



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM MORFOLOGIE TENKÝCH VRSTEV ORGANICKÝCH MOLEKULÁRNÍCH LÁTEK

MORPHOLOGY STUDY OF ORGANIC MOLECULAR COMPOUNDS THIN FILMS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

MARTIN SCHÖN

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. OTA SALYK, CSc.

BRNO 2009



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0273/2008** Akademický rok: **2008/2009**
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student(ka): **Martin Schön**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Spotřební chemie (2806R002)
Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Ota Salyk, CSc.**
Konzultanti bakalářské práce:

Název bakalářské práce:

Studium morfologie tenkých vrstev organických molekulárních látek

Zadání bakalářské práce:

1. Provedte rešerši na téma vakuové napařování tenkých vrstev.
2. Prakticky zvládněte depozice na vakuových zařízeních B55.3 a U311B.
3. Připravte sérii tenkých vrstev organické molekulární látky za různých podmínek
4. Vyhodnoťte pomocí elektronové mikroskopie vliv podmínek depozice na morfologii, případně jiné vlastnosti vrstev.

Termín odevzdání bakalářské práce: 29.5.2009

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Martin Schön
Student(ka)

doc. Ing. Ota Salyk, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2008

doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato práce pojednává o studiu morfologie tenkých vrstev organických molekulárních látek. K přípravě tenkých vrstev byla použita metoda vakuového napařování. V teoretické části je popsána použitá vakuová technika a měřicí přístroje. Ve druhé části je potom popsán samotný experiment. Vlastnosti a morfologie připravených vrstev jsou zkoumány především za použití rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM). Byl zkoumán vliv teploty depozice a vzdálenost podložky od odpařovadla na morfologii vrstvy. Tenké vrstvy diketopyrrolopyrrolů (DPP) a jejich deriváty projevují zajímavé chemické i fyzikální vlastnosti a předpokládá se možnost jejich budoucího využití, především v elektronickém průmyslu.

ABSTRACT

This thesis deals with morphology study of organic molecular thin film compounds. The vapour deposition was used for thin films preparation. There are described used vacuum technology and measuring instruments in the theoretical part. In the second part is then described the experiment. The characteristics and morphology of thin films have been analyzed by scanning electron microscope (SEM). Influence of deposition temperature and distance between substrate holder and evaporator boat on film morphology have been analyzed. Diketopyrrolopyrrole (DPP) thin films have interesting chemical and physical properties, expecting wide range of applications, especially in electronics industry.

KLÍČOVÁ SLOVA

tenké vrstvy, vakuové napařování, vakuum, rastrovací elektronový mikroskop

KEY WORDS

thin films, evaporation, vacuum, scanning electron microscope

SCHÖN, M. *Studium morfologie tenkých vrstev organických molekulárních látek*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 39 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Ota Salyk, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěl poděkovat doc. Ing. Otovi Salykovi, CSc. za jeho odborné vedení, cenné rady a připomínky. Ing. Jiřímu Dvořákovi za jeho pomoc při zhotovování snímků na rastrovacím elektronovém mikroskopu a Ing. Jiřímu Kučeríkovi, Ph.D. za provedení termogravimetrické analýzy. Dále bych chtěl poděkovat své rodině za pomoc při konečných úpravách a morální podporu. A také všem, kteří mi pomáhali při vypracování bakalářské práce.

OBSAH

1	Úvod.....	6
2	Vakuová technika.....	8
2.1	Vakuum.....	8
2.1.1	Plyny za nízkých tlaků.....	8
2.2	Měření nízkých tlaků.....	9
2.2.1	Piraniho vakuometr.....	9
2.2.2	Penningův vakuometr.....	10
2.3	Zdroje vakua.....	11
2.3.1	Rotační olejová vývěva.....	11
2.3.2	Difúzní olejová vývěva.....	12
3	Tenké organické vrstvy a metody jejich přípravy.....	13
3.1	Vakuové napařování.....	14
3.2	Růst tenkých vrstev.....	14
3.2.1	Růstová stadia a procesy strukturního vývoje tenkých vrstev.....	14
3.2.2	Vliv nečistot a aditiv na strukturní vývoj.....	18
4	Diketofuranofuran.....	19
5	Aparatura.....	21
5.1	Aparatura B 55.3.....	21
5.1.1	Technické parametry napařovací aparatury B55.3 Hoch Vakuum Dresden....	22
5.1.2	Postup při napařování.....	23
5.2	Aparatura U311.B.....	23
6	Rastrovací elektronový mikroskop.....	24
6.1	Princip SEM.....	24
6.1.1	Technický popis:.....	25
7	Experiment.....	26
7.1	Vliv vzdálenosti podložky na vlastnosti tenké vrstvy.....	26
7.1.1	Snímky jednotlivých vrstev.....	28
7.1.2	Shrnutí.....	32
7.2	Vliv teploty podložky na vlastnosti tenké vrstvy.....	33
7.2.1	Snímky jednotlivých vrstev.....	34
7.2.2	Shrnutí.....	35
7.3	Porovnání s předchozími výsledky.....	35
8	Závěr.....	37
	Seznam použitých zdrojů.....	38
	Seznam použitých zkratk a symbolů.....	39

1 ÚVOD

V poslední době dochází k velkému rozvoji moderní elektroniky, založené na organických polovodivých materiálech. Tyto organické materiály můžeme dělit na dvě základní skupiny a sice na organické molekulární látky a polovodivé polymery. Tyto látky mají většinou základní společné vlastnosti jako konjugované dvojně vazby, heterostruktury (hlavně s atomy dusíku a kyslíku), jsou vodivé a polovodivé. Dále mají tyto látky nízký specifický odpor, což je dáno nízkou pohyblivostí nosičů náboje (2 – 4 krát nižší než u anorganických látek), jejich vodivost se pohybuje v řádech $10^{-10} - 10^{-13}$ S.

Ve spolupráci s VÚOS v Pardubicích jsou zkoumány především diketopyrrolopyrroly [1] (dále DPP) a jejich deriváty. U těchto látek dochází k výběrové adsorpci světla a jeví se tedy jako barevné. Dochází u nich k excitaci elektronů z hladin HOMO (highest occupied molecular orbital) na LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), dochází k zářivé rekombinaci a ta se projevuje luminiscencí nebo může dojít až k přechodu do vodivostního pásu, transportu elektronů a k fotovodivosti. Dusíkaté deriváty DPP mají dále schopnost měnit své vlastnosti na základě adice na ternárním dusíku a tak se nabízí jejich použití v senzorce.

DPP se používají především jako organické pigmenty a mají tak vysokou chemickou i tepelnou stabilitu. Hlavní výhodou použití DPP v elektronice spočívá v tom, že jsou to látky již poměrně dobře známé a protože jsou často využívány jako pigmenty, je jejich výroba levná a mohly by časem nahradit drahé tradiční anorganické polovodiče. Díky své schopnosti fotovodivosti by tak mohly být z DPP vyráběny nové generace fotodiod s nižším odběrem nebo fotočlánky s vyšší účinností. Zde se nabízí použití DPP v tenkých vrstvách. Na vytvoření tenké vrstvy je totiž třeba malé množství materiálu a na tenkých vrstvách nedochází k rozptylu záření. Tenké vrstvy se dají vytvářet různými metodami, např. lití z roztoku, tisk, vakuové napařování.

Některé z derivátů DPP jsou rozpustné a tak se nabízí myšlenka vytvořit z nich inkoust a za pomoci běžných tiskových technologií vyrábět levné tištěné obvody. Veškeré využití DPP v elektronice zkrátka směřuje především k výrobě levné elektroniky, jejíž produkce tolik nezatěžuje životní prostředí a zároveň má menší spotřebu energie než při použití tradičních anorganických materiálů. Již dnes jsou již vyráběny displeje za použití OLED (Organic light-emitting diode) nebo OLED (Organic Electroluminescent Device), které mají oproti starším displejům vynikající podání barev i pozorovací úhly a zároveň umožňují delší běh přenosných zařízení na baterie. V budoucnu by pak mohly být tisknuty levné RFID (Radio Frequency Identification) čipy, které by mohly nahradit dnes používané čárové kódy.

U nízkomolekulárních látek je z hlediska transportu náboje důležitá morfologie, přenos náboje uvnitř krystalu a mezi zrnky, tvorba vrstevnatých struktur s kontakty tak, aby nedocházelo k poruchám v transportu náboje, tedy ke zkratům a rekombinaci, pokud se nejedná o žádanou zářivou rekombinaci.

V rámci mé práce jsem se věnoval zkoumání derivátů DPP, konkrétně diketofurofuranu, které jsou nerozpustné, proto byly vrstvy vytvářeny vakuovým napařováním pro další zkoumání. Použití vakuového napařování nám nabízí několik dalších výhod. Jednak při nízkém tlaku dojde k desorpci plynu a par z povrchu určeného k potažení tenkou vrstvou, díky tomu může napařovaná látka lépe přilnout. Další výhodou je, že ve vakuu je střední volná dráha molekul plynu větší než charakteristické rozměry systému, nedochází tedy ke

srážkám molekul odpařené látky s molekulami plynu v recipientu. K napařování bylo využito zařízení B55.3, jehož podrobnější popis bude v následujících kapitolách.

U diketofurofuranu jsou očekávány podobné vlastnosti jako u DPP derivátů. Důležitou vlastností pro vodivost je také krystalografická struktura. Protože látky kondenzují a vytvářejí zrna, proto je pozorovatelná morfologie vrstev - mohou být zrnité, ostrůvkové, stejnoměrné. Očekává se, že vrstvy jsou krystalické a bude se u nich vyskytovat anizotropie vodivosti a jiných fyzikálních vlastností. Struktura byla sledována na elektronovém mikroskopu.

2 VAKUOVÁ TECHNIKA

2.1 Vakuum

V rámci práce bylo k nanášení tenkých vrstev DPP [1] používáno vakuové napařování. Vysoké a velmi vysoké vakuum je používáno ze dvou hlavních důvodů.. Jednak aby pohyb částic probíhal beze srážek s molekulami nebo atomy plynů a tím se zabránilo jejich rozptýlu a kondenzaci v objemu mimo podložky. Při extrémně nízkých tlacích totiž dochází k velkému prodloužení střední volné dráhy částic. A dále aby bylo možno uchovat čistotu povrchu a zamezit vázání plynů nebo par na povrchu a jiným reakcím. Při snížení tlaku dochází k desorpci molekul plynů a vodní páry z povrchu podložky a tak může kondenzující vrstva lépe přilnout k podložce.

Vakuum je označení pro stav systému, který obsahuje plyny nebo páry, pokud je jejich tlak menší, než tlak atmosférický. Vakuum můžeme dělit na:

Tabulka 1: Rozdělení vakua

Nízké		Vysoké	Velmi vysoké, ultravakuum
Hrubé	Jemné		
$10^5 - 130 \text{ Pa}$	$130 - 0,13 \text{ Pa}$	$0,13 - 10^{-6} \text{ Pa}$	10^{-6} a méně Pa

2.1.1 Plyny za nízkých tlaků

Plyny mohou ve vakuovém systému existovat v různé formě, mohou být plynem v prostoru (plyn volný) nebo plynem vázaným na povrchu [2]. Sorpci je možné rozdělit na adsorpci a absorpci. Adsorpcce nastává, není-li vazbová energie a teplota povrchu pevné látky příliš velká. Molekula po několika srážkách přilne k povrchu a působením vazbových sil na něm zůstává. Při adsorpci se uvolňuje určité množství energie ve formě kondenzačního tepla. Opačným jevem je desorpcce, její hlavní příčinou je vzrůst teploty, způsobující zesílení tepelného kmitání molekul látky. Desorpci může nastat i vlivem dalších faktorů, např. při bombardování povrchu elektrony nebo ionty, při mechanickém tření atd. Molekuly volného plynu a plynu adsorbovaného na povrchu jsou v dynamické rovnováze.

Při úvahách o plynech se obvykle vychází od plynů volných, protože především ty jsou podrobeny procesům, s nimiž se setkáváme v technice vysokého vakua, tedy čerpání, proudění a měření tlaku. Rychlost jednotlivých molekul plynu uzavřeného v systému závisí na podmínkách, v nichž probíhá sdílení energie mezi plynem a stěnami nebo jinými povrchy, s nimiž je plyn ve styku. Získávají-li molekuly energii, jejich rychlost roste, ztrácejí-li energii, rychlost klesá.

Částice plynu při pohybu v prostoru systému narážejí různými rychlostmi jak na jeho stěny, tak mezi sebou. Četnost těchto srážek závisí u daného plynu na počtu molekul v systému – přesněji na jejich koncentraci. Při velmi malé koncentraci je vzájemných srážek málo a převažuje počet srážek se stěnami. Při velké koncentraci bude situace obrácená, molekuly se budou srážet hlavně mezi sebou a na stěny budou dopadat jen molekuly, které jsou blízko stěn. Při laboratorní teplotě a tlaku v komoře 1 Pa je střední volná dráha molekul zbytkových plynů (převážně vzduchu a uhlovodíků) asi 1 cm. Pro potlačení jejich vlivu adsorpcce na vlastnosti vrstev kondenzovaných par se doporučuje při napařování pracovat v tlaku nejvíce 10^{-3} Pa.

Pravděpodobnost vzájemné srážky molekul je tím větší, čím je větší jejich koncentrace nebo čím větší jsou jejich rozměry. S rostoucí pravděpodobností srážky se zmenšuje délka dráhy, kterou urazí molekula mezi dvěma po sobě následujícími srážkami. Tato dráha vypočtená jako střední hodnota z mnoha úseků mezi následujícími srážkami se nazývá střední volná dráha molekuly. Je nepřímo úměrná koncentraci plynu a ploše účinného průřezu molekuly. Protože působení přitažlivých sil mezi atomy přesahuje vlastní rozměry atomu, je možno se domnívat, že skutečný průměr atomu je větší než d_0 .

Pohyb molekul probíhá neuspořádaně, proto na všechny stěny dopadne v určitém časovém úseku stejný počet molekul. Známe-li rychlost molekul v a jejich koncentraci n , lze vypočítat počet molekul dopadajících během jednotky času na jednotku povrchu – tzv. četnost úderů v_1 . Když známe počet úderů v_1 molekul o hmotnosti m_0 na jednotkovou plochu povrchu za jednotku času, můžeme stanovit sílu, kterou působí molekuly na tento povrch čili tlak plynu.

