

(Ultra)tenké vrstvy funkčních molekul -  
příprava a struktura  
+  
další témata z kondenzovaných látek

Ústav fyziky kondenzovaných látek

J. Novák, M. Meduňa a O. Čaha

# Přehled

- Funkční molekuly – co jsou a proč se jimi zabývat ?
- Metody přípravy tenkých vrstev (na ÚFKL + CEITEC)
- Metody zkoumání struktury
- Případová studie
  - Limitovaná krystalizace u molekul TES-ADT
- Další témata na kondenzovaných látkách
  - Nano-pilířky
  - Spolupráce s fi. ON-semiconductors

# Funkční molekuly – co a k čemu ?

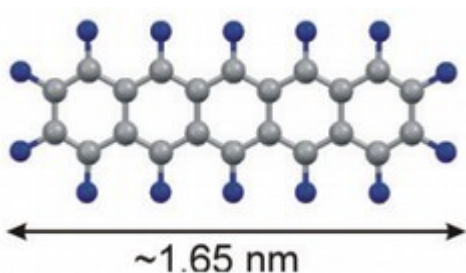
# Organická polovodiče

## Organické polovodiče

- typicky molekuly obsahující  $\pi$ -konjugovaný systém elektronů
- malé molekuly nebo polymery
- existují organické polovodiče **p-typu a n-typu**
- modifikace optických a elektrických vlastností lze dosáhnout míšením molekul a chemickou modifikací (např. fluorinací)

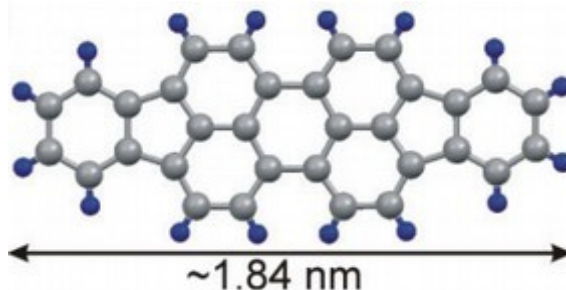
## Příklady – malé molekuly

Pentacen



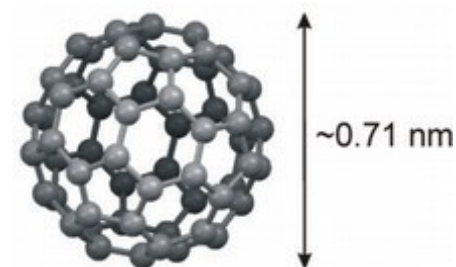
Polovodič typu p

Diindenoperylen



p-typ

Buckminsterfulleren, C<sub>60</sub>



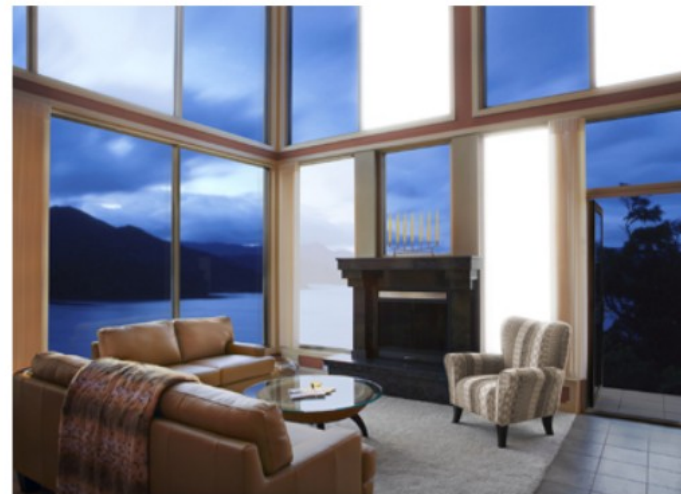
n-typ

# OP v „každodenním životě“

## Televisions and Displays (LG)



## Solid-State White Lighting (Siemens)



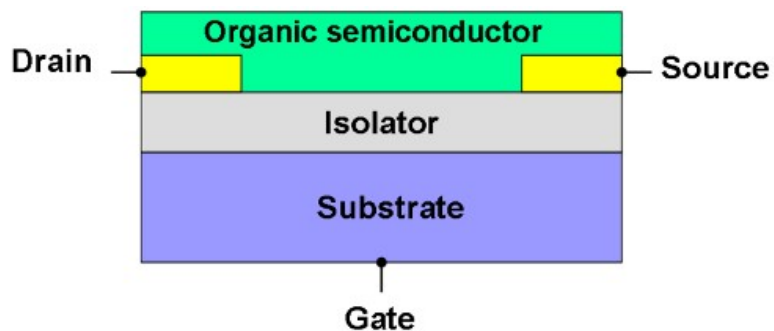
## Smartphones (Samsung)



## Emerging Applications (Samsung)



# OP aplikace ve stádiu výzkumu

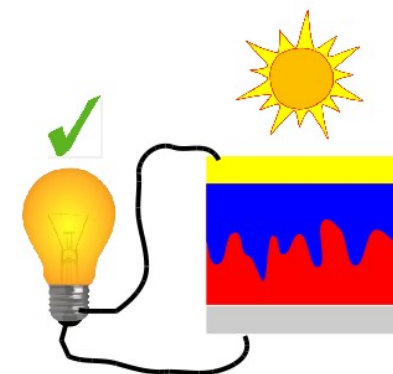
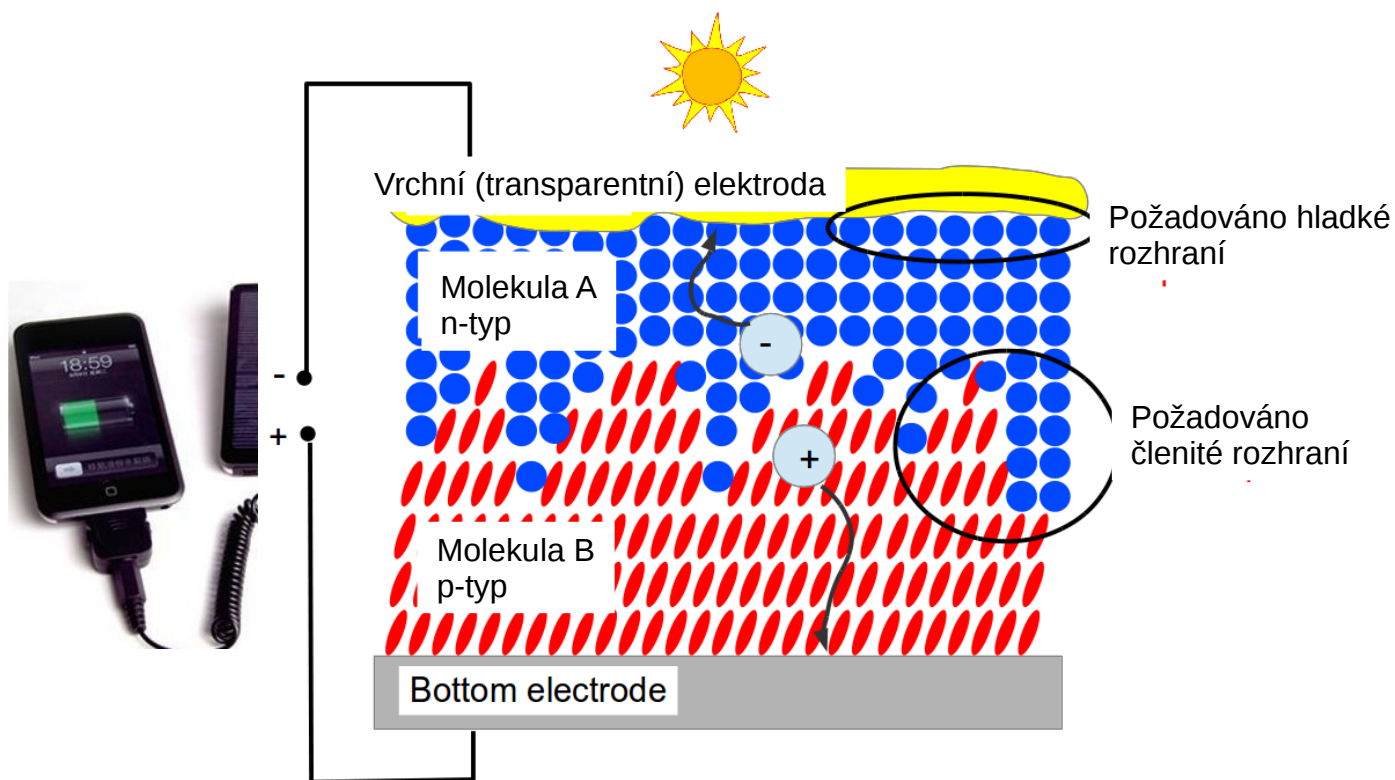


