



Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

Ewelina Frątczak

Kierunek: fizyka

Specjalność: fizyka ciała stałego

**Badanie struktury i własności optycznych
warstw organicznych na stałych podłożach
metodami FTIR, elipsometrii i AFM**

Praca doktorska

Opiekun naukowy

prof. dr hab. Marek Moneta

Zakład Fizyki Powierzchni

Katedra Fizyki Ciała Stałego WFiIS UŁ

Łódź 2018

Pragnę serdecznie podziękować Panu prof. dr hab. Markowi Monecie za opiekę nad przebiegiem pracy. Także pragnę podziękować dr hab. Pawłowi Uznańskiemu za udostępnienie mi aparatury do przeprowadzenia badań oraz za wszystkie cenne wskazówki, bez których napisanie niniejszej pracy byłoby niemożliwe.

Jednocześnie składam serdeczne podziękowania rodzinie za wsparcie, wyrozumiałość i cierpliwość.

Spis treści

Rozdział 1.	Wstęp	4
Rozdział 2.	Cele pracy	10
Rozdział 3.	Wzrost organicznych warstw molekularnych	12
Rozdział 4.	Charakterystyki eksperymentalne	16
4.1	Spektroskopia w podczerwieni	19
4.2	Elipsometria spektroskopowa	21
4.3	Spektroskopia UV-Vis	21
4.4	Mikroskopia sił atomowych AFM i dyfrakcja rentgenowska XRD	22
Rozdział 5.	Wyniki badań	23
5.1	Pentacen	23
5.2	TQPP-Me i TQPP-OC ₁₂	41
5.3	Podsumowanie	52
Rozdział 6.	Perspektywy	54

1. Wstęp

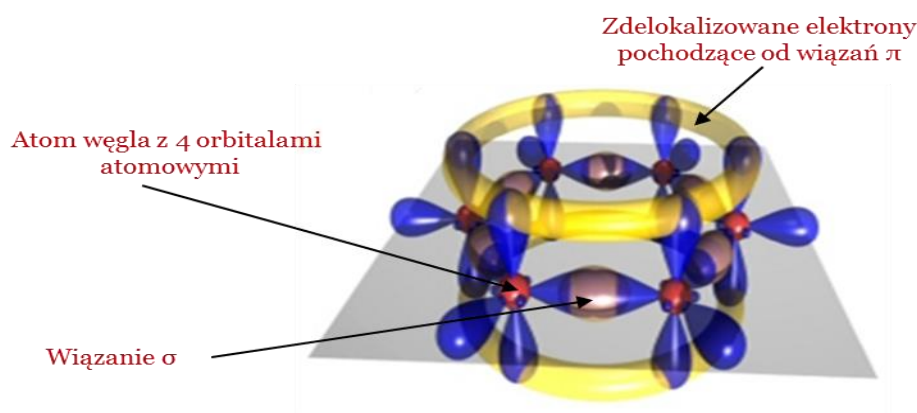
Elektronika organiczna jest dziedziną która zajmuje się przewodzącymi polimerami, lub małymi cząsteczkami organicznymi. Rozpoczęła się ponad 40 lat temu odkryciem wysoce przewodzącego polimeru (poliacetylen domieszkowany jodem)¹, dziedzina ta była obszarem intensywnych badań przez ostatnie kilkanaście lat, ma sporo udanych zastosowań komercyjnych i ciągle poszukuje nowych. "Elektronika plastikowa" oferuje duże możliwości elastycznych wyświetlaczy, inteligentnych kart i identyfikatorów, a także diod elektroluminescencyjnych, laserów, tranzystorów lub ogniw fotowoltaicznych²⁻¹¹.

Elektronika organiczna to technologia wykorzystująca odmienny fizyczny paradygmat niż tradycyjne półprzewodniki. Podczas gdy technologia krzemowa dąży do urządzeń o wysokich prędkościach przełączania i dużej gęstości integracji aby zmieścić się na niewielkim obszarze, elektronika organiczna nie ma tak dużych wymagań. Przewodzące polimery emitują jaśniejsze światło, są bardziej elastyczne i tańsze niż przewodniki nieorganiczne, dzięki temu są pożądaną alternatywą w wielu zastosowaniach. W szczególności celem elektroniki drukowanej jest tworzenie taniej, elastycznej, wielkopowierzchniowej, taniej elektroniki. Atrybuty te mogą umożliwiać wykorzystanie identyfikatorów RFID (Radio Frequency Identification) wykonanych ze wzajemnie połączonych tranzystorów polowych (OFET) lub ekonomicznych ogniw fotowoltaicznych o dużej powierzchni (PV), malowanych na dachach budynków i wymienianych co drugi rok w celu dopasowania do preferencji kolorystycznych właścicieli domów. Jasne ekrany o wysokiej rozdzielczości z organicznymi diodami świecącymi (OLED) są komercyjnym sukcesem.

Badanie mechanizmów wytwarzania, organizacji i uporządkowania cienkich warstw organicznych jest przedmiotem dużego zainteresowania zarówno badaniami podstawowymi, jak i stosowanymi. W przeciwieństwie do nieorganicznych półprzewodników, których fizyczne zasady wytwarzania zostały solidnie ustalone i skutecznie wykorzystane do kontrolowania wytwarzania pożądaných morfologii i struktur, dzisiejsza wiedza na temat wytwarzania uporządkowanych warstw organicznych jest nadal niewystarczająca.

Przewodnictwo zachodzi w metalach z powodu metalicznego wiązania pochodzącego ze zdelokalizowanych elektronów. Zdelokalizowane elektrony nie są silnie związane z żadnym konkretnym atomem, dlatego mogą się przemieszczać, pozwalając na przewodzenie. Do przewodzenia w materiale organicznym potrzebne są też zdelokalizowane elektrony. Elektrony mogą zostać zdelokalizowane poza wiązaniem π cząsteczki przez sprzężenie, które umożliwia

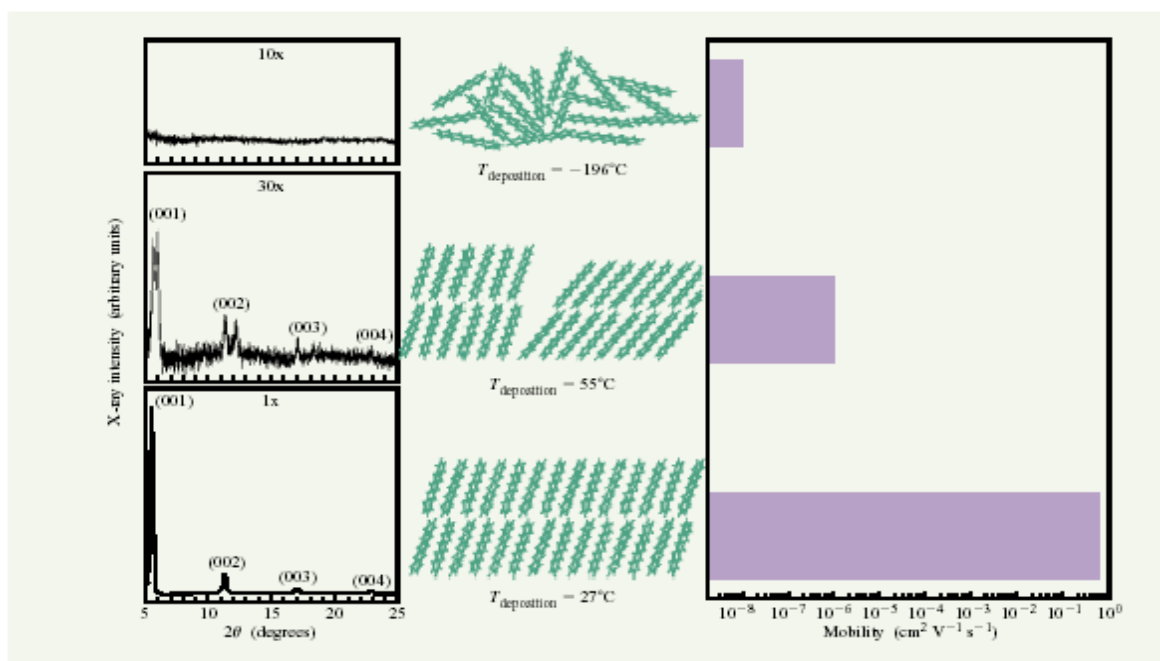
elektronom przejście poza wiązanie π w obrębie pojedynczej cząsteczki (Rys. 1). Wiązania sprzężone dotyczą budowy cząsteczek związków organicznych, w których poza wiązaniami sigma (σ) istnieją co najmniej dwa wiązania pi (π) (lub delta (δ)), rozdzielone jednym wiązaniem pojedynczym. Gdy atom węgla ma hybrydyzację sp^2 , trzy orbitale sp^2 tworzą wiązanie σ z sąsiednimi atomami. Pozostały orbital p, zwykle tworzy wiązanie π z sąsiednim orbitalem p. Gdy dwa atomy węgla wchodzi w interakcję poprzez wiązanie σ i wiązanie π , nazywa się to wiązaniem podwójnym. Podczas gdy elektrony zaangażowane w wiązanie σ są zlokalizowane w konkretnym miejscu, elektrony wiązania π mogą wchodzić w interakcje z sąsiednimi wiązaniami π . Dlatego, jeśli istnieje łańcuch cząsteczek, elektrony wiązania π mogą poruszać się na większą odległość. Sprzężenie zapewnia również dodatkową stabilność cząsteczek poprzez rezonans. Podsumowując, transport elektronów między cząsteczkami organicznymi zachodzi przez nakładanie się wiązań π między cząsteczkami.



Rys.1 Pierścień benzenu ze zdelokalizowanymi elektronami i wiązaniami π i σ .

W kryształach organicznych cząsteczki często są utrzymywane razem przez siły van der Waalsa, a dokładniej, siły dyspersyjne Londona¹². Te interakcje są stosunkowo słabe, a zatem odległości między cząsteczkami są stosunkowo duże. Stała sieci krystalicznej, czyli odległość między środkami sąsiednich komórek elementarnych kryształu, jest znacznie większa dla kryształów organicznych niż dla nieorganicznych, a przerwy w pasmach w półprzewodnikach organicznych są również stosunkowo duże. Przewodnictwo w cząsteczkach organicznych jest zatem znacznie niższe niż w półprzewodnikach nieorganicznych. Jeżeli odległości międzycząsteczkowe mogą być bardziej ściśnięte, przerwy między pasmami mogą zostać zredukowane, a nośniki ładunku mogą przemieszczać się z molekuly na molekulę łatwiej, zwiększając w ten sposób przewodzenie.

Ruchliwość elektronów/dziur jest zasadniczym parametrem w urządzeniu. Mobilności ładunków w cienkich warstwach organicznych w temperaturze pokojowej są niezbyt duże (10^2 - 10 cm^2/Vs). Jednak domieszkowanie organicznych przewodników wielokrotnie zwiększa w nich ruchliwość nośników ładunku¹³. Dla porównania amorficzny krzem ma $\mu \sim 1$ cm^2/Vs , a polikrystaliczny krzem ma $\mu \sim 500$ cm^2/Vs . Ponadto ruchliwość w materiałach organicznych jest bardzo wrażliwa na zaburzenia strukturalne. Jak pokazano na rysunku Rys. 2, ruchliwość spada z 10^{-2} do 10^{-6} cm^2/Vs ze zwiększeniem nieuporządkowania, mierzonego przez szerokość krzywej odbicia w dyfrakcji rentgenowskiej. Dlatego bezwzględnie konieczne jest scharakteryzowanie (i kontrolowanie) stopnia uporządkowania cienkich warstw organicznych. Tak więc, sposób tworzenia warstw z cząsteczek organicznych musi być dokładnie zrozumiany, aby poprawić krystaliczność, a zatem także właściwości elektronowe.



Rys. 2 Ruchliwość ładunku zależy od stopnia krystalicznego uporządkowania¹⁴.

Transport ładunku w cienkich warstwach organicznych jest bardzo wrażliwy na zaburzenia porządku, a zatem każda poprawa strukturalnej doskonałości powinna znacznie poprawić właściwości elektronowe. Orientacja i porządek ułożenia molekuł oraz stopień nałożenia orbitali π jest ważny dla przewodnictwa, podczas gdy obecność granic ziaren i szorstkość powierzchni wpływa na rozpraszanie ładunku.

Istnieją dwie obszerne kategorie organicznych półprzewodników: polimery i małe cząsteczki. W obu przypadkach posiadają one zdelokalizowane elektrony π w każdej

cząsteczce, ale słabo (Van der Waals) związane kryształy. Warstwy polimerów są wytwarzane przez powlekanie obrotowe SC (spin coating) z fazy ciekłej. Warstwy małych molekuł są wytwarzane przez odparowanie termiczne w warunkach ultra wysokiej próżni (UHV) i mogą obejmować wzrost epitaksjalny. W latach 90-tych nastąpił wzrost zainteresowania małymi półprzewodnikowymi cząsteczkami, które wykazały wyższą gęstość upakowania i lepsze uporządkowanie niż systemy polimerowe, co zwiększało ruchliwość ładunków półprzewodników organicznych, aby konkurować z mobilnością amorficznego krzemu. Małe cząsteczki łatwo tworzą krystaliczne struktury dzięki bardzo szczelnej strukturze upakowania w jodełkę (Rys. 3). Szczelne upakowanie małych cząsteczek pozwala na wysoki stopień nakładania się orbitali π cząsteczek, co zwiększa ruchliwość nośników w materiale.



Rys. 3 Tradycyjna struktura upakowania w jodełkę dla pentacenu. Każda linia reprezentuje widok z góry pojedynczej małej organicznej cząsteczki półprzewodnikowej.

Zasadniczo istnieją trzy typy półprzewodnikowych małych cząsteczek: poliaceny, tiofeny i porfiryny. Wszystkie typy organicznych półprzewodników są pochodnymi tych trzech materiałów. Poliaceny to łańcuchy połączonych razem pierścieni benzenowych. Politiofeny to łańcuchy pierścieni tiofenowych. Porfiryny są wysoce sprzężonymi cyklicznymi cząsteczkami biologicznymi. Wysoki poziom sprzężenia w każdym półprzewodniku umożliwia przewodzenie w różnych materiałach.

Niektóre z tych małych cząsteczek, takich jak pentacen, oligotiofeny i rubren¹⁵ wykazały ruchliwość w zakresie 1-15 cm²/Vs. Pentacen jest jednym z najczęściej badanych organicznych półprzewodników ze względu na jego wysoką ruchliwość, która jest podobna do amorficznego krzemu. Pojedyncze monokryształy rubrenowe wykazały najwyższą ruchliwość w organicznych półprzewodnikach (40 cm²/Vs).

W latach 80-tych odkryto fotoluminescencję w materiałach organicznych¹⁶. Doprowadziło to do opracowania organicznej diody emitującej światło (OLED), wykorzystując takie materiały jak ftalocyjaniny. W 1997 r. Technologia OLED została włączona do zastosowań konsumenckich, a dziś elektronika organiczna jest obszarem wielu badań i zastosowań, ponieważ jej urządzenia mogą być wytwarzane na dużych obszarach, wykorzystując elastyczne podłoża i wykorzystując wiele tanich materiałów.

Jak wspomniano wcześniej, elektronika organiczna wypełnia przestrzeń zastosowań, której nie obejmuje tradycyjna technologia oparta na krzemie. W szczególności wypełnia przestrzeń niedrogich i jednorazowych urządzeń elektronicznych. Jednorazowa elektronika pozwala na myślenie o "sprytnym wszystkim". Jeśli elektronika może stać się wystarczająco tania, możliwe jest włączenie elektroniki do wszystkiego. Elektronika w ubraniu pozwala na monitorowanie potrzeb organizmu w codziennym życiu i parametrów życiowych sportowców, osób w podeszłym wieku, osób z problemami zdrowotnymi, czy żołnierzy podczas bitwy. Jest to jedno z zastosowań w e-tekstyliach. Elektronika na opakowaniach produktów spożywczych pozwala na inwentaryzację przedmiotów w czasie rzeczywistym na półce w sklepie czy w domu. Jest to inne z zastosowań w papierze elektronicznym. W obu przykładach element elektroniczny zostanie ostatecznie wyrzucony, więc koszt produkcji i integracji elektroniki musi być tani.

Istnieją cztery rodzaje urządzeń najbardziej przydatnych w elektronice organicznej: organiczne diody elektroluminescencyjne OLED, organiczne ogniwa słoneczne, organiczne tranzystory polowe OFET i organiczne układy scalone.

Organiczne diody elektroluminescencyjne używane do wyświetlaczy mają obecnie znaczące zastosowanie dla dużych, organicznych urządzeń elektronicznych. Wyświetlacze OLED charakteryzują się wysoką fotoluminescencją, dlatego nie jest wymagane ich podświetlanie. Przy wykorzystaniu przezroczystego, elastycznego podłoża, kąt widzenia może być praktycznie nieograniczony w każdym kierunku. Filtry kolorów również nie są konieczne, co poprawia również wydajność transmisji światła, a tym samym zmniejsza zużycie energii. W następstwie oglądający otrzymuje perfekcyjny współczynnik kontrastu (nawet 1 000 000:1) oraz idealną czerń (kolor czarny jest rzeczywiście "czarny"). Wszystkie te cechy składają się na zalety wyświetlaczy OLED pod względem jasności, grubości, strukturalnej prostoty, kosztu, czasu reakcji i kąta patrzenia. Urządzenia te są bardzo proste, składają się ze stosu cienkich warstw organicznych nałożonych pomiędzy przezroczystą anodą i katodą.

Organiczne urządzenia fotowoltaiczne mają wiele punktów styczności z opisanymi wcześniej diodami OLED. Aktywna warstwa organiczna zawierająca molekuły donora i akceptora jest umieszczona pomiędzy dwoma metalowymi stykami.

W tranzystorach organicznych, organiczny półprzewodnik jest osadzany na stabilnym mechanicznie podłożu, takim jak szkło lub plastik. Mimo, że tranzystory OTFT działają w taki sam sposób jak tranzystory krzemowe MOSFET, półprzewodniki organiczne są na ogół polikrystaliczne lub amorficzne, a transport nośnika w tych materiałach różni się od monokrystalicznego krzemu.

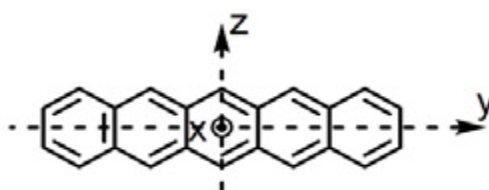
Pentacen ($C_{22}H_{14}$), aromatyczna, łańcuchowa cząsteczka złożona z pięciu pierścieni benzenowych, jest jednym z najbardziej wykorzystywanych materiałów¹⁷ dla diod OLED. Innymi obiecującymi materiałami kandydującymi do elektroniki organicznej są związki TQPP.

2. Cele pracy

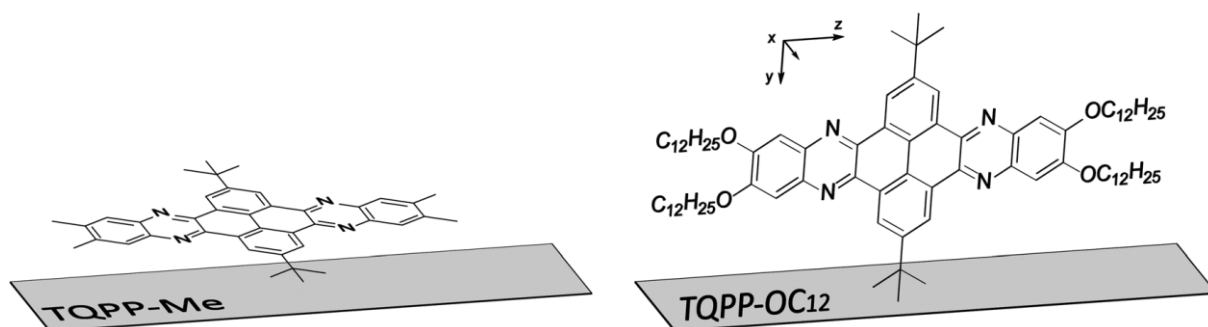
Niniejsza praca dotyczy wytwarzania cienkich warstw pentacenowych (PEN) (Rys. 4a) oraz cienkich warstw TQPP z dwoma różnymi grupami funkcyjnymi 2,11-bis (1,1-dimetyloetylo) -6,7,15,16-tetrametylo -chinoksalino[20,30: 9,10] fenantro [4,5-abc] fenazeiny (TQPP-Me) i jej długołańcuchowego analogu 2,11-bis (1,1-dimetyloetylo) -6,7,15,16-tetrakis (dodecyloksy) chinoksalino-[20,30: 9,10] fenantro [4,5-abc] fenazyny (TQPP-OC₁₂) (Rys. 4b) na podłożu natywnego tlenku krzemu SiO₂ stosowanego w elektronice organicznej, krzemionki i kwarcu; także badania tych związków technikami analizującymi własności strukturalne i optoelektroniczne. Własności strukturalne były badane fourierowską spektroskopią w podczerwieni (FTIR), mikroskopią sił atomowych (AFM) i metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Natomiast własności optoelektroniczne były analizowane spektroskopią UV-Vis, spektroskopią fluorescencyjną i elipsometrią spektroskopową. Użycie takiego zestawu technik pozwala na niezależne i uzupełniające się określenie uporządkowania, optycznych anizotropowych właściwości i morfologii osadzonych warstw w warunkach normalnych.

Cele pracy dotyczą przebadania i poznania własności strukturalnych i optoelektronicznych wybranych związków. Lepsze poznanie tych własności może poszerzyć zastosowanie pentacenu i TQPP w elektronice organicznej.

