesēju tiek saķerti dziļajos lamatu līmeņos, bet tie nespēj aizpildīt pilnīgi visus lamatu līmeņus, kas traucē arī nākamo gaismas impulsu laikā noteikt kustīgumu. Papildus nesaķerto lādiņnesēju fronte tiek ļoti izstiepta plašā enerģētiskā sadalījuma dēļ. Šī iemesla dēļ nav iespējams ar lādiņnesēja caurplūdes laika metodi noteikt lādiņnesēju kustīgumu, jo foto-strāvu atkarībā no laika grafikos nav iespējams noteikt pārliekumu, kas raksturo laiku, kad lādiņnesēji sasniedz otru elektrodu.



Att. 4.1.5: Elektronu (a) un caurumu (b) kustīguma atkarība no pieliktā elektriskā lauka.

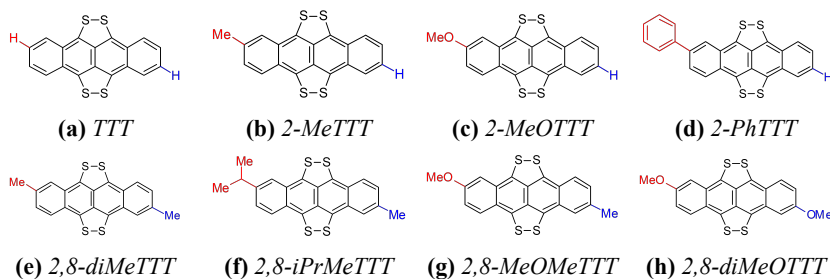
Paraugiem ar stiklu veidojošajiem savienojumiem bija iespējams noteikt abu tipu lādiņnesēju kustīgumu. Tas nozīmē, ka telpisku grupu pievienošana uzlabo ne tikai parauga optiskās īpašības (paraugs neizkļiedē gaismu), bet arī elektriskās īpašības.

Caurumu pārnese notiek starp molekulas donorajām daļām, bet pie tām ir piestiprinātas telpiskās grupas, kas ne tikai palīdz veidot amorfo struktūru, bet arī ekranē molekulas donoro daļu. Tas apgrūtina caurumu pārnesei starp molekulām, kas noved pie izkļiedēta transporta. To arī izteikti parāda caurumu kustīgumu atšķirības. Attēlā 4.1.5a un 4.1.5b ir parādīta attiecīgi elektronu un caurumu kustīguma atkarība no pieliktā lauka. DMAAZi-3Ph ar tikai vienu telpisko tritiloksietil grupu caurumu kustīgums ir lielāks par DMAAZi-6Ph ar divām telpiskajām grupām. Vislielākais caurumu kustīgums ir DMAAZi-Si-6Ph. Tas ir izskaidrojams ar Si saites garumu, kas pieļauj blīvāku pakojumu. Tas samazina starpmolekulāro attālumu, kas noved pie vieglākas cauruma pārnesei starp molekulām.

Elektronu pārnese notiek starp elektronu akceptorām daļām hromoforās. Elektronu akceptorai grupai nav pievienota telpiskā grupa, tādēļ elektronu kustīgums ir par kārtu lielāks. Neskatoties uz to, ka pētītajā elektriskā lauka rajonā elektronu kustīgums visām trim vielām ir ļoti līdzīgs, nulles lauka kustīgums pieaug vielām secīgi DMAAZi-3Ph, DMAAZi-6Ph un DMAAZi-Si-6Ph.

4.1.2. Tetratotetracēns un tā atvasinājumi, potenciālo TE materiālu atlasīšanas procedūra

Lai izprastu, kā molekulas struktūras var ietekmēt plāno kārtiņu morfoloģiju un elektriskās īpašības plānām kārtiņām, kas iegūtas ar termiskās iztvaicēšanas vakuumā metodi, tika pētītas tetratotetracēna (TTT) atvasinājumu plānās kārtiņas. TTT atvasinājumi tika sintezēti Notingemas Universitātē profesora Simon Woodward vadībā. Šo savienojumu sintēze ir aprakstīta [48]. Savienojumi atšķiras ar dažādām grupām, kas ir pievienotas 4. un 10. pozīcijā pie TTT molekulas (skatīt 4.1.6 attēlu).



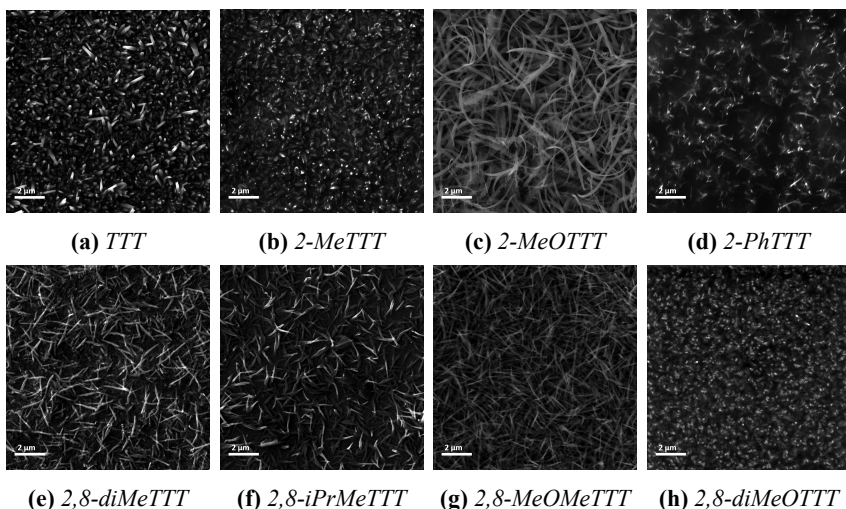
Att. 4.1.6: TTT un tā atvasinājumu struktūrformulas.

Savienojumi tika iegūti tiešā reakcijā no atbilstošiem tetracēna atvasinājumiem ar sēru dimetilformamīda (DMF) šķīdumā. Reakcijas iznākums ir 74 – 99 % un produktu tīrība ir ap 90 %. Produkti tika attīrīti tos karsējot 413 K temperatūrā pazeminātā spiedienā (10 Pa), kas nodrošināja to tīrību 87 līdz 99% robežās. Šādi galaprodukti ir piemēroti plānu kārtiņu veidošanai ar termiskās iztvaicēšanas vakuumā metodi. Tādējādi ir iespējams realizēt potenciāli efektīvāko TE materiālu atlasīšanas procedūru, kurā izmantojot mazus vielas daudzumus ir iespējams izveidot plānas kārtiņas un noteikt to termoelektriskās īpašības. Šī piegājiena liels ieguvums, ir tas, ka nav nepieciešama gradientās sublimēšanas attīrīšanas procedūra, kas prasa ievērojami vairāk attīrāmā materiāla. Plāno kārtiņu pagatavošanas laikā tiek uzlabota vielas tīrība, jo termiskās iztvaicēšanas vakuumā laikā pirms aizvara atvēršanas, kad ir sasniegta nepieciešamā iztvaicēšanas temperatūra un ātrums, no produkta izdalās visi piemaisījumi ar zemāku iztvaikošanas temperatūru. Plāno kārtiņu sastāva analīzes uzrādīja tīrību virs 99 % pat kārtiņām no savienojumiem, kuru tīrība pirms termiskās iztvaicēšanas bija tikai 87 %.

TTT atvasinājumu plānās kārtiņas

TTT un tā atvasinājumu plānās kārtiņas tika pagatavotas ar termisko iztvaicēšanas vakuumā metodi. Visas kārtiņas ar TTT atvasinājumiem tika pagatavotas ar vienādu uznešanas ātrumu ($45 \text{ ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) un pamatnes temperatūru (300 K).