Organické unipolární tranzistory



(Siemens AG)

Organické solární články



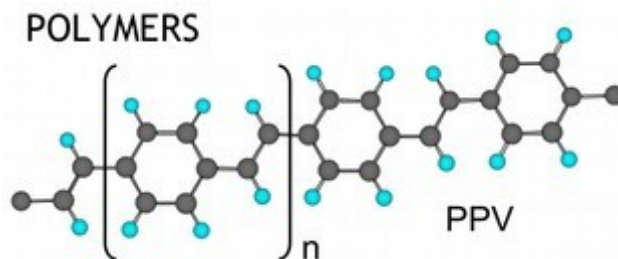
# Přednosti a nevýhody OP



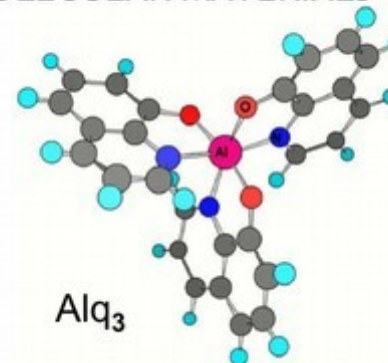
- Nízké náklady a flexibilita
- Produkce na velké plochy
- Jednoduchá chemická laditelnost vlastností
- Integrovatelnost s anorganickými materiály



- Stabilita – degradace na vzduchu a ve vlhku
- Kontrola tloušťky u polymerů
- Malá pohyblivost nositelů náboje (pomalejší součástky)



MOLECULAR MATERIALS



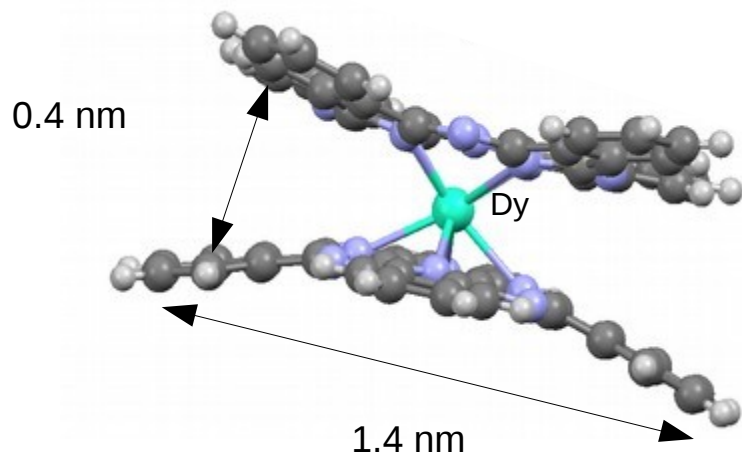


# Molekulární nano-magnety

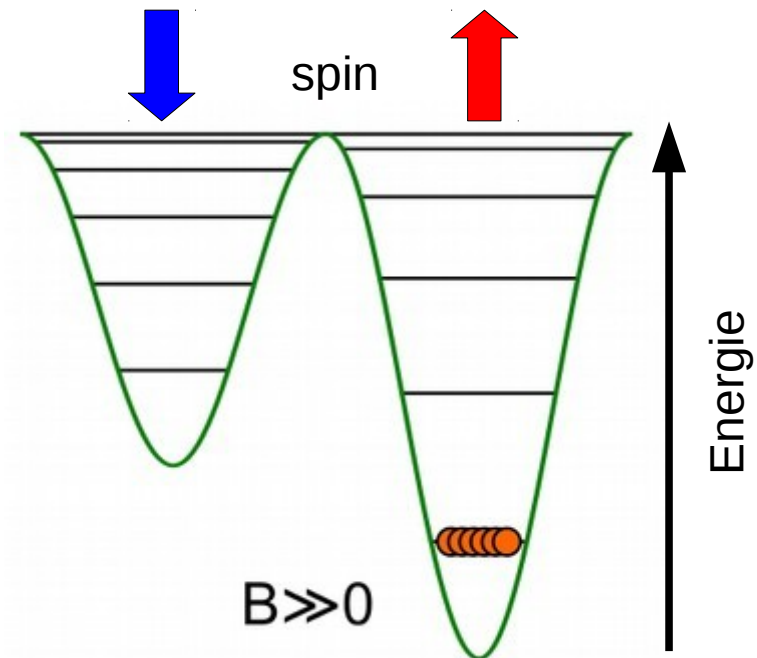
## Molekulární nano-magnety

- organické molekuly s jedním nebo více atomy kovu s nepárovanými elektrony
- vykazují nenulový magnetický moment
- magnetizovatelné vnějším polem
- zůstávají magnetizovány po relativně dlouhou dobu ( 100ky us)
- potenciální aplikace – kvantové počítače a nová datová média