(a)



(b)



Rys. 4 Struktura związków pentacenu (a), TQPP-Me i TQPP-OC₁₂ (b), z uwzględnieniem osi symetrii wynikających z przynależności związków do grupy symetrii punktowej D_{2h}. (E. Z. Frątczak et al., Chem. Phys. 456 (2015) 49. E. Z. Frątczak et al., J. Mater. Chem. C 6 (2018) 781)

Pierwszym celem pracy jest pokazanie, jak przy użyciu wyżej wymienionych metod badawczych można uzyskać informacje na temat organizacji cząsteczek pentacenu i związków TQPP w kilkudziesięcio-nanometrowych warstwach na podłożu krzemowym. Dla badań strukturalnych najbardziej interesującą jest metoda badań światła w podczerwieni FTIR. Użycie w ramach tej metody techniki GATR miało wykazać, że w sposób nieinwazyjny można zbadać orientację cząsteczek w warstwach organicznych. Zarówno warstwy pentacenu jak i TQPP zostały przebadane techniką GATR po raz pierwszy. Zastosowanie techniki GATR do warstw pentacenowych, miało wykazać jej efektywność w stosunku do innych metod, którymi warstwy pentacenowe zostały przebadane w sposób dokładny i w szerokim zakresie. Natomiast warstwy TQPP nie były jak dotąd badane na szerszą skalę.

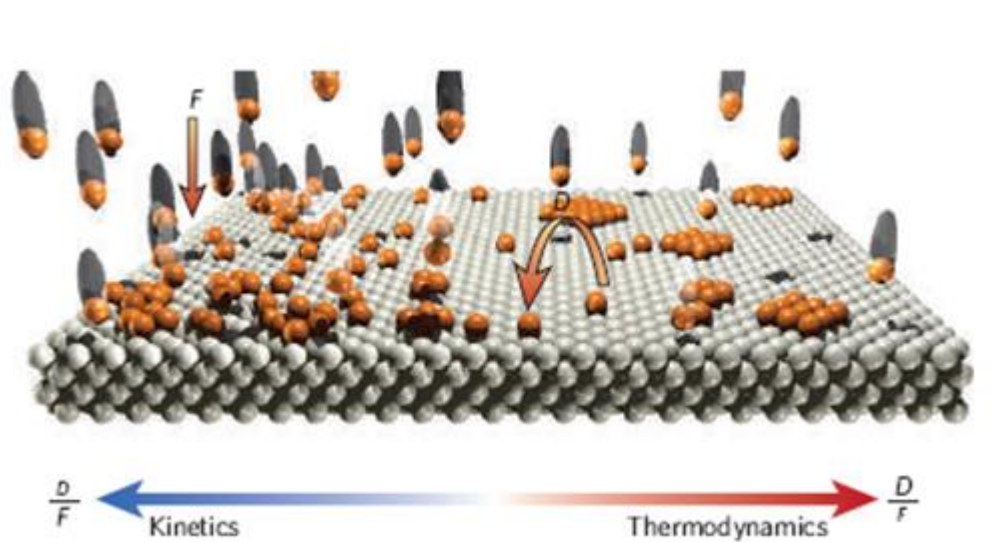
Drugim celem pracy jest porównanie po raz pierwszy badań cienkich warstw molekuł TQPP-Me i TQPP-OC₁₂ o strukturze anizotropowej. Dla związków TQPP można było wykazać, w jaki sposób różnice w strukturze molekularnej i sposób osadzania mogą wpływać na morfologię i uporządkowanie molekularne cienkich warstw TQPP-Me i TQPP-OC₁₂. Różnice strukturalne wynikają z modyfikacji związku TQPP dwoma różnymi podstawnikami alifatycznymi, a różnice w sposobie osadzania cienkich warstw tych związków polegają na zastosowaniu dwóch komplementarnych metod osadzania: organicznej depozycji z wiązki molekularnej (OMBD) w wysokiej próżni, dla niewielkich rozmiarów cząsteczek TQPP-Me i osadzania z roztworu przez powlekanie obrotowe (SC), dla cząsteczek TQPP-OC₁₂ posiadających długie łańcuchy alkoksy -OC₁₂H₂₅. Różnice w strukturze chemicznej i metodzie osadzania badanych próbek mogą prowadzić do różnych polimorfów i mieć wpływ na właściwości optyczne i spektroskopowe ich stanu stałego.

Trzecim celem pracy jest zbadanie przejść elektronowych w warstwach pentacenu i TQPP określających własności transportowe nośników ładunku, oraz zbadanie własności fluorescencyjnych warstw TQPP. Własności te były badane spektroskopią UV-Vis, elipsometrią spektroskopową i spektroskopią fluorescencyjną.

Czwartym celem badań jest wykazanie, w jaki sposób dobrze zdefiniowane uporządkowanie molekularne, anizotropia, przejścia elektronowe i fluorescencja wpływają na właściwości elektroniczne i optyczne, które są ważne dla zrozumienia własności transportowych nośników ładunku i własności fotoluminescencyjnych, a przez to wydajności organicznych urządzeń elektronicznych.

3. Wzrost organicznych warstw molekularnych

Wzrost cienkich warstw krystalicznych jest zagadnieniem o wielu różnych aspektach, od względów równowagi dotyczących faz i kryształów do względów statystycznej analizy procesów dynamicznych, takich jak dyfuzja i zarodkowanie. Wzrost kryształów jest zjawiskiem, które występuje zawsze poza stanem równowagi. Jest ono podyktowane przesyleniem rosnących agregatów, jak podaje $(F/F_0)^{-1}$, gdzie F jest gęstością strumienia uderzającą w podłoże, a F_0 , jest równowagową gęstością strumienia w danych warunkach eksperymentalnych.



Rys. 5 Skala atomowa procesów wzrostu na powierzchni. Atomy lub cząsteczki osadzają się z fazy parowej. Podczas adsorpcji rozpraszają się na tarasach, aby spotkać inne molekuly zarodkujące nowe agregaty lub dołączając się do już istniejących. Rodzaj wzrostu jest w dużym stopniu determinowany przez stosunek szybkości dyfuzji D , i strumienia depozycji F .

Kiedy atomy lub cząsteczki osadzają się na powierzchni przy stałym strumieniu depozycji F (atomy/cm²·s), szybko ulegają termalizacji, a najważniejszym procesem jest dyfuzja powierzchniowa, czyli transport adsorbowanych molekuł na płaskim tarasie (**Rys. 5**). Obejmuje to przypadkowe przeskakiwanie przez sieć krystaliczną podłoża, proces, który jest aktywowany termicznie przez odpowiednią barierę energetyczną dla aktywacji dyfuzji E_m , tj. różnicę energii między stanem początkowym atomu i stanem przejściowym. Współczynnik dyfuzji D – równy średniej kwadratowej odległości przebytej przez adsorbat w jednostce czasu – jest zgodny z prawem Arrheniusa:

$$D = r^2 / 4t = a^2 v / 4 \exp(-E_m / kT) \text{ (cm}^2/\text{s)} \quad (3.1)$$

gdzie a jest odległością do najbliższego sąsiada (zazwyczaj długość skoku), v jest czynnikiem przedwykładniczym, który jest związany z częstotliwością drgań rozpraszających molekuł i często przyjmuje się, że jest rzędu 10^{13} s^{-1} . Podobne wyrażenia dotyczą wszystkich innych procesów aktywowanych termicznie (dyfuzja międzywarstwowa, gęstość równowagowa adatomów, długość drogi dyfuzji itd.) i atomów, a także cząsteczek. Stosunek szybkości dyfuzji D do strumienia F , D/F określa średni dystans, jaki musi pokonać przemieszczona adsorbowana molekula, aby dotrzeć do innego adsorbatu, albo do zarodkowania nowego agregatu, albo do przyłączenia do już utworzonej wyspy, tak więc określa gęstość zarodkowania. Tak więc D/F jest kluczowym parametrem charakteryzującym kinetykę wzrostu. Jeśli strumień osadzania jest wolniejszy niż dyfuzja (duży stosunek D/F , Rys. 5) wzrost zachodzi w pobliżu równowagi termodynamicznej, i jest przez nią kontrolowany, tj. zaadsorbowane molekuly mają wystarczająco dużo czasu na zbadanie potencjalnej powierzchni energii, aby system osiągnął minimum energetyczne. Jeśli przeciwnie, osadzanie jest szybkie w porównaniu z dyfuzją (mały stosunek D/F), sposób wzrostu określa kinetyka.

Kiedy cząsteczki są osadzane na podłożu agregują i tworzą zarodki. Małe zarodki są niestabilne ze względu na ich energię powierzchniową i barierę energetyczną przed zarodkowaniem. Barierę tą należy pokonać zanim zarodek zyska wystarczająco dużo "masy", aby podczas dalszego wzrostu stać się stabilnym. Bariera energetyczna przed zarodkowaniem 3D jest dana przez S. Verlaaka¹⁸:

$$\Delta G_{3D} = \frac{2(\Psi_c - \Psi_{mol-sub})g(\Psi_{ijk})}{\Delta\mu^2}, \quad (3.2)$$

gdzie Ψ_{ijk} jest energią powierzchniową na komórkę elementarną powierzchni (ijk), Ψ_c to interakcja między jedną molekulą a sąsiednią płaszczyzną (001), $\Psi_{mol-sub}$ jest interakcją między tą cząsteczką a podłożem, a $\Delta\mu$ jest przesyceniem rosnącego agregatu. Przesycenie definiuje się jako różnicę potencjału chemicznego między cząsteczką w fazie parowej a cząsteczką w fazie krystalicznej. Przesycenie to zależy od warunków osadzania. Do osadzania z fazy parowej przesycenie można wyrazić jako¹⁹:

$$\Delta\mu \approx RT_{sub} \ln\left(\frac{\sqrt{2\pi MRT_{sub}} \Phi}{P_{\infty}(T_{sub})}\right), \quad (3.3)$$

gdzie R jest uniwersalną stałą gazową, M – wagą molekuly, a $P_{\infty}(T_{sub})$ – równowagowym ciśnieniem pary molekuł w temperaturze T_{sub} . Ciśnienie pary będzie się inaczej zmieniać dla różnych części podłoża z powodu termicznej desorpcji. Ten efekt nie jest uwzględniony w równaniu (3.3) i wprowadza pewien błąd przy ustalaniu $\Delta\mu$. Im wyższe przesycenie, tj. więcej energii system traci podczas minimalizacji energii przez wprowadzanie cząsteczki do zarodka, tym mniej cząsteczek jest wymaganych do utworzenia stabilnego zarodka. Przy wystarczająco wysokim przesyceniu, stabilny zarodek będzie miał wysokość tylko jednej monowarstwy, a bariera energetyczna przed tym dwuwymiarowym zarodkowaniem będzie teraz dana przez¹⁸:

$$\Delta G_{2D} = \frac{g(\Psi_{ijk})}{2\Delta\mu - 2(\Psi_c - \Psi_{mol-sub})}. \quad (3.4)$$

Dla niskich przesycień będzie korzystniejsze zarodkowanie trójwymiarowe, nastąpi przejście w przesyceniu $\Delta\mu_{tr}$, przy którym $\Delta G_{3D} = \Delta G_{2D}$. Powyżej $\Delta\mu_{tr}$, ΔG_{3D} będzie mniejsza niż ΔG_{2D} i stanie się fizycznie bez znaczenia, ponieważ odpowiada ona wysokości zarodków mniejszej niż jedna monowarstwa²⁰.

W przypadku wzrostu na podłożach krystalicznych, naprężenie wywołane niedopasowaniem sieci krystalograficznej na powierzchni podłoża jest nie tylko ważne w sensie krystalograficznym, ale także wpływa na wzrost powyżej struktury pierwszej monowarstwy. Modyfikacja energii powierzchniowej podłoża w celu kontrolowania zachowań wzrostowych filmu OMBD cieszy się dużą popularnością. Najważniejsza strategia opiera się na użyciu surfaktantów lub samoorganizujących się monowarstw.

Oddziaływania między cząsteczkami oraz między podłożem a osadzonymi cząsteczkami są często zdominowane przez słabe siły van der Waalsa. Ważne jest, że przy zintegrowaniu wszystkich atomów w cząsteczce, słabe energie interakcji sumują się do znacznych energii wiążących cząsteczki w zakresie eV. Z powodu słabszych oddziaływań w materiałach organicznych współczynniki rozszerzalności cieplnej są duże w porównaniu z materiałami nieorganicznymi, co prawdopodobnie prowadzi do wyższego indukowanego termicznie odkształcenia na styku warstwy z podłożem. Rozmiar cząsteczek, i w konsekwencji rozmiar komórki elementarnej jest większy niż rozmiar materiałów nieorganicznych, a zatem potencjał oddziaływania jest rozłożony na większej powierzchni. Korrugacja podłoża o małej skali długości jest uśredniana do pewnego stopnia w stosunku do wielkości cząsteczki, która na ogół ma długości wiązań międzyatomowych inne niż podłoże. Poprzez różnice w wielkościach

komórek elementarnych w epitaksji na podłożach nieorganicznych tworzą się domeny bardziej translacyjne i orientacyjne. To wprowadza dodatkowe źródło zaburzeń w materiałach organicznych²¹. Aby uzyskać bardziej szczegółowy opis w danym scenariuszu wzrostu, należy użyć konkretnych modeli wzrostu do ilościowego określenia właściwości, takich jak rozmiar wyspy lub szorstkość warstwy i ich ewolucja z grubością warstwy. Morfologię warstwy na dużą skalę można opisać za pomocą trzech parametrów: nachylenia powierzchni, długości korelacji powyżej której wysokości w dwóch punktach nie są skorelowane, oraz standardowego odchylenia wysokości warstwy RMS. W przypadku większości molekuł organicznych wzrost kontrolowany jest przez równowagę między kinetyką (szybkość parowania i dyfuzja powierzchniowa) i termodynamiką (energii powierzchni i energii międzywierzchni)^{22–24}. Szybka dyfuzja powierzchniowa i niskie prędkości uderzenia sprzyjają generalnie tworzeniu dużych wysp i wzrostowi warstwa-po-warstwie, podczas gdy słaba przyczepność (niska energia międzywierzchni) sprzyja agregacji i trybom wzrostu 3D.

Chemiczny charakter podłoża ma kluczowe znaczenie dla trybu wzrostu. Silnie oddziałujące podłoża zazwyczaj ograniczają mobilność powierzchniową cząsteczek podczas tworzenia się filmu, co prowadzi do wysokiej gęstości ziaren, podczas gdy słabo oddziałujące podłoża prowadzą do wzrostu wysp 3D.

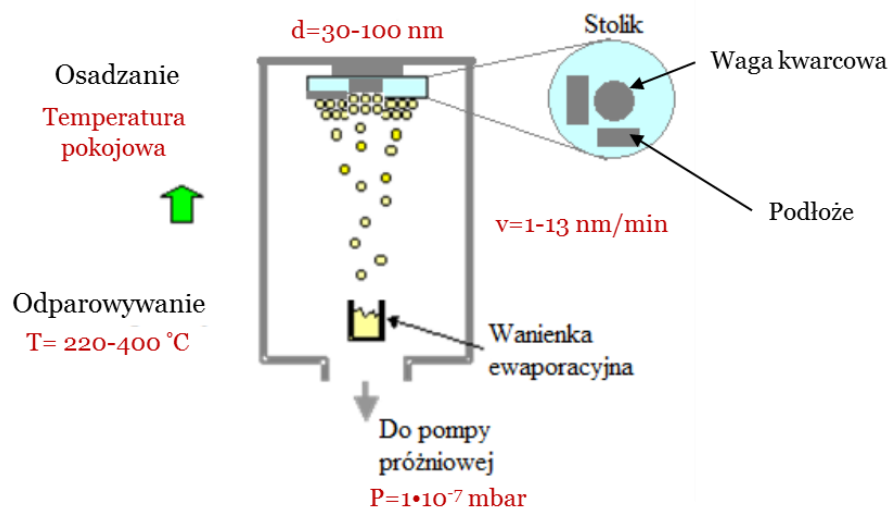
Wzrost pierwszych warstw molekularnych jest kontrolowany przez wiele czynników. Obecność reaktywnych miejsc na powierzchni może spowodować początkowo czas martwy. Poza tym jednorodna gęstość zarodkowania pierwszej krystalicznej warstwy molekularnej N_1 , określana jest przez stosunek F/D_s , gdzie F jest prędkością wzrostu, a D_s jest stałą dyfuzji cząsteczek organicznych na podłożu. Zarodkowanie drugiej warstwy ma miejsce, gdy wyspy pierwszej warstwy przekraczają rozmiar krytyczny R_C – który zależy od F , stałej dyfuzji cząsteczek na wierzchu wysp organicznych D_O i bariery dyfuzyjnej na brzegu wyspy, E_B (bariera Ehrlicha-Schwoebela)²⁵. Zarodkowanie drugiej warstwy następuje przed zamknięciem się pierwszej warstwy²⁶. D_s i D_O nie są identyczne, N_1 zależy od podłoża, podczas gdy R_C nie. W rezultacie pożądanej gładkiej powierzchni morfologii sprzyja wzrost gęstości granicznej ziarna. Jedynie niektóre układy i orientacje krystalograficzne wydają się odpowiednie dla połączenia gładkiej morfologii warstwy i dobrej krystaliczności. Nawet jeśli zostanie to osiągnięte, zachowanie epitaksji w płaszczyźnie pozostaje wyzwaniem, w szczególności z powodu tworzenia się wielu równoważnych domen symetrycznych. Problemy te można przezwyciężyć przez stosowanie odpowiednio stopniowanych powierzchni podłoża²⁷.

4. Charakterystyki eksperymentalne

Do eksperymentów użyto proszku pentacenu Sigma-Aldrich Co., oraz proszku TQPP-Me i TQPP-OC₁₂ molekuł zsyntetyzowanych w laboratorium chemicznym Amerykańskiego Uniwersytetu w Bejrucie^{28, 29}, które zostały użyte do przygotowania cienkich warstw. Próbkę zdeponowaną próżniowo zostały wykonane w Zakładzie Fizyki Powierzchni Katedry Ciała Stałego WFiIS UŁ. Próbkę wykonaną metodą spin coating, oraz pomiary podczerwieni, UV-Vis, fluorescencji, elipsometrii, AFM i XRD zostały wykonane w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi.

Cienkie warstwy pentacenu TQPP-Me i TQPP-OC₁₂ były osadzone na podłożach natywnego krzemu Si/SiO₂ i płytach kwarcowych, pentacen był też osadzany na podłożach z krzemionki. Podłoża były przygotowywane poprzez oczyszczanie w acetonie i alkoholu w trzech 15 min. cyklach w ultradźwiękowej myjce i suszone w strumieniu gazu azotu. Molekuła TQPP-OC₁₂ nie może być osadzona przez sublimację próżniową, ale jej prostszą formę, w której grupy alkoksy -OC₁₂H₂₅ są podstawione przez grupy metylowe (-Me), można łatwo odparować ponieważ ma niewielkie rozmiary (rzędu 10 Å), podobnie jak molekułę pentacenu^{30, 31}. Natomiast cienkie warstwy TQPP-OC₁₂ były osadzane z roztworu w warunkach normalnych.

Wzrost warstw pentacenu przeprowadzono metodą OMBD w komorze UHV (Rys. 6) przy ciśnieniu roboczym $4 \cdot 10^{-7}$ mbar, a TQPP-Me przy ciśnieniu $2 \cdot 10^{-7}$ mbar. Ciśnienie bazowe komory wynosiło $8 \cdot 10^{-9}$ mbar. Grubość warstw określono podczas depozycji w komorze próżniowej za pomocą mikrowagi kwarcowej oraz później, na podstawie pomiarów elipsometrycznych. Komora próżniowa została wyposażona w specjalnie do niej skonstruowany parownik umieszczony u dołu, a próbki były umieszczane centralnie nad parownikiem w górnej części komory. Proces osadzania przebiegał w ten sposób, że proszek umieszczony w parowniku był podgrzewany do temperatury parowania, która dla pentacenu wynosiła 220 °C, a dla TQPP-Me 200 °C. Odległość między źródłem wiązki molekuł a podłożem była 12 cm. Prędkość osadzania dla pentacenu wynosiła 1 nm/min a dla TQPP-Me 6 nm/min. Podczas naparowywania podłoża były utrzymywane w temperaturze 25 °C. Zostały wykonane dwie próbki pentacenu o grubości 32 i 100 nm i jedna próbka TQPP-Me o grubości 44 nm. Pomiary strukturalne i optyczne w celu określenia właściwości warstw przeprowadzono *ex situ* w warunkach normalnych.



Rys. 6 Schemat działania i zdjęcie komory eksperymentalnej OMBD.

Próbki stałe z cząsteczek TQPP-OC₁₂ z długimi łańcuchami alkoksy -OC₁₂H₂₅ można było przygotować metodą osadzania z roztworu poprzez powlekanie obrotowe (SC). Były podejmowane próby sporządzania próbek tych molekuł metodą OMBD i metodą zone casting (ZC)³¹, jednak w obu przypadkach nie powiodły się. Próbka sporządzona metoda zone casting charakteryzowała się zbyt niejednorodną morfologią i dużą porowatością powierzchni, co uniemożliwiało przeprowadzenie efektywnych pomiarów spektroskopii w podczerwieni i elipsometrycznych. Natomiast molekuly TQPP-OC₁₂ nanoszone próżniowo nie przyczepiały się jednorodnie do podłoża, z powodu poplątania się łańcuchów alkoksylowych. Cienkie warstwy TQPP-OC₁₂ wytwarzano przez powlekanie obrotowe (SC) z przesączonego roztworu (membrana PTFE 0.2 mm) w toluenie o stężeniu 2 mg/ml, przy 1000 obrotach na minutę, na podłożach krzemowych z natywnie utlenioną warstwą. Technika spin coating pozwala uzyskać

cienkie warstwy o jednorodnej mikrostrukturze zarówno z cząsteczek, które jest trudno osadzać z roztworu i takich, które mają doskonałą rozpuszczalność. Metodą spin coating na podłożu krzemowe została naniesiona próbka TQPP-OC₁₂ o grubości 75 nm.