4.1. Molekulas struktūras ietekme uz plānu kārtiņu elektriskajām īpašībām



Att. 4.1.7: TTT un tā atvasinājumu plānu kārtiņu morfoloģija. Skenējošā elektronu mikroskopa attēli.

Kā redzams 4.1.7 attēlā, visas plānās kārtiņas no TTT atvasinājumiem ir polikristāliskas. Ir novērojamas 3 dažādas morfoloģijas - adatveida, plākšņveida un diegveida struktūras. Tāpat kā pamatmateriāls TTT, arī tā atvasinājumi veido 1D struktūras polikristāliskas kārtiņas. 2-MeTTT, 2-PhTTT un 2,8-diMeOTTT uzrāda plākšņveida struktūru, savukārt 2,8-diMeTTT un 2,8-iPrMeTTT uzrāda adatveida struktūras. No pētītajiem atvasinājumiem atšķirīgu struktūru uzrāda 2-MeOTTT, kuru struktūra vairāk atgādina diegus nekā 1D kristālus. Tā kā visiem paraugiem tika ievēroti vienādi sublimēšanas apstākļi, tad ir redzams, ka grupu pievienošana TTT molekulai ietekmē to augšanas morfoloģiju un iegūto plāno kārtiņu blīvumu. To labi raksturo kārtiņu biežums, jo visos gadījumos tika izmantots vienas daudzums (20 ± 2) mg, savukārt kārtiņu biežums atšķirās ievērojami: 0,53 līdz 2,89 μm .

Tetratiotetracēna atvasinājumu plāno kārtiņu termoelektriskās īpašības

Kā varēja paredzēt no atšķirīgās plāno kārtiņu morfoloģijas, kārtiņām ir arī ļoti atšķirīgas elektriskās vadītspējas. Jāatzīmē, ka saistībā ar plāno kārtiņu biežumu noteikšanas īpatnībām, elektriskā vadītspēja tiek rēķināta plānajai kārtiņai nevis materiālam. Elektriskajai vadītspējai pašā materiālā ir jābūt lielākai.

Vislielākais Zēbeka koeficients ir kārtiņām, kas veidotas no iepriekš attīrīta TTT. Šīm pašām kārtiņām elektriskā vadītspēja ir gandrīz divas reizes slīktāka par kārtiņām, kas iegūtas no iepriekš neattīrīta TTT, bet ar tādiem pašiem uznesšanas parametriem: uznesšanas ātrums $45 \text{ ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ un pamatnes temperatūra 300 K. No 2-PhTTT iegūtās plānās kārtiņas bija ar visslīktāko vadītspēju no visām pētītajām TTT atvasinājumu plānajām kārtiņām.

Tabula 4.1.1: Termoelektriskās īpašības TTT atvasinājumu plānām kārtiņām, TTT* - iepriekš ar gradientās sublimēšanas metodi attīrīts TTT.

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

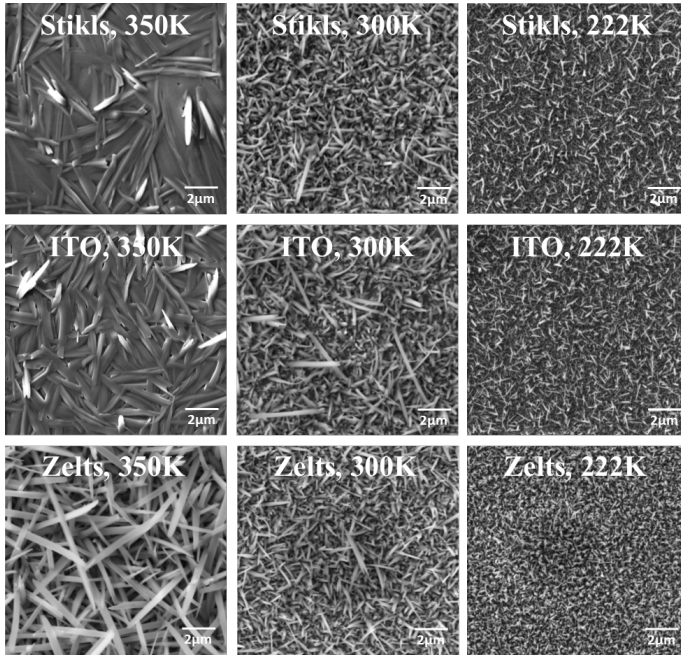
Visticamāk, ka iemesls tam ir vielas sadalīšanās termiskās iztvaicēšanas laikā. Par to liecina arī šīs kārtiņas krāsa, pirms iztvaicēšanas materiāls bija tumši zaļā krāsā, bet kārtiņa bija brūnā krāsā, lai gan visas pārējo TTT atvasinājumu kārtiņas bija tumši zaļas. 2-PhTTT plānās kārtiņas zemā vadītspējas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

Pārējās TTT atvasinājumu plānās kārtiņas uzrādīja Zēbeka koeficientus plašās robežās 374 līdz 900 $\mu\text{V K}^{-1}$. Lai gan izejas materiālu tīrība termiskajai iztvaicēšanai nav ļoti augsta, tās ietekmei uz Zēbeka koeficientu un vadītspēju vajadzētu būt mazai. Tika veikts eksperiments, kura 2-MeTTT (materiāls ar vismazāko tīrību) tika iztvaicēts pielīdzinātos apstākļos, kā plānu kārtiņu pagatavošanā, un tika novērota tīrības uzlabošanās no 87% uz >99%. Kā arī rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas analīze nenorāda uz ievērojamām oksidēšanās pazīmēm gaisā (0,05 līdz 0,3 at%) pat noturot kārtiņas gaisā vairākas stundas [48]. Lai gan palikušie ļoti mazas koncentrācijas piemaisījumi ietekmē termoelektriskās īpašības (palielina elektrisko vadītspēju un samazina Zēbeka koeficientu), lielāko ietekmi lielajām Zēbeka koeficientu atšķirībām galvenokārt nosaka molekulu struktūras izmaiņas, pievienojot attiecīgās grupas. Savienojums 2,8-iPrMeTTT uzrāda vislielāko Zēbeka koeficienta vērtību, kā arī tā elektriskā vadītspēja ir otra augstākā pētītajām kārtiņām. Lielāku vadītspēju uzrāda 2-MeTTT plānās kārtiņas, taču to Zēbeka koeficienta vērtības ir vienas no viszemākajām (skatīt tabulu 4.1.1).

4.2. Plānu kārtiņu morfoloģijas ietekme uz elektriskajām īpašībām

4.2.1. Dažādas morfoloģijas tetratietetracēna plānās kārtiņas

Tetratietetracēna plānas kārtiņas ir polikristāliskas, un to morfoloģijai ir liela ietekme uz kārtiņas elektriskajām un termoelektriskajām īpašībām. Lai noskaidrotu morfoloģijas ietekmi uz elektriskajām īpašībām, tika izveidoti paraugi ar dažādu morfoloģiju. Tas tika panākts, mainot kārtiņas uznešanas parametrus: vielas uznešanas ātrumu un pamatnes temperatūru, kā arī pamatnes



Att. 4.2.1: Skenējošā elektronu mikroskopa attēli TTT plānām kārtiņām uz dažādām pamatnēm dažādās temperatūrās pie uznešanas ātruma $45 \text{ ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

materiālu. Šiem eksperimentiem tika izmantots iepriekš ar gradientās sublimēšanas metodi attīrīts TTT, lai novērstu piemaisījumu ietekmi uz rezultātiem. Attēlā 4.2.1 ir attēloti skenējošā elektronu mikroskopa attēli TTT plānām kārtiņām, kas pagatavoti uz pamatnēm 350 K, 300 K un 222 K temperatūrā, par pamatni izmantojot stiklu, zelta elektrodu uz stikla un ITO elektrodu uz stikla. Ir redzams, ka uz stikla un ITO plānās kārtiņas sastāv no mazu TTT graudu pamatslāņa, virs kura aug lielāki adatveida kristāli. Mazo kristālu pamatslānis nav redzams kārtiņām uz zelta, tikai haotiski orientēti adatveida kristāli. Fiedler ar līdzautoriem ir parādījis, ka uz zelta (111) virsmas TTT molekulas novietojas plakani orientētas un veido sakārtotu struktūru virs 270 K [49]. Tas būtībā nozīmē, ka TTT kristāli aug perpendikulāri ārā no virsmas. Tā kā mēs izmantojam amorfu zelta slāni uz stikla, tad tik izteikta molekulu un kristālu orientācija nav sagaidāma.