Dysprosium – double-decker ftalocyanin



Spinové stavy molekulárního nano-magnetu v mg. poli



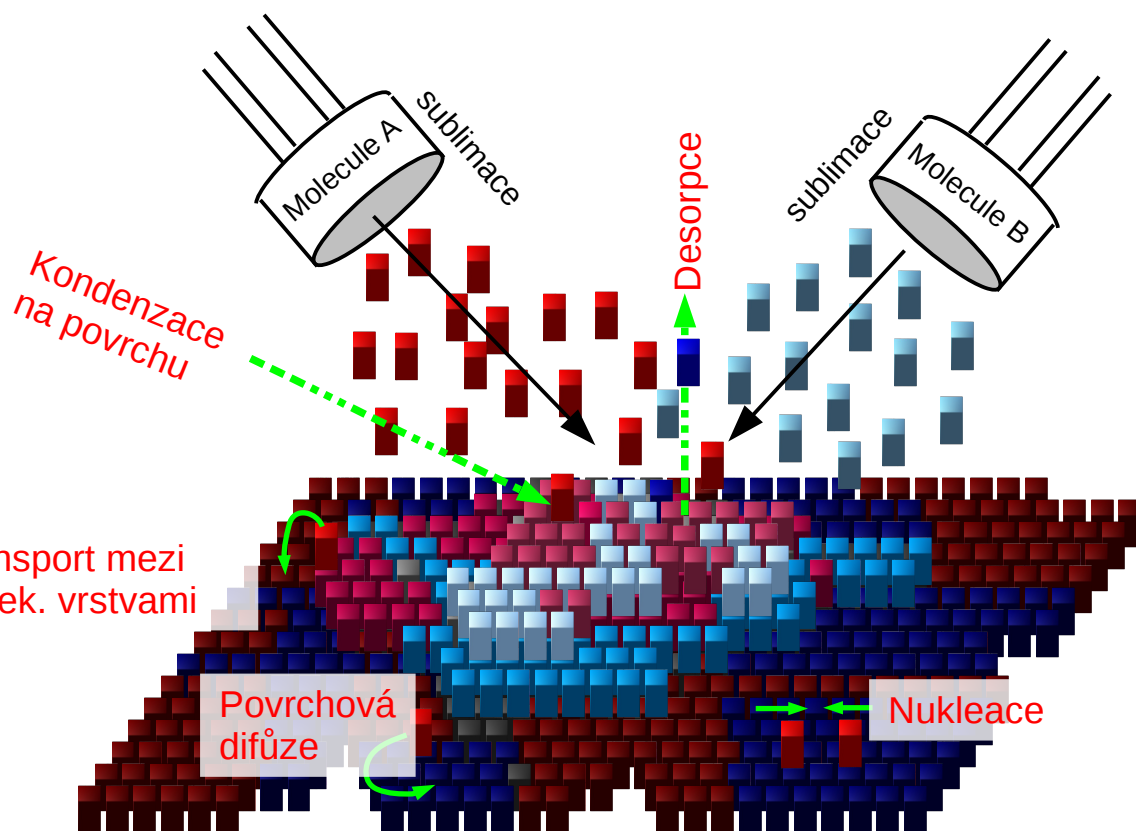


# Metody růstu

**Cíl:** definované uspořádávání molekul co do orientace a tloušťky vrstev

# Depozice molekulárním svazkem

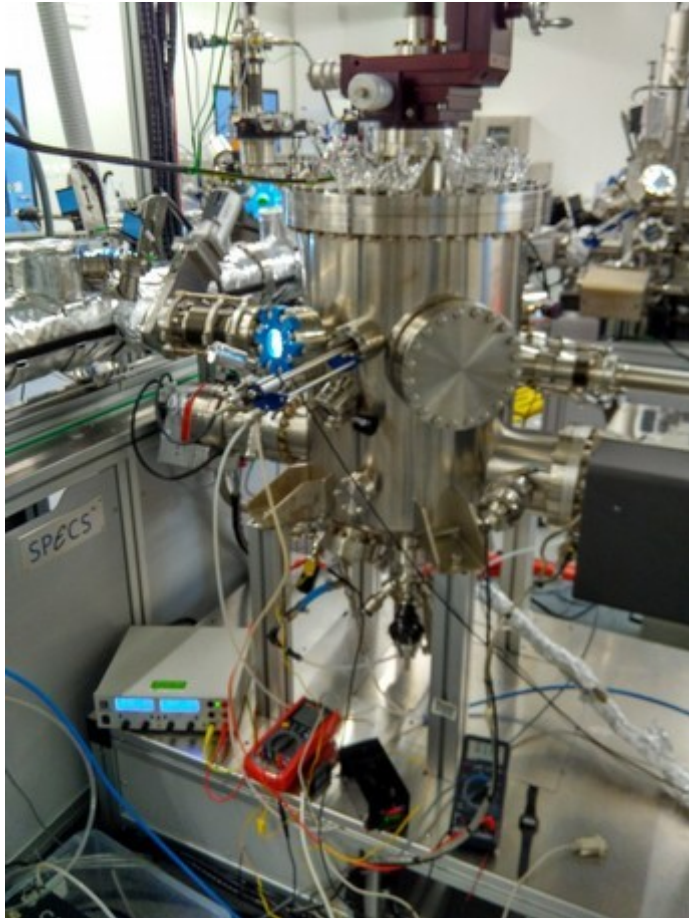
## Depozice molekulárním svazkem



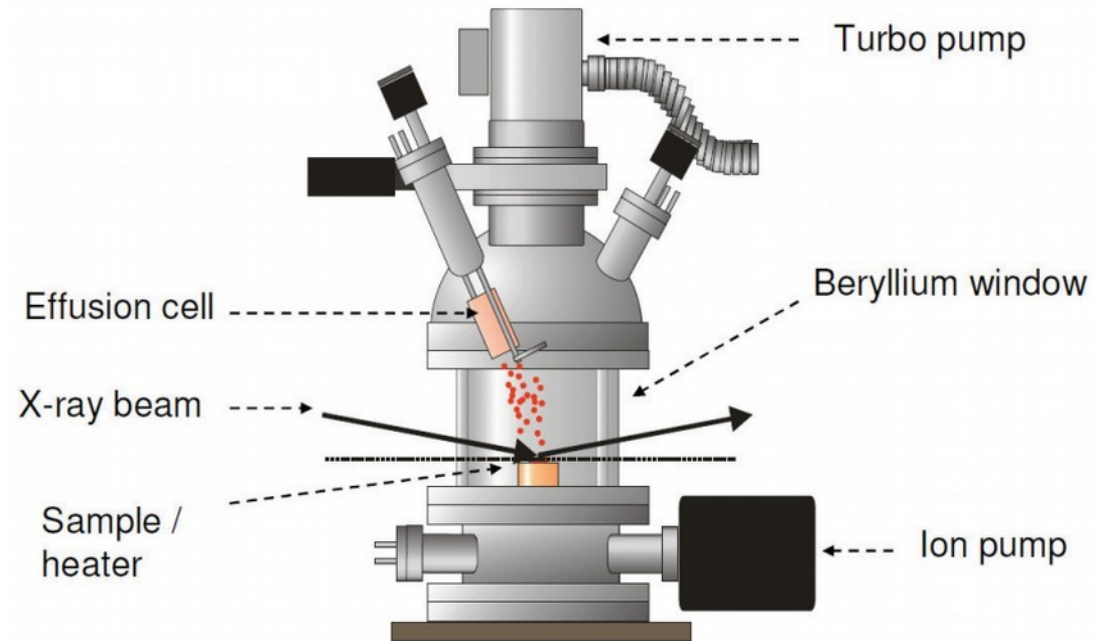
- Sublimace molekul z Knudsenových cel v UHV
- Molekuly adsorbují na substrát a tvoří tenkou vrstvu
- Možnost míšení molekul koevaporací

# Příprava tenkých vrstev OP

## Depozice molekulárním svazkem



Depoziční komora v CF  
CEITEC Nano



K.A. Ritley *et al*, Rev. Sci. Instr. **72**, 1453 (2001)  
S.R. Forrest, Chem. Rev. **97**, 1793 (1997)

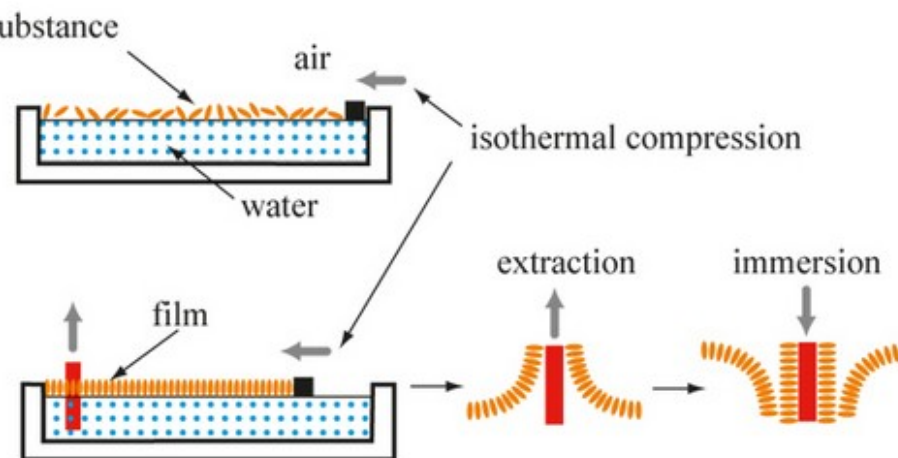
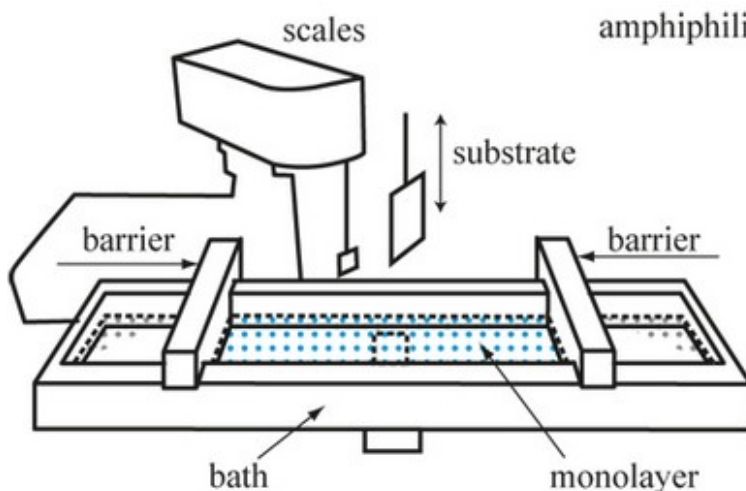
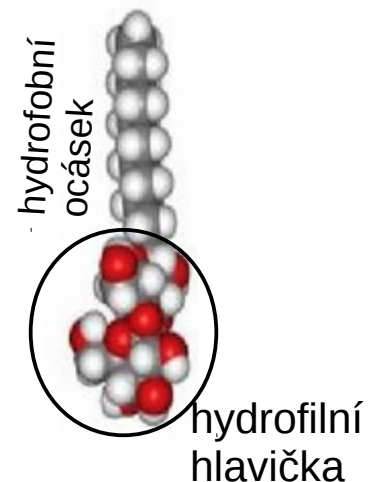
Přenosná komora pro OMBD  
(Univ. Tübingen (Německo))