2.2 Měření nízkých tlaků

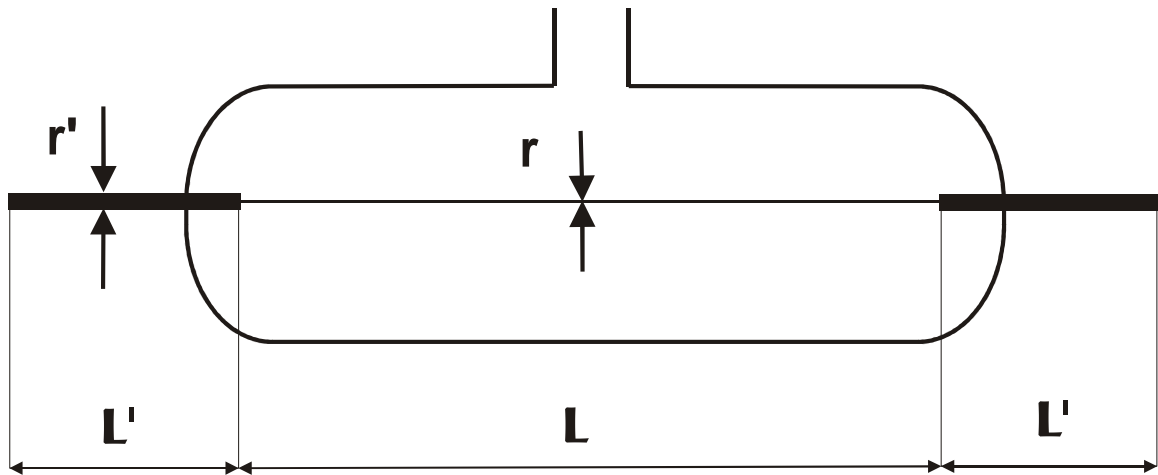
Metody měření [2] je možné rozdělit na absolutní měření tlaků a nepřímé měření tlaků. Při absolutních metodách měření tlaků je možné stanovit hodnotu na základě měření základních fyzikálních veličin nezávisle na druhu měřeného plynu, jsou rozhodující pro měření nízkých tlaků, protože pomocí těchto metod se cejchují neabsolutní vakuometry. Oproti tomu nepřímé měření tlaku jsou takové metody, při kterých se hodnota tlaku určuje pomocí veličiny závislé na tlaku. U vakuometrů této skupiny není možné tlak vyjádřit na základě fyzikálních veličin, které jsou jen funkcí tlaku, ale i jiných veličin, jako například hmotnost plynu, ionizační potenciál, průměr molekul atd. Proto údaj tlaku u těchto vakuometrů závisí i na druhu měřeného plynu. Tyto vakuometry je třeba kalibrovat pomocí absolutních vakuometrů.

Měření většinou charakterizuje určitá selektivita, což znamená, že přístroj neměří všechny plyny stejně. Selektivita je při měření tlaku určitou nevýhodou, je možné ji však využít jako příznivý jev, například při hledání netěsností.

Při měření se vždy ovlivňuje měřené prostředí. Při měření tlaku tak může docházet k sorpčním a desorpčním jevům, k permeaci molekul, k zamořování prostředí parami různých pracovních látek pocházejících z elektrod anebo z indikačních látek (olej).

2.2.1 Piraniho vakuometr

Byl používán v našem zařízení. Patří mezi tepelné odporové vakuometry [2]. Měří tlak plynů a par v evakuovaných prostorech nepřímou metodou, založenou na principu měření tepelné vodivosti plynů v závislosti na jejich absolutním tlaku. Ve velmi zředěném plynu, když je střední volná dráha molekul větší než charakteristické rozměry systému, závisí množství tepla odvedeného plynem na proudu molekul dopadajících na vyhřátý povrch. V tomto vakuometru je měřicím elementem drát vyhříváný průchodem elektrického proudu na teplotu vyšší, než je teplota okolí. Změny tlaku mají za následek změnu tepelné vodivosti. Aby se udržela teplota citlivého elementu při změnách tepelné vodivosti, je nutno měnit přiváděný příkon. Tak se může jak teplota, tak i přiváděný příkon využít za míru tlaku v prostoru, v němž je citlivý element. Teplo přenesené molekulami plynu tedy závisí na koncentraci molekul a potom i na tlaku plynu. Zařízení měří tlak v rozmezí $1 \cdot 10^5$ - $1 \cdot 10^{-1}$ Pa.

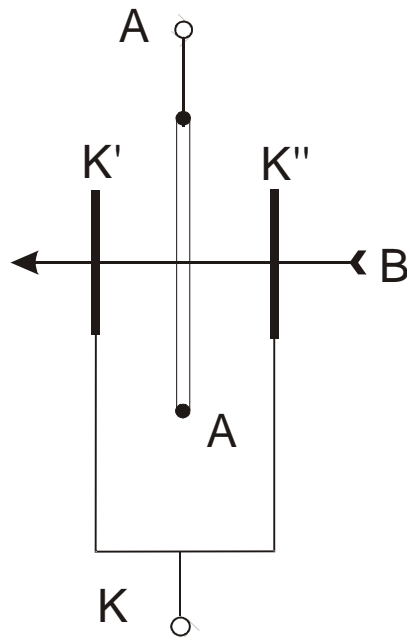


Obr. 1: Schéma Piraniho vakuometru: r' – poloměr přívodů; l' – délka přívodů; r – poloměr odporového vlákna; l – délka odporového vlákna

2.2.2 Penningův vakuometr

Byl používán v našem zařízení. Jde o výbojový vakuometr s magnetickým polem [3]. Měří tlak plynů a par v evakuovaných prostorech nepřímou metodou, založenou na závislosti výbojového proudu v měrce na tlaku plynu. Vakuometr se skládá ze dvou destičkových, studených navzájem propojených elektrod mezi kterými je válcovitá anoda. Celý systém je umístěn v magnetickém poli s indukcí řádově 10^{-2} T, siločáry magnetického pole jsou vzhledem na rovinné katody kolmé a rovnoběžné s osou válcové anody. Mezi elektrodami je napětí řádu kV. Magnetické pole je zde využito ke zvětšení citlivosti, protože způsobuje zakřivení ionizační dráhy do tvaru spirály a tím prodlužuje nebo zvětšuje počet průletů elektronů ionizačním prostorem.

Počet elektronů, které vznikly při výboji, závisí na koncentraci molekul. Proto výboj i jeho charakteristiky, proud procházející výbojovým prostředím a záření výboje závisí na koncentraci molekul. Charakteristiku výboje, výbojový proud a záření je tedy možné využít na měření tlaku. Zařízení měří tlak v rozsahu $5 \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^{-6}$ Pa.

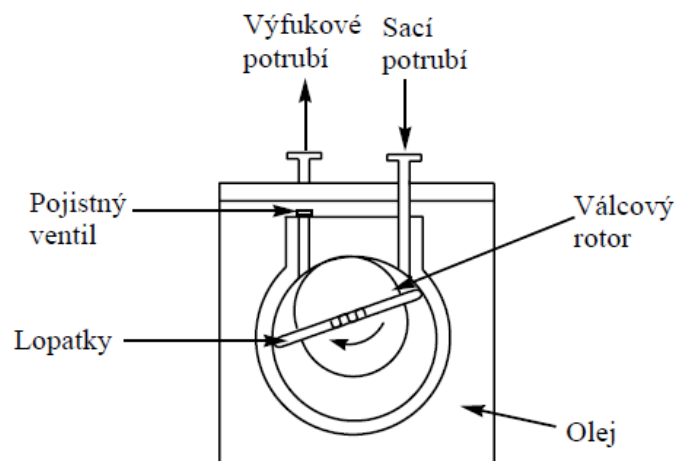


Obr. 2: Schéma Penningův vakuometr: A – anoda; K',K'' – katody; B – magnetická indukce

2.3 Zdroje vakua

2.3.1 Rotační olejová vývěva

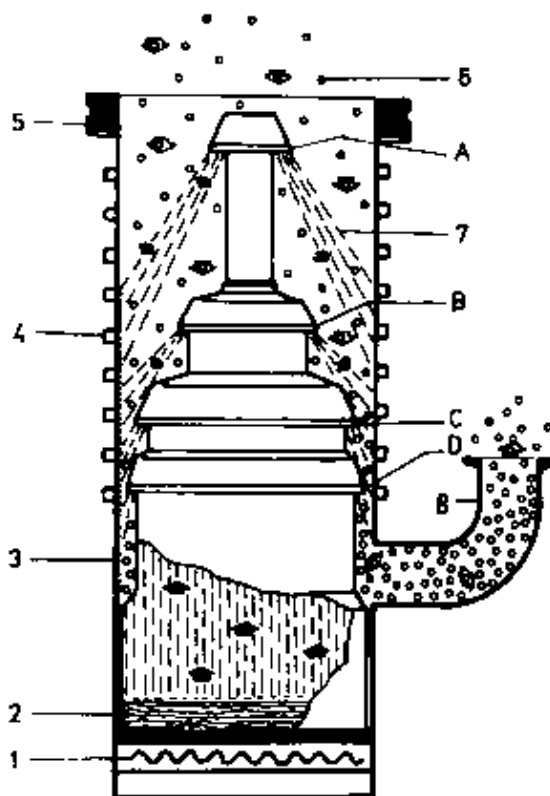
Rotační olejová vývěva [3] (Obr. 3) je nejčastěji používaná vývěva u běžných vakuových aparatur, tedy i v našem zařízení jako předčerpávací vývěva. Může pracovat proti atmosférickému tlaku, dosahuje nízkého vakua řádově v desetinách Pa. Čerpací rychlost rotační vývěvy je $1-100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Vývěva se skládá z válcové pracovní komory (stator), ve které se otáčí excentricky uložený válcový rotor. V rotoru je mezera, ve které se pohybují dvě lopatky tak, že pomocí odstředivé síly jsou přitlačovány k vnitřním stěnám válcového prostoru. Pracovní prostor komory je takto rozdělen na tři části, jejichž objem se střídavě zvětšuje a zmenšuje, čímž dochází k nasávání a vytlačení čerpaného plynu. Celé těleso vývěvy je ponořené v oleji. Olej má těsnicí, chladičí a mazací funkci, současně vyplňuje při nízkých tlacích mrtvý prostor a pomáhá otevřít výstupní ventil.



Obr. 3: Schéma rotační vývěvy

2.3.2 Difúzní olejová vývěva

Difúzní olejová vývěva [2] (Obr. 4) se používá pro vytvoření vysokého a za speciálních podmínek až ultravysokého vakua. Byla použita i v našem zařízení. Tato vývěva nečerpá proti atmosférickému tlaku, musí mít předřazenou pomocnou vývěvu (například rotační olejová vývěva). Princip činnosti difúzní vývěvy je založen na difúzi molekul plynu do proudu par pracovní látky – oleje. Páry oleje, ohříváného ve výparníku, jsou vedeny parovodem do trysky, která je opatřena kloboučkem. Proud páry se poté obrátí oproti původnímu směru tak, že převážná část těchto proudů směřuje dolů. Molekuly plynu, které difundovaly do proudu par jsou unášeny směrem k výstupní straně vývěvy. V této části aparatury páry zkondenzují na vodou nebo vzduchem chlazených stěnách vývěvy a uvolněné molekuly plynu jsou odčerpávány pomocnou vývěvou. Difúzní vývěvy jsou obvykle řešeny jako vícestupňové, v pracovním prostoru bývá několik trysek, z nichž každá pracuje výše popsaným způsobem. Do difúzních vývěv se používají nejčastěji silikonové oleje, syntetické olejové látky (například ftaláty). Silikonové oleje jsou velmi stabilní, uchovávají si své fyzikální vlastnosti a práce s vývěvou je proto méně náročná. Jejich životnost je prakticky neomezená. Hraniční tlak (mezní vakuum) i čerpací rychlost vývěvy jsou závislé na konstrukci vývěvy, vlastnosti pracovní kapaliny a na počtu čerpacích stupňů.



Obr. 4: Schéma difúzní olejové vývěvy: 1 – výparník; 2 – zásobník oleje; 3 – plášť vývěvy; 4 – vodní chlazení; 5 – vstupní příruba; 6 – čerpaný plyn, 7 – proud páry; 8 – výstupní hrdlo; A, B, C, D – difúzní páry

3 TENKÉ ORGANICKÉ VRSTVY A METODY JEJICH PŘÍPRAVY

Molekuly organického materiálu [4] jsou mezi sebou vázány slabými intermolekulárními vazebnými silami označovanými souborně jako van der Waalsovy vazebné síly. Určitou výjimku z uvedeného schématu tvoří technicky důležitá skupina materiálů, jejichž struktura se vyznačuje dvoj- nebo trojrozměrnou prostorově neohrazenou sítí kovalentních vazeb - jedná se o tzv. síťované polymery, které se vyznačují vyšší chemickou a tepelnou stabilitou a jsou široce využívány v průmyslu (typickým příkladem jsou různé povrchové nátěry a ochranné vrstvy).

Obecně nižší odolnost organických materiálů vůči expozici vnější energií (například tepelná odolnost, chemická odolnost, radiální stabilita) je důsledkem charakteru chemických vazeb. Tepelná stabilita organických materiálů bývá obvykle charakterizována dvěma teplotami: teplotou tání (uvolnění intermolekulárních vazeb) a teplotou chemické dekompozice (uvolnění vazeb intramolekulárních). V případě polymerních materiálů bývá uváděna ještě tzv. teplota skelného přechodu, za které dochází k přechodu ze stavu sklovitého do stavu kaučukovitého, vyznačujícího se zvýšenou volností molekulárních pohybů.

Z hlediska prostorové strukturní periodicity můžeme organické materiály klasifikovat v závislosti na stupni uspořádanosti škálou, vymezenou na jedné straně materiály monokrystalickými (se strukturou popsatelnou některou z trojrozměrných translačních mřížek) a na straně druhé materiály amorfními, jejichž struktura je translačně chaotická a vykazuje pouze jeden charakteristický parametr rovný střední vzdálenosti nejbližších sousedů. Mezi těmito extrémy existuje celá řada struktur více či méně uspořádaných. V porovnání s anorganickými materiály obsahují materiály organické obvykle vyšší procento příměsí, například atomů kyslíku. To má velmi podstatný vliv například na elektrické vlastnosti organických polovodičů, které za normálních podmínek nelze připravit v čistém, nedopovaném stavu.