Dodatkowo przeprowadzono studium liniowego dichroizmu FTIR do wyznaczania symetrii przejść wibronowych cząsteczek TQPP-OC₁₂ w zorientowanym polietylenie o małej gęstości (PE). W tym celu, cząsteczki zostały wprowadzone do rozpuszczonego polimeru w gorącym toluenie. Po usunięciu rozpuszczalnika warstwy PE o grubości 0.75 mm były przygotowane przez stopienie kompozytu w temperaturze 165 °C, ściskanie i szybkie schładzanie do 0 °C w wodzie, w celu zmniejszenia wielkości sferolitycznej struktury półkrystalicznej macierzy. Przeprowadzono rozciąganie folii PE na rozciągarkę o współczynniku rozciągania 600%. Oddzielne spolaryzowane widma TQPP-OC₁₂ zarejestrowano za pomocą wektora elektrycznego analizującego światło wzdłuż kierunku rozciągania (A_z) i wektora elektrycznego prostopadłego do osi próbki (A_y). Widma odniesienia (linia podstawowa) otrzymano z niedomieszkowanej folii PE o tym samym kształcie i grubości. Koncentracja TQPP-OC₁₂ mieściła się w zakresie 0.1-0.2 jednostek absorbancji. Nie można było przygotować podobnej próbki z TQPP-Me, z powodu jej niskiej rozpuszczalności w toluenie i PE³¹.

W niniejszej pracy przedstawione są dane dotyczące badań strukturalnych i optycznych warstw pentacenowych oraz związków TQPP-Me i TQPP-OC₁₂ zbadanych przez nowoczesną i niezwykle czułą technikę podczerwieni (IR), która pozwala scharakteryzować bardzo cienkie materiały molekularne wraz z określeniem orientacji cząsteczkowej. Szczegółowe wyniki badań w podczerwieni zostały uzupełnione przez wyniki spektroskopii UV-Vis i pomiary elipsometrii spektroskopowej (VASE), które mogą również badać średnią orientację molekuł w cienkiej warstwie. Dodatkowo orientacja molekuł w cienkich warstwach TQPP-Me i TQPP-OC₁₂ została zbadana metodą dyfrakcji rentgenowskiej, a czasy życia spektroskopią fluorescencyjną. Morfologia powierzchni została zbadana przez AFM.

4.1 Spektroskopia w podczerwieni

Orientację cząsteczek wywnioskowano z analizy wibracyjnej spolaryzowanych widm uzyskanej za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR) z geometrią osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia dla małych kątów padania (GATR), oraz trybu transmisji. Metoda niskokątowego osłabionego odbicia z kryształem germanowym Ge-GATR, z wykorzystaniem jednowiązkowej fali spolaryzowanej jest potężnym narzędziem do badania cienkich warstw na podłożu krzemowym^{32, 33}, ponieważ jest precyzyjna, nieinwazyjna oraz łatwo dostępna. Pomimo, że cienkie warstwy pentacenu były już badane za pomocą spektroskopii IR w geometrii wielokrotnego wewnętrznego odbicia³⁴ i w trybie odbiciowo-absorpcyjnym na powierzchni złota^{35, 36}, metoda GATR jest nowym podejściem do badania molekuł organicznych pentacenu, TQPP-Me i TQPP-OC₁₂. Prawdopodobnie związki te nie były jeszcze wcześniej badane przez spektroskopię w podczerwieni niskokątowym osłabionym odbiciem w świetle spolaryzowanym GATR. Jest to metoda prosta i znacznie bardziej dostępna niż metody XRD^{37–40} i inne techniki IR analizujące cienkie warstwy^{35, 36}. Analiza wibracyjna modów spolaryzowanych może pomóc w określeniu orientacji molekuł w próbkach, która z kolei odpowiada za właściwości strukturalne i w konsekwencji za właściwości transportu ładunku^{41–45}.

Widma oscylacyjne próbek zmierzono metodą spektroskopii IR spektrofotometrem FTIR Thermo Nicolet 6700 o rozdzielczości 4 cm⁻¹. Spektrofotometr mierzy jaką ilość światła jest absorbowana przez próbkę. Widma absorpcji obrazują transmisję, to znaczy rejestrują stosunek intensywności promieniowania wychodzącego I do intensywności promieniowania padającego I_0 . Stosunek I/I_0 opisuje prawo Lamberta-Beera:

$$\frac{I}{I_0} = \exp[-\varepsilon \tilde{c} l], \quad (4.1.1)$$

gdzie ε jest molowym współczynnikiem absorpcji, $\tilde{c}$ jest stężeniem molekuł absorbujących znajdujących się w jednostce objętości, a l jest grubością warstwy absorbującej. Zasada działania spektrofotometru jest następująca: wiązka światła przechodzi przez pryzmat lub siatkę dyfrakcyjną. Odpowiednia długość fali bądź zakres fal wybierany jest przez przepuszczanie rozproszonego światła przez szczelinę. Następnie światło przechodzi przez próbkę i pada na detektor. Dzięki temu można, zarejestrować widmo badanej próbki. W spektrofotometrze jednowiązkowym pojedyncza wiązka przechodzi najpierw przez próbkę wzorcową czyli podłoże, a następnie przeprowadza się nią badanie właściwej próbki.

Widma odbicia w podczerwieni (ATR) próbek proszkowych mierzono pod kątem padania promieniowania 45° za pomocą przystawki odbiciowej jednowiązkowej Golden Gate (Specac) z diamentowym kryształem ATR³⁰.

Analizę cienkich warstw przeprowadzono urządzeniem ATR VariGATR (Harrick Scientific Products, Inc.), mierzącym pod małym kątem padania promieniowania, wyposażonym w sprzęgło ślizgowe wywierające ciśnienie 492 g cm^{-2} w celu polepszenia kontaktu między próbką i kryształem Ge-ATR. Widma IR dla cienkich warstw, osłabionego wewnętrznego odbicia zarówno niepolaryzowane, *p*-spolaryzowane (wektor pola elektrycznego w płaszczyźnie padania) i *s*-spolaryzowane (wektor pola elektrycznego prostopadłego do płaszczyzny padania) pod małym kątem padania 63° , zoptymalizowane dla osiągnięcia najwyższej czułości, zostały zarejestrowane za pomocą polaryzatora siatkowego ze złotego drutu KRS-5. Różne intensywności pasm związane z charakterystycznymi drganiami wiązań chemicznych w spolaryzowanych widmach IR w płaszczyźnie padania (polaryzacja *p*) i płaszczyźnie prostopadłej do niej (polaryzacja *s*) umożliwiają określenie polaryzacji momentów przejścia. Pomiary ze światłem o polaryzacji *p* umożliwiają obserwację tylko modów wibracyjnych z dipolowymi momentami przejścia prostopadłymi do powierzchni. Analogicznie, pomiary wykonane światłem o polaryzacji *s* umożliwiają obserwację modów z momentami przejścia równoległymi do powierzchni próbki. Ponieważ w geometrii GATR cienka organiczna warstwa jest umiejscowiona między kryształem germanu ATR a podłożem krzemowym, oraz analizowana wiązka padająca od strony kryształu znajduje się powyżej kąta krytycznego dla Ge, fala propaguje się równoległe do międzywierzchni warstwa-krzem odbijając się od niej³². W metodzie widm odbicia wykorzystuje się zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia na granicy faz. Promieniowanie nie odbija się na samej granicy faz, lecz wytwarza się fala zanikająca oddziałująca z molekularnymi wibracjami adsorbantów na powierzchni, która wchodzi na niewielką odległość w głąb fazy granicznej. Głębokość penetracji jest rzędu 0.1 długości fali promieniowania⁴⁶. Teoretyczne obliczenia pokazują, że dla bardzo cienkich warstw, dzięki wielokrotnym odbiciom z falą zanikającą, siła pola elektrycznego prostopadła do powierzchni Ge zwiększa się w obrębie warstwy^{32,33}. To pozwala wykrywanie słabych pasm i orientacji molekularnej w cienkiej warstwie, przy stosowaniu światła spolaryzowanego. Powyższe pomiary oparte są na zasadzie fotometrii.

4.2 Elipsometria spektroskopowa

Parametry optyczne warstw zostały określone metodą elipsometrii spektroskopowej za pomocą aparatu i oprogramowania V-VASE (J.A. Woolam Co., Inc.). Elipsometria polega na pomiarze zmiany polaryzacji monochromatycznej wiązki światła wskutek odbicia od badanej powierzchni. Z pomiarów można wyznaczyć stałe optyczne, grubość i współczynnik załamania badanej warstwy. Dla warstw pentacenowych pomiary zostały wykonane dla czterech różnych kątów padania światła od 45° do 75° w krokach co 10° . Dla warstw TQPP parametry optyczne określono przy trzech różnych kątach padania światła od 60° do 70° w krokach co 5° . Eksperymentalne parametry elipsometryczne $\Psi(\lambda)$ i $\Delta(\lambda)$ zostały zmierzone w krokach co 1 nm w całym zakresie spektrum od 260 do 1300 nm dla pentacenu i w krokach co 2 nm w całym zakresie widma od 260 do 1000 nm dla TQPP. Dane z elipsometrii analizowano za pomocą komercyjnego oprogramowania WVASE32. Właściwości optyczne warstw PEN były izotropowe w płaszczyźnie warstwy co zostało zaobserwowane przez obracanie próbki na uchwycie elipsometru. Jednak elipsometryczne parametry warstw PEN nie mogły być prawidłowo symulowane komputerowo za pomocą modelu izotropowego ze względu na dużą optyczną anizotropię pomiędzy kierunkami w płaszczyźnie i poza płaszczyzną. Modelowanie danych eksperymentalnych i wyznaczanie właściwości optoelektronicznych oraz grubości warstw, było prawidłowo przeprowadzone jedynie przy zastosowaniu modelu jednoosiowego funkcji dielektrycznej.

4.3 Spektroskopia UV-Vis

Przeprowadzono pomiary absorpcji i emisji UV-Vis za pomocą spektrofotometru HP 8453 z matrycą diodową i instrumentem Fluorolog-3 22 (Horiba Jobin-Yvone). Widma fluorescencji cienkich warstw pozyskiwano z użyciem stałego uchwytu do próbek nachylonego pod kątem 30° do światła wzbudzenia. Wydajność kwantowa, czyli jaka ilość elektronów zostaje wybita w stosunku do ilości fotonów padających na detektor, była mierzona przy pomocy sfery integrującej Quanta-phi (Horiba). Czasy życia we fluorescencji uzyskano stosując skorelowany czasowo licznik pojedynczych fotonów (TCSPS) (Horiba) i oprogramowanie do analizy zaniku fluorescencji (DAS6). Próbki były wzbudzane diodą laserową o długości fali 374 nm pulsującą z częstotliwością 1 MHz a krzywe zaniku rejestrowano przy długości fali 425 nm (dla TQPP-Me) lub 435 nm (dla TQPP-OC₁₂) przy użyciu TCSPC. Dopasowanie krzywych zaniku fluorescencji metodą dekonwolucji dało jedno-eksponencjalny zanik fluorescencji.

4.4 Mikroskopia sił atomowych AFM i dyfrakcja rentgenowska XRD

Wstępna ocena topografii i morfologii powierzchni próbek pentacenu wymagała pomiarów AFM. Obrazy zostały nagrane w temperaturze otoczenia 25 °C przy użyciu mikroskopu Nanoscope IIIa MultiMode (Veeco, Santa Barbara, Kalifornia). Pomiary wykonano komercyjną prostokątną sondą (RTESP z Veeco) w trybie tapping w wysokim kontraście. Mikroskop był wyposażony w skaner najwyższej dostępnej rozdzielczości próbkowania 512 x 512 punktów. W przypadku próbek TQPP instrumentem pomiarowym był mikroskop Nanosurf Flex Axiom ze sterownikiem C3000 (Nanosurf AG, Szwajcaria) wyposażony w sondę prostokątną (PPP-NCHR Nanosensors). Analizę obrazu przeprowadzono za pomocą oprogramowania SPIP Image Metrology (Dania).

Dyfraktogramy rentgenowskie próbek cienkowarstwowych wykonano za pomocą dyfraktometru Panalytical X'PERT MPD dla 2θ w zakresie od 3° do 50° przy rozdzielczości kątowej 0.1° dla małego kąta padania promieniowania Co-K α (1.7890 Å). Metoda dyfrakcji rentgenowskiej jest precyzyjną metodą badawczą, ale może być inwazyjna w stosunku do cienkich warstw organicznych.

5. Wyniki badań

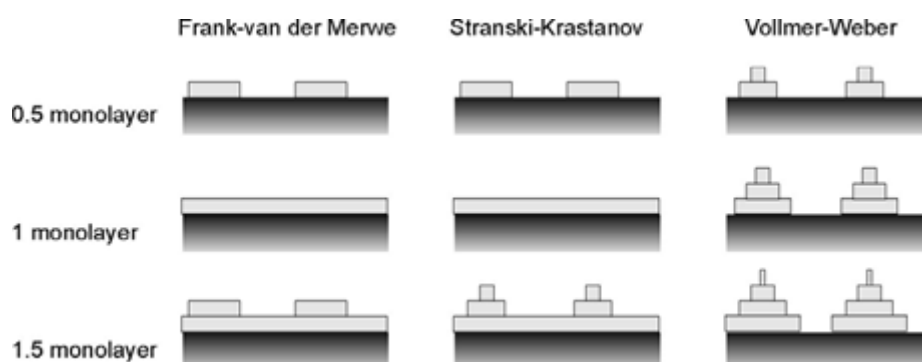
5.1 Pentacen

Badania nad organizacją molekuł pentacenu w cienkich warstwach trwają już około 20 lat i wciąż są kontynuowane. Szeroko badany, kontrolowany proces osadzania, powoduje powstawanie struktur warstwowych z cząsteczkami ułożonymi w wysokim stopniu uporządkowania. We wcześniejszych badaniach zostało ustalone, że na powszechnie stosowanych podłożach dielektrycznych, takich jak SiO_2 , występuje współistnienie morfologicznie różnorodnych faz pentacenu, które po osiągnięciu odpowiedniej grubości, wzrastają sekwencyjnie podczas osadzania. Warstwy wykazują strukturę polikrystaliczną, wewnątrz warstwy molekuly pentacenu pakują się tworząc strukturę jodełkową, a powierzchnia wykazuje ziarnistą morfologię^{2,40}. Tryb wzrostu zależy od rodzaju podłoża i odpowiadającego mu oddziaływania cząsteczka-podłoże oraz przeciwnego mu oddziaływania cząsteczka-cząsteczka, jak również od równowagi pomiędzy kinetyką i termodynamiką podczas wzrostu i dyfuzji powierzchniowej. Cząsteczki pentacenu mogą być zorientowane równolegle, a także prostopadle do powierzchni podłoża⁴⁷, w zależności od rodzaju podłoża, grubości warstwy molekularnej i warunków nakładania warstwy (np. temperatura). Zasadniczo, cząsteczki w pierwszej warstwie układają się pionowo na słabo oddziałujących podłożach i układają się poziomo na silnie oddziałujących podłożach. Proces osadzania jest identyfikowany jako stopniowe zmniejszanie kąta nachylenia długiej osi pentacenu do powierzchni podłoża od $\sim 78^\circ$ do $\sim 65^\circ$. W warstwach pentacenu nałożonych na podłoża SiO_2 kontrolowaną techniką OMBD w UHV powszechnie występują trzy polimorfy: faza ortorombowa, faza cienkiego filmu i faza ciała stałego. Osadzony z wiązki molekularnej pentacen zarodkuje najpierw jako faza ortorombowa z odstępem międzywarstwowym 1.57 nm (nachylenie do podłoża ok. 78°) z parametrami sieci $a = 0.5916$ nm, $b = 0.771$ nm, i $\gamma = 89.95^\circ$ ³⁷. Po osiągnięciu krytycznej grubości 16–30 nm zaczyna rosnąć jako "faza cienkiego filmu" z odstępem międzywarstwowym 1.55 nm i parametrami sieci $a = 0.577$ nm, $b = 0.749$ nm i $\gamma = 91.2^\circ$ ⁴⁰. Charakteryzuje się ona zwartym rozmieszczeniem cząsteczek z ich długą osią prawie prostopadłą (78°) do podłoża. Z dalszym procesem osadzania (60–70 nm) formuje się monokrystaliczna faza trójkliniczna, zwana fazą ciała stałego z mniejszym charakterystycznym odstępem między warstwami wynoszącym 1.44–1.49 nm. W fazie tej cząsteczki są ułożone pionowo, są przechylone o 65° i mają mniejszą gęstość niż faza cienkiego filmu. W komórce elementarnej znajdują się z dwie cząsteczki z parametrami sieci: $a = 0.628$ nm, $b = 0.771$ nm,

$c = 1.444 \text{ nm}$, $\alpha = 76.75^\circ$, $\beta = 88.01^\circ$, $\gamma = 84.52^\circ$ i $\rho = 1.365 \text{ g cm}^{-3}$ ^{37, 38, 48–50}. Powyższe polimorfy w warstwach pentacenu zostały badane głównie technikami XRD, AFM i spektroskopii Ramana.

Orientacja molekularna determinuje właściwości morfologiczne, które silnie wpływają na właściwości transportowe ładunków^{41, 51}.

Wiadomo, że pentacen wzrasta na podłożach SiO₂ w trybie Straskiego-Krastanowa jako warstwa cienkiego filmu, tworząc dendrytyczne wyspy 3D z warstwami 2D między nimi^{51–53}. Powyżej grubości krytycznej wyspy przekształcają się w większe krystality o spłaszczonym globularnym kształcie. Ten model wzrostu nazywa się trybem Vollmera-Webera w którym formują się wyspy 3D. Termodynamicznie opisano trzy tryby wzrostu dla materiałów nieorganicznych, jak pokazano na Rys. 7.



Rys. 7 Schematyczne przedstawienie trzech różnych sposobów wzrostu.

Opis trzech trybów wzrostu został pierwotnie podany przez E. Bauera w 1958 roku⁵⁴. Połączył on trzy różne wizje wzrostu epitaksjalnego, które zostały opracowane w pierwszej połowie XX wieku: jeden oparty na krytycznym niedopasowaniu F. Franka i J. Van der Merve w 1949⁵⁵ (wzrost 2D warstwa-po-warstwie), inny, który opiera się na obliczeniach atomistycznych I. Straskiego i L. Krastanova z 1938 r. (warstwa(-y) 2D + wyspy 3D), i starszy, opracowany na podstawie teorii zarodkowania przez M. Volmera i A. Webera w 1926 r. (wzrost wysp 3D)⁵⁶. Każdy z modeli jest poparty eksperymentalnie. Zunifikowany opis opiera się na odpowiedniej równowadze energii powierzchniowych, tj. energii swobodnej na jednostkę powierzchni warstwy, γ_f , podłoża γ_s i międzywierzchni γ_{int} , i stwierdza, że wzrost 2D warstwa-po-warstwie zachodzi, jeśli:

$$\gamma_f < \gamma_s - \gamma_{int}, \quad (5.1.1)$$

podczas gdy wzrost 3D zachodzi, jeśli:

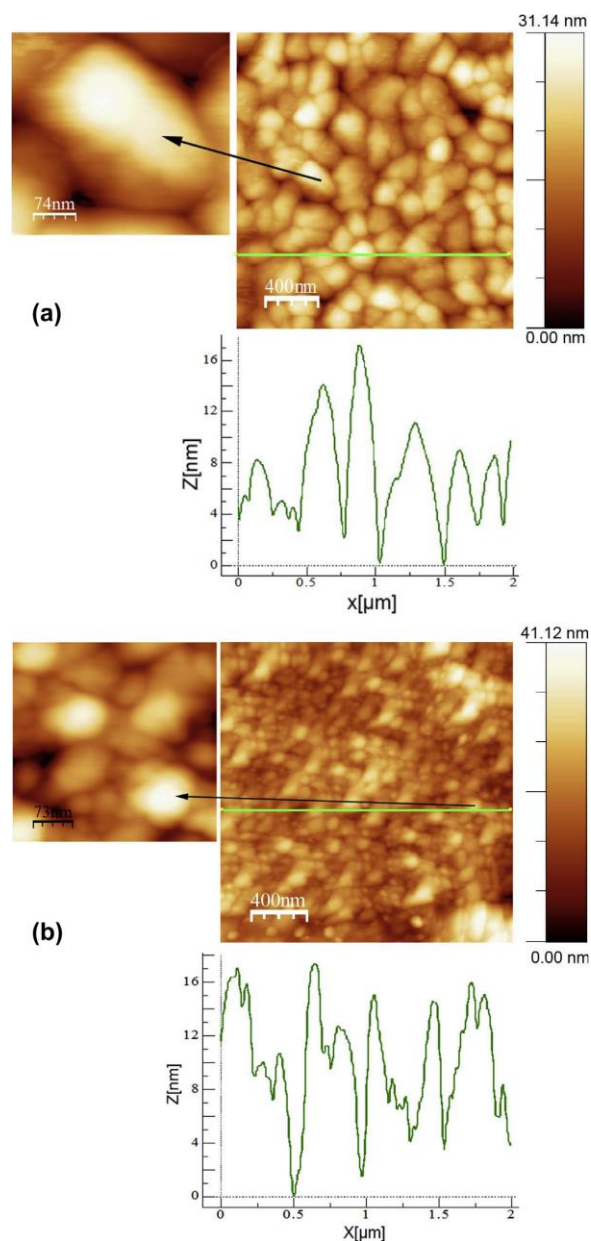
$$\gamma_f > \gamma_s - \gamma_{int}. \quad (5.1.2)$$

Dla pośredniej metody wzrostu Stranskiego-Krastanova, równanie (5.1.1) jest spełnione tylko dla pierwszych (kilku) warstw atomowych (to jest warstwy zwilżającej).