# Metoda Langmuira Blodgettové

Amfifilní molekula

Langmuirova vanička

Depozice

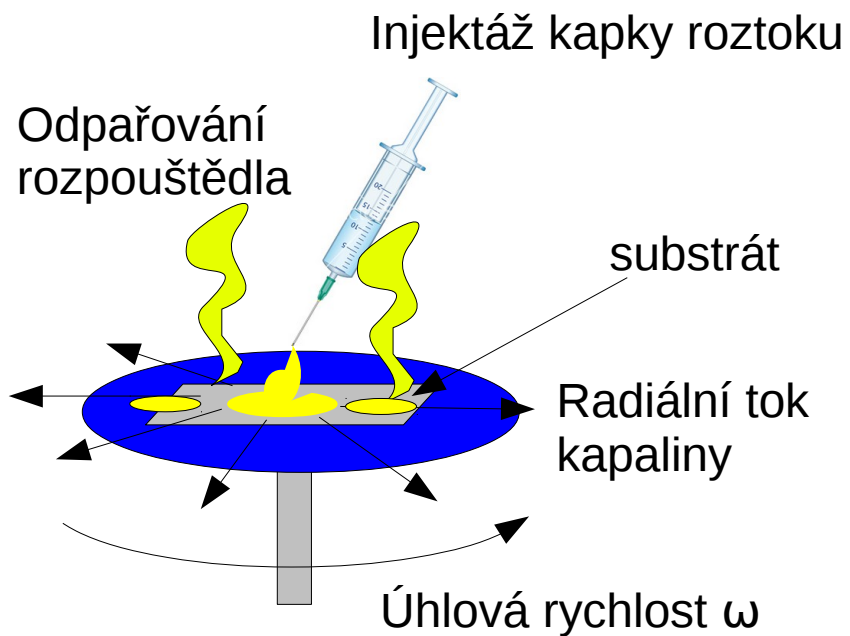


Langmuirova vanička na ÚFKL

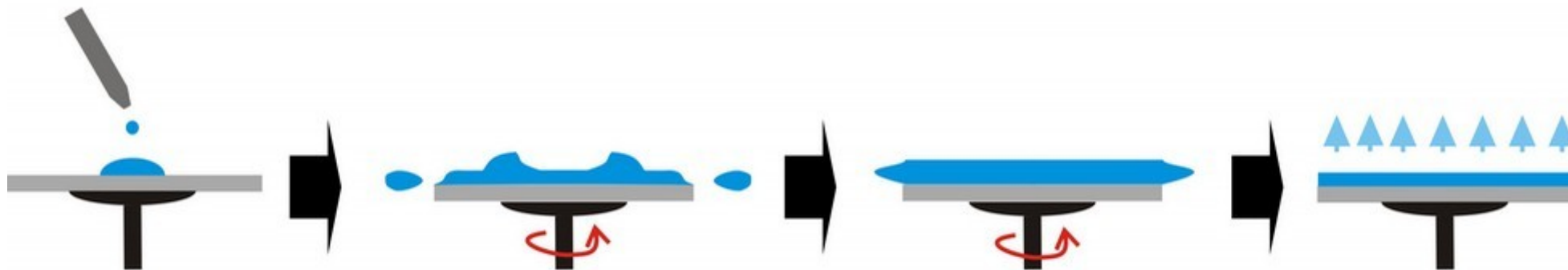


- Amfifilní **molekuly rozpuštěny** v rozpouštědle (typicky chloroform)
- **Roztok rozprostřen na vodní hladině** v Langmuirově vaničce
- Odpaření rozpouštědla → **monovrstva molekul**
- **Kompresce bariér** → dosažení požadovaného **povrchového napětí  $\Pi$**
- **Substrát** vertikálně zanořován a vynořován → **formování LB mono/multivrstvy**

# Spincoating



- Molekuly rozpuštěny v rozpouštědle
- roztok nanesen na rotující substrát
- tenká vrstva molekul je vytvořena po odpaření substrátu



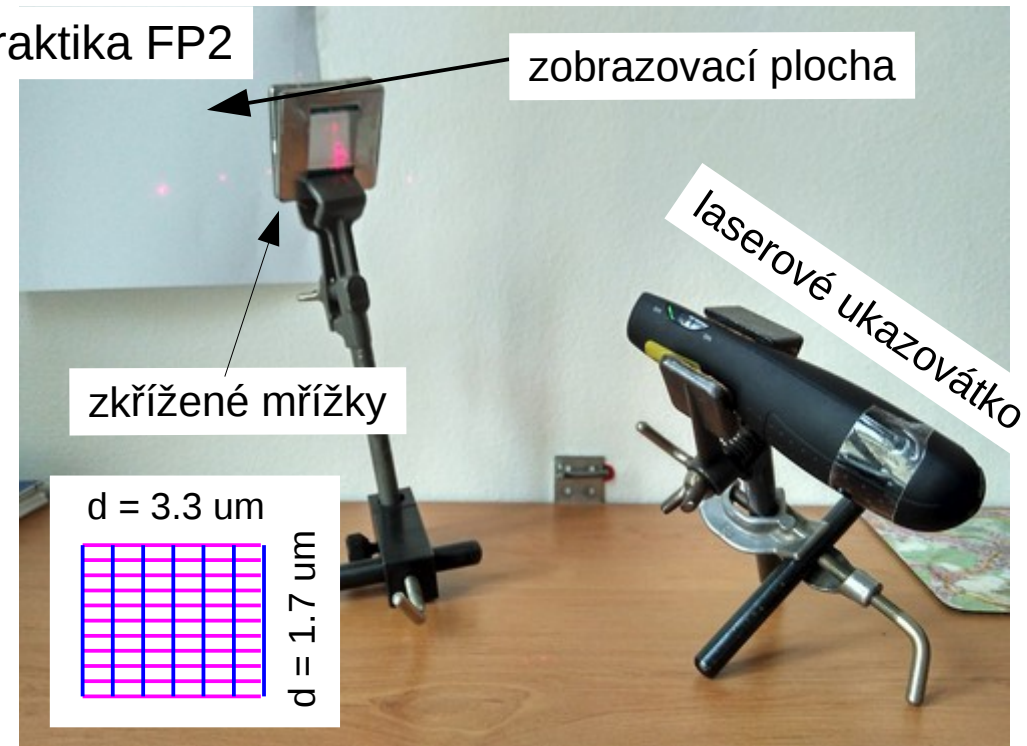
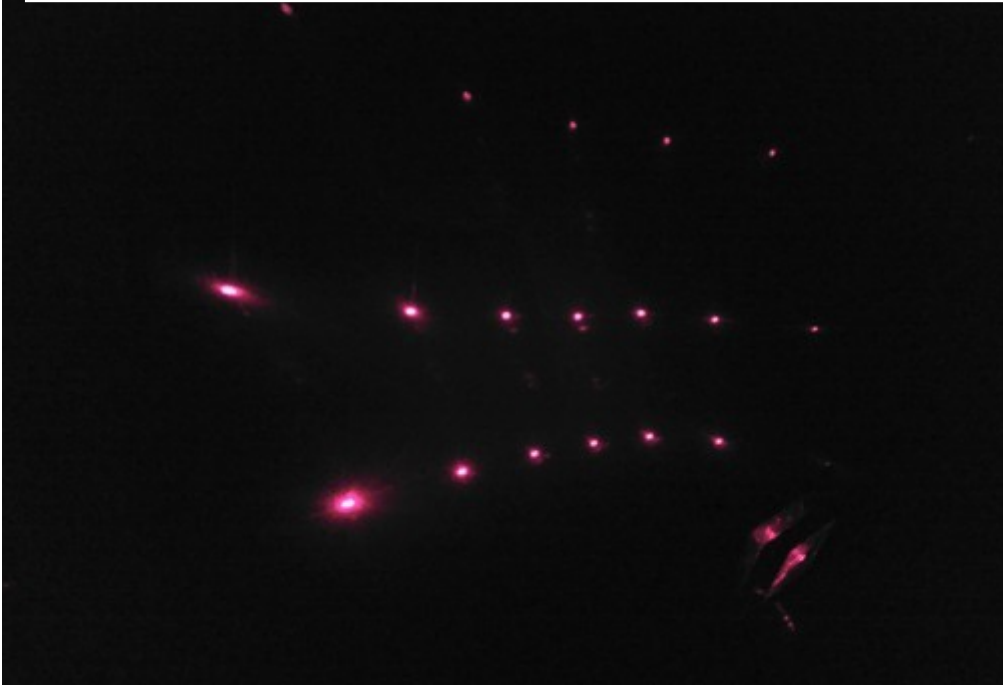
# Strukturní charakterizace