Tenké organické filmy [4] lze podle typu vazby k pevné podložce rozdělit na vrstvy připravené fyzikální adsorpcí a na vrstvy chemisorbované. V prvním případě působí mezi filmem a podložkou slabé interakce (například van der Waalsovy síly). V případě druhém je film vázán k substrátu kovalentními chemickými vazbami.

Postupy přípravy tenkých organických filmů se ve valné většině podstatně odlišují od postupů využívaných u vrstev anorganických. Velmi častým výchozím krokem je rozpuštění materiálu ve vhodném rozpouštědle a depozice vrstvy z tohoto roztoku na vhodnou podložku. Takový jednoduchý postup přípravy je jednou z hlavních technologických výhod tenkých organických filmů. Kromě použité metody je charakter výsledného filmu pochopitelně ovlivněn především chemickou stavbou deponovaných molekul.

Mezi metody nejčastěji využívané k fyzikální adsorpci tenkých organických vrstev na pevnou podložku patří metoda rotačního lití, metoda „doctor blading“, metoda tisku a metoda Langmuira a Blodgettové. Chemisorpce filmů je realizována především metodou spontánní adsorpce z roztoku. K přípravě obou typů filmů mohou sloužit metody depozice ve vakuu. Samostatnou vědní problematiku představují metody elektrochemické a metody zahrnující proces in-situ polymerace (např. metoda plazmové polymerace nebo polymerace na mezifázovém rozhraní voda – vzduch).

3.1 Vakuové napařování

Principy vakuové depozice [4] filmů organických materiálů z par („napařování“) na pevnou podložku jsou v základních rysech obdobné jako u materiálů anorganických. Materiál určený k depozici je umístěn ve vhodně zvoleném kontejneru (obvykle lodička či spirála z *W*, *Mo*, grafitu, *Ta* aj. tepelně odolné a vodivé materiály). Tento vypařovací zdroj je zahříván průchodem elektrického proudu na teplotu tání či sublimace zdrojového materiálu nepřevyšující obvykle 300 – 400 °C. Teplotu ohřevu je třeba regulovat tak, aby nepřesáhla teplotu dekompozice materiálu, pokud napařujeme sloučeniny. V případě prvků hrozí přetavení lodičky nebo její reakce s odpařovanou látkou.

Na stranu protilehlou, obvykle nad vypařovacím zdrojem je v recipientu umístěn substrát, na který bude film deponován. Držák obvykle umožňuje temperování substrátu na zvolenou teplotu a případně jeho rotaci zvyšující homogenitu rostoucí vrstvy. Mezi vypařovacím zdrojem a substrátem se nacházejí dálkově ovládané clony umožňující regulovat začátek a konec depozice, případně přepínat mezi několika napařovacími zdroji či substráty.

Před započítím vakuové depozice je komora recipientu vyčerpána obvykle na úroveň vysokého vakua (10^{-3} – 10^{-5} Pa). Po evakuaci systému je zapojeno vyhřívání napařovacího zdroje, jsou odsunuty clony a páry deponovaného materiálu kondenzují na substrátu. V případě chemisorpce může docházet k vytváření chemických vazeb mezi podložkou a deponovanou substancí. Tloušťka rostoucího filmu je monitorována krystalovým monitorem. Jeho princip je založen na změně frekvence vlastních kmitů křemíkového monokrystalu v důsledku přítomnosti dodatečné hmoty na jeho povrchu. Monitor se skládá ze dvou částí – vlastní sondy umístěné v recipientu vakuového systému a vyhodnocovací elektronické jednotky. Podmínkou určení správné tloušťky filmu je zadání přesné hustoty rostoucího materiálu.

Důležitým parametrem vakuové depozice je rychlost růstu filmu. Pro dosažení vysoké homogenity filmu (případně dokonalosti krystalické struktury) jsou obvykle voleny nízké depoziční rychlosti (0,01 – 1 nm/s). Příprava vakuově deponovaných filmů je jiným způsobem, jak obejít nerozpustnost základních látek v organických rozpouštědlech.

3.2 Růst tenkých vrstev

K popsání strukturního vývoje polykrystalických tenkých vrstev [5] jsou využity růst a spojování krystalů. Tyto procesy jsou unikátní pro každý stupeň strukturního vývoje vrstvy. Je to způsobeno tím, že strukturní podmínky kontrolující tyto procesy, jsou unikátní v každém stádiu růstu. Vývoj specifických struktur v polykrystalických tenkých vrstvách je diskutován vzhledem k přirozené kodepozici nečistot a aditiv a k jejich akumulaci na povrchu rostoucích krystalů.

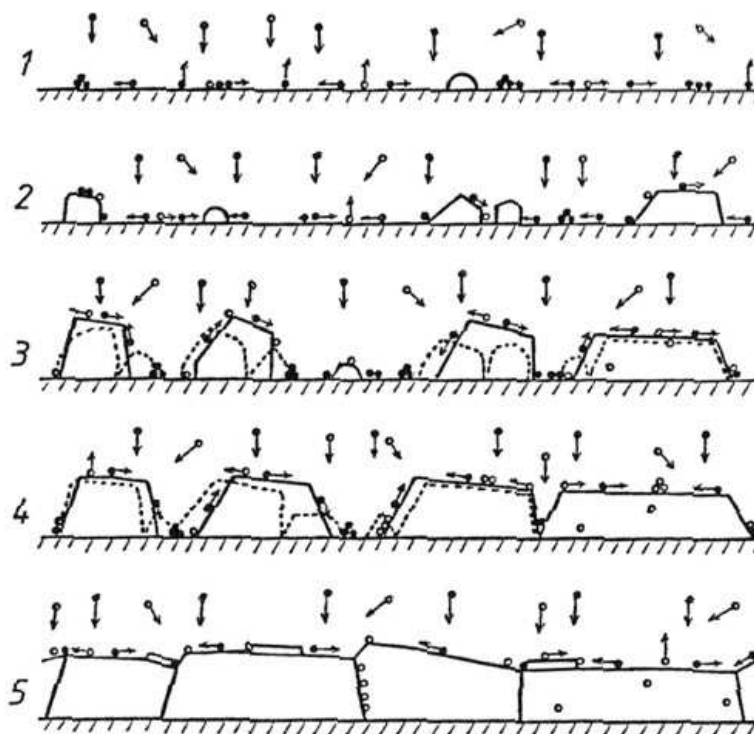
3.2.1 Růstová stadia a procesy strukturního vývoje tenkých vrstev

Následně popsáný mechanismus růstu tenkých vrstev metodou PVD (physical vapour deposition) je idealizovaný případ, kdy růstu vrstvy nepřekáží vázané nečistoty na podložkách, především voda, a adsorpce zbytkových plynů během depozice, nejčastěji uhlovodíků.

Atomické procesy, které tvoří polykrystalickou tenkou vrstvu jsou identické s procesy růstu krystalu. Jsou unikátní pro každou etapu strukturního vývoje, protože růstové podmínky každé fáze jsou unikátní a jsou ovlivněny strukturními podmínkami během předchozího stupně.

Rozlišujeme 5 základních stupňů procesu růstu vrstvy:

- nukleace,
- růst krystalů
- koalescence
- vyplňování kanálků
- růst souvislé vrstvy



Obr. 5: Stadia strukturního vývoje tenkých vrstev: 1 – nukleace, 2 – růst (zrn) krystalů, 3 – koalescence, 4 – vyplňování kanálků, 5 – růst souvislé vrstvy

3.2.1.1 Nukleace

Kondenzace začíná nukleací [5], která vytváří shluky pevných nebo kapalných fází. Jádra jsou v mnoha případech propojena do aktivních center přítomných na povrchu substrátu. Na homogenním povrchu sustrátu bez defektů je kinetika statistické nukleace určena vývojem souboru adatomů*. Tato změna je kontrolována teplotou substrátu, počtem dopadajících adatomů a adsorpcí s difúzní energií mezi povrchem a adatomy. Fázový stav jader je ovlivňován bodem tání kondenzujícího materiálu, teplotou substrátu, adhezní energií

* Adatom – zkratka slov adsorbovaný atom, jde o atom nacházející se na povrchu krystalu.

a přítomností nečistot. Nehomogenita struktury a chemická kompozice povrchu substrátu vytváří změny v lokálních nukleačních podmínkách a projevuje se jako dekorační vzory jak na povrchu jednotlivých krystalů, tak na amorfním substrátu.

3.2.1.2 *Fáze růstu krystalů*

Po nukleaci následuje růst jednotlivých krystalů rozptýlených po povrchu substrátu. Nebereme-li v úvahu fakt, že se soubor adatomů může překrývat, tak „primární krystaly“ rostou navzájem nezávisle. Orientace a defektní struktura krystalů i to, jak jsou uspořádány na substrátu, ovlivňuje proces růstu krystalu. Růst jednotlivých krystalů probíhá připojováním adatomů dopadajících z par na substrát a povrchovou difúzí adatomů adsorbovaných na povrchu substrátu, které migrují do krystalů. Předpokladem pro růst těchto krystalů je, že jsou umístěny na substrátu. Příchozí atomy nejsou isotropní, ale obvykle následují definované proudy par.

Přítomnost proudů par ovlivňuje počet dopadajících adatomů na stranách krystalů a může ovlivňovat rychlost růstu. Samotné šíření adatomů po povrchu může být redukováno snížením teploty nebo přítomností nečistot na povrchu krystalu. Za takových okolností bude směr proudů par výrazně ovlivňovat strukturální vývoj vrstvy.

3.2.1.3 *Fáze koalescence*

Jde o velmi specifickou fázi růstu ve strukturním vývoji tenké vrstvy [5]. Srůstání nastává, když se rostoucí sousední zrna začnou navzájem dotýkat, během tohoto procesu se předtím izolovaná zrna propojují a vzniká nový strukturní element. K popsání koalescence jsou použity jevy slinutí. Hlavní procesy koalescence jsou tedy formování krků, vyplňování povrchu krků, formování mezizrnové struktury (okrajů zrn), pohyb ven z okrajů zrn pomocí difúze (rekrytalizace). Koalescence může být rozdělena na kompletní, kdy se uplatní všechny zmíněné procesy a nekompletní, kdy nenastává rekrytalizace. Během kompletní koalescence se struktura všech krystalů přeorganizuje a zformují se nové jednotlivé krystaly. Nekompletní koalescence produkuje některé druhy mezizrnových prostor, obsahujících defekty, malé nebo velké rohy krystalů, které jsou někdy kontaminovány.

Pod elektronovým mikroskopem můžeme pozorovat dva druhy koalescence. Typ I. je velmi rychlý jev a je nazýván „liquid-like“, protože připomíná spojování kapiček. Tento jev je typický v případě malých krystalů a v případě kompletní koalescence vyúsťuje ve vývoj třídimenzionálních, rovnoosých krystalů. Je to doprovázeno silným smrštěním krystalů opouštějících nepokrytý povrch substrátu. Na tomto povrchu kondenzace vyúsťuje v sekundární nukleaci a růst nových zrn neboli sekundárních krystalů. U Typu II. koalescence probíhá spíše pomalu, může být opět kompletní nebo nekompletní, každopádně utváří dvourozměrné ostrůvky s nepravidelným tvarem. Dochází ke spojování okrajů zrn.

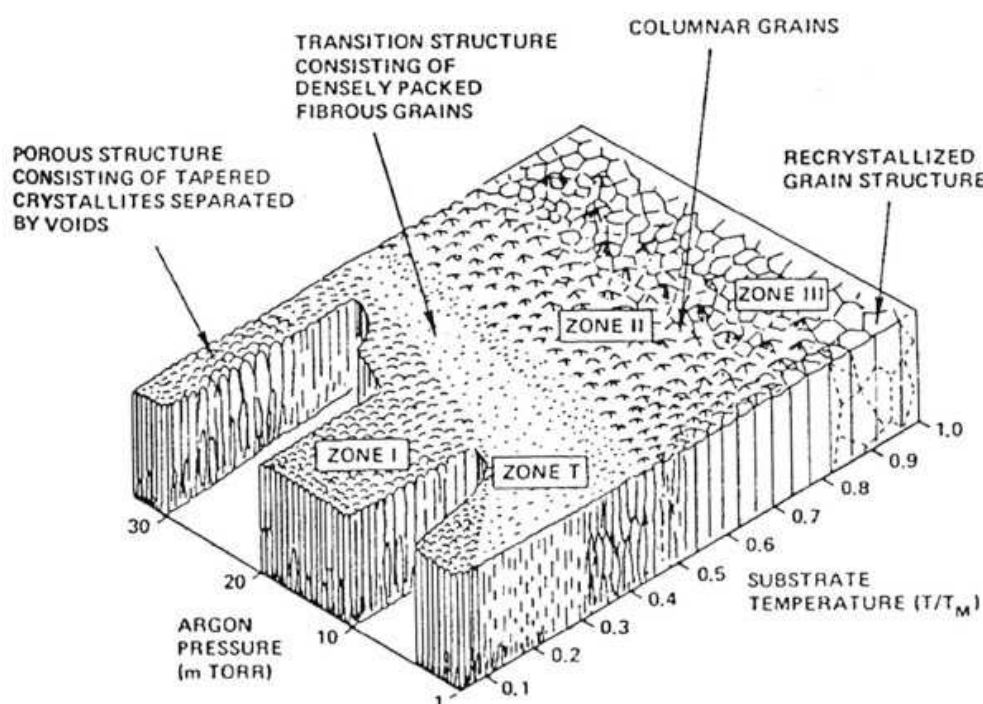
Za ideálních podmínek probíhá přeorientování ve směru snížené volné energie, která je určena částečně energií na rozhraní mezi krystaly a substrátem a částečně rozměry krystalů. V růstové fázi kdy začíná koalescence primárních krystalů mají zrna téměř stejný rozměr. Tato první koalescence a následná koalescence primárních krystalů přispívají k usměrnění orientace krystalu a k vývoji textur. Nicméně krystaly rostoucí při sekundární nukleaci v okolí velkých primárních krystalů budou mít malou velikost, jestliže se přiblíží k primárním a splynou s nimi. Tato koalescence může ovlivnit orientaci primárních krystalů jen velmi

málo. Materiál sekundárních krystalů zvětší objem a mírně i velikost těch velkých primárních. Koalescence sekundárních krystalů opustí holé plochy substrátu a proces sekundární nukleace a růstu zrn se opakuje. Díky tomu mohou kanálky mezi ostrůvky primárních krystalů existovat poměrně dlouhou dobu růstu vrstvy a proto mohou primární krystaly nashromáždit více materiálu, než dopadá přímo na jejich povrch z toku par. Při analýze se potom může ukázat koexistence textur a náhodné orientace způsobené sekundárními krystaly v kanálcích.