Kā jau tas bija paredzams, pamatnes temperatūra kārtiņas veidošanas laikā ietekmē kristālu izmēru kārtiņā. Zemākās temperatūrās veidojas kārtiņas ar mazākiem kristālu izmēriem, kas var sapaķoties blīvākā pakojumā, nekā kārtiņām, kas pagatavotas augstākā temperatūrā (skatīt attēlu 4.2.1). Blīvāku pakojumu pierāda arī izmērītie kārtiņu biežumi. Visas kārtiņas tika veidotas izmantojot vienādu daudzumu TTT vielas. Zemākās temperatūrās veidotās

NODAĻA 4. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

kārtnas ir plānākas par augstākās temperatūrās veidotām kārtnām. Uz zelta elektroda, izmantojot vienu un to pašu TTT daudzumu (20 mg) un uznešanas ātrumu $45 \text{ ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, kārtnu biezumi, kas izmērīti ar profilometru bija $2,50 \text{ }\mu\text{m}$ (300 K), $1,40 \text{ }\mu\text{m}$ (222 K) un $0,88 \text{ }\mu\text{m}$ (350 K). Pie augstākām pamatnes temperatūrām parādās vairākas dažādas kristālu pakošanās formas uz dažādām pamatnēm. Uz zelta elektroda kristālu orientācija ir ar platu leņķisko sadalījumu, bet vairāk orientēti perpendikulāri plānās kārtnas plaknei, savukārt uz stikla un ITO kristāli ir vairāk orientēti plānās kārtnas plaknē. Dažādās kristālu orientācijas dēļ ir sagaidāmas arī atšķirīgas elektriskās īpašības.

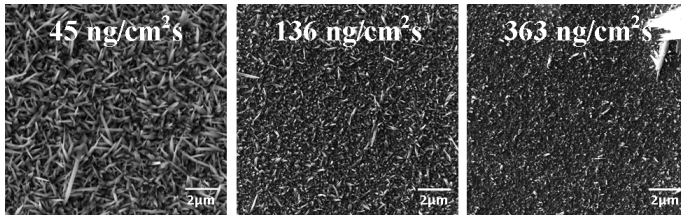
Elektriskās īpašības, kas ir uzņemtas istabas apstākļos gaisa atmosfērā iepriekš aplūkotajās TTT plānās kārtnās, ir apkopotas tabulā 4.2.1. Paraugiem, kas pagatavoti uz pamatnes temperatūrā 350 K, nebija iespējams izmērīt lādiņnesēju kustīgumu un elektrisko vadītspēju perpendikulāri plānās kārtnas plaknei, jo nebija iespējams uznest augšējo elektrodu. Attālumi starp kristāliem bija pietiekami lieli, un putinot augšējo elektrodu, tas izgāja cauri kārtnai, veidojot īssavienojumu ar apakšējo elektrodu.

Elektriskā vadītspēja adatveida TTT kristāliem ir stipri anizotropa. Longitudinālās ass virzienā tā ir vairākas kārtas lielāka par šķērsvirziena vadītspēju [38]. Hilti ar līdzautoriem ir parādījis, ka TTT_2I_3 kristālos vadītspējas anizotropija ir 100 līdz 1000 reizes [50]. Augstākā izmērītā vadītspēja plānās kārtnas plaknē ir paraugam, kas pagatavots 350 K temperatūrā uz stikla (tabula 4.2.1). Šajā gadījumā kristāli ir vērsti plānās kārtnas plaknē, bet ne konkrētā virzienā orientēti. Tomēr lādiņnesēji plānās kārtnās var pārvietoties laterāli ar lādiņnesēju pārlēkšanu no viena kristāla uz otru. Pie zemākām pamatnes temperatūrām plaknes vadītspēja samazinās līdz ar kristālu izmēriem. Augstākā vadītspēja un lādiņnesēju kustīgums perpendikulāri plānās kārtnas plaknei ir paraugiem kas gatavoti 222 K temperatūrā, kuros kristāli ir vismazākie un ar dažādu orientāciju. Tas nozīmē, ka mēs īsti nevaram atdalīt plaknes un perpendikulārās plaknei vadītspējas ieguldījumu kopējā elektriskajā vadītspējā. Kristālu orientācija plaknē to anizotropijas dēļ ir optimāla, lai iegūtu labu plaknes elektrisko vadītspēju. Vienam un tam pašam paraugam elektriskā vadītspēja perpendikulāri plānās kārtnas plaknei ir par divām kārtām zemāka, neskatoties uz faktu, ka lādiņnesēja ceļš caur kristāliem ir īss. Šādās

Tabula 4.2.1: Elektriskās īpašības TTT paraugiem, kas izveidoti uz pamatnēm dažādās temperatūrās. TTT uznešanas ātrums $45 \text{ ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ uz stikla mērījumiem plānās kārtnas plaknē, un uz ITO mērījumiem perpendikulāri plaknei.

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

polikristāliskās kārtiņās lādiņnesēju kustīgums ir ierobežots kristālu (graudu) robežu dēļ. Gadījumos ar blīvāku pakojumu, mazākā attāluma dēļ, elektronu pārlēkšanas un transporta ceļi ir īsāki un paralēli plānas kārtiņas plaknei.



Att. 4.2.2: Skenējošā elektronu mikroskopa attēli TTT plānām kārtiņām, kas iegūtas ar dažādiem uznešanas ātrumiem uzstikla pamatnes 300 K temperatūrā.

Arī vielas uznešanas ātrumam ir liela ietekme uz polikristāliskas kārtiņas morfoloģiju, kā tas ir parādīts attēlā 4.2.2. Kā jau tas bija sagaidāms, tad pie mazākiem uznešanas ātrumiem polikristāliskās kārtiņas ir ar izteiktākiem kristāliem. Pie lielākiem uznešanas ātrumiem kristālu izmēri samazinās un veidojas blīvāks pakojums. Elektriskā vadītspēja plānās kārtiņas plaknē un plāno kārtiņu blīvumi ir apkopoti tabulā 4.2.2. Augstākā elektriskā vadītspēja $(7,03 \pm 0,21) \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$ tika iegūta kārtiņai ar vislielāko blīvumu, kas iegūta ar uznešanas ātrumu $363 \text{ ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, kas ir ekvivalents $2,5 \text{ nm s}^{-1}$. Šajā gadījumā kārtiņas ir ar vismazākajiem kristālu izmēriem un visblīvāko pakojumu ar vismazāko starpgraudu attālumu.