Takie podejście jest popularne w opisie sposobu wzrostu materiałów nieorganicznych przez epitaksję z wiązek molekularnych (MBE) i organicznych.

W pracy, na podstawie badań powierzchni próbek pentacenu metodą AFM, zaobserwowano fazę cienkiego filmu dla próbki o grubości 32 nm i fazę ciała stałego dla próbki 100-nm. Rys. 8 obrazuje skany powierzchniowe AFM dla obu próbek warstw pentacenowych naniesionych na amorficznym podłożu SiO₂. Próbki mają inną morfologię powierzchni. Podobnie³⁸ zaobserwował trzy polimorfy warstw pentacenu: fazę ortorombową w pierwszych warstwach poniżej 30 nm, fazę cienkiego filmu i powyżej 60-70 nm fazę ciała stałego.

Dla obu analizowanych w pracy warstw widoczne są krystaliczne ziarna o kulistym, lecz spłaszczonym kształcie. Dla warstwy o grubości 32 nm ziarna mają wymiary boczne 180-380 nm, wysokości 16 nm i szorstkość R_{RMS} 4.3 nm. Przykład pojedynczego ziarna pokazano we wstawce Rys. 8a. Rozdzielczość mikroskopu AFM pozwoliła na analizę ziaren aż do 10-11 monowarstw w głąb próbki, przy założeniu, że długość pojedynczej cząsteczki pentacenu wynosi 1.62 nm. Nie rozróżnia się indywidualnych warstw pentacenu zbudowanych z globul. W przypadku warstwy o grubości 100 nm kuliste kryształy wykazują mniejsze rozmiary rzędu 80-140 nm z większym zakresem rozkładu wielkości (Rys. 8b). Wysokości wynoszą 16 nm, a szorstkość R_{RMS} 4.9 nm. W przeciwieństwie do³⁸, który zaobserwował że wielkość ziarna i R_{RMS} wzrasta ze wzrostem grubości warstwy, w pracy zaobserwowano, że wielkość ziarna maleje wraz ze wzrostem grubości warstwy, a R_{RMS} rośnie.



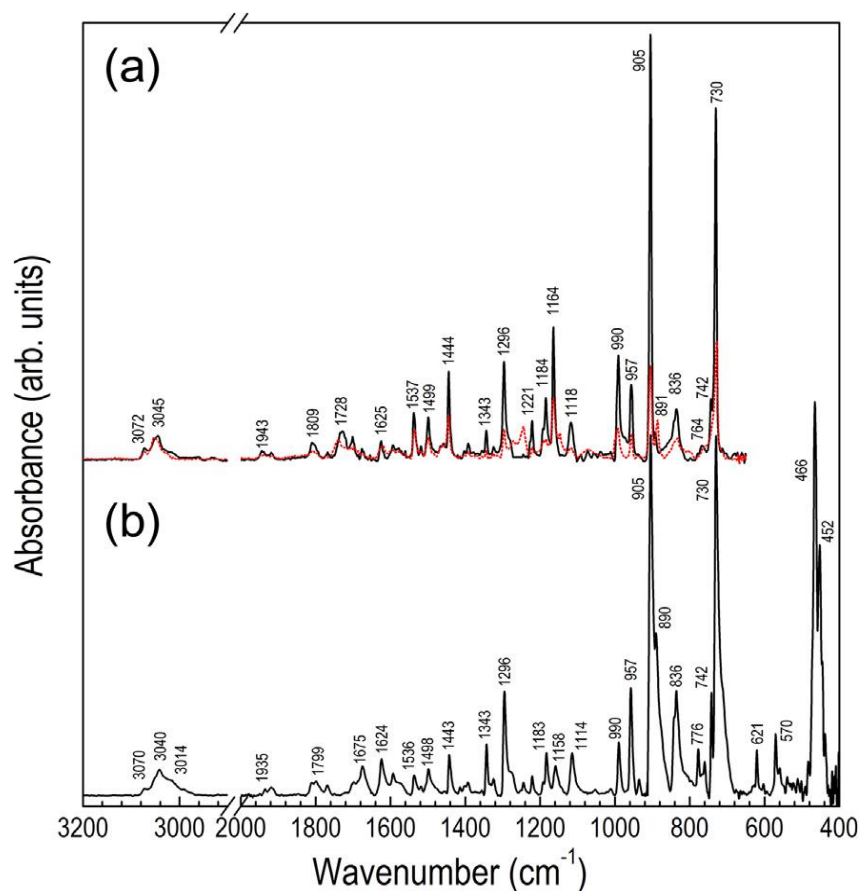
Rys. 8 Obrazy AFM i profile wysokościowe warstw (a) 32 nm i (b) 100 nm pentacenu osadzonych na podłożu Si/SiO₂. Pentacen tworzy kuliste krystality, które są pokazane we wstawkach. Rozmiar skanu wynosił 2 μm. (E. Z. Frątczak et al., Chem. Phys. 456 (2015) 49)

Dla grubości próbek badanych tutaj nachylenie cząsteczek pentacenu do podłoża w utworzonych cienkich warstwach wielofazowych stopniowo wzrasta, od cząsteczek prawie prostopadle zorientowanych w fazie ortorombowej na podłożu tlenku krzemu, jak ustalono na podstawie pomiarów XRD^{20, 38, 52}.

Wielkość ziarna określa jego stosunek powierzchni do objętości. Im mniejsze są ziarna, tym bardziej efekt powierzchni wpływa na właściwości warstwy pentacenu. Różnice w wielkości ziarna w przypadku obu próbek mogą obejmować zmiany elektrostatycznego potencjału powierzchniowego cienkich warstw hodowanych na SiO₂^{30, 41}. Rozkład potencjału

powierzchniowego w rejonie międzywierzchni półprzewodnik-organiczny/izolator prawdopodobnie jest odpowiedzialny za ruchliwość ładunków w OFET-ach. Struktura krystaliczna i wielkości ziaren w warstwach mają znaczenie dla interpretacji wydajności elektrycznego mechanizmu transportowego^{38, 39}. Proponowanym rozwiązaniem, które można wykorzystać do badania mechanizmów transportu ładunku w polikrystalicznych mediach, zarówno nieorganicznych i organicznych jest model granicy ziaren³⁸. Według tego modelu większy rozmiar ziarna powoduje lepszą ruchliwość. Zauważono i opisano, że większe ziarna o większej ruchliwości można uzyskać przez zmniejszenie szorstkości powierzchni lub przez modyfikację warunków nakładania pentacenu, takich jak szybkość osadzania, temperatura podłoża lub wygrzewanie warstw po osadzeniu^{11,57}. Jednak nie zawsze tak jest, w przypadku systemów organicznych niektóre z danych³⁸ nie są zgodne z obserwacjami przedstawionymi powyżej. Interesującą dyskusję na temat wpływu wielkości ziarna pentacenu na ruchliwość ładunku przeprowadził w swojej pracy A.-L. Deman⁵⁸. Biorąc pod uwagę aspekty przedstawione powyżej, wykonane w pracy pomiary wskazują, że zarówno 32-nm cieńsza warstwa pentacenu z większymi ziarnami, jak i grubsza 100-nm warstwa z ziarnami o mniejszych rozmiarach są materiałami wydajnymi w kontekście ruchliwości nośników ładunku³⁰. Ich ziarnista struktura molekularna może odgrywać ważną rolę w transporcie nośników ładunku w urządzeniach elektronicznych.

Średnia orientacja cząsteczek PEN w warstwie może być precyzyjnie wywnioskowana z dyfraktogramów rentgenowskich. W tej pracy, po raz pierwszy zastosowano, do określenia orientacji molekularnej pentacenu, metodę niskokątową dla światła spolaryzowanego z powodzeniem zastosowaną do cienkiej warstwy polimerowej na podłożu Si³³. Najpierw zostało wykonane przypisanie modów wibracyjnych w podczerwieni uzyskanych w pomiarach GATR w świetle niespolaryzowanym dla próżniowo naparowanych próbek PEN o grubości 32 i 100 nm. Wyniki GATR zostały zestawione z wynikami pomiaru wykonanego techniką ATR z wykorzystaniem kryształu diamentu dla mikrokystalicznego proszku PEN. Pozycje modów wibracyjnych są zaznaczone na [Rys. 9](#)³⁰.



Rys. 9 Porównanie widm w podczerwieni cienkich warstw pentacenu i proszku pentacenu. Krzywa (a) pokazuje niskokątowe widmo GATR dla warstwy o grubości 32 nm (czerwona linia) i warstwy o grubości 100 nm (czarna linia) mierzone światłem niespolaryzowanym dla kąta padania 63° . Krzywa (b) przedstawia widmo ATR proszku pentacenu (zarejestrowane za pomocą światła spolaryzowanego pod kątem padania wynoszącym 45°). (E. Z. Frątczak et al., Chem. Phys. 456 (2015) 49)

Wszystkie mody vibracyjne zarejestrowane przez GATR są obserwowane w widmach ATR, jakkolwiek niektóre pasma są tłumione, a inne wzmacniane. Sugeruje to zmianę w kolejności lub/i w interakcji między cząsteczkami w osadzonej cienkiej warstwie w porównaniu z proszkową polikrystaliczną próbką (Tab. 1). Warstwa osadzona próżniowo składa się z równomiernie rozmieszczonych cząsteczek pentacenu na powierzchni Si/SiO₂ z anizotropią jednoosiową, podczas gdy próbka proszkowa składa się z losowo zorientowanych mikrokryształków³⁰. Wnioski wynikające z analizy modów vibracyjnych warstw przy użyciu pomiarów GATR są zgodne z innymi pracami eksperymentalnymi dla próbek krystalicznych i cienkich warstw pentacenu, a także z obliczeniami przeprowadzonymi za pomocą programu B3LYP DFT^{34, 35, 59–61}. Porównanie częstotliwości i intensywności, dla najintensywniejszych maksimów IR, zmierzonych pasm podczerwieni jest podsumowane w Tab. 1, znormalizowane do najsilniejszego pasma o częstotliwości 905 cm^{-1} ¹³⁰.

Analiza uporządkowania cząsteczek w próbkach anizotropowych metodami spektroskopowymi wymaga znajomości polaryzacji każdego momentu przejścia w obrębie struktury molekularnej. Cząsteczka pentacenu, składająca się z pięciu szeregowo połączonych pierścieni benzenu, należy do grupy symetrii punktowej D_{2h} . Całkowita reprezentacja widma wibracji to $G = 18a_{1g} + 9b_{1g} + 7b_{2g} + 17b_{3g} + 8a_u + 17b_{1u} + 17b_{2u} + 9b_{3u}$, określona 43 aktywnymi modami wibracyjnymi w podczerwieni, przypisanymi trzem nieredukowalnym reprezentacjom b_{1u} (17), b_{2u} (17) i b_{3u} (9) zawierającym (17 b_{1u} +17 b_{2u}) rodzajów symetrii, odpowiadających drganiom w płaszczyźnie molekuly i 9 b_{3u} (y, z) drganiom poza jej płaszczyznę (x) (wstawka na Rys. 10a)³⁵. Oś y to długa oś molekularna w płaszczyźnie molekuly, oś z to krótka oś molekularna, a oś x jest poprowadzona w poprzek molekuly. W pomiarach GATR z promieniowaniem podczerwonym o polaryzacji p i s można zaobserwować tylko te mody, które mają niezerowe, równoległe lub prostopadłe do powierzchni składowe dipolowych momentów przejścia³². Dlatego pasma o symetrii b_{1u} (z) mają składnik μ_z różny od zera w płaszczyźnie cząsteczki. Charakterystyczne pasma b_{1u} (z) posiadają maksima dla 1295 i 1624 cm^{-1} . Pasma o symetrii b_{2u} (y) odpowiadają wektorowi momentu dipolowego pochodzącego od długiej osi molekularnej w płaszczyźnie molekularnej. Dziewięć wibracji wzdłuż osi x, (9) b_{3u} ma składową dipolową prostopadłą do płaszczyzny molekularnej z charakterystycznymi częstotliwościami dla 733 i 905 cm^{-1} . Obserwacje są zgodne z obserwacjami D. Rossa³⁵. Uwzględnione w Tab. 1 pasma są przypisane kombinacjom, nadtonom i przejściom obejmującym rozciąganie wiązań C-H, drgania C-H w płaszczyźnie i poza płaszczyznę, oraz rozciąganie wiązań C-C. Drgania wiązań wodorowych (układ wodorów przylegających do pierścieni aromatycznych) mają ważny wpływ na widma, gdzie kluczową rolę odgrywają mody pozapłaszczyznowe³⁵.

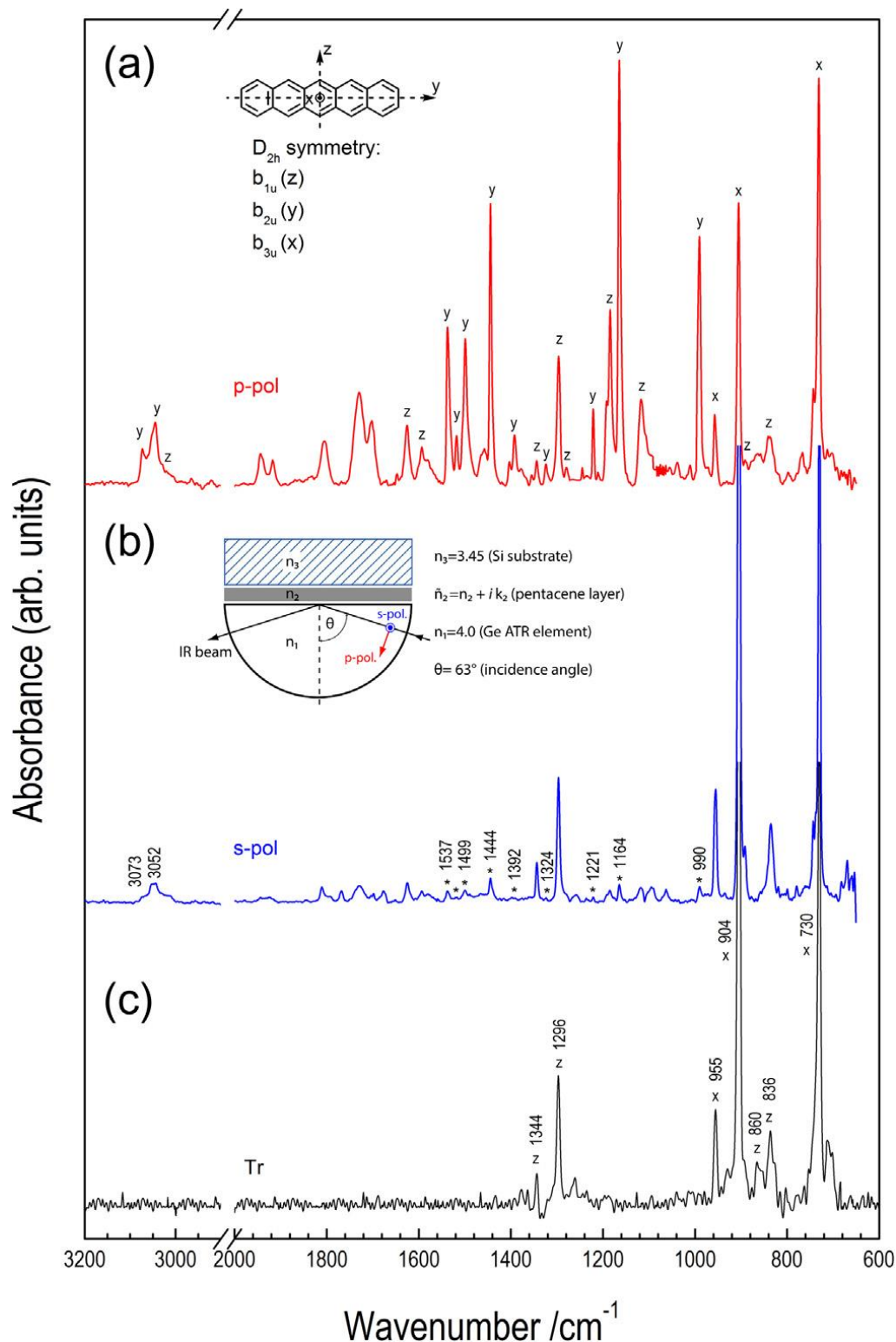
Wstawka na Rys. 10b pokazuje schemat geometrii akcesorium GATR z kryształem Ge jako elementem optycznym. W widmie o polaryzacji p pasma o składowej dipolowej prostopadłej do powierzchni Si są bardziej wzmocnione niż wibracje z równoległym komponentem³². Analogicznie dla światła o polaryzacji s tylko drgania równoległe do podłoża są wzbudzone i mają wyróżniającą się intensywność^{62, 63}.

Widma transmisyjne PEN dostarczają dodatkowych użytecznych informacji o cząsteczkowej orientacji na powierzchni Si/SiO₂ (Rys. 10c). Dla światła padającego prostopadłe do powierzchni próbki, niespolaryzowana wiązka IR wzbudza jedynie mody wibracyjne posiadające składowe dipolowe przejścia równoległe do powierzchni. W przypadku badania orientacji cząsteczek, obserwowana intensywność dozwolonych modów podczerwieni jest modulowana przez przestrzenną orientację padającego pola elektrycznego. Oznacza to, że

dozwolone mody podczerwieni o danej symetrii będą widoczne z intensywnością absorpcji proporcjonalną do kwadratu iloczynu skalarnego $E_j \cdot \mu$, tj. musi istnieć zgodność pomiędzy polaryzacją wektora pola elektrycznego E i kierunkowymi właściwościami dynamicznej pochodnej momentu dipolowego $\mu(\partial\mu/\partial Q)^{64}$. Biorąc pod uwagę geometrię eksperymentu transmisyjnego, w którym padające pole elektryczne jest równoległe do powierzchni warstwy, ułożenie molekuł wyekstrahowane z obserwowanego widma może być skierowane równoległe dłuższą krawędzią (edge-on) lub krótszą krawędzią (head-on) w stosunku do powierzchni, z osią molekularną x równoległą do powierzchni³⁵.

W częściach **c** i **b Rys. 10** widmo transmisji jest porównywane z widmem s -spolaryzowanym. Najbardziej intensywne pasma to 730, 836, 904, 955, 1296 i 1344 cm^{-1} , które są przypisane drganiom w płaszczyźnie symetrii b_{1u} (z polaryzacją wzdłuż z) lub drganiom poza płaszczyznę symetrii b_{3u} (z polaryzacją wzdłuż x). Tryby te mają przejścia dipolowe zorientowane prostopadle do długiej osi molekularnej, a mody najbardziej intensywne są jednocześnie obserwowane w widmie transmisyjnym. Ta obserwacja mocno sugeruje, że cząsteczki pentacenu są usytuowane mniej więcej prostopadle do podłoża SiO_2 ³⁰.

W analizowanym regionie liczby falowej (4000-600 cm^{-1}), w widmie mierzonym za pomocą wiązki IR p -spolaryzowanej, obserwuje się wszystkie mody vibracyjne, tj. rozciąganie, drgania deformacyjne w płaszczyźnie i poza płaszczyznę (**Rys. 10a**)^{42, 58, 60, 61}. Jednak, jak wspomniano wcześniej, niektóre pasma o 730, 836, 904, 955, 1296, 1344 i 1624 cm^{-1} zyskują intensywność w widmie spolaryzowanym (**Rys. 10b**), podczas gdy inne vibracje z maksimami przy 990, 1164, 1185, 1221, 1324, 1392, 1444, 1499, 1518 i 1537 cm^{-1} (zaznaczone gwiazdką na **Rys. 10b**) są znacznie wygaszone. Te vibracje są związane z symetrią b_{2u} (spolaryzowane względem długiej osi y w płaszczyźnie molekuly) i są bardzo intensywne w widmie p -spolaryzowanym. Niestety nie jest możliwe określenie średniej orientacji momentu przejścia w odniesieniu do powierzchni, a tym samym porządku molekularnego, z wykorzystaniem stosunku intensywności maksimów A_p i A_s mierzonych w widmie absorpcji o polaryzacji p i polaryzacji s ³⁰.