**Cíl:** určit kvalitu vrstev, orientaci a vzájemné vzdálenosti molekul v závislosti na depozičních podmínkách

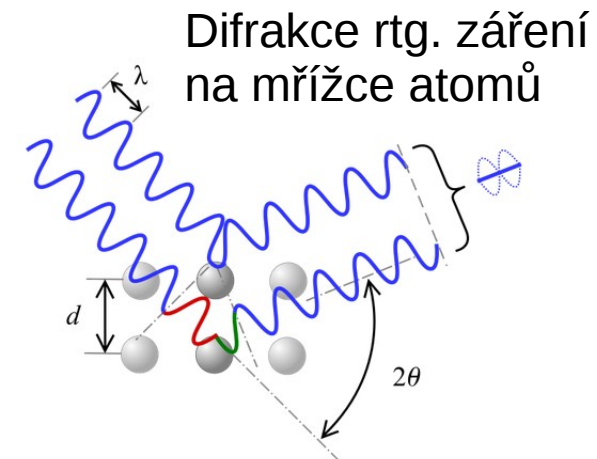


# Difrakce a rozptyl el.-mag. záření

Difrakce na zkřížených lineárních mřížkách z praktika FP2



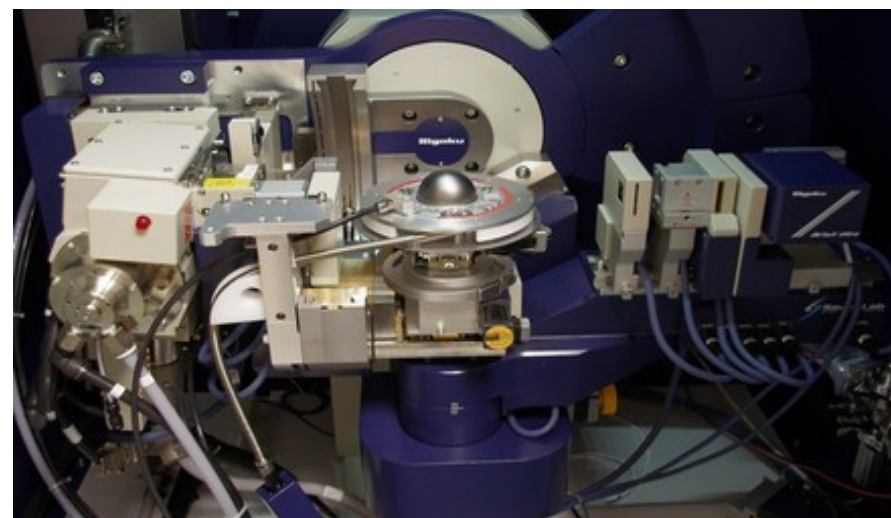
- **Cíl:** Studium meziatomových a mezimolekulárních „vzdáleností“  $d \approx 0.1 - 4 \text{ nm}$  a objektů velikosti do 200 nm
- Přizpůsobení vlnové délky velikosti objektů
- **Nástroj:** difrakce a rozptyl rentgenového záření  $\lambda \approx 0.1 \text{ nm}$
- K vyhodnocování experimentů používány počítačové simulace





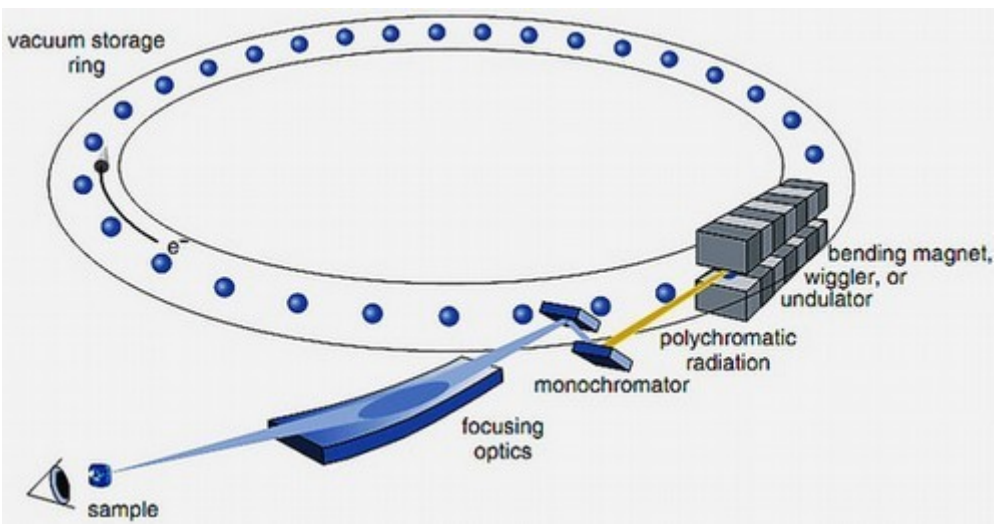
# Instrumentace - „domácí“ difraktometry

- 2 difraktometry Smartlab 3 na ÚFKL a CEITEC CF
- Intenzita rozptýleného záření měřena jako funkce úhlu dopadu na plošný vzorek a směru vystupujícího záření
- Široká škála rtg optiky
- Žíhací komůrka a další prostředí pro vzorky



# Instrumentace - synchrotrony

- Rtg záření produkované při zrychleném pohybu elektronů
- Elektrony jsou urychleny na cca. 99.9997% rychlosti světla
- Výhody oproti „domácím“ zdrojům:
  - až od 8 řádů vyšší intenzita záření – možná rychlejší měření
  - laditelná vlnová délka rtg záření
- Námi používané synchrotrony: Grenoble, Hamburg, Diamond (u Oxfordu), SLS Villigen (CH) etc.

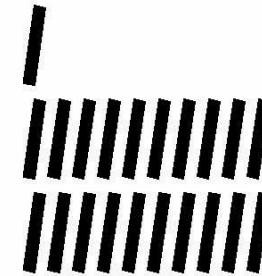


European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble

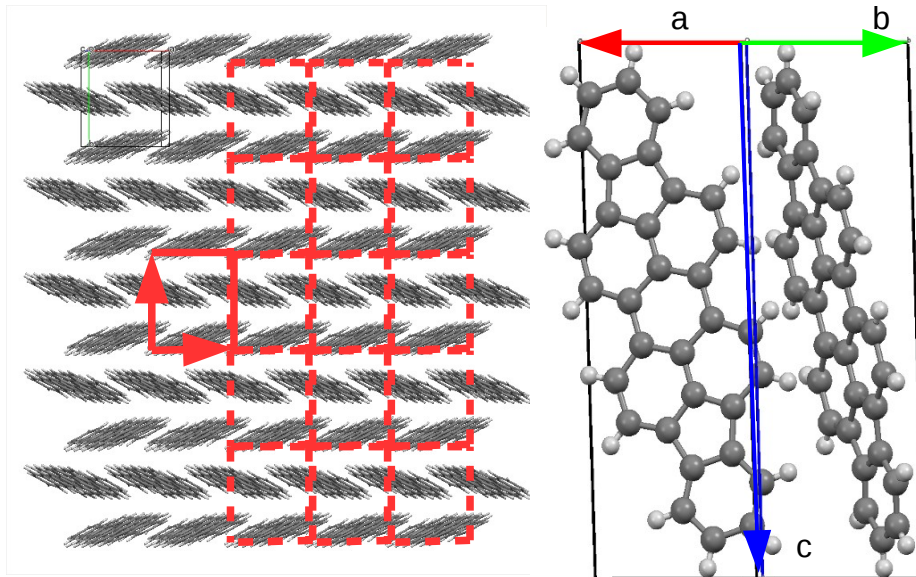


# Co se dá rtg rozptylem studovat ?

- Vzdálenosti a orientace molekul
- Tloušťka drsnost vrstvy / vrstev
- Velikost a tvar molekulárních ostrůvků
- Rozuspořádání = „neperiodicita“ systému
- Míra uspořádání atomů a molekul úzce souvisí s elektrickými a optickými vlastnostmi tenkých vrstev