Tabula 4.2.2: Plāno kārtiņu, kas iegūtas ar dažādiem uznešanas ātrumiem, blīvums un elektriskā vadītspēja. Pamatnes temperatūra 300 K

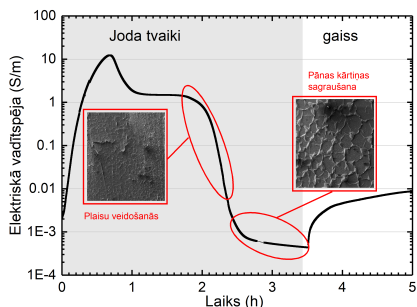
Uznešanas ātrums [$\text{ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$]	Plānās kārtiņas blīvums [g cm^{-3}]	σ_{planar} [S m^{-1}]
45	0,93	$(2,37 \pm 0,21) \times 10^{-3}$
136	1,22	$(6,04 \pm 0,21) \times 10^{-3}$
363	1,80	$(7,03 \pm 0,21) \times 10^{-3}$

Elektriskās vadītspējas atkarība no kristālu izmēra, kas apkopota tabulā 4.2.2, ir pretēja pētījumā par temperatūras atkarību (tabula 4.2.1). Gan zemas temperatūras, gan liels virsmas pārklāšanas ātrums nodrošina molekulāro nukleāciju, kas noved pie blīvu kārtiņu veidošanās. Pakojuma blīvumam ir dominējoša loma pār kristālu izmēru elektriskajā vadītspējā.

4.3.P-tipa plānas kārtiņas

4.3.1.P-tipa TTT plānas kārtiņas

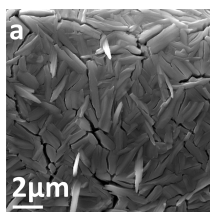
Lai paaugstinātu plāno kārtiņu vadītspēju, tās tika dopētas ar jodu. Dopējot TTT un tā atvasinājumus ar jodu tika iegūtas p-tipa vadītspējas kārtiņas. Tika pielietotas abas 3.2.3 nodaļā aprakstītās metodes.



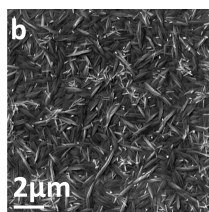
Att. 4.3.1: Elektriskās vadītspējas izmaiņas TTT dopēšanas joda tvaikos laikā. Ievietotie attēli parāda Skenējošā elektronu mikroskopa attēlus plānas kārtiņas virsmai, kad tiek novērota plaisu veidošanās kārtiņā.

Veicot parauga dopēšanu joda tvaikos pēc tā pagatavošanas, tika mērīta parauga elektriskā vadītspēja dopēšanas gaitā. Attēlā 4.3.1 ir parādīta elektriskās vadītspējas izmaiņas TTT dopēšanas joda tvaikos laikā. Ievietojot kārtiņu piesātinātos joda tvaikos, TTT plānās kārtiņas vadītspēja pieaug par 4 kārtām sasniedzot maksimālo vērtību aptuveni pēc 1 h. Ilgāka kārtiņas eksponēšana joda tvaikos rada elektriskās vadītspējas samazināšanos, kam ir divi iemesli. Pirmkārt, plānās kārtiņas īpašības tiek ietekmētas pārdopēšanas ar jodu uz kārtiņas virsmas dēļ, kas vadītspēju samazina par vienu kārtu, no $12,3 \text{ S m}^{-1}$ līdz $1,5 \text{ S m}^{-1}$. Otrkārt, liekā joda absorbcija veido plaisas plānā kārtiņā. Pēc 1,6 h eksponēšanas joda tvaikos notiek straujš elektriskās vadītspējas kritums pat par 3 kārtām kārtiņas saplaisāšanas dēļ (skatīt 4.3.1 un 4.3.2a attēlus).

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



(a)



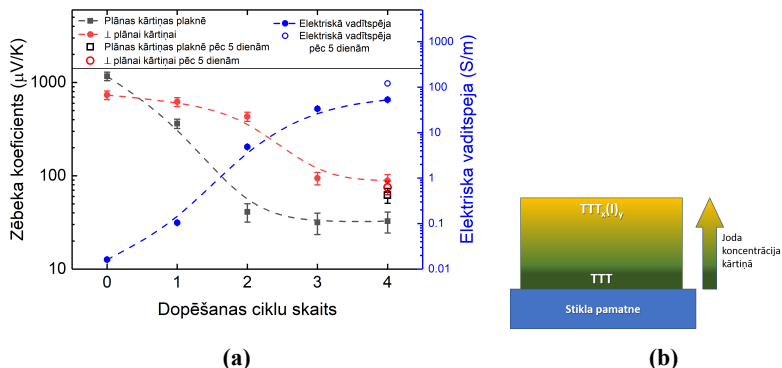
(b)

Att. 4.3.2: Skenējošā elektronu mikroskopa attēli TTT jodīda plānām kārtiņām, kas iegūtas (a) plānās kārtiņas dopējot joda tvaikos, (b) veidojot plānas kārtiņas reaktīvā sublimēšanas procesā.

Lai iegūtu augstas elektriskās vadītspējas paraugus ir jāpārvar vai jāsamazina kārtiņu plaisāšana. Joda difūzijas paraugā ir relatīvi lēns process, tādēļ kārtiņā veidojas joda koncentrācijas gradients. Uz kārtiņas virsmas joda koncentrācija ir vislielākā, bet pie pamatnes virsmas tā ir vismazākā. Lai no tā izvairītos, tika veikta cikliska parauga dopēšana joda tvaikos ar īsiem intervāliem. 1 min paraugs tika turēts joda tvaikos, un tad 30 min tam ļāva relaksēt gaisā, pēc kā atkal tas tika ievietots joda tvaikos. Šajos 30 min dopēšanas pārtraukumos jods turpina difundēt paraugā, samazinot joda koncentrācijas gradientu un veidojot vienmērīgāku joda sadalījumu. Šāds process tika atkārtots vairākas reizes. Tas ļāva iegūt TTT jodīda kārtiņas ar vadītspēju līdz 121 S m^{-1} .

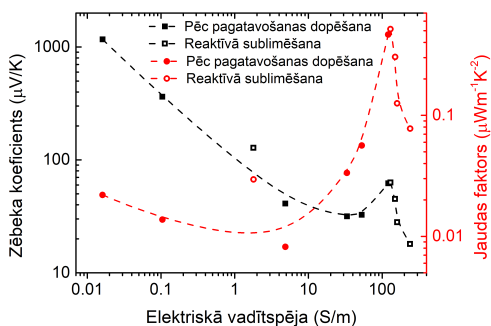
Joda koncentrācijas gradientu un lēno difūziju paraugā arī apstiprina eksperiments, kurā pēc katra dopēšanas cikla tika mērīts Zēbeka koeficients plānas kārtiņas plaknē un perpendikulāri kārtiņai (skatīt 4.3.3 attēlu). Zēbeka koeficients plānās kārtiņas plaknē tīrām TTT kārtiņām ir $1170 \mu\text{V K}^{-1}$ un dopējot tās ar jodu, elektriskā vadītspēja aug par vairākām kārtām, bet Zēbeka koeficients strauji samazinās. Pēc viena dopēšanas cikla ir redzams, ka plaknē Zēbeka koeficients ir mazāks, nekā perpendikulāri plaknei. Nākamajos dopēšanas ciklos tas ir vēl izteiktāks, piemēram, pēc 2. dopēšanas cikla plaknē Zēbeka koeficients ir $41 \mu\text{V K}^{-1}$, bet perpendikulāri $432 \mu\text{V K}^{-1}$. Uzreiz pēc ceturta dopēšanas cikla plaknē Zēbeka koeficients ir $33 \mu\text{V K}^{-1}$, bet perpendikulāri $89 \mu\text{V K}^{-1}$. Savukārt izmērot Zēbeka koeficientus abos virzienos paraugam 5 dienas pēc 4. dopēšanas cikla, abi divi Zēbeka koeficienti ir izlīdzinājušies: plaknē Zēbeka koeficients ir $62 \mu\text{V K}^{-1}$, bet perpendikulāri $75 \mu\text{V K}^{-1}$. Kā redzams arī elektrovadītspēja ir pieaugusi no 53 S m^{-1} līdz 121 S m^{-1} . Tas ir izskaidrojams ar to, ka šādā veidā dopējot kārtiņu, virsma ir pārdopēta, bet kārtiņa pie pamatnes vēl nav (skatīt 4.3.3b attēlu). Mērot Zēbeka koeficientu un elektrisko vadītspēju plānās kārtiņas plaknē, pārdopētā daļa un nedopētā kārtiņas daļa ir paralēlā slēgumā, savukārt mērot Zēbeka koeficientu perpendikulāri plaknei, abas daļas ir virknes slēgumā, kas rada lielāku elektrisko potenciālu, nekā paralēlā gadījumā. Lēnās joda difūzijas rezultātā pēc 5 dienām tas ir vienmērīgi difundējis pa visu paraugu un Zēbeka koeficients dažādos virzienos ir izlīdzinājies.