Výše zmíněné jevy charakterizující kompletní koalescenci mají silný vliv na strukturní vývoj, hlavně když kompletní koalescence probíhá po dlouhou dobu. V tom případě má nukleace menší vliv na vývoj struktury.

3.2.1.4 Růst krystalů v polykrystalických ostrůvcích a v souvislých polykrystalických vrstvách

Struktura vrstvy [5] v těchto růstových stádiích je charakterizována přítomností ohraničení zrn různých typů a různou orientací krystalů. Okraje zrn vyčnívají nad povrch filmu a mohou tak představovat přednostní místa pro monovrstevnou nukleaci. Může tedy vzniknout rozdílná rychlost růstu mezi různě orientovanými krystaly a ty tak mohou růst i přes sebe navzájem. Touto teorií lze vysvětlit morfologii růstu tenkých vrstev kdy jsou četné krystaly natlačeny k povrchu substrátu. Okraje zrn se tedy mohou posunovat což může vyústit ve zhrubnutí zrn a rekrytalizaci během depozice. Tyto předpoklady jsou vztaženy pro ideální jednosložkové systémy. V tom případě jsou elementární procesy a vývoj struktury určeny vlastnostmi substrátu a materiálem vrstvy a také teplotou substrátu. Takto vzniklé tenké vrstvy tedy budou mít malé množství defektů, okraje zrn budou mobilní a struktura bude moci být modifikována pomocí úpravy ohřevu. Povrchová topografie bude odrážet velikost a vztahy mezi orientací krystalů. U většiny reálných tenkých vrstev je ale struktura velmi odlišná od té ideální. Je to způsobeno hlavně vlivem nečistot přítomných v prostředí, v odpařovaném materiálu. Z Obr. 6 je patrný výrazný vliv teploty podložek na mechanismus růstu a výslednou strukturu.



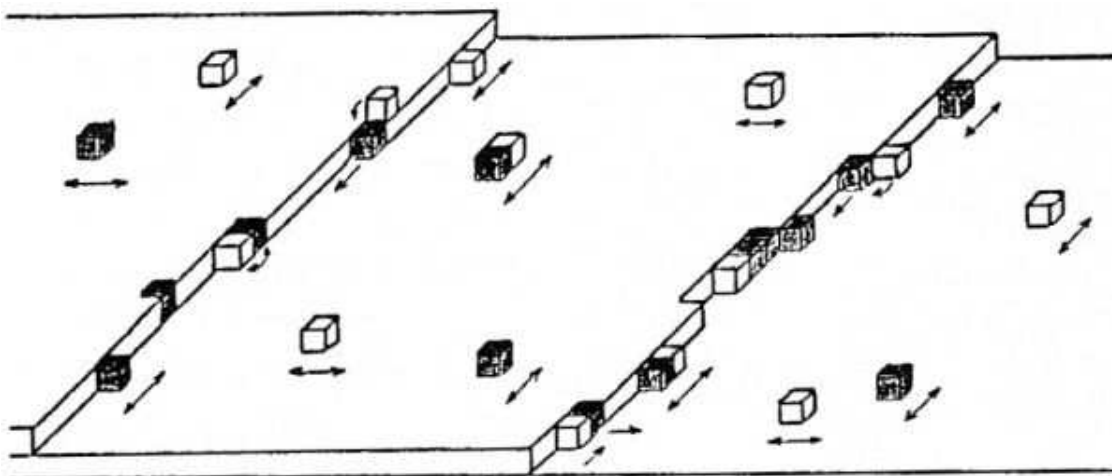
Obr. 6: Závislost morfologie výsledné vrstvy na tlaku a teplotě kondenzace

3.2.2 Vliv nečistot a aditiv na strukturní vývoj

Analýza experimentálních výsledků na tenkých vrstvách a procesů formování tenkých vrstev naznačuje, že strukturní, fyzikální a chemické vlastnosti reálné tenké vrstvy mohou být lépe pochopeny, jestliže budeme na vývoj struktury vrstev pohlížet jako formování vícesložkových systémů [5]. Především můžeme předpokládat kódepozici nevyhnutelných nečistot. Efekt nečistot, příměsí nebo ostatních komponent je velmi důležitý, jestliže jejich koncentrace překročí jejich limit rozpustnosti v hlavní komponentě za dané teploty. Za těchto podmínek dojde k jejich segregaci během procesu budování atomické struktury a při kompletní koalescenci krystalů. Vývoj struktury je tedy velmi citlivý vůči nečistotám a aditivům, dokonce i když je jejich koncentrace extrémně nízká. Je to hlavně proto, že aktivní místa na rostoucím krystalu, jejichž adatomy budující strukturu jsou propojeny do mřížky, jsou neaktivnější při přitahování nečistot a při katalýze povrchovým chemických reakcí. Druh nečistot má také silný vliv na fyzikální procesy povrchů, například blokováním povrchové difúze a měněním volné povrchové energie.

Proces způsobující segregaci některých druhů nečistot je shromažďuje v některých místech povrchu rostoucího krystalu a vytváří zde tak novou pevnou fázi. V závislosti na koeficientu povrchové difúze mohou nashromážděné složky vytvářet třídímenzionální nebo dvoudímenzionální oddělené vrstvy pokrývající stále větší a větší oblast na povrchu rostoucích krystalů. Tyto segregace silně ovlivní růst krystalu a mohou vést až k zaoblení tvaru krystalů. Jestliže jsou větší oblasti povrchů krystalu překryty těmito vrstvami nečistot, při kondenzaci dochází k opakované nukleaci.

Proces indukované segregace nečistot a formování nových pevných fází na površích rostoucích krystalů vytvoří specifické povrchové předpoklady pro růst krystalů. Tyto modifikované podmínky mohou kompletně změnit růst jednotlivých krystalů a jejich koalescenci, stejně jako růst souvislé vrstvy v kontrastu oproti případu přípravy ideální vrstvy.



Obr. 7: Model segregace nečistot během jednotlivých kroků růstu, černé kostky jsou nečistoty, bílé kostky jsou adatomy.

Růst krystalů v polykrystalických ostrůvcích a v souvislých tenkých vrstvách je řízen hlavně typem a čistotou okrajů zrn. Model byl navrhován analýzu jevu růstu krystalů vztažených k okrajům zrn při různých podmínkách.

Rozhraní čistých okrajů zrn a volného povrchu představuje aktivní místa pro nukleaci dvoudimenzionálních monovrstev. V tom případě růst začíná na hranicích zrn a rozšiřuje se do center ploch sousedních krystalů. Proces indukované segregace nečistot na propagačních krocích bude shromažďovat nečistoty v centrech ploch krystalů. Okraje zrn a přiléhající povrchové oblasti zůstanou čisté.

Při vyšší koncentraci nečistot může jejich vrstva nakonec překrýt celý povrch krystalů. Jejich růst bude blokován a kondenzace nastane opakovanou nukleací krystalů. Tyto procesy se během depozice mnohokrát zopakují. Vytvoří se globulární struktury a rozhraní mezi krystaly bude překryto fází nečistot. Velikost krystalů bude záviset na koncentraci nečistot. Stejně tak může dojít i k tvorbě mikrokrystalických struktur.

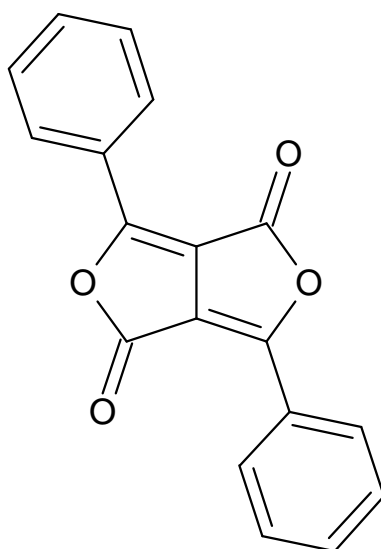
Na vzduchu může ještě docházet k samovolné rekrystalizaci materiálu a tím ke změně jeho morfologie. Ten to jev je většinou nežádoucí. K rekrystalizaci dochází hlavně na různých defektech, ať už v podložce nebo vrstvě samotné a postupně se šíří do okolí.

4 DIKETOFURANOFURAN

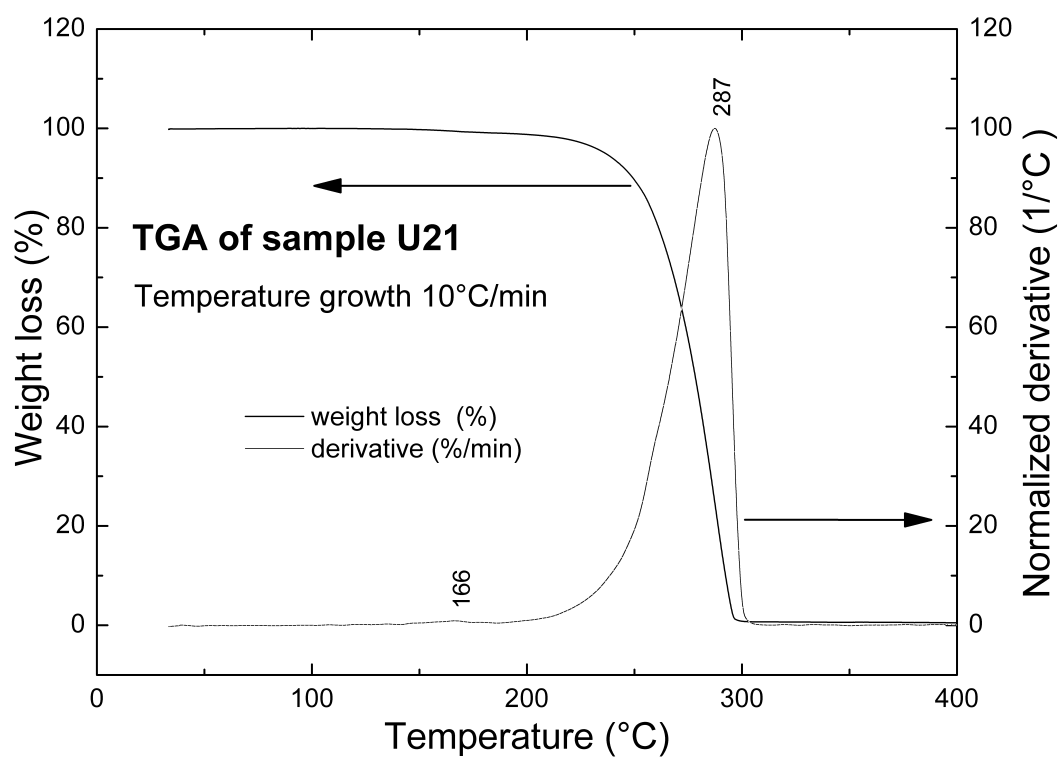
Tuto látku pro náš experiment připravil VÚOS v Pardubicích a byla označena jako látka U21. Strukturní vzorec a nomenklaturní název je na Obr. 8. Je to látka velmi výrazně žlutá, je tedy využitelná jako organický pigment. Termogravimetrická analýza (TGA)* látky U21 (viz Obr. 9) v dusíku ukázala tepelnou stabilitu až ke 200°C, kde začíná látka sublimovat. Vyskytl se malý pík u 166°C, což může být přítomnost nějaké neznámé znečišťující látky. Maximální sublimace je nastává při 287°C a žádný zbytek nebyl přítomen při teplotě nad 300°C. Nic nenasvědčuje možnosti pyrolýzy, jednoduchý pík derivační křivky svědčí o jednoduché čisté látce, která se netaví, ale sublimuje. Materiál může být přečištěn při žhání na 170°C, kdy se nečistoty vypaří a uniknou. Po změření rozměrů tablety a jejím zvážení byla přibližná hustota látky stanovena na 1,4 g.cm⁻³. Látka není rozpustná ve vodě a je omezeně rozpustná v organických rozpouštědlech. Díky svému systému konjugovaných dvojných vazeb projevuje slabou elektrickou vodivost, očekávají se podobné vlastnosti jako u DPP látek.

Aby bylo možno s látkou dobře pracovat, byla na ručním lisu lisována do malých tablet o průměru 5 mm. Tablety se dají dobře přenášet a před a po ukončení napařování byly zváženy, aby se určil úbytek materiálu.

* Při TGA se vzorek analyzované látky kontrolovaně zahřívá – neizotermně nebo izotermně – za současného vážení a zaznamenává se průběh hmotnosti v závislosti na teplotě a čase.