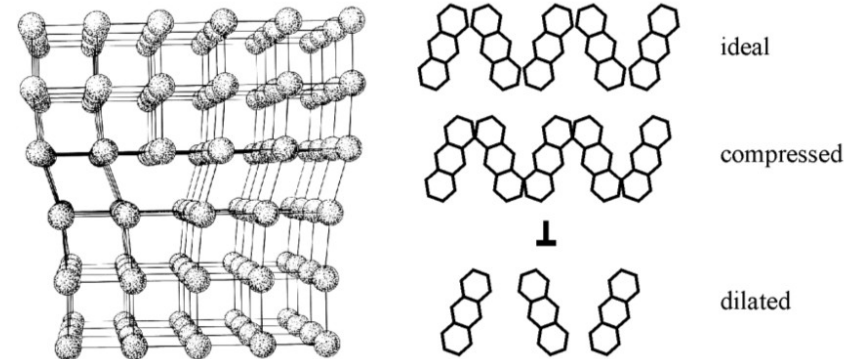


Jednotková buňka



Uspořádání molekul DIP v krystalu  
Herring-bone struktura – typická pro OP

Vývoj zaplňování molekulárních vrstev  
→ přechod k růstu ostrůvků



Poruchy v krystalové mříži - dislokace

# Případová studie

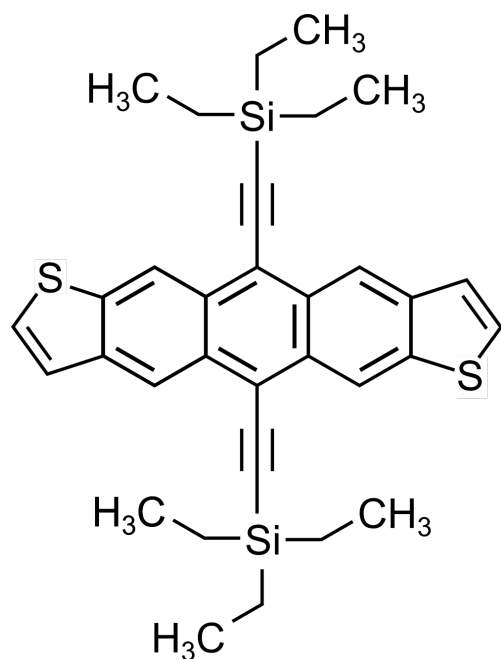
**Cíl:** charakterizace teplotně vyvolaných změn v krystalech molekuly organického polovodiče TES-ADT



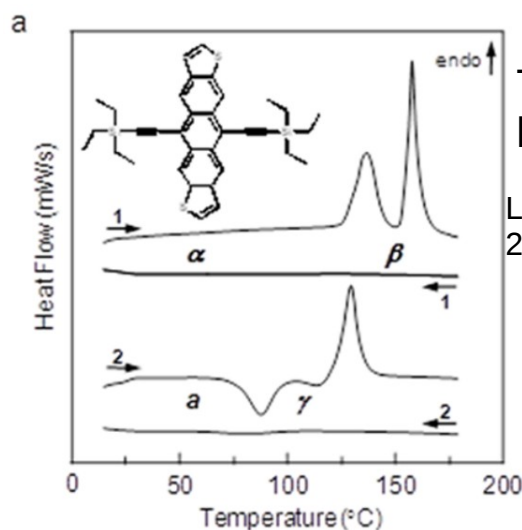
# Molekula TES-ADT

## TES-ADT

5,11-bis(triethyl silylethynyl) anthradithiophene



- Malo-molekulární organický polovodič
- „Vysoká“ pohyblivost nositelů náboje  $\sim 1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
- Bohatý fázový diagram ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , amorfní fáze)

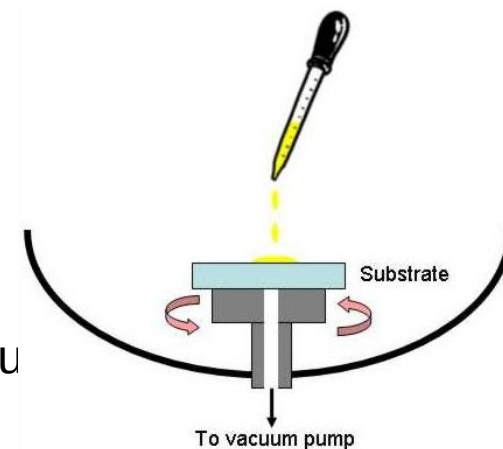


Termogram diferenciální kalorimetrie

Liyang Yu *et al.*, *Chem. Mater.*, 25, 1823 (2013)

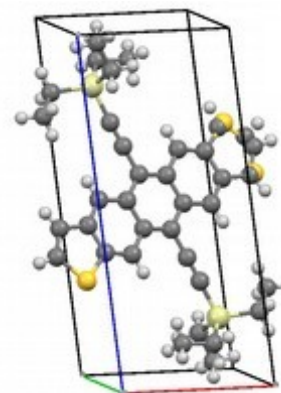
J. Rozbořil *et al.*,  
*Cryst. Growth Des.*,  
19 (7), 3777 (2019)

**Tenké vrstvy připraveny spin-coatingem z roztoku chloroformu na skleněné substráty**

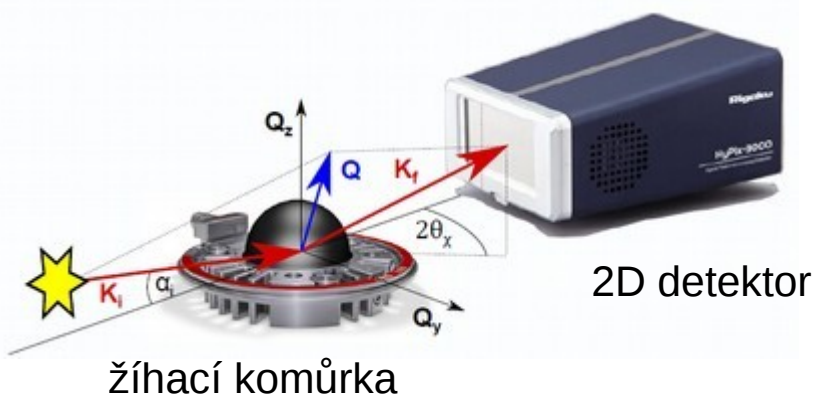


# Sledování fázového přechodu $\alpha \rightarrow \beta$

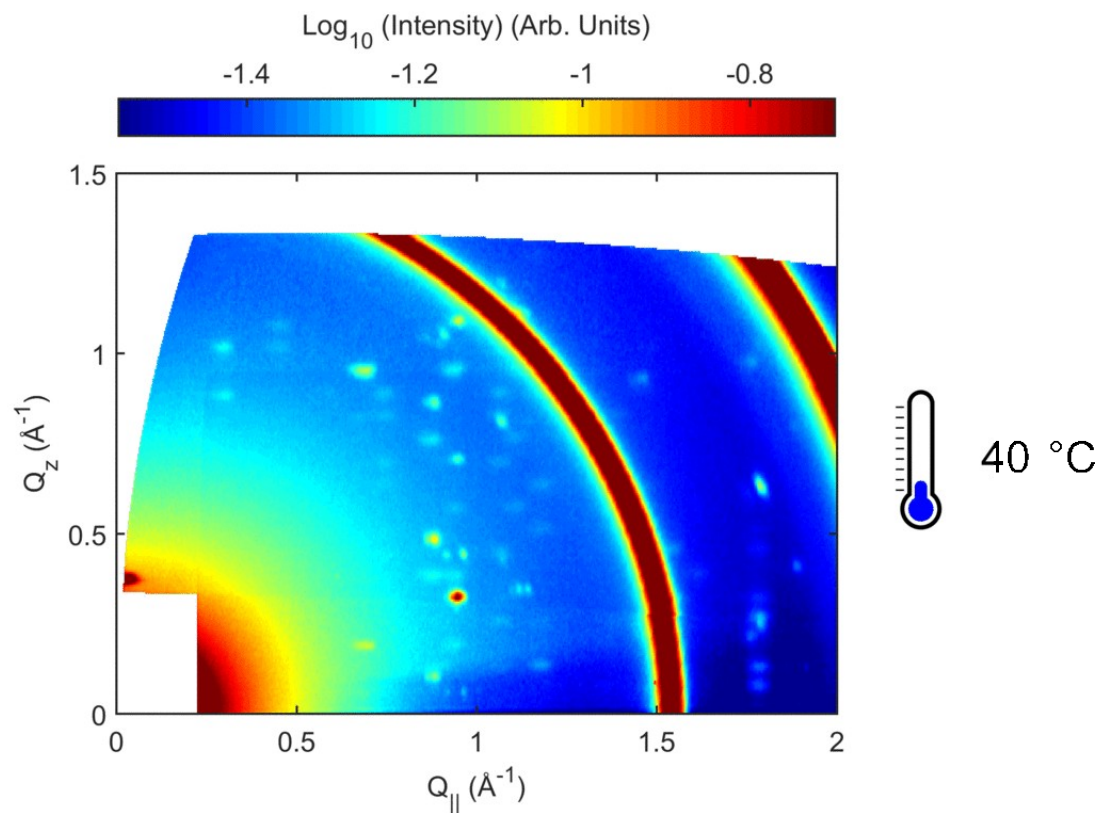
- Měření rtg difrakce v průběhu žíhání
- Charakterizována nelineární tepelná roztažnost  $\alpha$  fáze
- Charakterizace přechodu  $\alpha$  fáze  $\rightarrow$   $\beta$  fáze