Rys. 10 Porównanie widm spolaryzowanego GATR i transmisji dla warstwy pentacenu o grubości 100 nm na Si/SiO₂. Krzywa (a) przedstawia widmo GATR o polaryzacji *p* z przypisaniem kierunków momentów przejścia poszczególnych pasm do osi molekularnych *x*, *y* oraz *z*³⁵. Krzywa (b) przedstawia spolaryzowane spektrum GATR. Wybrane pasma oznaczone gwiazdką są powiązane z przejściami spolaryzowanymi wzdłuż kierunku osi *y* i są znacznie osłabione w porównaniu do widma (a). Wstawka przy widmie (b) jest schematem geometrycznej konfiguracji elementu optycznego GATR z definicją kierunków spolaryzowanej wiązki IR. Krzywa (c) to standardowe widmo transmisyjne cienkiej warstwy pentacenowej. (E. Z. Frątczak et al. , Chem. Phys. 456 (2015) 49)

Tabela 1

Porównanie głównych eksperymentalnych częstotliwości (cm^{-1}) i intensywności względnych A_p/A_s pasm IR dla sproszkowanego pentacenu i cienkiej warstwy na podłożu Si/SiO₂ zmierzonych w ATR, transmisji i geometrii GATR. (E. Z. Frątczak et al., Chem. Phys. 456 (2015) 49)

Mod ^{a-d}	Polaryzacja ^e	Częstotliwość (intensywność względna) ^f			Stosunek intensywności A_p/A_s
		Proszek ATR (niespol.)	Warstwa 100 nm Transmisja	Warstwa 32/100 nm GATR (niespol.)	Warstwa 32/100 nm GATR (spol.)
CH p.p. zginające	x	730 (1.00)	730 (0.67)	730 (1.26/0.83)	(0.61/0.65)
CH p.p. ^e	x	742 (0.283)		742 (0.35/0.13)	(1.9/1.2)
CH p.p.	z	836 (0.289)	836 (0.12)	836 (0.22/0.11)	(0.6/0.6)
CH p.p. zginające	x	905 (1.00)	905 (1.00)	905 (1.00/1.00)	(0.65/0.3)
CH p.p. zginające	x	957 (0.298)	955 (0.04)	57 (0.27/0.18)	(0.6/0.6)
CH p.p.	y	990 (0.15)		990 (0.33/0.24)	(16.8/16.1)
	z	1114 (0.117)		1118 (0.13/0.08)	(-/5.6)
CH w.p.	y	1158 (0.081)		1164 (0.65/0.32)	(10.1/22.0)
CH w.p.	z (y ^g)	1183 (0.114)		1184 (0.21/0.15)	(2.5/14.0)
CH w.p.	y	1221 (0.051)		1221 (0.13/0.09)	(5.4/14.8)
CC rozciągające	z	1295 (0.286)	1296 (0.19)	1296 (0.32/0.22)	(1.3/1.0)
	y	1324 (0.042)		1324 (0.05/0.03)	(5.3/5.3)
CC rozciągające	z	1343 (0.138)	1344 (0.06)	1343 (0.08/0.07)	(2.4/0.6)
CC rozciągające	y	1393 (0.036)		1392 (0.01/0.04)	(12.3/12.3)
CC rozciągające	y	1443 (0.114)		1444 (0.47/0.20)	(10.0/11.3)
CC rozciągające	y	1498 (0.024)		1499 (0.23/0.1)	(13.4/18.3)
	z	1518 (0.008)		1518 (0.08/0.03)	(-/10.0)
	y	1536 (0.024)		1537 (0.32/0.12)	(10.5/14.0)
CC rozciągające	z	1593 (0.06)		1593 (0.14/0.03)	(3.3/3.4)
CC rozciągające	z	1624 (0.01)		1625 (0.13/0.04)	(2.7/3.1)
CH rozciągające	y	3041 (0.072)		3045 (0.23/0.04)	(2.3/3.3)
CH rozciągające	y	3070 (0.018)		3072 (0.01/0.03)	(3.1/6.0)

p.p. – drgania poza płaszczyznę; w.p. – drgania w płaszczyźnie.

^{a-65}.

^{b-66}.

^{c-59}.

^{d-35}.

^e Symetria przypisana z obliczeń teoretycznych B3LYP³⁵.

^f Intensywności zrelacjonowane względem pasma 905 cm^{-1} .

^g Przypisanie zaproponowane w tej pracy.

W wielowarstwowej geometrii techniki GATR siła pola elektrycznego prostopadłego do powierzchni Ge ulega wzmocnieniu podczas propagacji w warstwie³² i wprowadza wzmocnienie *p*-spolaryzowanej składowej w stosunku do *s*-spolaryzowanej składowej. Wyrażenie opisujące współczynnik odbicia cienkiej warstwy umieszczonej pomiędzy dwoma płytkami o wysokim współczynniku załamania światła. Przy czym, dla przeprowadzonego eksperymentu, kryształ germanowy miał wyższy współczynnik załamania światła niż podłoże krzemowe^{67, 68}:

$$\rho^p = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p e^{4\pi i k d \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \vartheta}}}{r_{12}^p r_{23}^p e^{4\pi i k d \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \vartheta}}}, \quad (5.1.3)$$

gdzie wskaźnik *p* oznacza polaryzację padającego światła, r_{12}^p i r_{23}^p są współczynnikami amplitudy Fresnela⁶⁸ dla międzywierzchni pomiędzy płytkami (warstwy 1 i 3) i badaną warstwą (warstwa 2), *k* jest liczbą falową ($k = 1/\lambda$), a ϑ jest kątem promieniowania padającego. Współczynniki załamania płytek mogą być zespolone, aby umożliwić zastosowanie równania (5.1.3) dla przypadku uwzględniającego płytki pochłaniające światło. Równanie jest stosunkiem amplitud pola elektrycznego odbitego i padającego. Wyrażenie to opisuje wielkość pola elektrycznego odbitego i przesunięcie fazowe pola odbitego w odniesieniu do pola padającego. Kwadrat wartości bezwzględnej współczynnika amplitudy jest teoretyczną ilością porównywaną ze zmierzonym współczynnikiem odbicia⁴². Wektory pola elektrycznego zostały podzielone na składową równoległą do powierzchni E_x i składową prostopadłą do powierzchni E_z . Zgodnie z podstawową teorią elektromagnetyczną, styczna składowa pola E_x przechodzi w sposób ciągły przez system warstw optycznie różnych faz i dlatego zachowuje swoją początkową amplitudę pola (w przypadku braku absorpcji) w całym systemie warstw. Dla pola prostopadłego, przesunięcie dielektryczne $D_z = \varepsilon E_z$ jest ciągłe (gdzie ε jest funkcją dielektryczną), a co za tym idzie, składowa E_z zmienia się o czynnik $\varepsilon_N/\varepsilon_{N+1}$ po przejściu od materiału *N* (o funkcji dielektrycznej ε_N) do materiału *N* + 1 (o funkcji dielektrycznej ε_{N+1}). Cienka organiczna warstwa o niskim współczynniku załamania ($n \sim 1.5$) umiejscowiona pomiędzy dwoma materiałami o wysokim współczynniku załamania ($n > 3$), doświadcza silnego wzmocnienia prostopadłego pola elektrycznego (do dwóch rzędów wielkości) i odpowiadającym mu wzmocnieniom drgań prostopadłych w widmie IR⁶².

Kąt krytyczny dla całkowitego wewnętrznego odbicia jest zdefiniowany przez: $\vartheta_c = \sin^{-1}[\frac{n(Si)}{n(Ge)}] = 59^\circ$. W przeprowadzonym eksperymencie, powyżej kąta krytycznego, fala elektromagnetyczna padająca od strony germanowego elementu ATR, załamuje się w warstwie, propaguje się wzdłuż międzywierzchni warstwa-krzem, częściowo odbija się od międzywierzchni (trochę światła załamuje się w krzemie), rozprzestrzenia się z powrotem w kryształ germanu, częściowo odbija się od międzywierzchni german-warstwa, i tak dalej. W obrębie warstwy wektory pola elektrycznego wszystkich częściowo odbitych fal dodają się. Powstałe pole elektryczne jest nieskończoną sumą wkładów wszystkich odbitych fal. Równanie (5.1.3) można rozwinąć za pomocą serii Taylora, korzystając z następujących tożsamości: $r_{n,n+1}r_{n+1,n} + t_{n,n+1}t_{n+1,n} = 1$, $r_{n,n+1} = -r_{n+1,n}$. Wprowadzenie skróconej notacji, $z = e^{2\pi i k d \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \vartheta}}$, i opuszczenie wskaźnika polaryzacji p daje⁴²:

$$\rho = \frac{r_{12} + r_{23}z^2}{1 + r_{12}r_{23}z^2} \quad (5.1.4)$$

$$= r_{12} + t_{12}t_{21}z(zr_{23}) + t_{12}t_{21}z(zr_{23})^2(zr_{21}) + t_{12}t_{21}z(zr_{23})^3(zr_{21})^2 + \dots$$

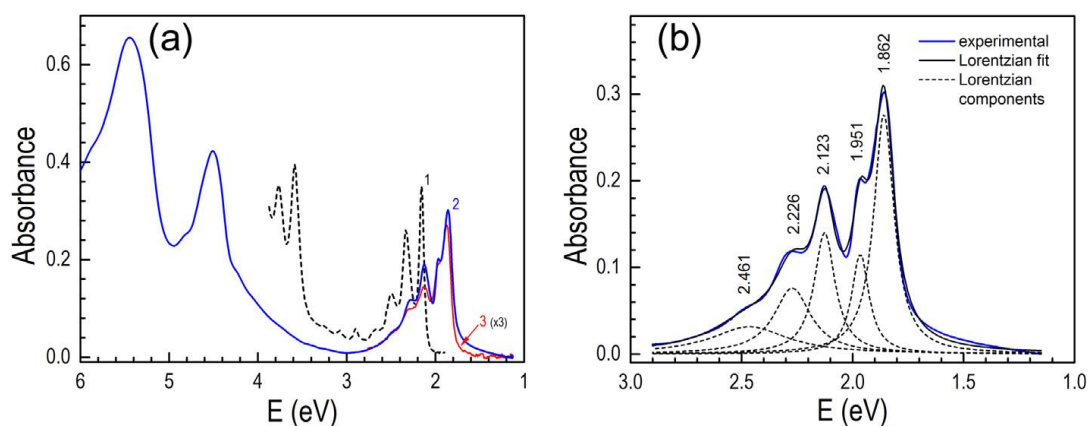
Ponieważ w technice GATR siła pola elektrycznego prostopadła do powierzchni Ge jest wzmocniona w warstwie i wprowadza wzmocnienie składowej p -spolaryzowanej w stosunku do składowej s -spolaryzowanej, wyekstrahowana orientacja cząsteczek pentacenu ze spolaryzowanych widm GATR jest zawyżona i daje wartości odchylenia od prostopadłej orientacji o bardzo niski kąt 7° . Z drugiej strony stopień orientacji można porównać do stosunku A_p/A_s dla obu próbek. Dane w Tab. 1 wyraźnie wskazują, że dla próbki 100-nm przejścia o polaryzacji y mają wyższy stosunek dichroiczny niż dla próbki 32-nm. To sugeruje stosunkowo mniejsze uporządkowanie molekularne w cieńszym filmie³⁰.

Warto zauważyć, że ze spolaryzowanych widm GATR można wydedukować symetrię momentów przejścia. Poprzednia eksperymentalna weryfikacja obliczonych modów wibracyjnych była oparta tylko na najbardziej intensywnych maksimach uzyskanych z widm spektroskopii odbiciowej w podczerwieni (RAIRS)³⁵, widm spolaryzowanego wielokrotnego wewnętrznego odbicia^{34, 62} i widm transmisyjnych^{35, 58}, gdzie maksima o niskiej intensywności były poza granicą wykrywania. W widmach GATR większość przypisań jest zgodna z obliczeniami teoretycznymi³⁵. Jednakże drganie dla 1184 cm^{-1} podane jako drganie typu b_{1u} , zgodnie z jego dichroizmem GATR, jest spolaryzowane wzdłuż długiej osi. Tej zmianie powinna towarzyszyć zmiana przypisania innej grupy o symetrii b_{2u} , dla której przypisanie

polaryzacji również musiałoby zostać zmienione, a które jest przewidywane przez obliczenia mechaniki kwantowej⁶⁹. Chociaż żadnej dodatkowej zmiany przypisania nie można wykonać jednoznacznie w analizowanym zakresie widma ($4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$), może to być drganie znajdujące się w zakresie widma dalekiej podczerwieni³⁰.

Obecnie proces wzrostu faz oraz przejść fazowych pentacenu jest coraz wnikliwiej analizowany, np. świetnie nadającą się do tego metodą FTIR w czasie rzeczywistym podczas procesu depozycji z wiązki molekularnej. Można wtedy zanalizować zmiany położenia maksimów którym przypisuje się różne fazy oraz wskazać kiedy zachodzą przejścia fazowe w czasie rzeczywistym⁷⁰.

Następnym celem badań w tej pracy było wykazanie, w jaki sposób anizotropia i dobrze zdefiniowane uporządkowanie molekularne PEN wpływa na optyczne i elektroniczne właściwości, które są ważne dla zrozumienia wydajności organicznych urządzeń fotoaktywnych. Różne grubości obu badanych próbek mogą prowadzić do różnych polimorfów i wpływać na ich właściwości dielektryczne. Analiza została przeprowadzona przy użyciu spektroskopii absorpcyjnej i elipsometrii spektroskopowej. Próbką osadzona na krzemionce wykazuje ułożenie jednoosiowe z osią symetrii prostopadłą do powierzchni, jak ustalono w literaturze⁷¹. Rzeczywiście, w mikroskopie optycznym ze skrzyżowanymi polaryzatorami, całkowite wygaszenie zostało zaobserwowane niezależnie od kierunku azymutalnego warstwy. Progresja wibronowa w widmie UV-Vis jest bezpośrednio związana z wewnętrznymi wibracjami IR w *p*-sprzężonych molekułach ciał stałych za pomocą sprzężenia wibronowego. Widma absorpcyjne UV-Vis naparowanych cienkich warstw PEN na krzemionce są podobne do widm opisanych (Rys. 11)^{61, 71–74}. Odstępy energetyczne w progresji wibronowej pomiędzy kolejnymi maksimami zaczynające się od maksimum o niskiej energii to odpowiednio 1406 , 1327 i 1338 cm^{-1} . Te liczby pasują do siebie częstotliwościami drgań oddychających pierścienia PEN analizowanych we poprzednim fragmencie pracy dotyczącym spektroskopii podczerwieni. Najniższe pasmo absorpcji w ciele stałym dla warstwy o grubości 100 nm przy 14.976 cm^{-1} jest przesunięte ku czerwieni w porównaniu do tego w roztworze, z powodu interakcji Coulomba i oddziaływań wymiany³⁰. W paśmie tym widać rozszczepienie Davydova (*AD*) odzwierciedlające interakcje między cząsteczkami o różnych symetriach^{39, 75}.



Rys. 11 (a) Widma absorpcji UV-Vis pentacenu rozpuszczonego w gorącym tolunie (60 °C) (linia przerywana 1) oraz w przypadku warstw o grubości 32 nm i 100 nm osadzonych na podłożu ze stopionej krzemionki (linia ciągła 3 i 2). (b) Dopasowanie oscylatorów modelu Lorentza do eksperymentalnego widma warstwy (2) z części (a). (E. Z. Frątczak et al., Chem. Phys. 456 (2015) 49)

Przesunięcie ku czerwieni ma wartość 2421 cm^{-1} w stosunku do pozycji w gorącym tolunie (60 °C), podczas gdy rozszczepienie pasma $\Delta D_{100\text{ nm}} = 861\text{ cm}^{-1}$ jest mniejsze w stosunku do tego w fazie monokrystalicznej⁷¹. Niższa wartość może wskazywać na słabsze interakcje międzycząsteczkowe, z powodu słabszego nakładania się orbitali molekularnych pomiędzy cząsteczkami, które można przypisać defektom strukturalnym w próbce osadzonej próżniowo. Rzeczywiście, dla próbki o grubości 32 nm rozszczepienie Davydova jest jeszcze bardziej zmniejszone i zbliża się do wartości $\Delta D_{32\text{ nm}} = 790\text{ cm}^{-1}$, co sugeruje raczej występowanie mniej uporządkowanego "cienkiego filmu" niż fazy ortorombowej zaobserwowanej dla cieńszych próbek³⁸. Poziom molekularnego uporządkowania ma również znaczenie dla oddziaływań wzajemnych lub oddziaływań wymiany pomiędzy równoważnymi cząsteczkami i przejawia się w ogonie absorpcji PEN (Rys. 11, krzywe 2 i 3). Taki szeroki ogon jest prawie nieobecny w widmie warstwy o grubości 32 nm, co sugeruje relatywnie słabszy porządek molekularny³⁰.

Właściwości optyczne warstw pentacenowych badano w pracy także przy użyciu elipsometrii spektroskopowej. Dla każdej próbki warstwy, elipsometryczne kąty psi (Ψ) i delta (Δ) zostały zmierzone w zakresie 260-1300 nm, dla czterech kątów padania od 45° do 75° w krokach co 10°, wykonano 20 obrotów analizatora dla uśrednienia każdego pomiaru sygnału punktowego. Parametry elipsometryczne $\Psi(\lambda)$ i $\Delta(\lambda)$ mierzone jako funkcje padającej wiązki światła o długości fali (λ) i kąta padania względem normalnej do powierzchni, są związane z zespolonymi współczynnikami odbicia Fresnela r_p i r_s dla światła o polaryzacji p i s . Parametry

elipsometryczne Ψ , Δ przedstawiają odpowiednio współczynnik amplitudowy oraz różnicę fazową pomiędzy składowymi pola elektrycznego w kierunku p oraz s .

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{\tan \Psi_p}{\tan \Psi_s} e^{i(\Delta_p - \Delta_s)} = \tan(\Psi) \exp(i\Delta) = f(\varepsilon_1, \varepsilon_2, d) \quad (5.1.5)$$

Z drugiej strony współczynniki te są uważane za funkcję złożoną stałych dielektrycznych ε_1 i $i\varepsilon_2$ i grubości d . Pierwotnie niespolaryzowane światło zostaje spolaryzowane liniowo, przy pomocy dwójłomnego polaryzatora krystalicznego a drugi polaryzator pełni funkcję analizatora. Na półprzewodnikowy detektor pada światło o zmodulowanym natężeniu. Tak otrzymany sygnał elektryczny transformuje się analizą Fouriera aby wyznaczyć wielkości Ψ i Δ . Dane elipsometrii spektroskopowej (SE) zawierają zmierzoną zmianę stanu polaryzacji światła po interakcji z próbką. Jego wyjątkowa czułość wynika ze zmiany fazy odbitego światła zawartej w parametrze Δ . Parametry elipsometryczne Ψ i Δ są związane z przenikalnością elektryczną $\varepsilon = N^2$, czyli z zespolonym współczynnikiem załamania światła

$$N = n + ik \quad (5.1.6)$$

przez

$$\langle N^2 \rangle = \langle \varepsilon \rangle = \sin^2 \theta_0 [1 + \tan^2 \theta_0 (\frac{1-\rho}{1+\rho})^2], \quad (5.1.7)$$

gdzie θ_0 jest kątem padania mierzonym w stosunku do normalnej do powierzchni próbki.

Widma SE analizowano za pomocą modelu obliczeniowego składającego się ze stosu warstw dielektrycznych: podłoża Si, natywnego tlenku krzemu o grubości 1.5 nm, osadzonego pentacenu i warstwy powierzchniowej modelującej szorstkość. Efektywne stałe optyczne warstwy powierzchniowej, zgodnie z charakterystyką morfologii AFM, zostały modelowane przy użyciu przybliżenia masy efektywnej (EMA), jako fizyczna mieszanina 50% pentacenu i 50% wypustek powietrza. W EMA obliczane są efektywne stałe optyczne ze stałych optycznych i frakcji objętościowych (f) materiałów z których składa się powierzchnia kompozytowa. Przybliżenie użyte w pracy występuje w teorii Bruggemana i jest często stosowane w systemach kompozytowych, w których jest bardzo duże upakowanie⁷⁶.

W modelu Bruggeman EMA jest zdefiniowane przez:

$$f_{PEN} \frac{\varepsilon_{PEN} - \varepsilon}{\varepsilon_{PEN} + 2\varepsilon} + f_{void} \frac{\varepsilon_{void} - \varepsilon}{\varepsilon_{void} + 2\varepsilon} = 0, \quad (5.1.8)$$

gdzie f_{PEN} i f_{void} są odpowiednio frakcjami objętościowymi pentacenu i wypustek powietrza, ε_{PEN} jest funkcją dielektryczną pentacenu, a ε jest funkcją warstwy EMA. Grubości warstw powierzchni szorstkich, które zostały obliczone na podstawie dopasowania modelu wielowarstwowego do danych elipsometrycznych, wynosiły 5.9 i 8.3 nm odpowiednio dla próbki 32 i 100-nm. Podobne wartości szorstkości zaobserwowano dla powierzchni zmierzonych za pomocą AFM (R_{RMS}), chociaż szorstkość obliczona z modelowania danych SE jest wyższa. Różnica ta może odzwierciedlać dobrze znany fakt, że widoczna głębokość zmierzona przez AFM wynika z niedostatecznego wnikania końcówki pomiędzy ziarna, co daje, ze względu na geometrię końcówki, niedoszacowanie grubości ziaren³⁰.

Najpierw określono grubość warstwy pentacenu w zakresie transparentnym widma od 0.95 do 1.45 eV, za pomocą sparametryzowanego sparametryzowanego modelu Cauchy'ego. Nawet w tym uproszczonym przypadku, próby zastosowania modelu izotropowego dały słabe dopasowanie danych eksperymentalnych z wyraźnie wyższym średnim błędem kwadratowym (MSE) niż w przypadku jednoosiowym. W zakresie energii 1-3 eV dane eksperymentalne zostały obliczone przy użyciu modelu zespolonych funkcji dielektrycznych (DF), które opisują właściwości elektroniczne pentacenu pod względem elektronowej polaryzacji i wewnętrznych wibracji szkieletu ze względu na sprzężenie wibronowe. Do modelowania progresji elektronowo-wibronowej został użyty oscylator Lorentza z powodzeniem zastosowany w dekonwolucji widzialnego widma absorpcji (Rys. 11b). Mając polaryzowalność (α) jako funkcję zależną od energii dla pojedynczego oscylatora n :

$$\alpha_n(E) = \frac{e^2}{m_e} \frac{1}{(E_n^2 - E^2) - i\Gamma_n E}, \quad (5.1.9)$$

gdzie e to ładunek elektronu, m_e – masa elektronowa, Γ to szerokość funkcji oscylatora.