Lai gan dopēšana ar jodu paaugstina elektrisko vadītspēju par vairākām kārtām, tā dramatiski samazina Zēbeka koeficientu no $1170 \mu\text{V K}^{-1}$ tīrai TTT kārtiņai ar elektrisko vadītspēju $0,02 \text{ S m}^{-1}$ līdz $28 \mu\text{V K}^{-1}$ un elektrisko vadītspēju 34 S m^{-1} . Tālāka plāno kārtiņu dopēšana ar jodu noved pie masīvas rekrystalizācijas un kārtiņas saplaisāšanas. Lai to apietu un iegūtu kārtiņas ar augstāku elektrisko vadītspēju, tika veikta kārtiņu dopēšana to pagatavošanas laikā jeb reaktīvā sublimēšana joda atmosfērā. Mainot joda tvaiku spiedienu kamerā, tika iegūtas kārtiņas ar dažādu joda koncentrāciju. Lielākā joda tvaika spiedienā tika iegūtas kārtiņas ar lielāku elektrisko vadītspēju, taču zemu



Att. 4.3.3: Zēbeka koeficientu un elektriskās vadītspējas izmaiņas atkarībā no dopēšanas ciklu skaita (a) un Joda koncentrācijas gradienta shematisks attēlojums (b).

Zēbeka koeficientu, kas rezultējas arī ar samazinātu jaudas faktoru (skatīt 4.3.4 attēlu). Attēlā 4.3.2b ir parādīta plānās kārtiņas morfoloģija paraugam, kas iegūts ar reaktīvo izputināšanu joda atmosfērā. Parauga elektriskā vadītspēja ir 160 S m^{-1} . Kristālu (graudu) izmēri šādā veidā iegūtai kārtiņai ir mazāki, par kristālu izmēriem tīrai TTT kārtiņai, kas iegūta ar tādu pašu uznešanas ātrumu $45 \text{ ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ un pamatnes temperatūru 300 K . Joda koncentrācijas pieaugums dod minimālu uzlabojumu elektriskajai vadītspējai, kas ir ierobežota graudu robežu dēļ. Zemā Zēbeka koeficienta dēļ šādām kārtiņām ir zems jaudas faktors. Augstākais sasniegtais jaudas faktors TTT jodīda kārtiņām ir $0,52 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ pie elektriskās vadītspējas 130 S m^{-1} un Zēbeka koeficienta $63 \mu\text{V K}^{-1}$. Šajā punktā ir sagaidāma TTT_2I_3 stehiometrija, kas pēc literatūras datiem ir ar



Att. 4.3.4: Zēbeka koeficientu un jaudas faktoru atkarība no plāno kārtiņu elektriskās vadītspējas. Ar aizpildītiem vidiem attēloti rezultāti ar pēc pagatavošanas dopēšanu un tukšiem vidiem ir attēloti rezultāti reaktīvajai sublimēšanai joda tvaikos.

visaugstāko termoelektrisko efektivitāti [41, 51]. Šajā gadījumā paraugs tika veidots ar reaktīvo sublimēšanu, bet ļoti līdzīgi parametri tika iegūti arī ar pēc pagatavošanas dopēšanu joda tvaikos: $0,46 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$, 121 S m^{-1} un $62 \mu\text{V K}^{-1}$. Iegūtie rezultāti ir par kārtu mazāki nekā dopētām politiofēna kārtiņām, ko ir ziņojis Glauzell ar līdzautoriem [52], bet ir jāpiemin, ka šajā darbā rezultāti ir iegūti veicot mērījumus gaisā normālos apstākļos, bet Glauzell ar līdzautoriem mērījumus ir veicis inertos apstākļos (slāpekļa atmosfērā), turklāt TTT jodīda plānām kārtiņām elektrisko vadītspēju varētu uzlabot, uzlabojot kristālu orientāciju kārtiņā.

4.3.2. P-tipa TTT atvasinājumu plānas kārtiņas

Līdzīgi kā TTT plānās kārtiņas arī TTT atvasinājumu plānās kārtiņas tika dopētas ar jodu, tās ievietojot joda tvaikos. Dopēto kārtiņu termoelektriskās īpašības ir attēlotas tabulā 4.3.1. Visvairāk elektriskā vadītspēja ir uzlabojusies 2,8-MeOMeTTT plānajām kārtiņām - 1607 reizes, sasniedzot $2,25 \text{ S m}^{-1}$, taču Zēbeka koeficients ir nokrities 10 reizes līdz $48 \mu\text{V K}^{-1}$. 2,8-iPrMeTTT savienojuma plānajām kārtiņām elektriskā vadītspēja ir uzlabojusies 483 reizes, sasniedzot 7 S m^{-1} un Zēbeka koeficientu $216 \mu\text{V K}^{-1}$. Salīdzinoši augstais Zēbeka koeficients arī nodrošina lielāko jaudas faktoru $PF = 0,33 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$.

Dopētājām kārtiņām ar rentgenfluorescences spektroskopiju tika noteikta sēra/joda attiecība paraugos. Līdz šim ir zināmas vairākas TTT jodīda kristālu fāzes ar dažādu joda attiecību: TTTI (sēra/joda attiecība $S/I = 4,00$), $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$ ($\delta \sim 0,1$ un $S/I = 2,58$) un $\text{TTTI}_{\sim 2,8}$. Kristāli ar šādām fāzēm uzrāda visaugstākās elektriskās vadītspējas, sasniedzot attiecīgi $7 \times 10^3 \text{ S m}^{-1}$, 10^5 S m^{-1} , $8 \times 10^3 \text{ S m}^{-1}$ [53]. Jāņem vērā, ka šīs vērtības ir noteiktas monokristāliem, nevis plānām kārtiņām.

Tabula 4.3.1: Termoelektriskās īpašības ar jodu dopētām TTT atvasinājumu plānām kārtiņām.