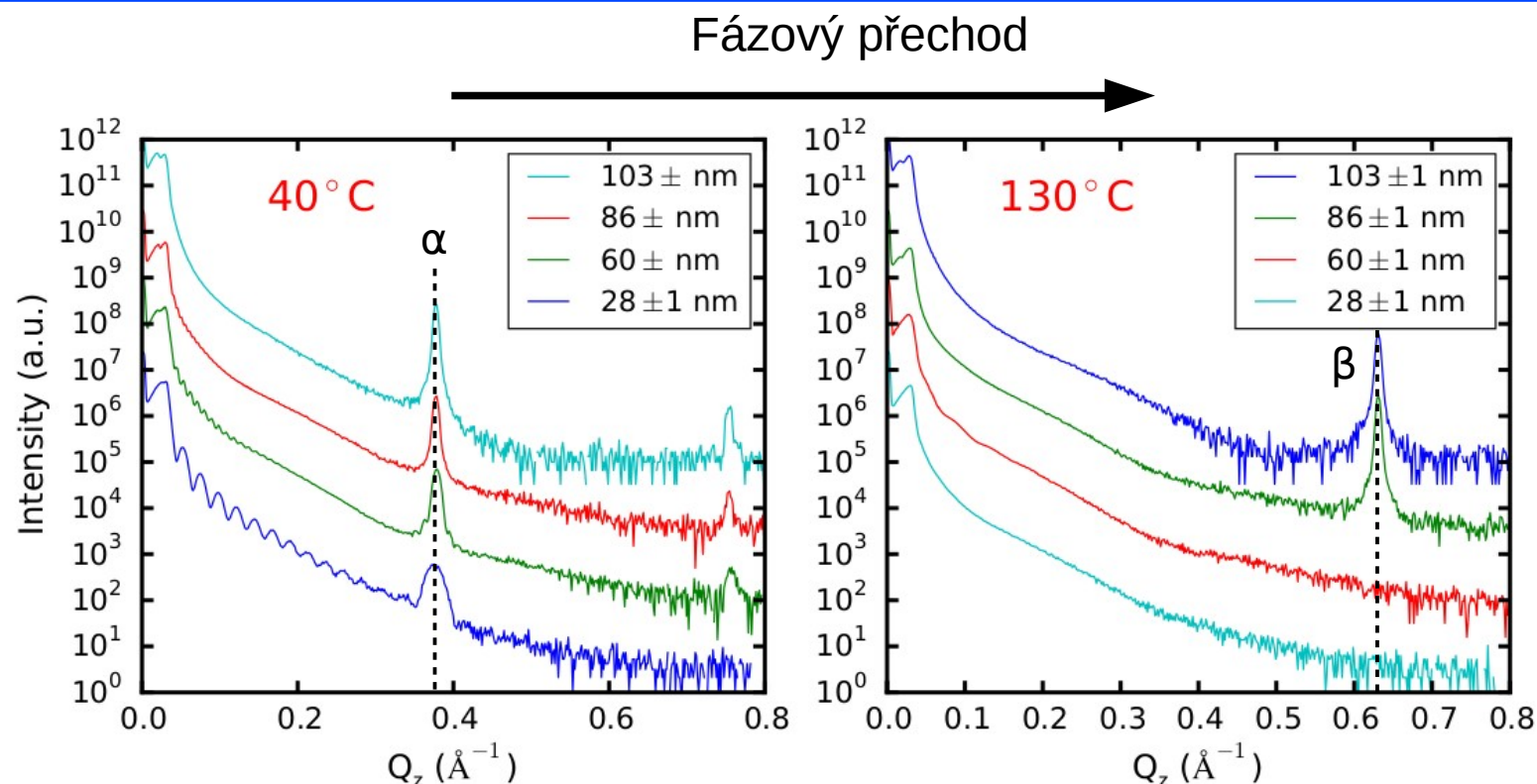
•  $\alpha$  fáze



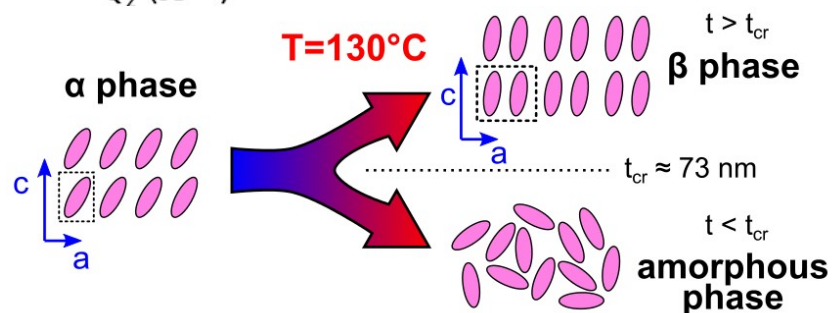
J. Rozbořil *et al.*,  
Cryst. Growth Des.,  
19 (7), 3777 (2019)



# Sledování fázového přechodu $\alpha \rightarrow \beta$



J. Rozbořil *et al.*,  
Cryst. Growth Des.,  
19 (7), 3777 (2019)



- $\alpha \rightarrow \beta$  přechod nastane jen pro vrstvy tlustší než 73 nm
- pro tenčí vrstvy nastává přechod do amorfnní fáze



# Shrnutí

## Používané depoziční metody

- Metoda Langmuira Blodgetové
- Spincoating
- Depozice molekulárním svazkem v ultravysokém vakuu (CEITEC CF)

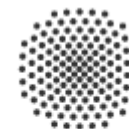
## Experimentální metody

- Rentgenový rozptyl (širší spektrum metod)
- Mikroskopie atomových sil
- Absorpce a reflexe světla (viditelná oblast, UV, blízký infračervený obor)
- Fotoluminiscence

## Spolupráce

- Univ. v Tübingenu (D)
- TU Graz (AT)
- VUT Brno
- Cambridge (UK)
- Univ. ve Stuttgartu (D)

EBERHARD KARLS  
UNIVERSITÄT  
TÜBINGEN



Universität  
Stuttgart



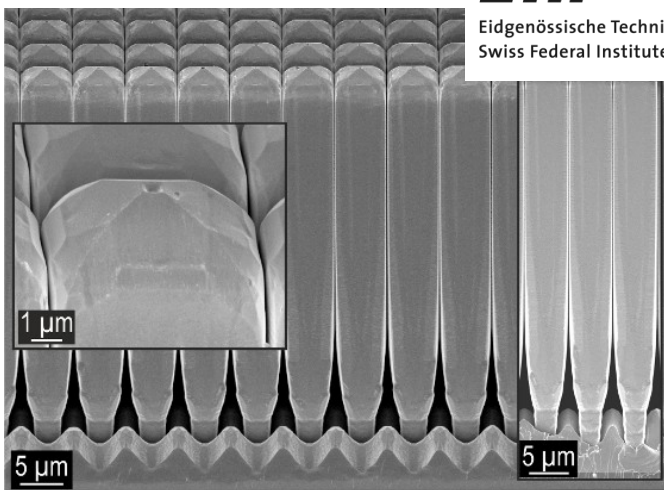
# Další „strukturní“ témata na kondenzovaných látkách