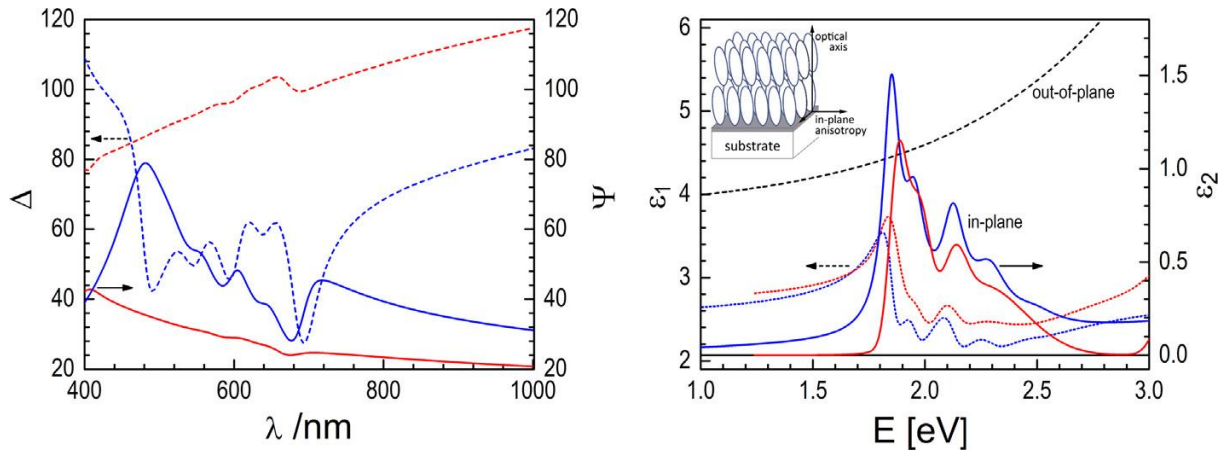
Funkcje dielektryczne DF są dane przez polaryzowalność $\alpha(E)$ w następujący sposób⁷⁷:

$$\varepsilon(E) \equiv \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \varepsilon_0 + \sum \frac{A_n}{(E_n^2 - E^2) - i\Gamma_n E} \quad (5.1.10)$$

gdzie $\varepsilon(E)$ jest zespoloną funkcją dielektryczną w funkcji energii fotonu E o maksymalnej pozycji energii w E_n , a ε_0 jest dodatkowym parametrem przesunięcia. A_n jest amplitudą n -tego oscylatora zdefiniowaną jako:

$$A_n = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e} f_n, \quad (5.1.11)$$

gdzie N jest liczbą oscylatorów, f_n jest siłą oscylatora która mierzy względne prawdopodobieństwo przejścia spełniające regułę sumy $\sum_n f_n = 1$ w mechanice kwantowej. Po dopasowaniu modelu Lorentza z parametrami elipsometrycznymi $\Psi(\lambda)$ i $\Delta(\lambda)$ dla próbki o grubości 100 nm w płaszczyźnie i poza płaszczyznę zostały obliczone składowe DF (Rys. 12)³⁰.



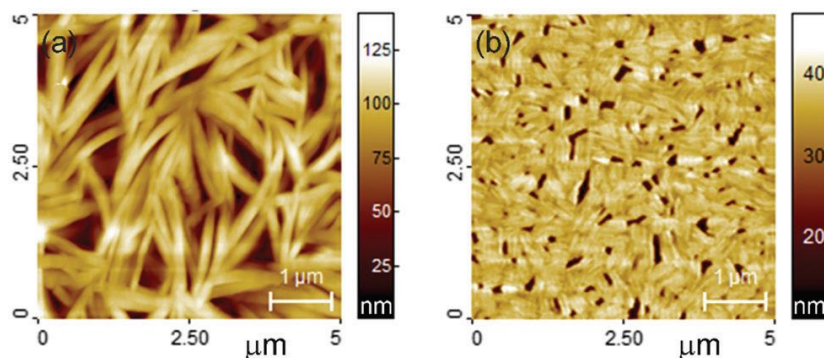
Rys. 12 (a) Dane SE zebrane pod kątem padania 65° dla warstw 32 nm (czerwone linie) i 100 nm (niebieskie linie). Przerywane i ciągłe linie oznaczają odpowiednio Δ i Ψ . b) Funkcje dielektryczne równoległych do płaszczyzny (linie w kolorze czerwonym i niebieskim) i prostopadłych do płaszczyzny (czarne) składowych 32-nm (czerwone linie) i 100-nanometrowych (niebieskie linie) warstw PEN. Przerywane i ciągłe linie reprezentują odpowiednio rzeczywistą (ε_1) i urojoną część (ε_2) funkcji dielektrycznej. (E. Z. Frątczak et al., Chem. Phys. 456 (2015) 49)

Pomiędzy tymi składnikami obserwuje się znaczącą różnicę. Podczas gdy dla składowej w płaszczyźnie, kształt funkcji dielektrycznej pokazuje pięć przejść optycznych o wartościach 1.854, 1.947, 2.127 2.275 i 2.485 eV, które są zgodne z wcześniej opublikowanymi^{30, 78, 79}, składowa prostopadła do płaszczyzny nie wykazuje żadnych cech w

mierzonym zakresie widma (Rys. 12b). W warunkach eksperymentu absorpcja składowej prostopadłej funkcji dielektrycznej jest prawdopodobnie mała i jest przybliżana przez algorytm dopasowujący do zera. W związku z tym współczynnik załamania zmniejsza się monotonicznie wraz z energią. Wynik ten jest zgodny z tym, że moment przejścia jest spolaryzowany wzdłuż krótkiej osi z molekuly i orientacja długiej osi molekuł PEN na krzemie znajduje się blisko normalnej do powierzchni. Część rzeczywista ϵ_1 DF jest zgodna z urojoną częścią Kramersa-Kroniga ϵ_2 w elipsometrycznym modelu jednoosiowym. Dla grubości 32 nm warstwy pentacenowej zaobserwowano podobne, mniejsze przesunięcie ku czerwieni pasma ekscytonowego, jak w przypadku absorpcji UV-Vis (Rys. 12). Pozycje czterech nisko położonych pasm ekscytonowych wynoszą 1.879, 1.970, 2.134, 2.248 cm^{-1} , co daje rozszczepienie Davydova tak małe, jak $\Delta D_{32\text{ nm}} = 734\text{ cm}^{-1}$. Dla grubszej próbki, rozszczepienie Davydova wynosi $\Delta D_{100\text{ nm}} = 967\text{ cm}^{-1}$ i jest bliżej wartości dla monokryształu ($\Delta D_{\text{cryst}} = 1242\text{ cm}^{-1}$)⁷⁵. Te wartości wykazują taką samą tendencję jak obserwowana w widmach UV-Vis. Zarówno w widmach UV-Vis, jak i elipsometrycznych rozszczepienie Davydova zmniejsza się wraz ze zmniejszeniem grubości warstwy.³⁰

5.2 TQPP-Me i TQPP-OC₁₂

Cienkie warstwy TQPP-OC₁₂ zostały osadzone na podłożu Si metodą powlekania obrotowego, dzięki której można uzyskać warstwy o jednorodnej grubości. Grubość takich warstw może być łatwo kontrolowana bez zmiany morfologii przypominającej splecione włókna (Rys. 12a).

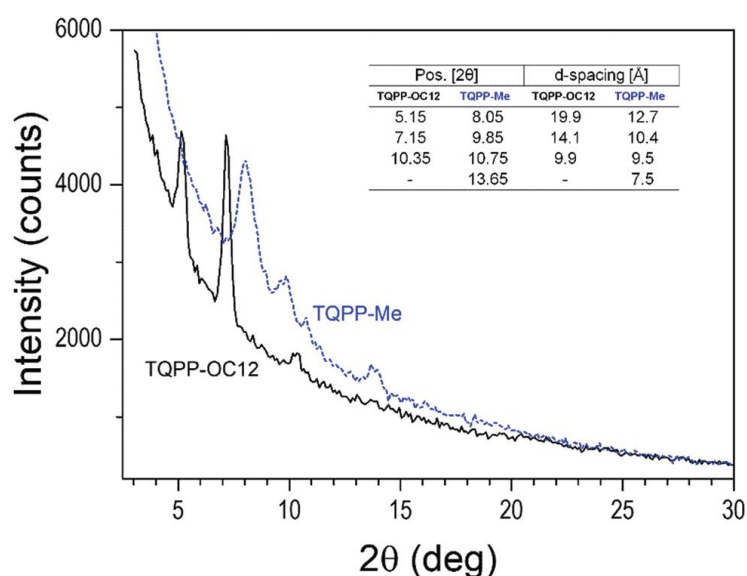


Rys. 12 Obrazy topograficzne AFM cienkich warstw (a) powlekanego wirowo TQPP-OC₁₂ i (b) zdeponowanego przez MBD TQPP-Me na natywnym podłożu (Si/SiO₂). TQPP-OC₁₂ tworzy krystality o postaci przypominającej spletaną suchą trawę. TQPP-Me ma dobrze widoczne, upakowane, regularne krystaliczne ziarna o średniej długości około 300 nm, szerokości około 50 nm i średnicy około 3 nm. Zmierzona szorstkość R_{RMS} powierzchni wynosi 1.9 nm. (E. Z. Frątczak et al., J. Mater. Chem. C 6 (2018) 781)

Morfologia warstw TQPP-Me osadzonych w ultra wysokiej próżni (Rys. 12b) charakteryzuje się małymi i wydłużonymi ziarnami z bardziej upakowaną strukturą niż obrotowo powlekana próbka TQPP-OC₁₂. Struktury krystaliczne o kształcie przypominającym pałeczki są rozmieszczone losowo (struktury TQPP-OC₁₂ są zorganizowane bardziej kierunkowo). Obie warstwy są jednolite, co widać w badaniach mikroskopu optycznego wykonanych w skrzyżowanych polaryzatorach, gdzie całkowite wygaszenie obrazu zaobserwowano niezależnie od kierunku azymutalnego, wskazując uporządkowanie jednoosiowe.³¹

Rodzaje faz próbek krystalicznych zostały zmierzone metodą dyfrakcji rentgenowskiej o geometrii niskokątowej (GIXRD). Rys. 13 pokazuje siatkę odbiciową dla cienkich warstw próbek TQPP-OC₁₂ – otrzymanej metodą spin coating i TQPP-Me – osadzonej próżniowo z wiązki molekularnej. Dyfraktogramy rentgenowskie wykazują szybki zanik maksimów odbiciowych o niskiej intensywności, które można interpretować w kategorii zorientowanych struktur molekularnych. Pozycje odbicia w obserwowanych siatkach dyfrakcyjnych TQPP-OC₁₂ sugerują współistnienie dwóch polimorfów. Maksima

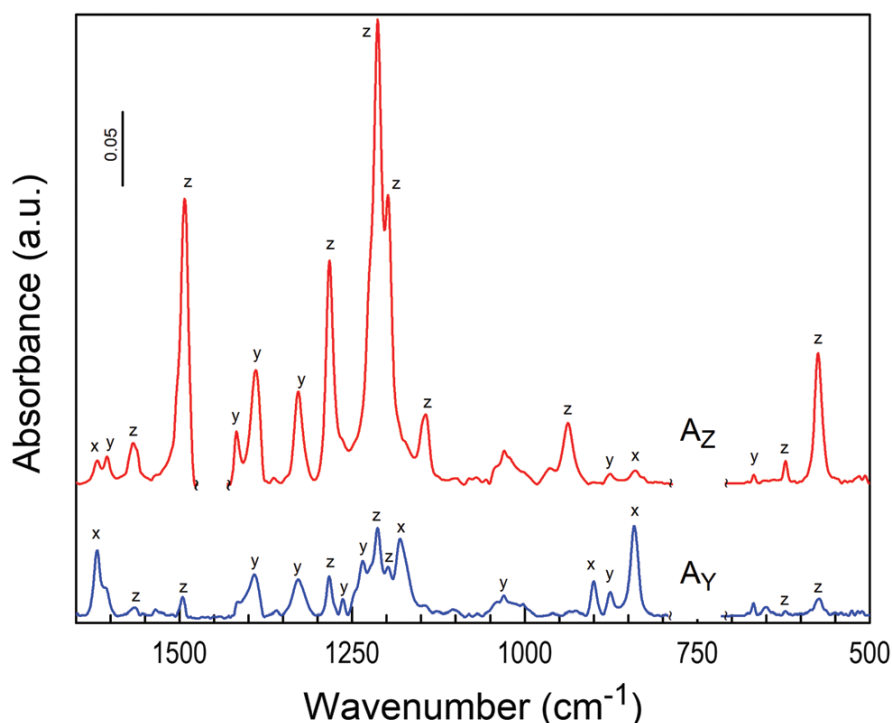
odpowiadające odległościom międzywarstwowym d 19.9 i 9.9 Å należą do tej samej grupy i są charakterystyczne dla fazy warstwy rozproszanej (nie wygrzewanej)⁸⁰. Maksimum dla 14.1 Å jest przypisane efektom powierzchniowym i nieuporządkowaniu sieci krystalicznej. Dyfraktogram dla TQPP-Me może być interpretowany w podobny sposób, gdzie odstęp międzywarstwowe d tworzą mniej skorelowaną rodzinę odbić. Wskazuje to na występowanie zaburzeń przypowierzchniowych charakterystycznych dla sieci krystalicznej warstwy osadzonej molekularnie w wysokiej temperaturze.³¹



Rys. 13 Widmo GIXRD warstwy powlekanej wirowo TQPP-OC₁₂ i warstwy zdeponowanej próżniowo TQPP-Me. Pozycje 2θ i odstęp d obliczone z prawa Bragga są wymienione we wstawce. (E. Z. Frątczak et al., J. Mater. Chem. C 6 (2018) 781)

Uporządkowanie molekularne w cienkich warstwach TQPP-Me i TQPP-OC₁₂ można określić przy pomocy spolaryzowanej spektroskopii w podczerwieni przy użyciu niskokątowej techniki GATR, w której cienka warstwa organiczna jest umieszczona pomiędzy kryształem Ge-ATR i podłożem Si, a analizowana fala rozchodzi się równoległe do międzywierzchni warstwa/krzem³². Tak więc, stosując podczerwone promieniowanie o polaryzacji p i s , można obserwować równoległe (p) lub prostopadłe (s) do płaszczyzny padania światła podczerwonego składowe dipolowych momentów przejścia. Jednak analiza molekularnego uporządkowania w cienkich warstwach metodami spektroskopowymi wymaga znajomości polaryzacji każdego momentu przejścia w obrębie molekuly. Obydwie cząsteczki chinoksalinofenantrofenazyny należą do symetrii D_{2h} i ich aktywne mody wibracyjne w podczerwieni są spolaryzowane wzdłuż trzech osi molekularnych z , y i x , naniesionych na **Rys. 4**. Przyporządkowanie najbardziej intensywnych przejść IR do symetrii molekuł o podobnej strukturze skonstruowano

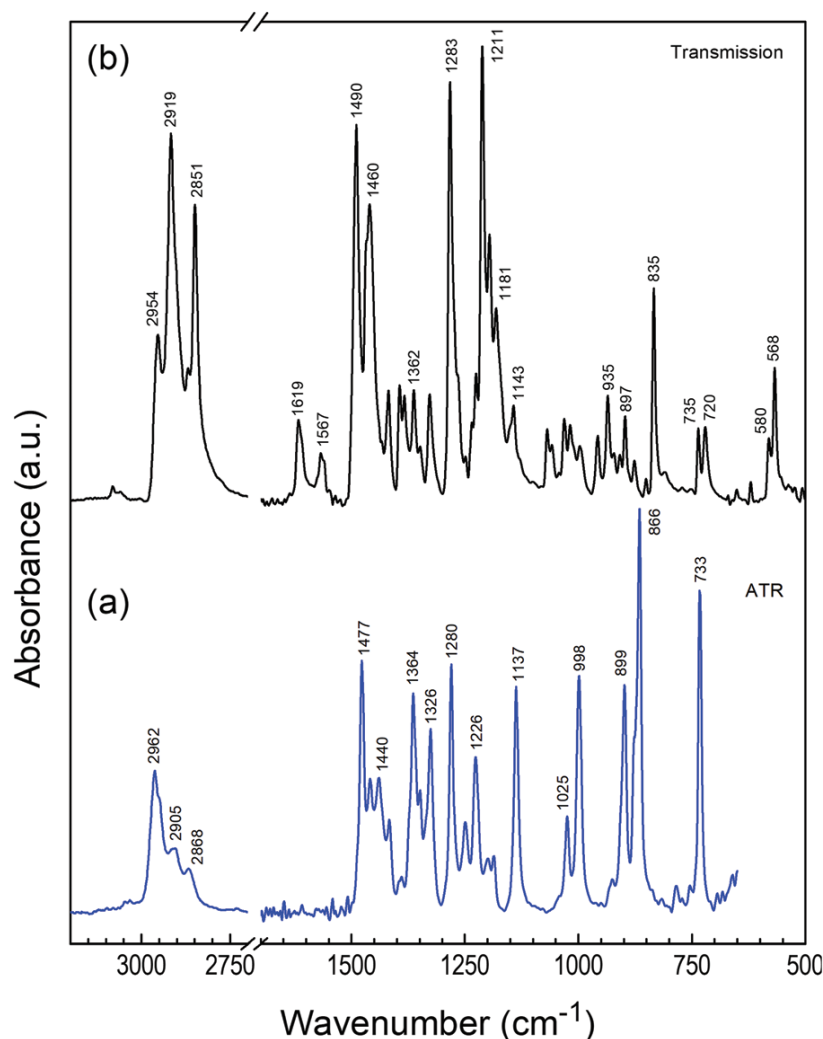
na podstawie kwantowych obliczeń chemicznych, które zostały wcześniej opublikowane⁸¹. W przypadku badanych cząsteczek z podstawnikami tetrabutylowymi, kierunkowe właściwości spektroskopowe przejść, można eksperymentalnie określić w prosty sposób, mianowicie poprzez symetryczne przyporządkowanie wibracji z dichroicznych widm IR substancji jednoosiowo zorientowanej, rozpuszczonej w rozciągliwej matrycy polimerowej⁸². Rys. 14 pokazuje spolaryzowane widma IR TQPP-OC₁₂ w rozciągniętej matrycy polietylenowej równoległe (A_Z) i prostopadłe (A_Y) do kierunku rozciągania.



Rys. 14 Spolaryzowane widma w podczerwieni TQPP-OC₁₂ w polietylenie rozciągniętym równoległe (A_Z) i prostopadłe (A_Y) do kierunku rozciągania. Przypisane polaryzacje są oznaczone zgodnie z osiami molekularnymi: z jest długą osią płaszczyźnie, y jest krótką osią w płaszczyźnie, a x jest osią poza płaszczyznę. (E. Z. Frątczak et al., J. Mater. Chem. C 6 (2018) 781)

Niektóre pasma, w zakresie 700-750, 1455-1485, i 2800-3000 cm⁻¹, są wytłumiane przez widmo absorpcyjne matrycy polimerowej. Nie nakładające się pasma charakteryzujące się stosunkiem dichroicznym $d = A_Z/A_Y$ można podzielić na trzy grupy z wartościami $d = 5.5$, 0.52 i 0.17. Współczynniki dichroiczne są powiązane ze średnim stopniem uporządkowania trzech osi molekularnych $u = z, y, x$ przez związek $\langle \cos^2 u \rangle = d_u / (d_u + 2)$, gdzie $\arccos(u)$ jest kątem między osią molekularną u a kierunkiem rozciągania polimeru Z , a d_u jest obserwowanym współczynnikiem dichroicznym dla przejść spolaryzowanych wzdłuż osi u . Trzy współczynniki orientacji $\langle \cos^2 u \rangle = 0.72, 0.2$ i 0.08 sumują się do jedności i określają polaryzację dozwolonych wibracji w podczerwieni, które leżą wzdłuż jednej z trzech osi

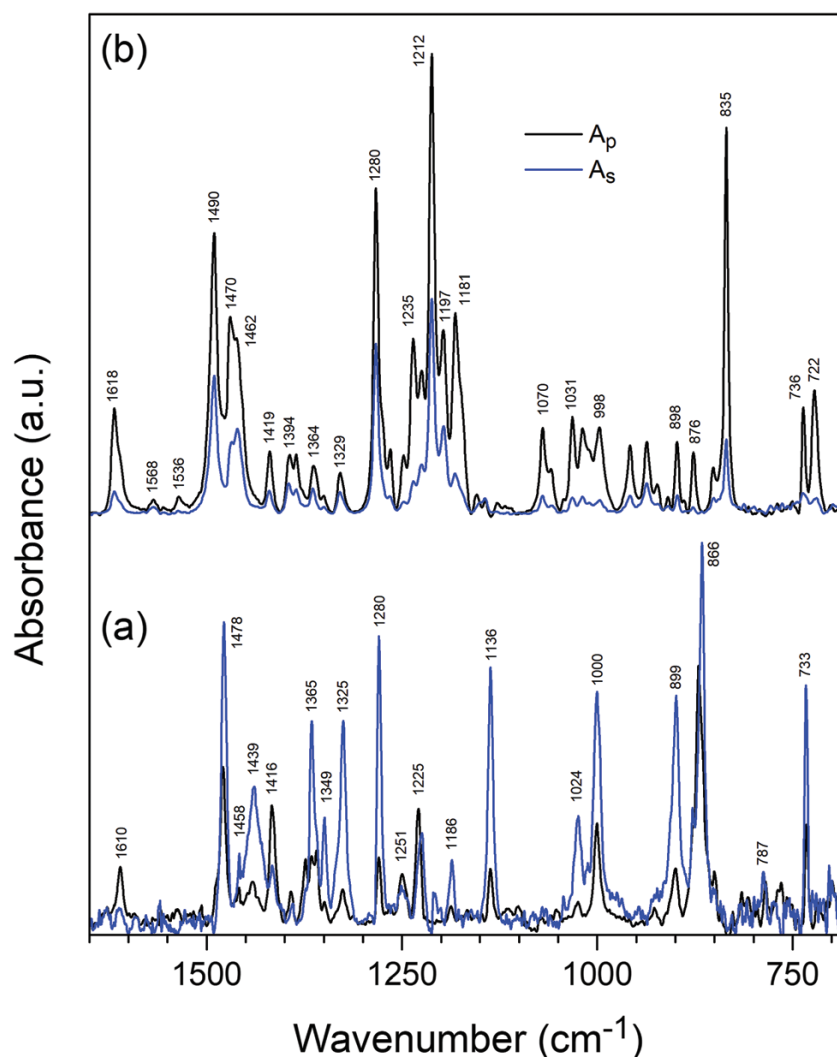
symetrii z, y i x. Przypisanie symetrii niektórych pasm cząsteczki TQPP-OC₁₂ przedstawiono na Rys. 14 i można je porównać z widmem próbki mikrokryształicznego proszku wykonanym w trybie transmisji (Rys. 15b), które, zakłada się, że składa się z losowo zorientowanych mikrokryształków.³¹