Obr. 8: *Strukturní vzorec 3,6-diphenyl-1H,4H-furo[3,4-c]furan-1,4-dion*



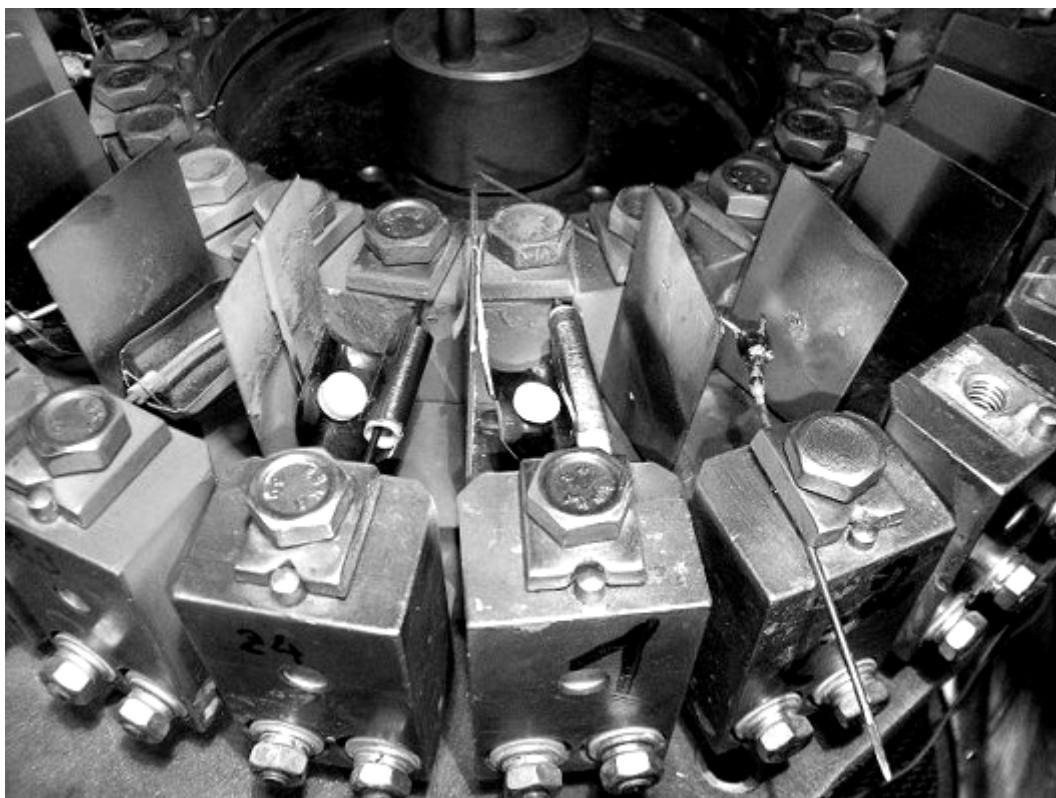
Obr. 9 *Termogravimetrická analýza U21*

5 APARATURA

5.1 Aparatura B 55.3

Veškeré napařování zkoumaného materiálu na podložky bylo prováděno na vakuové aparatuře B 55.3 od firmy Veb HochVakuum Dresden [7] - viz schéma na Obr. 11. Recipient je zvedán hydraulicky, ventily 1, 2, 3 jsou ovládány elektromechanicky. K recipientu jsou dále připojeny měřiče tlaku: Piraniho a Penningův vakuometr. Dále je přes stěnu recipientu vyveden kontakt pro měřič tloušťek, který pracuje na principu snímání změny frekvence křemenného krystalu vlivem rostoucí tenké vrstvy na jeho povrchu.

Uvnitř recipientu je několik držáků, které umožňují přichytit vzorky v libovolných pozicích. Dále je uvnitř otočný karusel, ovladatelný i z venku, přes otočnou průchodku, s možností umístění až 24 různých elektricky vyhřívaných odpařovadel, do kterých se umisťují látky určené k odpaření – Obr. 10. Každá lodička je zavěšena na wolframovém drátu, který se při průchodu elektrického proudu rozžhává a zahřívá materiál. Tvar lodičky způsobuje fokusaci sálání na tabletu odpařovaného materiálu a brání sálání na substráty, takže odpařování způsobuje minimální nežádoucí ohřev podložek s rostoucími vrstvami. Díky tomu, že materiál není zahříván kontaktně, ale sáláním, nedochází ve větší míře k pyrolýze a materiál se taví a postupně odpařuje, nebo obvykleji sublimuje z pevné fáze. Nedochází tak k prskání kapiček nebo tuhých klastrů, které mohou narušovat homogenitu kondenzující tenké vrstvy.

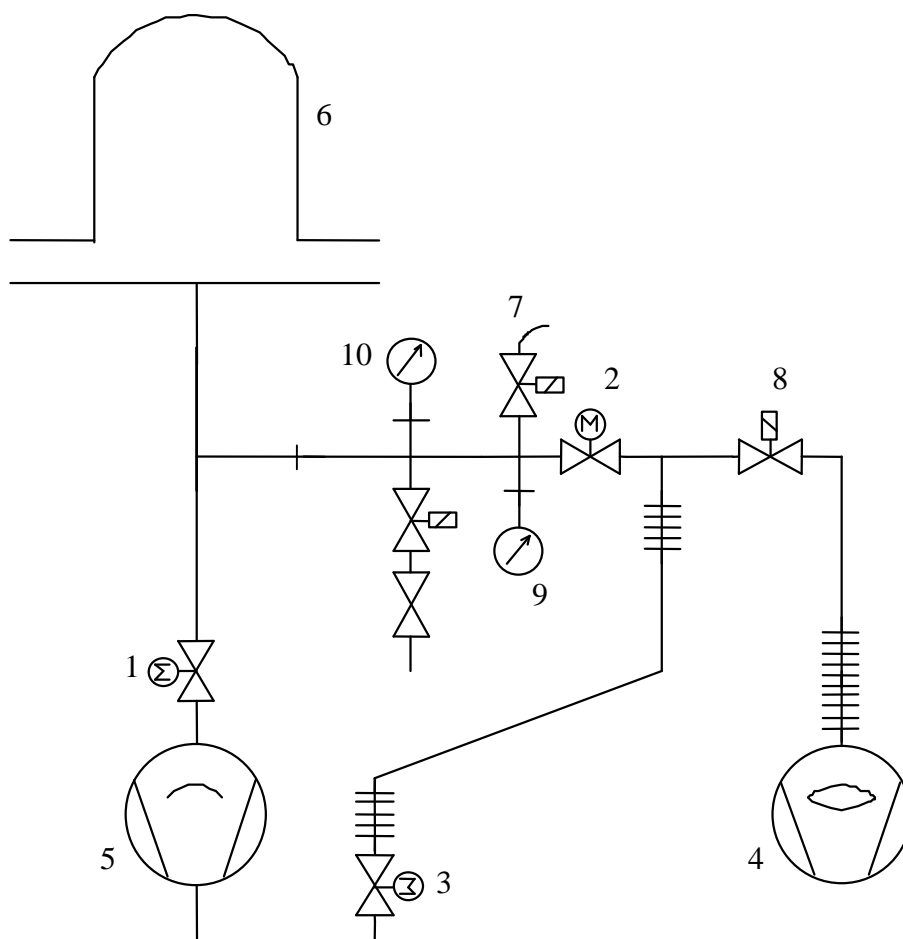


Obr. 10 Otočný karusel, na wolframovém drátu je zavěšená lodička s vloženou tabletou

5.1.1 Technické parametry napařovací aparatury B55.3 Hoch Vakuum Dresden

Tabulka 2: parametry aparatury

Rozměry vakuové komory	550 x 600 mm
Napařovací plocha	0,22 m ²
Celková hmotnost	1 200 kg
Výkon odpařovadel	2,5 kVA
Proud odpařovadel	200 A
Črpační rychlost rotační vývěvy	30 m ³ ·h ⁻¹
Črpační rychlost difúzní vývěvy	3 000 l·s ⁻¹
Dosažitelný tlak	2,6·10 ⁻⁴ Pa



Obr. 11: Schéma vakuové napařovací aparatury B55.3: 1 – ventil 1; 2 – ventil 2; 3 – ventil 3; 4 – rotační olejová vývěva; 5 – difúzní olejová vývěva; 6 – recipient; 7 – zavzdušňovací ventil; 8 – oddělovací ventil rotační vývěvy; 9 – Pirani vakuometr; 10 – Penning vakuometr

5.1.2 Postup při napařování

Při obsluhování aparatury je třeba dodržet následující kroky:

- 1) zapnout hlavní vypínač aparatury
- 2) zapnout přívod chladící vody (voda zároveň slouží k hydraulickému zvedání recipientu)
- 3) zapnout předčerpávání rotační vývěvou, otevřít deskový ventil 3, zapnout difúzní vývěvu, předčerpává a nahřívá se tak difúzní vývěva, zatímco lze manipulovat s přípravou napařování v komoře
- 4) zavzdušnit komoru ventilem 7 a otevřít komoru otevřením ventilu vody do hydraulického zvedáku
- 5) vložení a nastavení lodiček, materiálu, podložek, případně také měřiče tlouštěk a vyhřívání podložek.
- 6) spustit recipient vypuštěním vody z hydraulického zvedáku ventilem vody
- 7) zavřít ventil 3 a tím cestu přes difúzní vývěvu, její oddělení, otevřít ventil 2 a tím přímou cestu od rotační vývěvy do komory pro její předčerpání
- 8) po dosažení tlaku řádově pod 10 Pa zavřít ventil 2 a tím předčerpávací cestu
- 9) otevřít ventily 3 a 1, tím dojde k čerpání difúzní vývěvou
- 10) zapnout napájení transformátoru pro odpařovadla
- 11) regulačním autotransformátorem nastavit proud žhavicí odpařovadla
- 12) po skončení napařování se vyjmou vzorky podle postupu opakovaného od bodu 4)
- 13) po ukončení práce vypneme topení difúzní vývěvy a aparaturu uvedeme do stavu podle bodu 7) a necháme nejméně 20 minut čerpat rotační vývěvou. Poté teprve zavřeme ventil 2 a vypneme rotační vývěvu.

5.2 Aparatura U311.B

Tato aparatura od firmy TESLA [8] pracuje na podobném principu jako výše zmíněná B 55.3. Opět jsou zde přítomny rotační a difúzní vývěva, Piraniho a Penningova měřka. Oproti aparatuře B 55.3 může tato dosáhnout nižších tlaků díky lepšímu utěsnění (okénka utěsněna pomocí india). Další výhodou je, že ve zředěném plynu můžeme zapálit výboj, který nám pomůže očistit povrch podložky a umožní tak napařovanému materiálu lépe přilnout k povrchu podložky.

Tabulka 3: parametry aparatury

Rozměry vakuové komory	500 x 620 mm
Obsah komory	90 litrů
Maximální plocha napařování	0,2 m ²
Celková hmotnost	800 kg
Příkon	8 kVA
Čerpací rychlost rotační vývěvy	25 m ³ ·h ⁻¹
Čerpací rychlost difúzní vývěvy	2 000 l·s ⁻¹
Dosažitelný tlak	1,33·10 ⁻⁵ Pa

6 RASTROVACÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP

6.1 Princip SEM

Rastrovací elektronový mikroskop (Scanning Elektron Microscope SEM) [6] využívá na získávání informací o objektu fokusovaný elektronový svazek, který se zkoumaným vzorkem interaguje. V porovnání s optickým mikroskopem využívajícím na osvětlení vzorku proud fotonů s vlnovou délkou ve viditelné oblasti, elektronový mikroskop má přibližně o tři rády lepší teoretickou rozlišovací schopnost, protože vlnová délka elektronu s energií 20 eV je $\sim 10^{-10}$ m. Rastrovací elektronový mikroskop (SEM) nikdy nevytváří kompletní obraz v jednom okamžiku. Fokusovaný svazek elektronů skenuje povrch vzorku postupně po řádcích. V každém místě vzorku ztrácí svazek jistou část svojí energie v množství elastických a neelastických interakcí se vzorkem, kde je generovaná skupina odražených, sekundárních a Augerovských elektronů, charakteristické a brzdné rentgenové záření a též fotony z viditelné, infračervené a ultrafialové oblasti spektra. Zdrojem těchto signálů jsou specifické oblasti vyzařování, tzv. interakční objem, jehož hloubka a tvar silně závisí od energie elektronového svazku, atomového čísla prvku ve vzorku a od úhlu náklonu vzorku. Vzorek tvořený převážně atomy s vysokým atomovým číslem absorbuje nebo zastaví víc elektronů, a tedy interakční objem bude menší. Čím větší je urychlovací napětí, resp. energie elektronů ve svazku, tím je interakční objem větší. Při naklonění povrchu vzorku oproti poloze kolmé na směr elektronového svazku se interakční objem zmenšuje. Výsledná rozlišovací schopnost SEM je daná právě rozměry oblasti vzorku, z které vycházejí detekované částice. Ta kromě energie elektronů ve svazku (resp. vlnové délky elektronů) podstatně závisí na průměru dopadajícího svazku. Proto velmi důležitou součástí elektronového mikroskopu je elektronová optika.

Odražené elektrony vznikají pružnými interakcemi s atomy vzorku a neztrácejí přitom část svojí energie. Produkce těchto elektronů se mění s atomovým číslem prvku zastoupeným ve vzorku. Proto se prvky s vyšším atomovým číslem jeví světlejší než ty s nižším číslem při pozorování vzorku detektorem odražených elektronů. Odražené elektrony je možné využít i na získání krystalografických informací o vzorku.

Sekundární elektrony vznikají interakcí primárních elektronů s elektrony ve vzorku. Pocházejí z valenčního nebo vodivostního pásu vzorku nebo vznikají v případě, když primární elektron přechází blízko atomu vzorku, dostatečně blízko na to, aby mohl odevzdat část svojí energie elektronu s nižší energií, obvykle nacházejícího se v K-vrstvě. To způsobuje nezanedbatelný pozorovatelný pokles energie primárního elektronu s malou změnou jeho směru a ionizaci atomu vzorku za vzniku tzv. sekundárního elektronu, který opouští elektronový obal s nižší kinetickou energií než primární elektron. Každý primární elektron může vytvořit víc sekundárních elektronů. Tvorba sekundárních elektronů velmi úzce souvisí s topografií. Vzhledem k jejich nižší energii jen elektrony vytvořené velmi blízko povrchu (< 10 nm) dokáží ze vzorku vystoupit a podílet se na signálu. Kvůli nízké hodnotě jejich energie detektor sekundárních elektronů využívá kolektor – mřížku s aplikovaným kladným potenciálem, aby se zabezpečil jejich vstup a následnou registraci v detektoru.

Augerovy elektrony vznikají jako důsledek snižování energie atomu vzorku po ionizaci některé vnitřní vrstvy elektronového obalu atomu vzorku. Tehdy v atomu existuje na nižší hladině vakance, kterou zaplní některý elektron z vyšší hladiny. Tento přeskok může být doprovázen emisí tzv. virtuálního fotonu, což znamená, že foton neopouští elektronový obal, ale uvolní další elektron, jehož ionizační energie je menší než energie virtuálního fotonu

a nazývá se Augerův elektron. Vznikat může v atomech s minimálně 3 elektrony, proto H a He nemohou být touto metodou identifikovány. Augerovy elektrony mají charakteristickou energii v závislosti od atomu prvku, z kterého pocházejí, a poskytují tedy informaci o složení. Vzhledem k vysoké pravděpodobnosti jejich záchytu vzorek opouštějí pouze ty, co pocházejí z nejvrchnějších vrstev vzorku (< 3 nm).