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

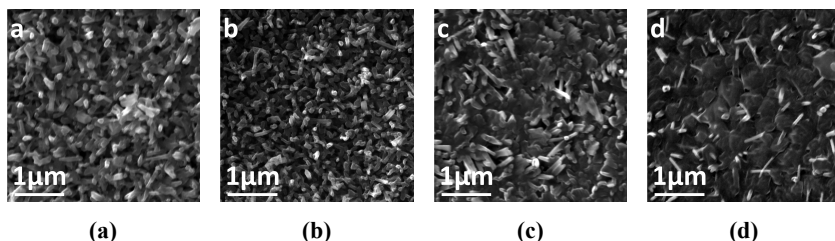
Šajā darbā pētītās kārtiņas var iedalīt divās grupās, vienai grupai sēra/joda attiecība ir $2,02 \pm 0,06$ (2-MeTTT, 2-MeOTTT, 2,8-MeOMeTTT un 2,8-diMeOTTT), otrai grupai tā ir $2,89 \pm 0,04$ (TTT, 2,8-diMeTTT, iPrMeTTT). Pirmā grupa atbilst stehiometrijai 'TTTI₂', bet otrā grupa atbilst

aptuveni $\text{TTT}_3\text{I}_{4+\delta}$, kur $\delta \sim 0,1$. Šī stehiometrija attiecīgi ir ekvivalenta gadījumam $\text{TTT}_1 + \text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$, (Aprēķinot $S/I = 2,93$). Tā kā nav novērotas viennozīmīgas likumsakarības starp Zēbeka koeficientu un dopēšanas koncentrāciju jeb sēra/joda attiecību, tad var secināt, ka lielās atšķirības Zēbeka koeficientos un elektriskās vadītspējas vērtībās rodas molekulu struktūras ietekmes nevis atšķirīgas dopēšanas koncentrācijas dēļ.

4.4.N-tipa plānas kārtiņas

4.4.1.N-tipa TTT plānas kārtiņas

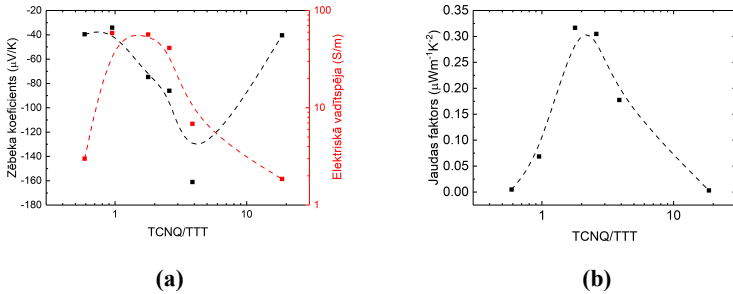
N-tipa plānās kārtiņas tika iegūtas reaktīvā divu vielu vienlaicīgā sublimēšanas procesā, sublimējot vienlaicīgi TTT un TCNQ. Tika veikta kontrolēta vienlaicīga TTT un TCNQ termiskā izvaicēšana no diviem neatkarīgiem avotiem, izmantojot metodi, kas ir aprakstīta 3.2.4 nodaļā un iekārtu, kas aprakstīta 3.1.2 nodaļā. Tika pagatavota paraugu sērija ar vairākām stehiometrijām, mainot TCNQ:TTT masu attiecību no 0,34 līdz 10,77, kas atbilst molārai attiecībai 0,58 līdz 18,6. Masas attiecība tika uzraudzīta ar kvarca kristāla rezonatoru katrai komponentei. TCNQ:TTT attiecībai ir liela ietekme uz plānās kārtiņas morfoloģiju (skatīt 4.4.1 attēlu), elektrisko vadītspēju un Zēbeka koeficientu (Skatīt 4.4.2 attēlu). Kārtiņas ar lielāku TCNQ koncentrāciju sastāv no pārselveida kristāliem, kamēr kārtiņās ar mazu TCNQ koncentrāciju kristāli ir adatveida (skatīt 4.4.2 attēlu).



Att. 4.4.1: Skenējoša elektronu mikroskopa attēli TCNQ:TTT plānām kārtiņām ar dažādu TCNQ:TTT molāro attiecību (noteikta no masu attiecības): (a) 1,8, (b) 2,6, (c) 3,9 un (d) 18,6.

Lielākais termoelektriskais jaudas faktors ir sasniegts kārtiņām ar TCNQ:TTT molāro attiecību ≈ 2 (skatīt 4.4.2). To apstiprina arī literatūrā atrodamie teorētiskie aprēķini [40]. Sasniegtais termoelektriskās jaudas faktors pie šīs attiecības ir $0,33 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ pie elektriskās vadītspējas 57S m^{-1} un Zēbeka koeficienta $-75 \mu\text{V K}^{-1}$. Lielākais Zēbeka koeficients tika sasniegts pie TCNQ:TTT molārās attiecības 3,9, un ir attiecīgi $-161 \mu\text{V K}^{-1}$. Diemžēl pie šīs molārās attiecības elektriskā vadītspēja ir par kārtu mazāka ($6,8 \text{S m}^{-1}$), kas samazina jaudas faktoru līdz $0,18 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$.

Sasniegtie jaudas faktori ir salīdzināmi ar vairumu nesen publicētiem



Att. 4.4.2: (a) Zēbeka koeficienta un elektriskās vadītspējas atkarība no TCNQ un TTT molārās attiecības. (b) TCNQ:TTT plāno kārtiņu termoelektriskās jaudas faktora atkarība no TCNQ un TTT molārās attiecības.

rezultātiem n-tipa no šķīduma pagatavotām kārtiņām [54, 55]. Kā izņēmumu var minēt Shi ar līdzautoriem publicētos par divām kārtām augstākus termoelektriskos jaudas faktoros un elektrisko vadītspēju n-tipa kārtiņām no FBDPPV [56]. Jāpiemin, ka šie rezultāti ir mērījumiem inertā slāpekļa atmosfērā, kamēr mērījumi TCNQ:TTT plānajām kārtiņām ir veikti gaisā normālos apstākļos. TCNQ:TTT kārtiņas ir stabilas un neizrāda degradēšanās pazīmes vairāku nedēļu garumā, kamēr tika veikti mērījumi.

4.5. Termoelektriskais ģenerators

4.5.1. Planārs plāno kārtiņu termoelektriskais ģenerators

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

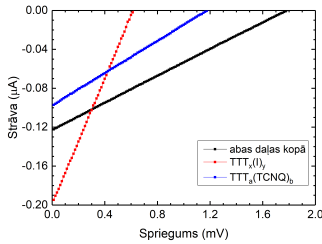
Lai TEG darbotos efektīvi, ir nepieciešams salāgot abas p un n-tipa daļas, jo tās tiek saslēgtas virknē. Tā kā liela elektriskā vadītspēja un liels Zēbeka koeficients nav savienojamas lietas, tad ir jāatrod viduseļš ar maksimālo jaudas faktoru. TEG p un n-tipa daļām ir jābūt līdzīgām elektriskajām vadītspējām, lai strāva, kas tiek ģenerēta vienā daļā, spētu izplūst cauri otrai tipa daļai. Tāpat arī Zēbeka koeficientiem ir jābūt līdzīgiem pēc moduļa.

Izveidojot TEG ar elektrisko vadītspēju p-tipa daļai 88 S m^{-1} un n-tipa kārtiņai 12 S m^{-1} , kamēr Zēbeka koeficienti ir $62 \mu\text{V K}^{-1}$ un $-118 \mu\text{V K}^{-1}$, rezultējas ar termoelektriskās jaudas faktoriem $0,33 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ un $0,16 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$. Izgatavotās ierīces voltampēru raksturlieknes p-tipa, n-tipa un abām TEG daļām kopā ir attēlotas 4.5.1 attēlā. Temperatūras gradients 10°C tika uzlikts uz TEG izmantojot Peltjē elementus. Maksimālā jauda pie 10°C gradienta sasniedza 55 pW pie $0,9 \text{ mV}$ sprieguma tuvu normāliem istabas apstākļiem.