Rys. 15 Widma FTIR polikryształicznego TQPP-Me (a) i TQPP-OC₁₂ (b). (E. Z. Frątczak et al., J. Mater. Chem. C 6 (2018) 781)

Pozycje najbardziej intensywnych maksimów IR z przyporządkowanymi im określonymi modami wibracyjnymi zaznaczono na Rys. 15b i zebrano w Tab. 2. Zgodnie z przypisaniami, większość przejść leży w płaszczyźnie molekularnej TQPP-OC₁₂, z wyjątkiem tych o 1619, 1181, 897 i 835 cm⁻¹, które wykazują polaryzację poza płaszczyznę. Widma IR obu związków są podobne, chociaż różnią się intensywnością poszczególnych pasm (Rys. 15).³¹ Rys. 16 pokazuje widma GATR zmierzone za pomocą światła o spolaryzacji *p* i *s* dla cienkich warstw TQPP-Me i TQPP-OC₁₂ osadzonych w ultrawysokiej próżni i metodą spin coating. Porównując widma o polaryzacji *p* i *s* oraz związany z tym stosunek intensywności

maksimów, A_p/A_s , dla TQPP-Me, widać, że większość maksimów w widmie o s -spolaryzowanym jest zintensyfikowana w stosunku do widma p -spolaryzowanego. Tylko w zakresie $1620\text{--}1220\text{ cm}^{-1}$ następujące maksima widma s są wygaszone: 1610 , 1416 , 1251 i 1225 cm^{-1} (Rys. 16a i Tab. 2).³¹



Rys. 16 Spolaryzowane widma podczerwieni GATR cienkich warstw molekularnych, zdeponowanej TQPP-Me (a) i powlekanej wirowo TQPP-OC₁₂ (b). (E. Z. Frątczak et al., J. Mater. Chem. C 6 (2018) 781)

Dla próbki TQPP-OC₁₂, s -spolaryzowany sygnał jest znacznie słabszy od sygnału p -spolaryzowanego w całym zakresie. Maksima widma s -spolaryzowanego zwiększają intensywność, co jest odzwierciedlone w wartościach A_p/A_s (Rys. 16b i Tab. 2). Biorąc pod uwagę, że widma IR obu związków są podobne, chociaż różnią się intensywnością poszczególnych pasm, zaobserwowana odwrótność w intensywnościach między widmami spolaryzowanymi p i s sugeruje, że cząsteczki TQPP są ułożone rdzeniami w inny sposób w stosunku do powierzchni natywnego podłoża (Si/SiO₂).

Tabela 2

Obserwowane drgania polikrystalicznych proszków TQPP-Me i TQPP-OC₁₂, przypisania polaryzacji (dla TQPP-OC₁₂) i względne intensywności pasm IR A_p/A_s dla cienkich warstw na podłożach Si/SiO₂ zmierzonych w konfiguracji spolaryzowanej geometrii GATR. (E. Z. Frątczak et al., J. Mater. Chem. C 6 (2018) 781)

Mod	Częstotliwość		Polaryzacja ^a	Stosunek intensywności A_p/A_s ^b	
	TQPP-Me	TQPP-OC ₁₂	TQPP-OC ₁₂	TQPP-Me	TQPP-OC ₁₂
deformujące strukturę			z		
$\delta(\text{CH}_2)$		720			5.5
deformujące strukturę p.p.	733	735		0.4	4.0
CH p.p.		835	x		3.5
CH p.p.	866			0.7	
CC (t-but.)	899	897	x	0.3	2.6
rozciągające strukturę		935	z		2.0
wibracyjne struktury	998	998		0.4	5.0
deformujące strukturę	1025	1019, 1033	y	0.3	
	1137	1143	z		0.8
CH w.p.	1186	1181	x	0.4	3.0
strukturalne	1200	1196	z		1.0
COC		1211	z		1.5
	1225			1.3	
		1236	y		3.3
wibracyjne sym. struktury	1280	1283	z	0.4	1.2
strukturalne	1326	1330	y	0.2	1.0
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1364	1362		0.4	1.5
$\delta_s(\text{CH}_3)$		1386	z		1.5
wibracyjne struktury	1417	1420		1.8	1.0
CC rozciągające	1440			0.4	
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1459	1460		0.5	1.3
$\delta(\text{CH}_2)$		1469			1.9
rozciągające strukturę	1477			0.5	
rozciągające strukturę		1490	z		1.3
rozciągające strukturę		1567	z		1.0
rozciągające strukturę	1610	1605	y	5.0	
rozciągające strukturę		1619	x		3.6
$\nu_s(\text{CH}_2)$		2851			1.7
$\nu_a(\text{CH}_3)$	2868	2870			
$\nu_a(\text{CH}_3)$	2905				
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$		2919			2.3
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2952	2954		3.0	
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2962			1.0	
v(CHstruktury)	3031, 3045	3060, 3080			

p.p. – drgania poza płaszczyznę; w.p. – drgania w płaszczyźnie.

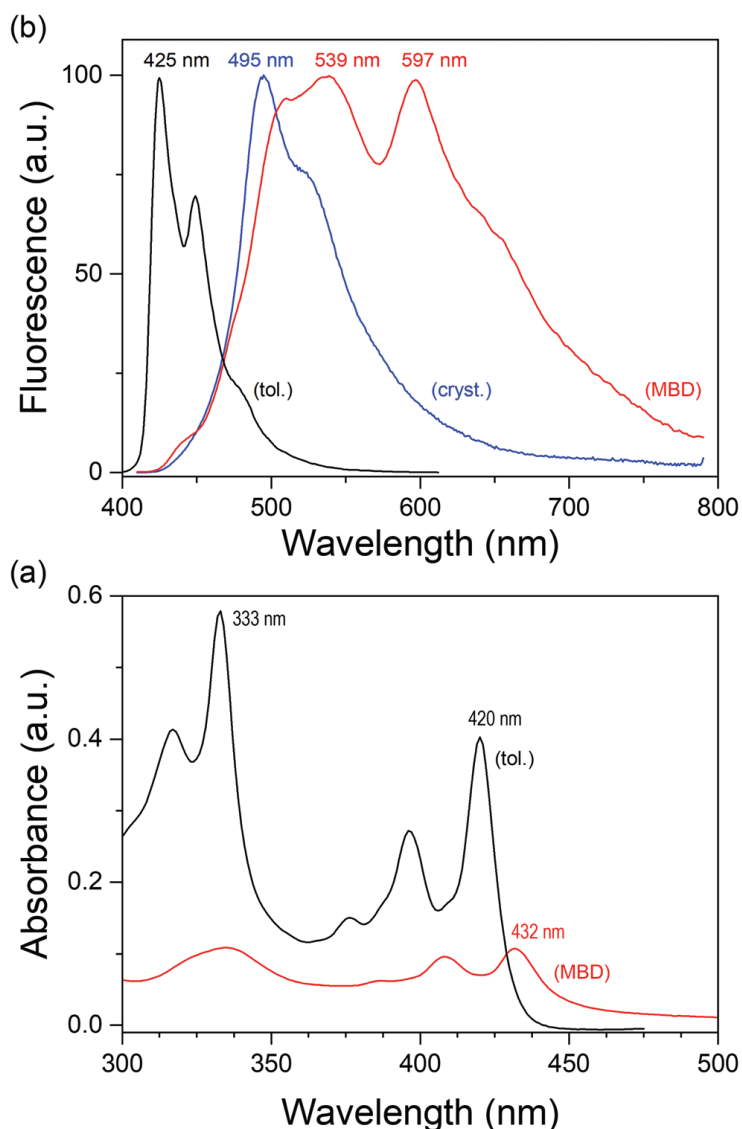
^a Polaryzacja przypisana na podstawie spolaryzowanych widm w zorientowanej warstwie PE.

^b Stosunek intensywności maksimów A_p/A_s obliczany z p- i s- spolaryzowanego widma GATR.

Na podstawie znacznego zwiększenia intensywności widma o polaryzacji *s* dla związku TQPP-Me, można założyć, że jego płaszczyzna molekularna jest raczej równoległa do podłoża. Wzmocnienie intensywności widma o polaryzacji *p* dla TQPP-OC₁₂ jest związane z prostopadłą (nachyloną) orientacją molekularną jego rdzenia w stosunku do płaszczyzny Si, przez co trudno jest wskazać kierunek nachylenia osi *z* i *y* molekuł do powierzchni. Dodatkowo, widmo transmisji (nie pokazane) wykonane tylko dla TQPP-OC₁₂ dostarcza użytecznych informacji na temat orientacji molekularnej na powierzchni Si/SiO₂. Przy prostopadłym do powierzchni padaniu niespolaryzowanej wiązki podczerwieni, wzbudzają się tylko te mody vibracyjne, które mają składowe dipolowe momenty przejścia równoległe do powierzchni podłoża. Widmo transmisji TQPP-OC₁₂ pokrywa się z widmem *s*-spolaryzowanym GATR, demonstrując poprawność pomiarów GATR.³¹

Szczegółowe badania fotofizyczne TQPP-OC₁₂ w roztworze i w stanie ciała stałego stały opisane wcześniej^{29, 80, 83}. Nie stwierdzono korelacji między długością łańcucha czterech podstawników alkilowych i przesunięcia Stokesa, wydajności kwantowej fluorescencji, czasów życia fluorescencji, lub stałych radiacyjnych i nieradiacyjnych. W pracy, ponownie zostały zbadane właściwości fotofizyczne TQPP-OC₁₂ w cienkiej warstwie SC w stosunku do właściwości obserwowanych dla TQPP-Me. Krótkołańcuchowy analog chinoksalinofenantrofrofezyny w toluenie wykazuje regularne widmo absorpcji pozbawione wibronowej substruktury; widmo jest przesunięte hipsochromowo o 9 nm w porównaniu do TQPP-OC₁₂ (Rys. 17 i 18). Obserwuje się dwa pasma z maksimami dla 333 nm i 420 nm i progresji wibronowej charakterystycznej dla związku aromatycznego. Pasma wibronowe są oddzielone, licząc w kierunku rosnącej energii, o 1443 i 1344 cm⁻¹ dla pasma o niskiej energii, i o 1516 i 1349 cm⁻¹ dla drugiego pasma przejścia. Widmo emisji pokazuje maksimum przy 425 nm, wskazując przesunięcie Stokes'a dla 280 cm⁻¹, podobne do tego dla TQPP-OC₁₂ (215 cm⁻¹). Czas życia fluorescencji τ w toluenie nasyconym azotem wynosił $\tau = 1.06$ ns ($\chi^2 = 0.89$) i jest krótszy niż dla TQPP-OC₁₂, który wynosił $\tau = 1.91$ ns ($\chi^2 = 0.96$). Podobnie, wartość wydajności kwantowej dla TQPP-Me $\phi = 10.62 \pm 0.39\%$ to połowa tej dla analogu o długim łańcuchu $\phi = 21.62 \pm 0.77\%$. Widmo absorpcji cienkiej warstwy TQPP-Me osadzonej próżniowo, pokazuje podobną progresję wibronową pierwszego przejścia elektronowego z oddzieleniem energetycznym dla 1362 i 1330 cm⁻¹ sprzężonym z drganiami rdzenia, i przesunięciem ku czerwieni z 420 na 432 nm w odniesieniu do widma w toluenie (Rys. 17a). Takie przesunięcie można wyjaśnić układem rdzeni cząsteczki TQPP-Me, które powinny być

przesunięte względem siebie. Widmo fluorescencji warstwy MBD TQPP-Me pokazuje głębsze przesunięcie ku czerwieni od 425 nm do 510 nm w porównaniu z roztworem toluenu, chociaż w tym samym czasie pojawiają się nowe i intensywne pasma osiągające maksimum przy 539, 597 i 660 nm. Pasma te można przypisać emisji ekscymerowej, ponieważ spektrum proszku polikrystalicznego wykazuje jedynie przesunięcie do 495 nm bez zmiany kształtu, z wyjątkiem poszerzania pasma (Rys. 17b).³¹

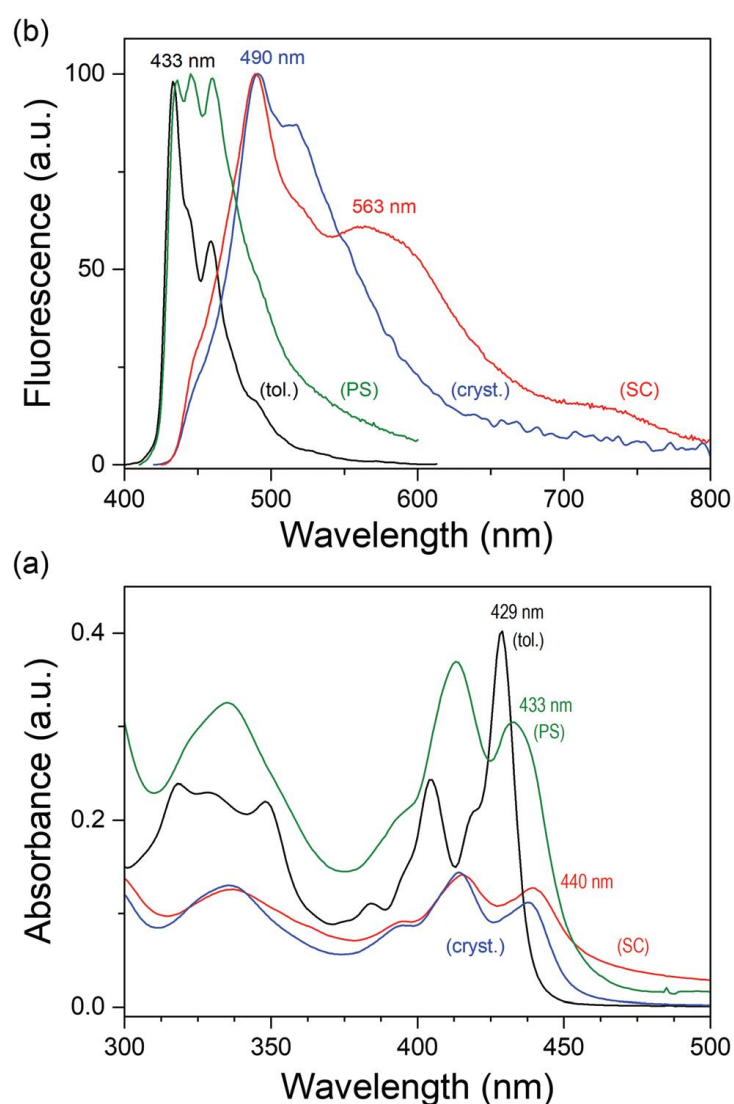


Rys. 17 Widma absorpcji UV-Vis (a) i fluorescencji (b) TQPP-Me w roztworze toluenu (tol.) i cienkiej warstwy molekularnej osadzonej w ultrawysokiej próżni (MBD) na podłożu kwarcowym. Dla porównania przedstawiono też widmo fluorescencji polikrystalicznego proszku (kryształki). (E. Z. Frątczak et al., J. Mater. Chem. C 6 (2018) 781)

Wskazuje na to, że cząsteczki TQPP-Me cienkiej warstwy MBD muszą być ustawione w konfiguracji face-to-face³¹.

Spektralne zachowanie cienkich warstw TQPP-OC₁₂ powlekanych obrotowo jest nieco inne. Przede wszystkim, widma absorpcyjne TQPP-OC₁₂ powlekanego obrotowo i

roztworu ciała stałego w polistyrenie (PS), pokazują przesunięcie ku czerwieni związane z poszerzaniem pasma i zmianą względnej intensywności w przejściach wibronowych (Rys. 18a). Podobnie, ich widma fluorescencyjne wykazują całkiem różne cechy spektralne. Widmo roztworu ciała stałego w polistyrenie pokazuje wyraźną strukturę wibronową w porównaniu do widma z toluenu. Następnie, widmo fluorescencji polikrystalicznego proszku jest lustrzanym odbiciem jego widma absorpcji o maksimum przy 490 nm, podczas gdy widmo warstwy powlekanej obrotowo pokazuje dodatkowe szerokie ramię przy 563 nm i jeszcze jedno mniej intensywne przy 715 nm. Zmiany te zostały zauważone dla innej próbki wylewanej strefowo, która była uznana za najbardziej uporządkowaną⁸⁰.

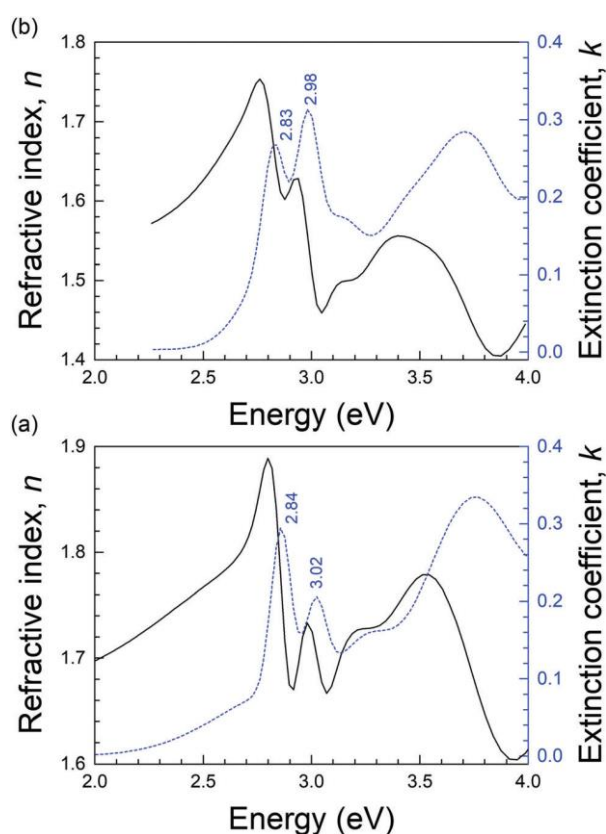


Rys. 18 Widma absorpcji UV-Vis (a) i fluorescencji (b) TQPP-OC₁₂ w roztworze toluenu (tol.) i cienkiej warstwy powlekanej wirowo (SC) na podłożu kwarcu. Dla porównania pokazano widma TQPP-OC₁₂ w matrycy polistyrenowej (PS) i warstwy polikrystalicznej stopionej pomiędzy dwoma płytkami kwarcowymi (kryształki). (E. Z. Frątczak et al., J. Mater. Chem. C 6 (2018) 781)

Właściwości optyczne warstw TQPP zostały dalej zbadane przy użyciu elipsometrii spektroskopowej (SE). Parametry elipsometryczne ψ (Ψ) i Δ mierzono jako funkcje długości fali światła padającego (λ) w zakresie 300-1000 nm z rozdzielczością 2 nm, przy trzech kątach padania względem normalnej do powierzchni od 60° do 70° w krokach po 5° . $\Psi(\lambda)$ i $\Delta(\lambda)$ są powiązane z zespolonymi współczynnikami odbicia Fresnela r_p i r_s dla światła o polaryzacji p i s co opisuje równanie (5.1.5), są też powiązane z zespolonym współczynnikiem załamania ($n + ik$), oraz grubością warstwy d . Dane elipsometrii spektroskopowej zawierają zmianę stanu polaryzacji światła zmierzoną po interakcji z próbką. Po odbiciu od próbki anizotropowej, związek między amplitudami pola elektrycznego odbitego (E_r) i padającego (E_i) jest podany przez Macierz Jonesa^{84–86}. Macierz składa się z czterech współczynników odbicia zmierzonych dla czterech wzajemnych pozycji polaryzatora i analizatora w odniesieniu do płaszczyzny padania. Jednak, próbki z anizotropią jednoosiową, z osią symetrii prostopadłą do powierzchni odbijają w ten sam sposób niezależnie polaryzacji wiązki padającej. Takie samo zorientowanie molekuł w warstwach można więc zmierzyć za pomocą standardowych opcji uwzględniających tylko orientację izotropową⁸⁷.