Vznik charakteristického rentgenového záření souvisí opět s deexcitací atomu po uvolnění elektronu z vnitřní vrstvy a následném přeskočení elektronu z vyšší hladiny k zaplnění této vakance. Je tedy druhou možností, jak může atom snížit svou energii. Toto záření (rentgenové) je opět charakteristické pro daný prvek a tento signál se proto využívá na identifikaci prvkového složení vzorku. Spojité (brzděné) rentgenové záření vzniká v důsledku interakcí elektronu s elektrickým polem atomu, které zakřivuje jeho původní trajektorii a ve spektru se projevuje jako spojité pozadí v intervalu energií od nulové hodnoty až po hodnotu energie primárních elektronů. Intenzita spojitěho záření klesá exponenciálně s jeho energií.

6.1.1 Technický popis:

Mezi hlavní součásti elektronového mikroskopu [6] patří elektronové dělo, elektronová optika, pracovní komora, vakuový systém a detektory. Nejčastěji používaný typ elektronového děla se skládá z následujících tří součástí nacházejících se po dobu provozu ve vakuu $\sim 10^{-4}$ Pa. Katoda je ve formě vlákna (nejčastěji wolframového), z kterého se elektrony uvolňují procesem termoemise a v okolí hrotu vlákna vzniká oblak elektronů. Katoda je na proměnlivém potenciálu (-200 V až -30 kV). Druhou součástí je Wehneltův válec, na který je aplikovaný malý záporný potenciál (-200 V). Má úlohu modulátoru toku elektronů a první fokusační čočka, redukuje svazek elektronů na průměr ~ 10 až $100 \mu\text{m}$. Třetí součástí je uzemněná anoda, která má za úlohu urychlovat elektrony. Rozdíl potenciálů katody a anody se nazývá urychlovací napětí a určuje energii a tedy i vlnovou délku elektronů. Anoda obsahuje v středu malý otvor, který umožňuje přechod jen těch elektronů, které přicházejí blízko osy. Elektronová optika obsahuje několik kondenzorových čoček (obvykle dvě), jejichž úlohou je fokusovat elektronový svazek. Mezi nimi umístěné pevné aperturní otvory monochromatizují svazek elektronů. Další součástí je objektivová čočka, která fokusuje svazek do co nejmenšího rozměru s cílem co nejlepšího rozlišení. Poslední součástí jsou skenovací čočky vychylující svazek elektronů po zvolené části povrchu vzorku.

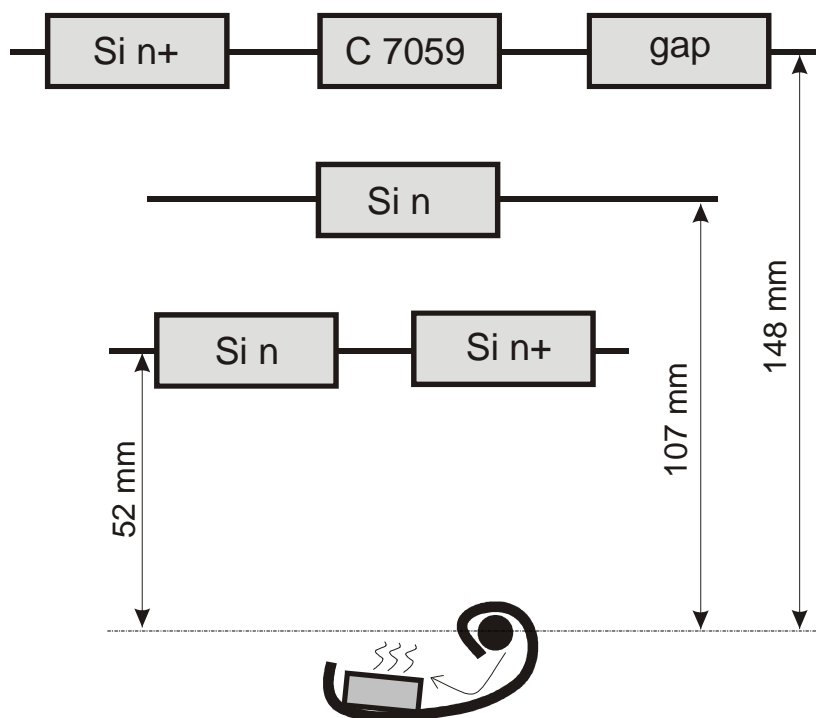
Pracovní komora, v které je umístěn zkoumaný vzorek, je většinou vyčerpaná na tlak $10^{-3} - 10^{-4}$ Pa. Signál vznikající při interakci elektronového svazku se vzorkem má různé formy, např. odražené, sekundární elektrony apod. Na detekci každého typu signálu se obvykle používá speciální detektor. Detektor sekundárních elektronů se obvykle skládá z kolektoru, scintilátoru, světlovodu a fotonásobiče. Nízkoenergetické sekundární elektrony jsou nejprve shromážděny za pomoci kolektoru – mřížky s aplikovaným kladným potenciálem, dále jsou urychlovány směrem na scintilátor, kde produkují fotony vedené světlovodem do fotonásobiče. Signál dopadající na první fotokatodu se opět konvertuje na proud elektronů, který se ve fotonásobiči zesiluje. Detektor určený na sběr a analýzu odražených elektronů je obvykle v koncentrické konfiguraci s elektronovým svazkem, který maximalizuje prostorový úhel, ze kterého je signál sbírán. Detektor obvykle obsahuje scintilátor nebo je typu polovodičového. V případě takového symetrického sběru se zvýrazňuje kontrast vzhledem na atomová čísla prvků vzorku. Využitím směrového (asymetrického) typu detektoru se naopak zvýrazňuje topografie vzorku.

7 EXPERIMENT

7.1 Vliv vzdálenosti podložky na vlastnosti tenké vrstvy

Při tomto pokusu byl zkoumán vliv vzdálenosti podložky od odpařovadla a tím i tloušťky vrstvy na morfologii připravené vrstvy. Podložky byly přichyceny v držácích uvnitř recipientu, takže bylo možné přesně nastavit jejich polohu a výšku. Bylo použito celkem 6 podložek (viz Obr. 12) – 2 podložky křemíku Si n, 2 podložky obohaceného křemíku Si n+, sklíčko C7059 a gap na korundu. Křemík typu Si n+ je silně legovaný, především fosforem a antimonem, jeho specifický odpor je v řádu setin až tisícín Ωcm , je vodivý a proto se používá jako podložka v elektronové mikroskopii. Křemík typu Si n je nízkolegovaný, jeho specifický odpor je v řádu jednotek až desítek Ωcm . Tento křemík je ovšem transparentní v infračervené oblasti a proto se používá jako podložka pro infračervenou spektroskopii. Sklo C7059 Corning je speciální bezalkalické sklo používané pro elektronické účely, má vysoký specifický odpor. Gap na korundu je složen z několika částí. Jako podložka je použit glazovaný korund, na něm jsou hliníkové elektrody v koplanárním uspořádání pro elektrické měření, mezi nimi je mezera 8 μm .

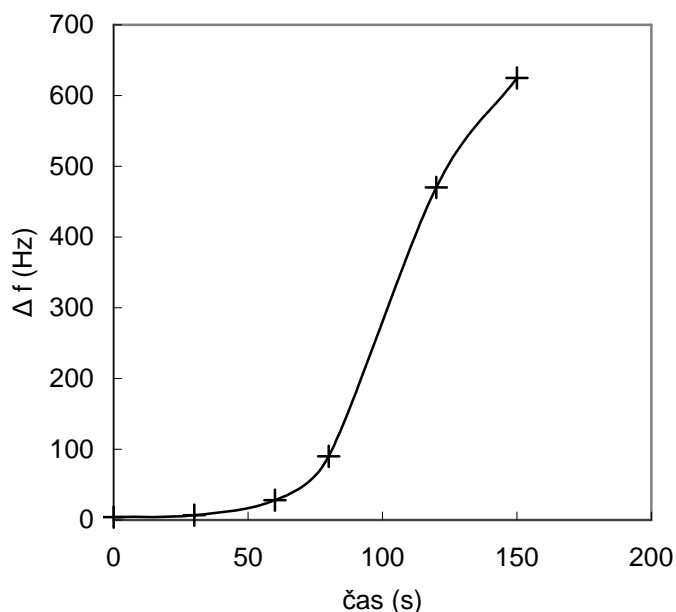
Ve výšce 148 mm byl umístěn také měřič tlouštěk, díky sledování změny frekvence je možné určit rychlost napařování a přibližnou tloušťku vrstvy. Hlavní součástí měřiče tlouštěk je křemenný krystal o průměru 14 mm a tloušťce 0,5 mm. Na krystalu jsou připevněny elektrody, krystal kmitá na frekvenci 5 MHz. V průběhu depozice dochází ke změně hmotnosti krystalu, mění se Youngův modul a frekvence kmitání krystalu. Krystal je připojen k měřicímu zařízení, uvnitř kterého je integrovaný obvod. Frekvence obvodu se na začátku nastaví na stejnou frekvenci kmitání, jakou má krystal, v průběhu depozice se frekvence krystalu mění a přístroj zobrazí rozdíl Δf . Tloušťka vrstvy se vypočítá podle rovnic (1) a (2).



Obr. 12: Schéma rozmístění podložek během napařování

Tabulka 4: průběh napařování

čas (s)	Δf (Hz)
0	4
30	7
60	28
80	90
120	470
150	625

**Obr. 13: Graf průběhu napařování**

Tloušťka připravené vrstvy, umístěné ve stejné vzdálenosti jako měřič tlouštěk, se vypočítá následujícím způsobem:

$$d_1 = \frac{\Delta f}{c \cdot \rho} = \frac{625}{55,6 \cdot 1,4} = 87 \text{ nm} \quad (1)$$

(d_1 – tloušťka vrstvy; Δf – změna frekvence; c – konstanta přístroje;

ρ – hustota napařované látky)

Tloušťka dalších vrstev se určí přepočtem:

$$d = d_1 \cdot \left(\frac{l_1}{l}\right)^2 = 87 \cdot \left(\frac{148}{107}\right)^2 = 153 \text{ nm} \quad (2)$$

(d_1 – tloušťka první vrstvy; l_1 – vzdálenost první vrstvy; d – tloušťka druhé vrstvy;

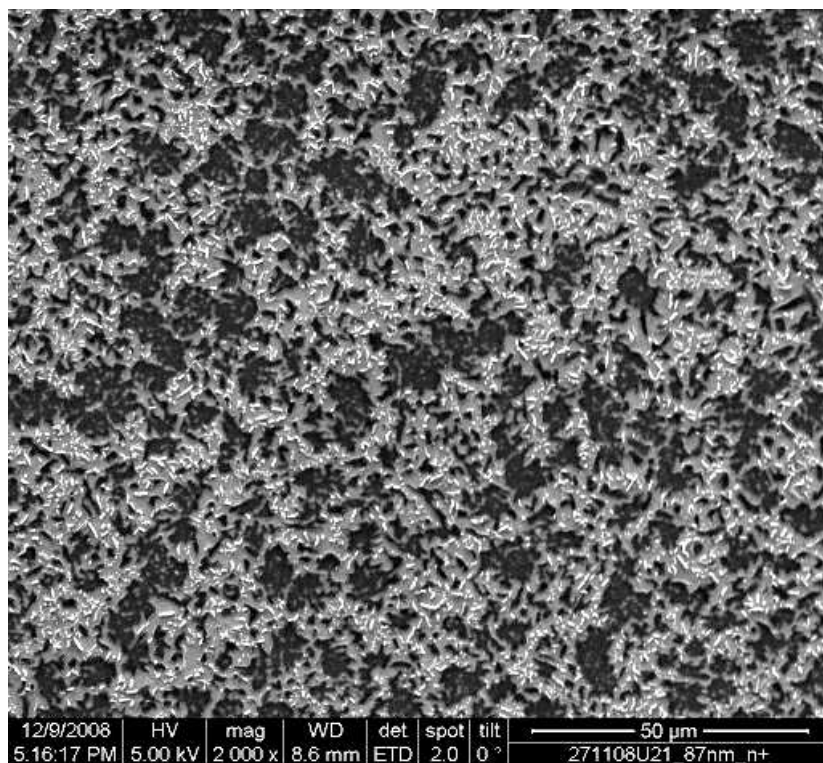
l – vzdálenost druhé vrstvy)

Připravené vrstvy tedy měly následující tloušťky:

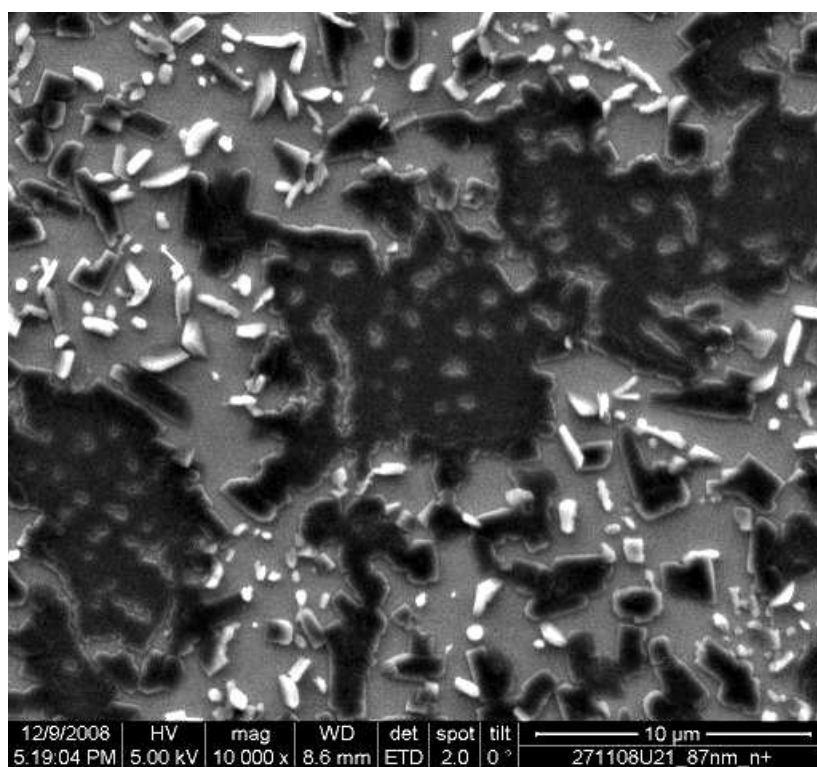
Tabulka 5: tloušťky vrstev

Vzdálenost podložky	Tloušťka vrstvy
52 mm	649 nm
107 mm	153 nm
148 mm	87 nm

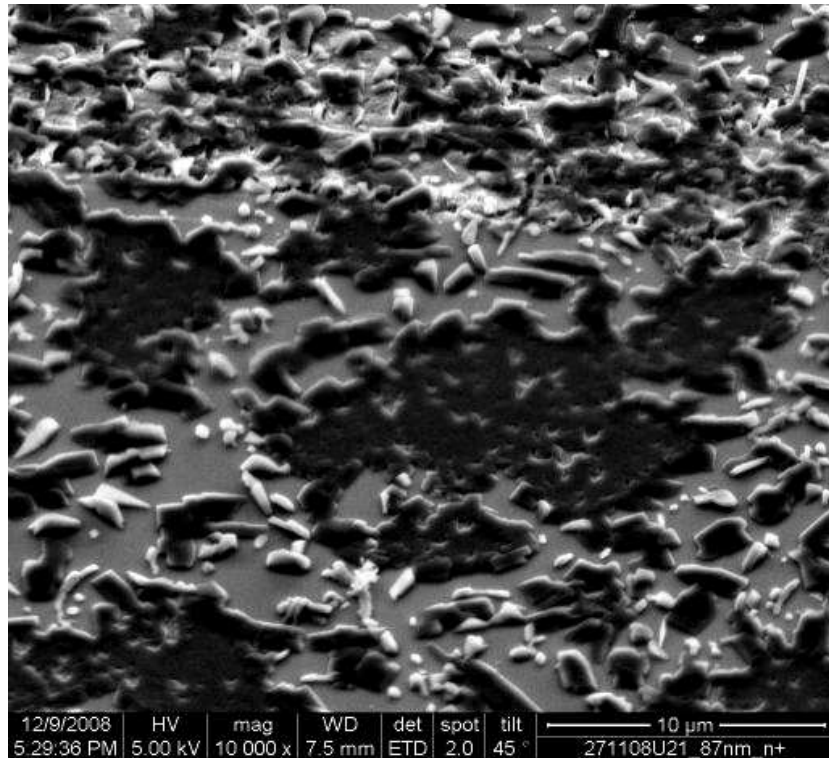
7.1.1 Snímky jednotlivých vrstev



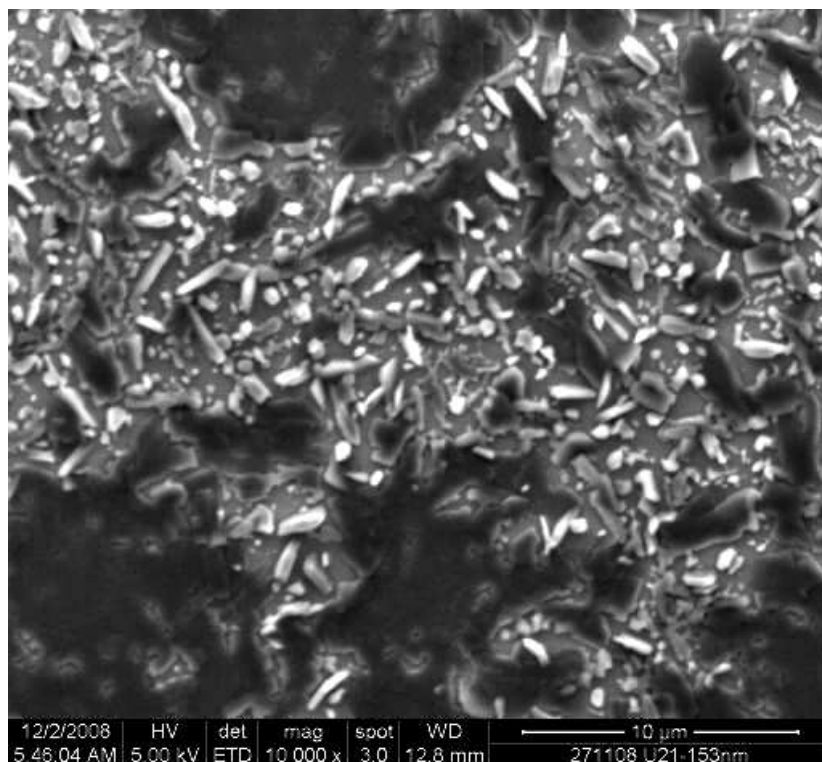
Obr. 14: Snímek ze SEM, podložka Si n+, tloušťka vrstvy 87 nm: nesouvislá vrstva ostrůvkovitě struktury, je vidět čistá podložka, 2 druhy krystalů



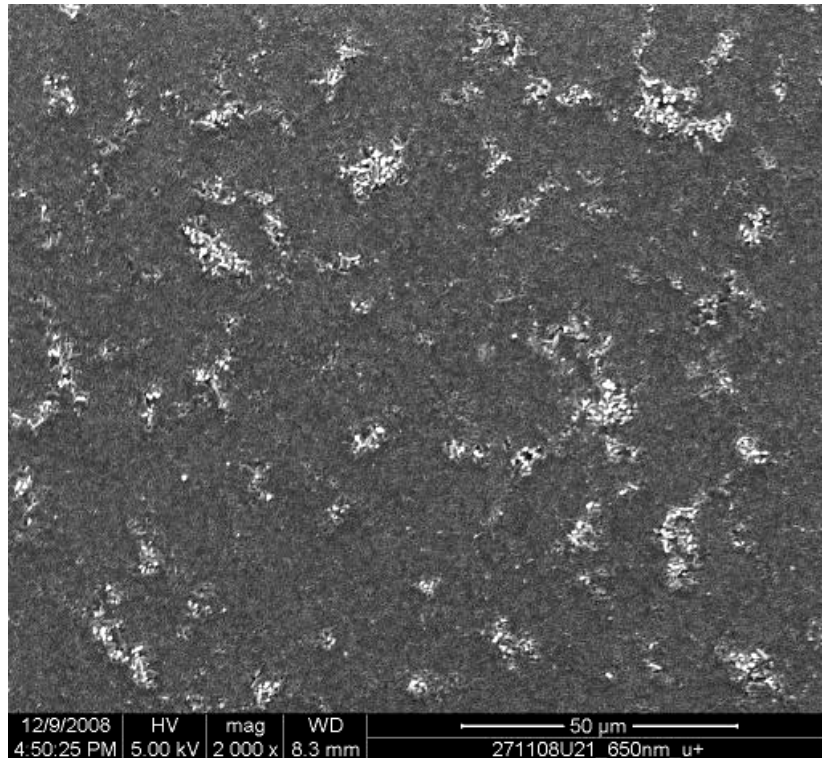
Obr. 15: Snímek ze SEM, podložka Si n+, tloušťka vrstvy 87 nm, větší zvětšení: je pozorovatelná segregace



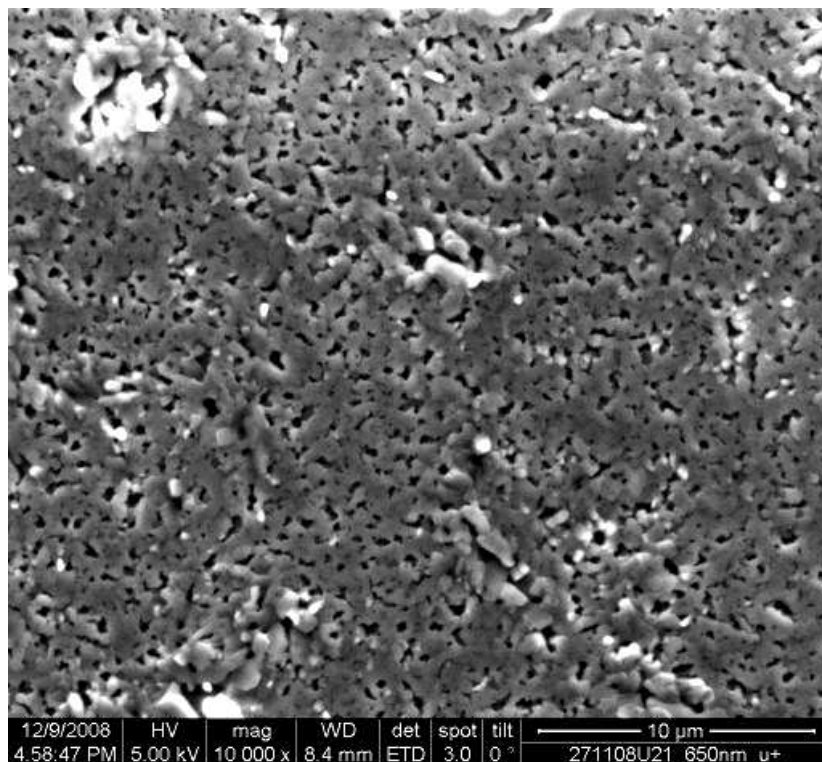
Obr. 16: Snímek ze SEM, podložka Si n+, tloušťka vrstvy 87 nm, větší zvětšení: díky náklonu je pohled plastický



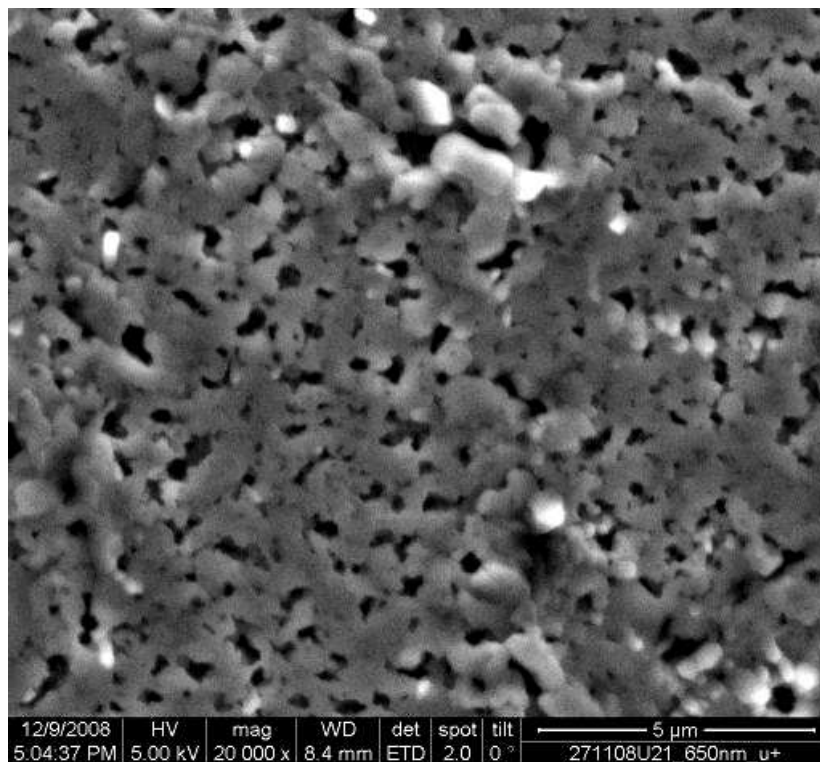
Obr. 17: Snímek ze SEM, podložka Si n, tloušťka vrstvy 153 nm: struktura podobná jako u 87 nm, je pozorovatelná větší míra koalescence, kvalitativní změna je nevýrazná



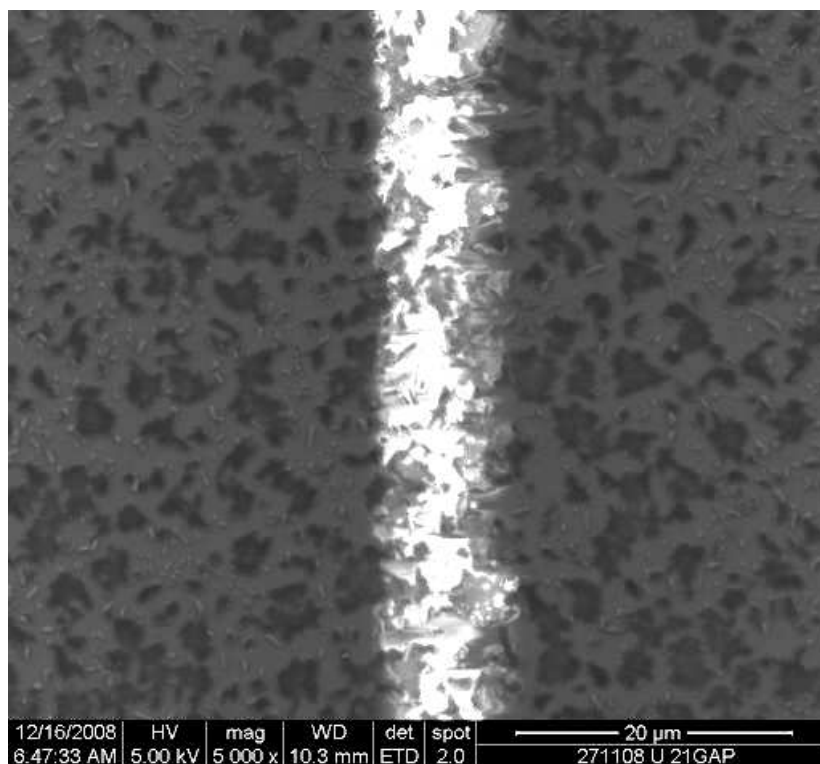
Obr. 18: Snímek ze SEM, podložka Si n+, tloušťka vrstvy 650 nm: velká segregace, začíná převládat tmavá složka, vytěsňuje krystalky nečistot do shluků