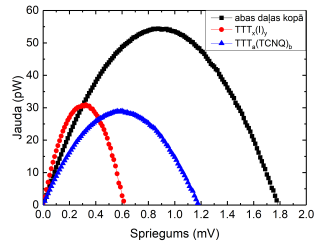
Pagatavotais TEG prototips ir stabils: jaudas samazināšanās divu nedēļu

NODAĻA 4. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

laikā pēc tā izgatavošanas ir mazāka par 10%. Novērtējot, aptuveni 10×10 cm masīvs būtu pietiekams, lai varētu veidot sensoru savienojumus (nodrošināt enerģiju datu pārraidei) tuvu istabas temperatūrai normālos apstākļos. TEG jauda lielākoties ir ierobežota ar aktīvo slāņu sliktu elektrisko vadītspēju. To vadītspēja varētu tikt uzlabota ar piemērotu kristālu orientāciju, kas ir vērsta temperatūras gradienta virzienā, jo adatveida TTT kristāli ir anizotropi un ar vislielāko vadītspēju kristāla garākās ass virzienā. Turklāt elektrisko vadītspēju ietekmē graudu robežas. Bļīvāks pakojums un kristālu orientācija paralēli plānās kārtiņas plaknei samazinātu elektronu lēcieni barjeras un saīsinātu to transporta ceļu.



(a)



(b)

Att. 4.5.1: TEG voltampēru raksturlīknes (a) un jaudas līknes (b) atkarībā no sprieguma

Darba secinājumi un aizstāvāmās tēzes

5.1. Secinājumi

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

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

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

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

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

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

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

5.2. Aizstāvāmās tēzes

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

Literatūra

- [1] <https://www.eia.gov/>, skatīts 25.10.2017.
- [2] J. M. Cullen and J. M. Allwood, *Energy*, vol. 35, no. 5, pp. 2059–2069, 2010.
- [3] C. Forman, I. K. Muritala, R. Pardemann, and B. Meyer, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 57, pp. 1568–1579, 2016.
- [4] D. Kurle, C. Schulze, C. Herrmann, and S. Thiede, *Procedia CIRP*, vol. 48, pp. 289–294, 2016.
- [5] B. Russ, A. Glaudell, J. J. Urban, M. L. Chabynec, and R. A. Segalman, *Nature Reviews Materials*, vol. 1, no. 10, p. 16050, aug 2016.
- [6] G. J. Snyder and E. S. Toberer, *Nature Materials*, vol. 7, no. 2, pp. 105–114, feb 2008.
- [7] Y. Lin, Z. Shi, and P. L. Wildfong, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 51, no. 4, pp. 979–984, mar 2010.
- [8] H. Chen, V. V. Ginzburg, J. Yang, Y. Yang, W. Liu, Y. Huang, L. Du, and B. Chen, *Progress in Polymer Science*, vol. 59, pp. 41–85, aug 2016.
- [9] A. J. Heeger, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 40, no. 14, pp. 2591–2611, 2001.
- [10] P. Berrouard, S. Dufresne, A. Pron, J. Veilleux, and M. Leclerc, *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 77, no. 18, pp. 8167–8173, sep 2012.
- [11] M. Peplow, *Nature*, vol. 512, no. 7512, pp. 20–22, aug 2014.
- [12] Z.-G. Chen, X. Shi, L.-D. Zhao, and J. Zou, *Progress in Materials Science*, vol. 97, pp. 283–346, aug 2018.
- [13] G.-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, and K. P. Pipe, *Nature materials*, vol. 12, no. 5, pp. 719–23, 2013.
- [14] C. Cho, B. Stevens, J.-H. Hsu, R. Bureau, D. A. Hagen, O. Regev, C. Yu, and J. C. Grunlan, *Advanced Materials*, vol. 27, no. 19, pp. 2996–3001, may 2015.
- [15] C. Cho, K. L. Wallace, P. Tzeng, J. H. Hsu, C. Yu, and J. C. Grunlan, *Advanced Energy Materials*, vol. 6, no. 7, pp. 1–8, 2016.
- [16] O. Bubnova, Z. U. Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren, and X. Crispin, *Nature Materials*, vol. 10, no. 6, pp. 429–433, 2011.
- [17] O. Bubnova and X. Crispin, *Energy & Environmental Science*, vol. 5, no. 11, p. 9345, 2012.
- [18] O. Bubnova, Z. U. Khan, H. Wang, S. Braun, D. R. Evans, M. Fabretto, P. Hojati-Talemi, D. Dagnelund, J.-B. Arlin, Y. H. Geerts, S. Desbief, D. W. Breiby, J. W. Andreasen, R. Lazzaroni, W. M. Chen, I. Zozoulenko, M. Fahlman, P. J. Murphy, M. Berggren, and X. Crispin, *Nature Materials*, vol. 13, no. 2, pp. 190–194, 2013.
- [19] J. Liu, X. Wang, D. Li, N. E. Coates, R. A. Segalman, and D. G. Cahill, *Macromolecules*, vol. 48, no. 3, pp. 585–591, feb 2015.

- [20] W. B. Chang, H. Fang, J. Liu, C. M. Evans, B. Russ, B. C. Popere, S. N. Patel, M. L. Chabiny, and R. A. Segalman, *ACS Macro Letters*, vol. 5, no. 4, pp. 455–459, apr 2016.
- [21] L. Stepien, A. Roch, R. Tkachov, and T. Gedrange, in *Thermoelectrics for Power Generation - A Look at Trends in the Technology*. InTech, dec 2016, vol. 6, pp. 111–133.
- [22] F. Yakuphanoglu and B. F. Şenkal, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 4, pp. 1840–1846, feb 2007.
- [23] Y. Sun, Z. Wei, W. Xu, and D. Zhu, *Synthetic Metals*, vol. 160, no. 21-22, pp. 2371–2376, nov 2010.
- [24] H. Anno, M. Hokazono, F. Akagi, M. Hojo, and N. Toshima, *Journal of Electronic Materials*, vol. 42, no. 7, pp. 1346–1351, jul 2013.
- [25] M. Culebras, C. Gómez, and A. Cantarero, *Materials*, vol. 7, no. 9, pp. 6701–6732, sep 2014.
- [26] L. Wang, Q. Yao, J. Xiao, K. Zeng, W. Shi, S. Qu, and L. Chen, *Chemistry - An Asian Journal*, vol. 11, no. 13, pp. 1955–1962, jul 2016.
- [27] X. Y. Wang, C. Y. Liu, L. Miao, J. Gao, and Y. Chen, *Journal of Electronic Materials*, vol. 45, no. 3, pp. 1813–1820, mar 2016.
- [28] F. Erden, H. Li, X. Wang, F. Wang, and C. He, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, no. 14, pp. 9411–9418, 2018.
- [29] M. He, J. Ge, Z. Lin, X. Feng, X. Wang, H. Lu, Y. Yang, and F. Qiu, *Energy & Environmental Science*, vol. 5, no. 8, p. 8351, 2012.
- [30] C. Bounioux, P. Díaz-Chao, M. Campoy-Quiles, M. S. Martín-González, A. R. Goñi, R. Yerushalmi-Rozen, and C. Müller, *Energy & Environmental Science*, vol. 6, no. 3, p. 918, 2013.
- [31] U. Bernstein, P. M. Chaikin, and P. Pincus, *Physical Review Letters*, vol. 34, no. 5, pp. 271–274, feb 1975.
- [32] P. Chaikin, J. Kwak, R. Greene, S. Etemad, and E. Engler, *Solid State Communications*, vol. 19, no. 12, pp. 1201–1204, sep 1976.
- [33] J. Ferraris and T. Finnegan, *Solid State Communications*, vol. 18, no. 9-10, pp. 1169–1172, jan 1976.
- [34] C. Weyl, D. Jérôme, P. Chaikin, and K. Bechgaard, *Journal de Physique*, vol. 43, no. 7, pp. 1167–1172, 1982.
- [35] L.-D. Zhao, G. Tan, S. Hao, J. He, Y. Pei, H. Chi, H. Wang, S. Gong, H. Xu, V. P. Dravid, C. Uher, G. J. Snyder, C. Wolverton, and M. G. Kanatzidis, *Science*, vol. 351, no. 6269, pp. 141–144, jan 2016.
- [36] J. Mao, Z. Liu, and Z. Ren, *npj Quantum Materials*, vol. 1, no. 1, p. 16028, dec 2016.
- [37] I. J. Chen, A. Burke, A. Svilans, H. Linke, and C. Thelander, *Physical Review Letters*, vol. 120, no. 17, 2018.
- [38] A. Casian, *Physical Review B*, vol. 81, no. 15, p. 155415, apr 2010.
- [39] A. Casian, V. Duscic, and R. Duscic, *Ect2007Itsorg*, p. 6, 2004.