Zarejestrowane widmo elipsometryczne analizowano za pomocą modelu składający się ze stosu trzech warstw dielektrycznych: podłoża Si, natywnego tlenku krzemu o grubości 2 nm i osadzonej cienkiej warstwy TQPP-Me i TQPP-OC₁₂. Najpierw grubość warstwy została określona w transparentnym zakresie widma od 2.05 do 1.24 eV (600-1000 nm), przy założeniu jednoosiowego materiału anizotropowego – w płaszczyźnie podłoża i wzdłuż osi optycznej – sparametryzowanego przez dwa materiały Cauchy’ego. Jednak pomiary elipsometryczne nie były specjalnie czułe na anizotropię, i dla obu cienkich warstw chinoksalinofenantrofenazineiny, warstwa izotropowa była wystarczająco adekwatnym przybliżeniem. W następnym kroku została ustalona grubość warstwy. Zaczynając od strony o niskiej energii przeprowadzono dopasowanie punkt-po-punkcie, co dało tabelaryczny zestaw stałych optycznych, które zostały następnie wykorzystane jako materiał referencyjny do dopasowania. Określone grubości wynosiły odpowiednio 44 nm i 75 nm dla TQPP-Me i TQPP-OC₁₂. Dane eksperymentalne zostały dopasowane przy użyciu uogólnionego modelu oscylatora zespolonych funkcji dielektrycznych w zakresie energii od 1.24 do 4.5 eV. Do modelowania przejść wibronowych były zastosowane funkcje Gaussa i funkcje oscylatora harmonicznego, a składowe zespolonych współczynników załamania $n(\lambda)$ i $k(\lambda)$ dla cienkich warstw TQPP zostały wyznaczone w funkcji energii (Rys. 19). Oba współczynniki ekstynkcji k odpowiadają ich widmom absorpcji, a dyspersje n i k spełniają relacje Kramersa-Kroniga. Wartości

maksimów w widmie dopasowanego współczynnika ekstynkcji były następujące 2.87 eV (432 nm) i 3.0 eV (408 nm) dla TQPP-Me, i 2.82 eV (440 nm) i 2.99 eV (415 nm) dla TQPP-OC₁₂. Wyniki elipsometryczne, chociaż zadowalająco modelujące materiały izotropowe (najprostszy model) nie wykluczają jednoosiowego uporządkowania badanych próbek. Akceptując że pierwsze przejście elektronowe jest spolaryzowane wzdłuż długiej osi molekularnej z, jak wykazano w pomiarach absorpcji UV-Vis ze światłem spolaryzowanym⁸⁰, równoległe uporządkowanie osi z do podłoża spowoduje izotropowe ułożenie cząsteczek w odniesieniu do osi symetrii próbki, a struktura warstwowa nie będzie w pełni wykazywać anizotropii we właściwościach dielektrycznych.³¹



Rys. 19 Współczynnik załamania n (linia ciągła) i współczynnik ekstynkcji k (linia przerywana) (a) zdeponowanej (MBD) warstwy TQPP-Me i (b) warstwy powlekanej wirowo TQPP-OC₁₂ dopasowane do modelu izotropowego. (E. Z. Frątczak et al., J. Mater. Chem. C 6 (2018) 781)

Pomiary anizotropii stałych optycznych cienkich warstw jednoosiowych o grubości poniżej 100 nm mogą być z natury niepewne.

5.3 Podsumowanie

W pracy zostały zbadane właściwości strukturalne i optyczne 32-nm i 100-nm warstw pentacenowych osadzonych przez OMBD, oraz 44-nm i 75-nm warstw TQPP-Me i TQPP-OC₁₂, osadzonych odpowiednio przez OMBD i spin coating na podłożach natywnego SiO₂ i krzemionki. Do przeprowadzenia interesujących badań strukturalnych i optoelektronowych dobrano metody badawcze wykorzystujące spolaryzowaną spektroskopię w podczerwieni GATR, elipsometrię spektroskopową uzupełnioną o absorpcję UV-Vis, i mikroskopię AFM. Związki TQPP-Me i TQPP-OC₁₂ dodatkowo przebadano spektroskopią fluorescencyjną i dyfrakcją rentgenowską.

Grubości warstw zostały dobrane tak, aby można było uzyskać różne polimorfy: np. fazę ortorombową, która istnieje gdy poziom grubości warstwy jest poniżej 30 nm i trójskośną fazę ciała stałego, która inicjuje się powyżej wartości 60-70 nm.

Dla obu próbek pentacenu morfologia powierzchni uzyskana z pomiarów AFM składa się z ziarnistych krystalitów o różnych rozmiarach, które dają różną szorstkość. Próbka o grubości 32 nm zawiera ziarna o wymiarach 180-380 nm, podczas gdy kuliste krystality warstwy 100-nm mają mniejsze rozmiary 80-140 nm. Dla obu próbek TQPP morfologia powierzchni uzyskana z pomiarów AFM składa się z krystalicznych struktur z teksturami przypominającymi pałeczki lub upakowane "żdźbła suchej trawy" które przyczyniają się do różnych stopni szorstkości. Różnice w morfologii znajdują odzwierciedlenie w innych badanych właściwościach.

Została wykazana przydatność techniki IR GATR, która nie była wcześniej stosowana w analizie organizacji i właściwości optycznych jednoosiowo zorientowanych cienkich warstw organicznych. Orientacja cząsteczek pentacenu ekstrahowana z modów wibracyjnych spolaryzowanego GATR wskazuje, że cząsteczki w cienkich warstwach zawierające różne fazy, stoją niemal prostopadle do podłoża SiO₂. W rezultacie próbka 100 nm pokazuje wyższe uporządkowanie. Natomiast orientacja cząsteczek TQPP-OC₁₂ wykazuje, że cząsteczki mają długą oś leżącą równolegle, a oś krótką zorientowaną prostopadle do podłoża Si/SiO₂. W przypadku TQPP-Me zarówno długie, jak i krótkie osie są zorientowane równolegle do powierzchni podłoża.

W analizie elipsometrycznej pentacenu zastosowano model oscylatora Lorentza, który w najlepszy sposób odzwierciedla kształt widm eksperymentalnych. Zostały obliczone dwie prostopadłe składowe funkcji dielektrycznej w próbce zorientowanej jednoosiowo. Składowa w płaszczyźnie próbki zgadza się w pełni z wynikami innych prac, podczas gdy składowa

prostopadła nie wykazuje żadnych cech. To odkrycie jest zgodne z polaryzacją najniższego energetycznie przejścia wzdłuż osi z, i w konsekwencji prostopadłą orientacją pentacenu na natywnym krzemie. W analizie elipsometrycznej związków TQPP, do dopasowania optycznych parametrów cienkich warstw użyto gaussowskiego i harmonicznego modelu oscylatora. Na tej podstawie cienkie warstwy można określić jako materiały izotropowe. To odkrycie jest nie jest sprzeczne z pomiarami w podczerwieni pokazującymi, że orientacja długiej osi molekularnej cząsteczek z jest prawie równoległa do powierzchni natywnego krzemu.^{30, 31}

Zarówno w przypadku IR jak i UV-Vis, analiza wykazała, że dla warstw o różnej grubości istnieją wykrywalne różnice w funkcji dielektrycznej wynikające z różnego uporządkowania cząsteczek.

6. Perspektywy

Pentacen to związek którego własności strukturalne i optyczne są na tyle dobrze przebadane, że znajduje on czynne zastosowanie w elektronice organicznej. Pomimo praktycznego zastosowania, podstawowe badania fizycznych i chemicznych własności pentacenu są prowadzone w sposób ciągły i zainteresowanie tym związkiem nie maleje. Wiele eksperymentalnych i teoretycznych badań dotyczy opracowywania diagramów fazowych pentacenu osadzanego na różnych podłożach i jego przejść fazowych. Co roku powstaje wiele publikacji na temat własności pentacenu i jego pochodnych. Prostota jego budowy skłania do wnikliwej analizy własności fizycznych i chemicznych. Wnikliwe poznanie właściwości pentacenu ułatwia ich interpretację w stosunku do innych związków o podobnej, lecz bardziej skomplikowanej budowie. Różnorodność półprzewodzących związków organicznych, których rdzeń składa się z kilku pierścieni benzenowych połączonych w różnych konfiguracjach jest bardzo duża. Dodatkowo stosuje się różnego rodzaju podstawniki, które, tak jak w przypadku pentacenu, mogą wzmocnić ruchliwość w warstwach, a przez to właściwości optoelektronowe znajdujące zastosowanie w bardzo ekspansywnej elektronice organicznej.

W pracy został wykorzystany związek pentacenu jako prekursor i odnośnik dający wiele informacji wstępnych do dużego pola badań nad związkami organicznymi o przybliżonej budowie. Pewnego rodzaju analogiem są wykorzystane w pracy pochodne związku TQPP. Jedna z nich, TQPP-Me, została podstawiona dwiema grupami butylowymi ($-C_4H_9$), dającymi w rezultacie dosyć zwartą molekułę o niewielkich rozmiarach. Druga pochodna, TQPP-OC₁₂, oprócz dwóch grup butylowych posiada cztery długie łańcuchy ($-OC_{12}H_{25}$), nadające molekułę mocno wydłużoną strukturę. Generalnie, struktura rdzenia związków i rodzaje podstawników determinują dobór metody osadzania oraz sposób uporządkowania molekuł w wytworzonych warstwach. Pentacen i TQPP-Me, ze względu na zredukowane rozmiary i kształty, można było osadzić metodą depozycji z wiązki molekularnej w warunkach ultrawysokiej próżni. Natomiast wydłużona TQPP-OC₁₂, została osadzona metodą spin coating. Związek TQPP w przeciwieństwie do pentacenu nie jest tak gruntownie przebadany przez większość dostępnych metod badawczych. Jest to cząsteczka zsyntetyzowana stosunkowo niedawno i zostało jej zadedykowanych jeszcze niewiele prac. Wśród badaczy wzbudziła ona zainteresowanie jako potencjalny półprzewodnik typu p i dzięki jej własnościom fluoroscencyjnym. Wyniki badań nad związkami TQPP w tej pracy, są nie tylko innowacyjne dla badań podstawowych, ale też ze względu na własności optoelektronowe istotne z punktu widzenia zastosowania w

elektronice organicznej. Natomiast wyniki badań pentacenu poszerzają spektrum wiedzy nad możliwościami zastosowanych technik.

Zestaw metod badawczych zastosowanych w pracy daje szczegółowe i uzupełniające się wyniki badań strukturalnych i optoelektronowych. Informacje zdobyte podczas badań na temat własności wykorzystanych związków organicznych, są interesujące i zostały opublikowane w dwóch renomowanych czasopismach naukowych. Poza aspektami poruszonymi powyżej, perspektywami wykonanej pracy jest możliwość kontynuowania badań dla innych, nowo zsyntetyzowanych związków organicznych znajdujących potencjalne zastosowanie w elektronice organicznej, oraz poszerzanie wiedzy z zakresu badań podstawowych na temat tych związków. Wyniki przeprowadzonych badań mają dużą szansę na opublikowanie w renomowanych czasopismach naukowych.

Literatura

- ¹A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, H. Shirakawa, *Nagroda Nobla z Chemii* (2000).
- ²C. D. Dimitriakopoulos and P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **14** (2002) 99.
- ³C. Dimitriakopoulos, S. Purushothaman, J. Kyminis, A. Callegari and J. Schaw, *Science* **283** (1999) 822.
- ⁴C. Dimitriakopoulos, A. Brown and A. Pomp, *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 2501.
- ⁵H. Klauk and T. Jackson, *Solid State Technol.* **43** (2000) 63.
- ⁶G. Horowitz, R. Hajlaoui, D. Fichou and A. El Kassmi, *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 3202.
- ⁷S. Forrest, *Nature* **428** (2004) 911.
- ⁸F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, *Science* **265** (1994) 1684.
- ⁹G. Æ. Oravas, *Nature* **403** (2000) 481.
- ¹⁰A. MacDiarmid, *Ang. Chem.* **40** (2001) 2581.
- ¹¹D. Knipp, R. A. Street, A. Völkel, and J. Ho, *J. App. Phys.* **93** (2003) 347.
- ¹²L. Li, G. Meller, and H. Kosina, *Synth. Met.* **157** (2007) 243.
- ¹³X. Lin, B. Wegner, K. M. Lee, M. A. Fusella, F. Zhang, K. Moudgil, B. P. Rand, S. Barlow, S. R. Marder, N. Koch & A. Kahn, *Nature Mat.* **16** (2017) 1209.
- ¹⁴C. D. Dimitriakopoulos and D. J. Masearo, *IBM J. Res. & Dev.* **45** (2001) 1.
- ¹⁵D. Käfer, L. Ruppel, G. Witte, and C. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 166602.
- ¹⁶C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 913.
- ¹⁷F.-J. Meyer zu Heringdorf, M. C. Reuter, and R. M. Tromp, *Nature* (London) **412** (2001) 517.
- ¹⁸S. Verlaak, S. Steudel, D. Janssen, and P. Heremans, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 195409.
- ¹⁹S. Verlaak, praca doktorska, Katholieke Universiteit Leuven, 2004.
- ²⁰S. Steudel, S. De Vusser, S. De Jonge, D. Janssen, S. Verlaak, J. Genoe, P. Heremans, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 4400.
- ²¹S. Kowarik, A. Gerlach and F. Schreiber, *J. Phys.: Condens. Matter* **20** (2008) 184005.
- ²²C. Ratsch, A. Zangwill, P. Smilauer, and D.D. Vvedensky, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 3194.
- ²³G. Rosenfeld, B. Poelsema, and G. Comsa, *The Chemical Physics of Solid Surfaces*, edited by D. A. King and D. P. Woodruff, Vol. 8 (Elsevier, Amsterdam, 1997).
- ²⁴J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbucken, *Rep. Prog. Phys.* **47** (1984) 399.
- ²⁵M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 3728.

- ²⁶Z. Zhang and M. Lagally, *Science* **276** (1997) 377.
- ²⁷J. O. Osso, F. Schreiber, V. Kruppa, H. Dosch, M. Garriga, M. I. Alonso, F. Cerdeira, *Adv. Func. Mater.* **12** (2002) 11 455.
- ²⁸B. Wex, A. a. O. El-Ballouli, A. Vanvooren, U. Zschieschang, H. Klauk, J. A. Krause, J. Cornil and B. R. Kaafarani, *J. Mol. Struct.* **1093** (2015) 144.
- ²⁹R. M. Moustafa, J. A. Degheili, D. Patra and B. R. Kaafarani, *J. Phys. Chem. A* **113** (2009) 1235.
- ³⁰E. Z. Frątczak, P. Uznański, M. E. Moneta, *Chem. Phys.* **456** (2015) 49.
- ³¹E. Z. Frątczak, T. Makowski, R. M. Moustafa, T. H. El-Assaad, M. E. Moneta, P. Uznański and B. R. Kaafarani, *J. Mater. Chem. C* **6** (2018) 781.
- ³²M. Milosevic, S. L. Berets, A. Y. Fadeev, *Appl. Spectrosc.* **57** (2003) 724.
- ³³M. Milosevic, *Internal Reflection and ATR Spectroscopy*, Wiley, 2012.
- ³⁴Y. Hosoi, K. Okamura, Y. Kimura, H. Ishii, M. Niwano, *Appl. Surf. Sci.* **244** (2005) 607.
- ³⁵D. Ross, R. Aroca, *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 8095.
- ³⁶W. S. Hu, Y.T. Tao, Y. J. Hsu, D. H. Wei, Y. S. Wu, *Langmuir* **21** (2005) 2260.
- ³⁷S. E. Fritz, S. M. Martin, C. D. Frisbie, M. D. Ward, M. F. Toney, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 4084.
- ³⁸H. L. Cheng, Y. S. Mai, W. Y. Chou, L. R. Chang, X. W. Liang, *Adv. Funct. Mater.* **17** (2007) 3639.
- ³⁹H. Yoshida, N. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006).
- ⁴⁰C. C. Mattheus, G. A. de Wijs, R. A. de Groot, T. T. M. Palstra, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 6323.
- ⁴¹S. E. Fritz, T. W. Kelley, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 10574.
- ⁴²M. Schubert, C. Bundesmann, G. Jacopic, H. Maresch, H. Arwin, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 200.
- ⁴³V. Coropceanu, M. Malagoli, D. A. da Silva, N. E. Gruhn, T. G. Bill, J. L. Bredas, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002).
- ⁴⁴H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig and D. M. de Leeuw, *Nature* **401** (1999) 685.
- ⁴⁵C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu and D. Zhu, *Chem. Rev.* **112** (2012) 2208.
- ⁴⁶Z. Kęcki, *Podstawy Spektroskopii Molekularnej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1992.

- ⁴⁷N. Ueno, S. Kera, *Prog. Surf. Sci.* **83** (2008) 490.
- ⁴⁸D. Holmes, S. Kumaraswamy, A. J. Matzger, K. P. C. Vollhardt, *Chem. Eur. J.* **5** 9 (1999) 3399.
- ⁴⁹C. C. Mattheus, A. B. Dros, J. Baas, G. T. Oostergetel, A. Meetsma, J. L. de Boer and T. T. M. Plastra, *Synth. Met.* **138** (2003) 475.
- ⁵⁰R. B. Campbell, J. M. Robertson, and J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **15** (1962) 289.
- ⁵¹R. Ruiz, B. Nickel, N. Koch, L. Feldman, R. Haglund, A. Kahn, G. Scoles, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 125406.
- ⁵²R. Ruiz, D. Choudhary, B. Nickel, T. Toccoli, K.-C. Chang, A. C. Mayer, P. Clancy, J. M. Blakely, R. L. Headrick, S. Iannotta, G. G. Malliaras, *Chem. Mater.* **16** (2004) 4497.
- ⁵³K. Puntambekar, J. Dong, G. Haugstad, C. D. Frisbie, *Adv. Funct. Mater.* **16** (2006) 879.
- ⁵⁴E. Bauer, *Z. Kristallogr.* **110** (1958) 372.
- ⁵⁵F. C. Frank, J. H. van der Merve, *Proc. R. Soc. London A* **198** (1949) 216.
- ⁵⁶M. Volmer, A. Weber, *Z. physik. Chem.* **119** (1926) 277.
- ⁵⁷S. J. Kang, M. Noh, D. S. Park, H. J. Kim, C. N. Whang, C. H. Chang, *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 2293.
- ⁵⁸A. L. Deman, M. Erouel, D. Lallemand, M. Phaner-Goutorbe, P. Lang, J. Tardy, *J. Non-Cryst. Solids* **354** (2008) 1598.
- ⁵⁹K. H. Michaelian, Q. Wen, B. E. Billingham, J. M. Shaw, V. Lastovka, *Vib. Spectrosc.* **58** (2012) 50.
- ⁶⁰S. R. Langhoff, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 2819.
- ⁶¹E. Heinecke, D. Hartmann, R. Muller, A. Hese, *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 906.
- ⁶²T. Lummerstorfer, J. Kattner, H. Hoffmann, *Anal. Bioanal. Chem.* **388** (2007) 55.
- ⁶³T. M. Halasinski, D. M. Hudgins, F. Salama, L. J. Allamandola, T. Bally, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 7484.
- ⁶⁴M. K. Debe, *Prog. Surf. Sci.* **24** (1987) 1.
- ⁶⁵J. Szczepanski, C. Wehlburg, M. Vala, *Chem. Phys. Lett.* **232** (1995) 221.
- ⁶⁶D. M. Hudgins, S. A. Sandford, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 344.
- ⁶⁷M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics* (University Press, Cambridge, UK, 1999).
- ⁶⁸M. Milosevic and S. L. Berets, *Appl. Spectrosc.* **47** (1993) 566.
- ⁶⁹T. Breuer, M. A. Celik, P. Jakob, R. Tonner, G. Witte, *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 14491.

- ⁷⁰Y. Kim, D. Jeon, *Curr. Appl. Phys.* **17** (2017) 972.
- ⁷¹O. Ostroverkhova, S. Shcherbyna, D. G. Cooke, R. F. Egerton, F. A. Hegmann, R. R. Tykwinski, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 033701.
- ⁷²A. Afzali, C. D. Dimitrakopoulos, T. L. Breen, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 8812.
- ⁷³D. Faltermeier, B. Gompf, M. Dressel, A. K. Tripathi, J. Pflaum, *Phys. Rev. B* **74** (2006).
- ⁷⁴S. Koestler, A. Rudorfer, A. Haase, V. Satzinger, G. Jakopic, V. Ribitsch, *Adv. Mater.* **21** (2009) 2505.
- ⁷⁵D. Qi, H. Su, M. Bastjan, O. D. Jurchescu, T. M. Palstra, A. T. S. Wee, M. Rübhausen, A. Rusydi, *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013).
- ⁷⁶R. Landauer, *J. Appl. Phys.* **23** (1952) 779.
- ⁷⁷D. Datta, S. Kumar, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** (2010) 420.
- ⁷⁸S. H. Han, S. Yoo, B. Kippelen, D. Levi, *Appl. Phys. B* **104** (2011) 139.
- ⁷⁹S. P. Park, S. S. Kim, J. H. Kim, C. N. Whang, S. Im, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 2872.
- ⁸⁰T. Makowski, R. M. Moustafa, P. Uznanski, W. Zajackowski, W. Pisula, A. Tracz and B. R. Kaafarani, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 18736.
- ⁸¹L. A. Lucas, D. M. DeLongchamp, L. J. Richter, R. J. Kline, D. A. Fischer, B. R. Kaafarani and G. E. Jabbour, *Chem. Mater.* **20** (2008) 5743.
- ⁸²J. Michl and E. W. Thulstrup, Spectroscopy with Polarized Light: Solute Alignment by Photoselection, in Liquid Crystals, Polymers, and Membranes, VCH, 1986.
- ⁸³J. A. Degheili, R. M. Moustafa, D. Patra and B. R. Kaafarani, *J. Phys. Chem. A* **113** (2009) 1244.
- ⁸⁴J. A. Venables, J. L. Seguin, J. Suzanne and M. Bienfait, *Surf. Sci.* **145** (1984) 345.
- ⁸⁵B. P. G. Rosenfeld and G. Comsa, The Chemical Physics of Solid Surfaces, Elsevier, Amsterdam, 1997.
- ⁸⁶M. Schubert, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **53** (1996) 4265.
- ⁸⁷Guide to Using WVASE™, *Spectroscopic Ellipsometry Data Acquisition and Analysis Software*, J.A. Woollam Co., Inc., 2012.