# Charakterizace mikro-pilířků

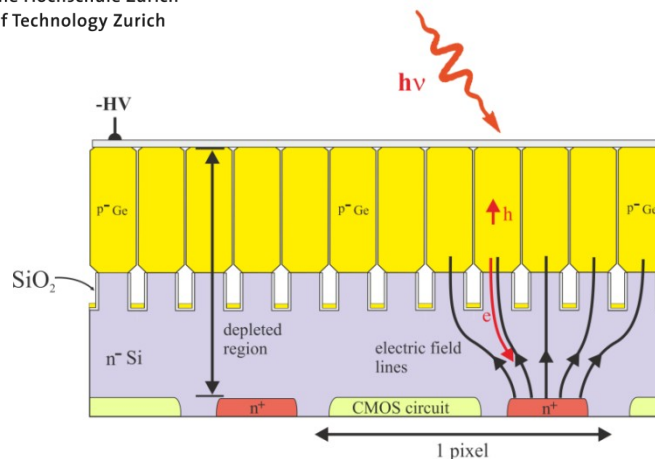
- Výroba polí pilířků – ETH Zürich CH; chemická depozice parami
- **Cíl výrobce:** výroba substrátů s tlustými epitaxními vrstvami a s různým mřížkovým parametrem - **bez krystalových defektů**
- **Náš úkol:** studium strukturních vlastností a defektů
- **Metoda:** mapování defektů v pilířcích pomocí rtg nano-svazku
- **Výsledek:**
  - rozlišení deformace krystalové mříže v pilířcích
  - detekce defektů

**ETH**

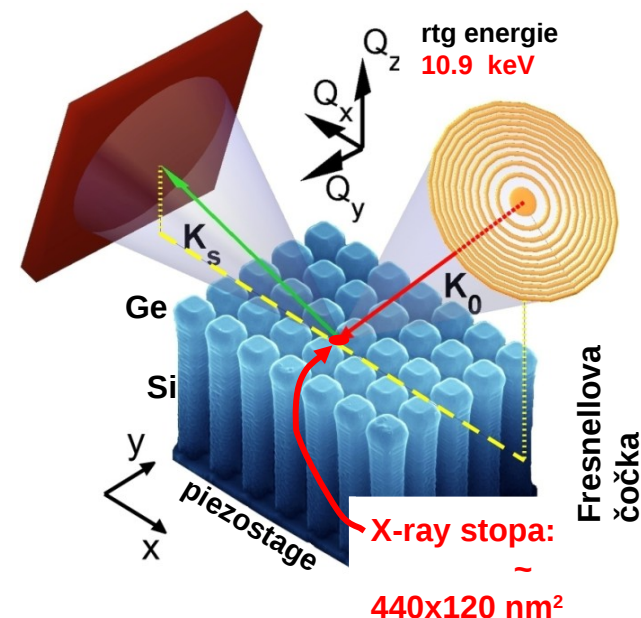
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich  
Swiss Federal Institute of Technology Zurich



SEM pole mikro-pilířků



rtg detektor na bázi mikro-pilířků



Meduňa et al., JAC **49**, 976 (2016).

# Spolupráce s firmou ON semiconductor

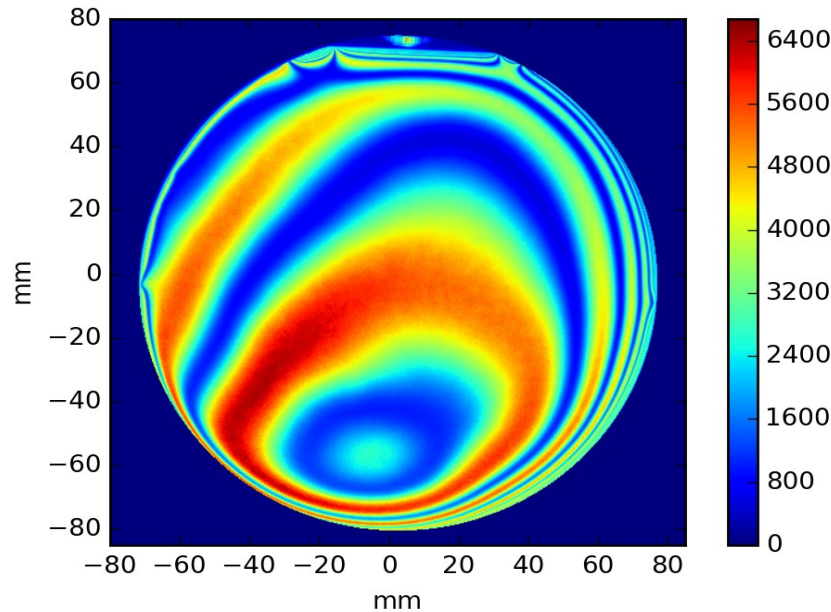
## Aktuálně řešené projekty:

- Polovodiče se širokým pásem zakázaných energií: vyšší průrazné napětí → úspora energie
- Vysokonapěťové součástky pro konverzi velkých proudů - vyšší účinnost DC/AC konverze, např.: solární energetika, automobilový průmysl, atd.

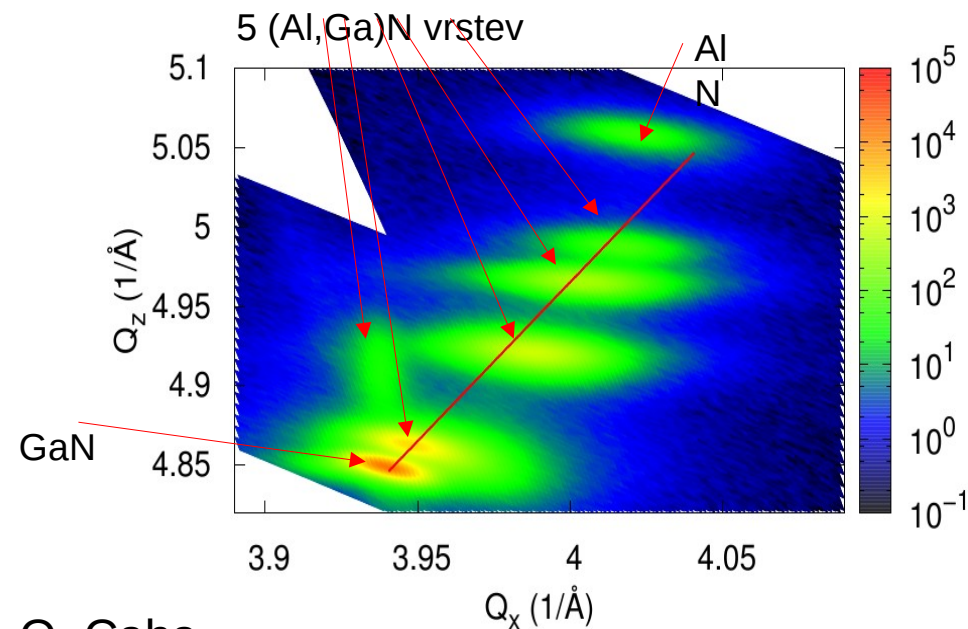
Mapa tloušťky GaN vrstvy na křemíku.

Barevná škála nanometry.

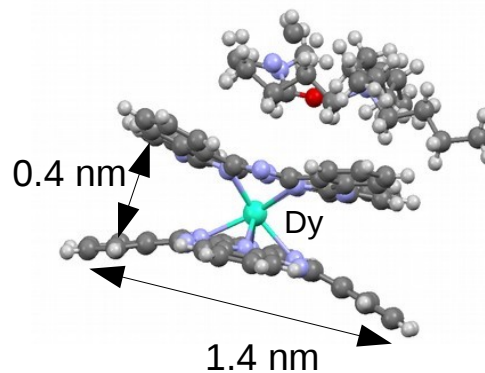
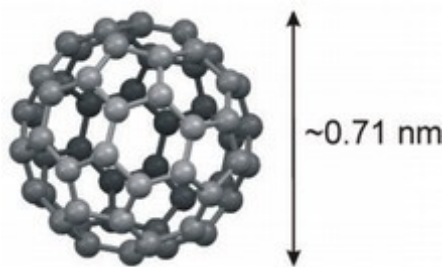
Metoda: Optická spektroskopie



Charakterizace struktury GaN vrstvy na křemíku. Metoda: Rentgenová difrakce



Kontakt: Dr. O. Caha



# Díky za pozornost