- [40] I. Sanduleac and A. Casian, *Journal of Electronic Materials*, vol. 45, no. 3, pp. 1316–1320, mar 2016.
- [41] A. Casian and I. Sanduleac, *Journal of Electronic Materials*, vol. 43, no. 10, pp. 3740–3745, oct 2014.
- [42] F. Huewe, A. Steeger, K. Kostova, L. Burroughs, I. Bauer, P. Stroehriegl, V. Dimitrov, S. Woodward, and J. Pflaum, *Advanced Materials*, vol. 29, no. 13, p. 1605682, apr 2017.
- [43] H. Itahara, M. Maesato, R. Asahi, H. Yamochi, and G. Saito, *Journal of Electronic Materials*, vol. 38, no. 7, pp. 1171–1175, 2009.
- [44] R. Grzibovskis, A. Vembris, and K. Pudzs, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 95, pp. 12–18, aug 2016.
- [45] E. Zarins, V. Kokars, A. Ozols, and P. Augustovs, in *Proc. SPIE*, M. Hrabovský, M. Miler, and J. T. Sheridan, Eds., vol. 8074, may 2011, p. 80740E.
- [46] E. Zarins, A. Tokmakovs, Z. Kalnina, V. Kokars, M. Rutkis, A. Ozols, P. Augustovs, K. Lazdovica, and V. Kampars, in *Proc. of SPIE*, C. E. Tabor, F. Kajzar, T. Kaino, and Y. Koike, Eds., vol. 8622, mar 2013, p. 86221H.
- [47] K. Traskovskis, I. Mihailovs, A. Tokmakovs, A. Jurgis, V. Kokars, and M. Rutkis, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 22, p. 11268, 2012.
- [48] M. R. Garrett, M. J. Durán-Peña, W. Lewis, K. Pudzs, J. Užulis, I. Mihailovs, B. Tyril, J. Shine, E. F. Smith, M. Rutkis, and S. Woodward, *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 6, no. 13, pp. 3403–3409, 2018.
- [49] B. Fiedler, E. Rojo-Wiechel, J. Klassen, J. Simon, J. Beck, and M. Sokolowski, *Surface Science*, vol. 606, no. 23-24, pp. 1855–1863, dec 2012.
- [50] B. Hilti and C. W. Mayer, *Helvetica Chimica Acta*, vol. 61, no. 40, pp. 501–511, 1978.
- [51] V. F. Kaminskii, M. L. Khidekel, R. B. Lyubovskii, I. F. Shchegolev, R. P. Shibaeva, E. B. Yagubskii, A. V. Zvarykina, and G. L. Zvereva, *Physica Status Solidi (a)*, vol. 44, pp. 77–82, 1977.
- [52] A. M. Glaudell, J. E. Cochran, S. N. Patel, and M. L. Chabinyč, *Advanced Energy Materials*, vol. 5, no. 4, p. 1401072, feb 2015.
- [53] J. S. Miller, J. S. Miller, Ed. Boston, MA: Springer US, 1983.
- [54] R. A. Schlitz, F. G. Brunetti, A. M. Glaudell, P. L. Miller, M. A. Brady, C. J. Takacs, C. J. Hawker, and M. L. Chabinyč, *Advanced Materials*, vol. 26, no. 18, pp. 2825–2830, 2014.
- [55] S. Wang, H. Sun, U. Ail, M. Vagin, P. O. Å. Persson, J. W. Andreasen, W. Thiel, M. Berggren, X. Crispin, D. Fazzi, and S. Fabiano, *Advanced Materials*, pp. 1–8, oct 2016.
- [56] K. Shi, F. Zhang, C.-a. Di, T.-w. Yan, Y. Zou, X. Zhou, D. Zhu, J.-y. Wang, and J. Pei, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 22, pp. 6979–6982, jun 2015.

Autora publikāciju saraksts

Ar darba tēzēm saistītas publikācijas

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

Konferenču tēžu saraksts

- K.Pudzis, M.Rutkis, J.Uzulis, A.Vembris, S.Woodward, Thermoelectrical Properties of 2- and 2,8-Substituted Tetrathiotetracenes thin films, International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics ICOT2018, Valencia, Spain, January 29th – February 1st, Book of Abstracts p. 105
- K. Pudzis, A. Vembris, M. Rutkis, Electrical and thermo-electrical properties of thin films based on tetrathiotetracene, “15th European Conference on Thermoelectrics (ECT2017)”, Padua, Italy, September 25-27
- K. Pudzis, A. Vembris, J. Busenbergs, M. Rutkis, S. Woodward, Tetrathiotetracene as a base of planar thermoelectric generator, “4th International Conference on Nanotechnology, Nanomaterials & Thin Films for Energy Applications”, Espoo, Finland, July 26-28, Book of Abstracts p. 53
- K. Pudzis, A. Vembris, M. Rutkis, J. Busenbergs, ZT value determination of tetrathiotetracene based organic thin films, 14th European conference on Thermoelectrics, September 20-23, Lisbon, 2016, Book of Abstracts p.235
- K. Pudzis, A. Vembris, M. Rutkis, J. Tjarve, Electrical and thermo-electrical properties of tetrathiotetracene iodide thin films, 34th Annual International Conference on Thermoelectrics and 13th European conference on Thermoelectrics, June 28-July 2, Dresden, 2015
- K. Pudzis, A. Vembris, J. Tjarve, M. Rutkis Thermo-electrical properties of tetrathiotetracene thin films doped with iodine, XVI International Forum on Thermoelectricity, May 18-23, Paris, 2015
- K. Pudzis, A. Vembris, M. Rutkis TTT thin film morphology and electrical properties, Joint 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity and 9th International Conference Functional Materials and Nanotechnologies, September 29-October 2, Riga, 2014
- K. Pudzis, A. Vembris, M. Rutkis Tetra-thio-tetracene containing materials for thermoelectric devices, 7th International Conference on Molecular Electronics, August 24-29, 2014, Strasbourg, France, Book of Abstracts, p. 46
- K. Pudzis, A. Vembris, Determination of charge carrier mobility in amorphous thin films of low molecular weight organic derivatives, 9th International Conference on Organic Electronics ICOE 2013, June 17-20, 2013, Grenoble, France, CD, p PC40
- K. Pudzis, A. Vembris, Charge carrier mobility in thin films of glass forming low molecular organic compounds, International Conference on Functional materials and Nanotechnologies FM&NT 2013, April 21 – 24, 2013, Tartu, Estonia, Book of Abstracts, p 227
- K. Pudzis, A. Vembris, R. Grzibovskis, B. Turovska, Electrical properties and energy structure of thin films of glass forming compounds containing

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

Pateicība

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

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

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

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

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

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

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