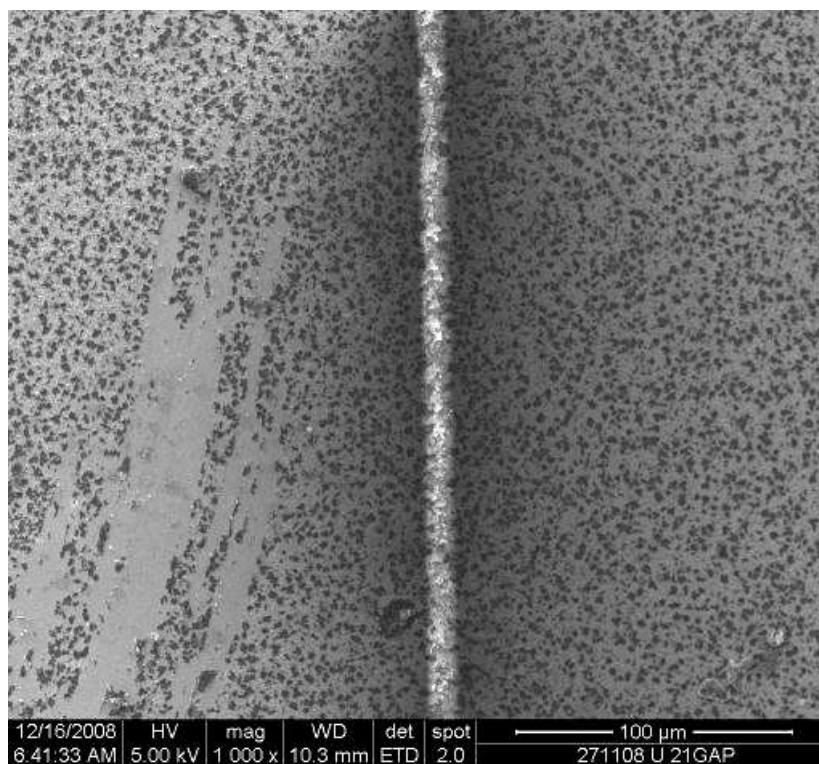
Obr. 19: Snímek ze SEM, podložka Si n+, tloušťka vrstvy 650 nm: větší zvětšení, nečistoty částečně překryty čistým materiálem, vrstva je již souvislá, ale ne homogenní, obsahuje množství děr



Obr. 20: Snímek ze SEM, podložka Si n+, tloušťka vrstvy 650 nm, největší zvětšení



Obr. 21: Snímek ze SEM, podložka GAP, tloušťka vrstvy 87 nm, větší zvětšení: tmavá plocha vodivá podložka – dobrý odvod elektronů, uprostřed nevodivý glazovaný korund, nabíjení – světlé



Obr. 22: Snímek ze SEM, podložka GAP, tloušťka vrstvy 87 nm, menší zvětšení

7.1.2 Shrnutí

Na snímcích Obr. 14 až Obr. 22 můžeme tedy pozorovat různě silnou vrstvu napařeného materiálu U21. Nejsilnější vrstva se vytvořila na podložkách umístěných nejbližě odpařovačce, se vzrůstající vzdáleností podložky vrstvy postupně slábnou. Látka obsahuje příměs, při napařování se jako první odpařují nečistoty. Na snímcích jsou vidět dva druhy krystalů. Světlé jsou méně vodivé a proto se více nabíjejí, jde o nečistotu. Jsou homogenně rozprostřené po ploše, jejich povrchová difúzní délka je poměrně malá. Tmavé krystaly jsou struktura vlastního diketofuranofuranu. Molekuly migrují na větší vzdálenost, nastává koalescence ostrůvků. U tloušťek 87 a 153 nm vrstva není souvislá, je vidět čistou podložku, u tloušťky 650 nm už vrstva je souvislá, ale ne homogenní protože obsahuje množství děr.

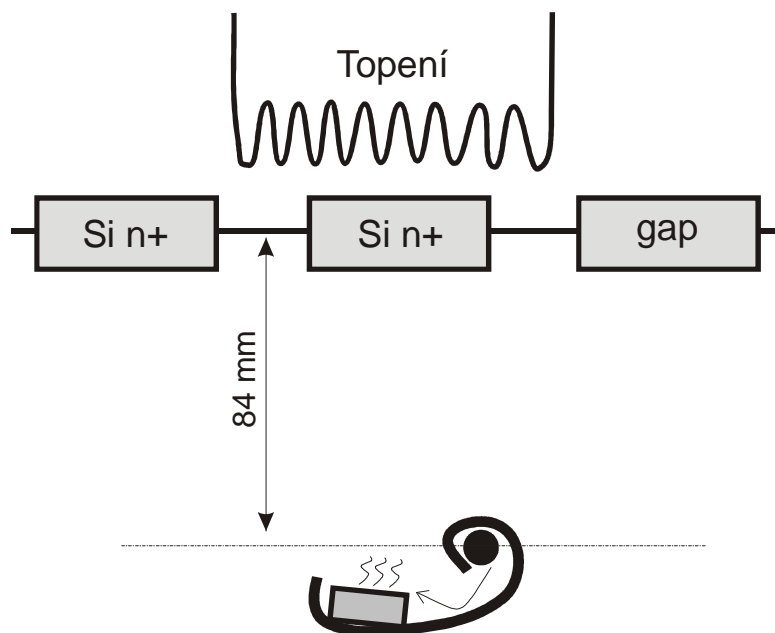
7.2 Vliv teploty podložky na vlastnosti tenké vrstvy

Při tomto pokusu byl zkoumán vliv teploty podložky během depozice na morfologii připravené vrstvy. Byly použity celkem 3 podložky (viz. Obr. 23), dvě z obohaceného křemíku Si n+ a gap na korundu. Ve výšce 84 mm byl umístěn také měřič tloušťek.

Tento pokus musel být proveden dvakrát. Poprvé byla zvolena teplota depozice 100 °C, ale i když byla teplota kondenzace nižší než teplota odpařování, ke kondenzaci materiálu na podložce vůbec nedošlo. Pravděpodobně, byla tedy zvolená teplota příliš vysoká. Při druhém pokusu byla zvolena teplota 64 °C a ke kondenzaci materiálu již došlo. V případě této vrstvy byly snímky provedeny i pod úhlem 20°, na snímku (Obr. 26) je tedy vidět i hrana vrstvy.

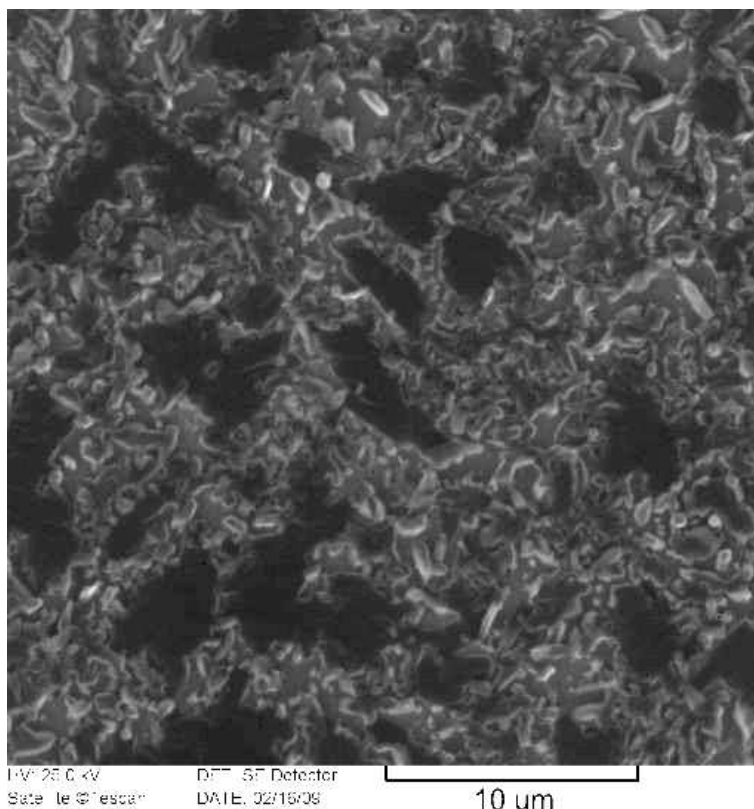
Tabulka 6: průběh depozice

Změna frekvence Δf	1450 Hz
Tloušťka vrstvy	187 nm
Napařovací proud	46 – 48 A
Rychlost depozice	32 Hz/s
Teplota depozice	64 °C

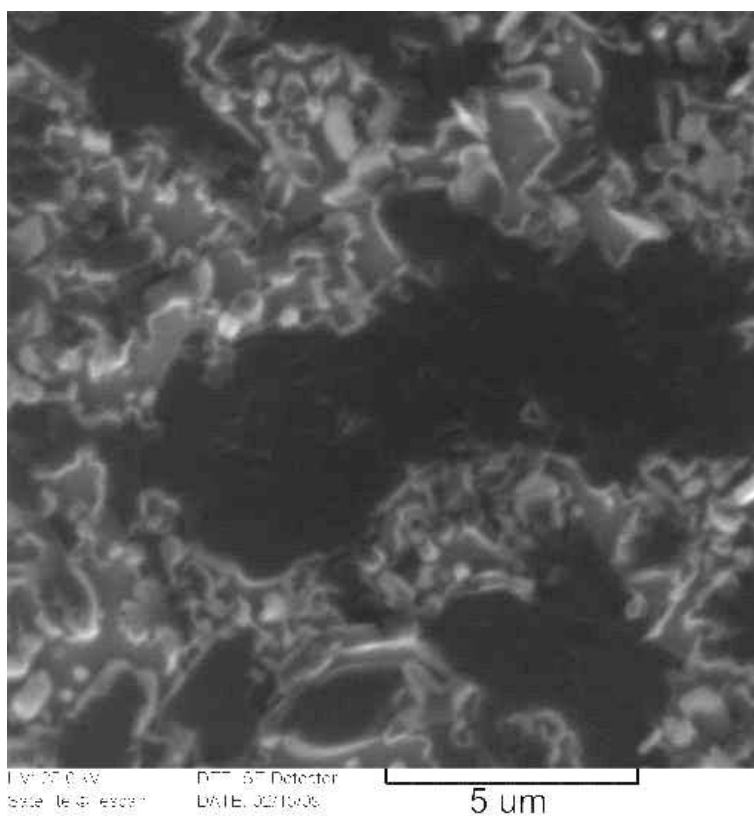


Obr. 23: Schéma rozmístění podložek během napařování

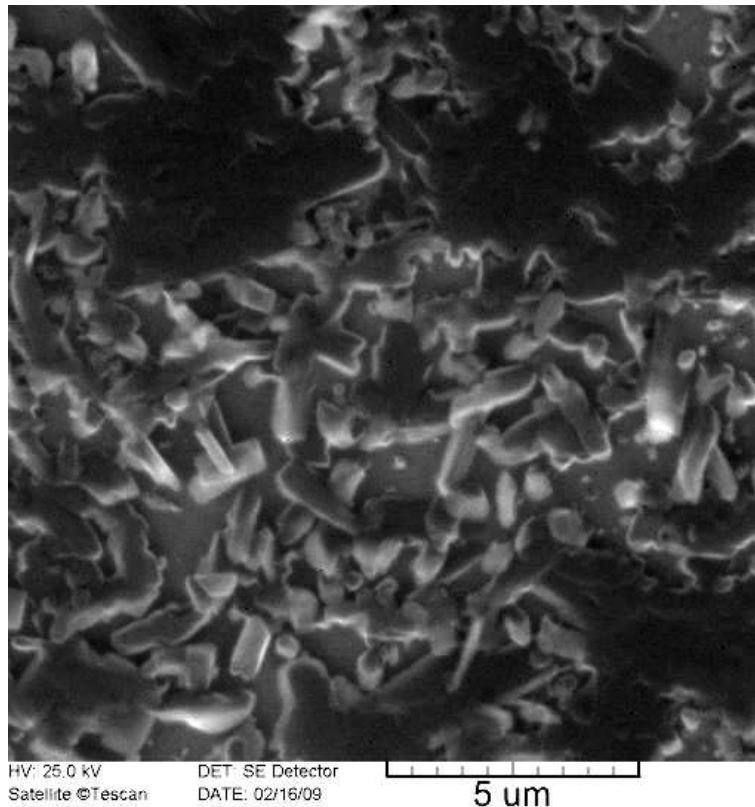
7.2.1 Snímky jednotlivých vrstev



Obr. 24: Snímek ze SEM, podložka Si n+, tloušťka vrstvy 187 nm



Obr. 25: Snímek ze SEM, podložka Si n+, tloušťka vrstvy 187 nm, větší zvětšení



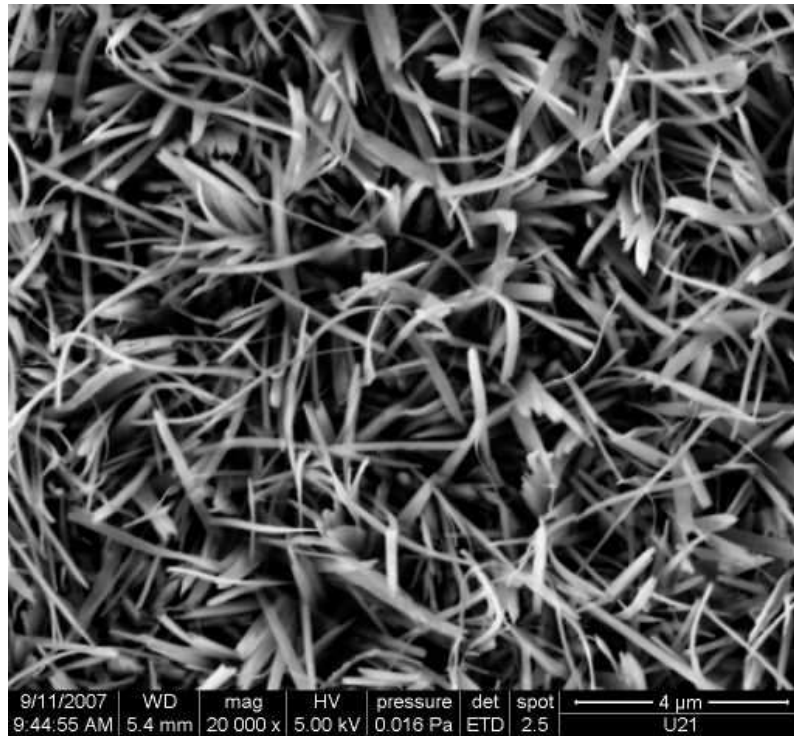
Obr. 26: Snímek ze SEM, podložka Si n+, úhel 20°, tloušťka vrstvy 187 nm, větší zvětšení

7.2.2 Shrnutí

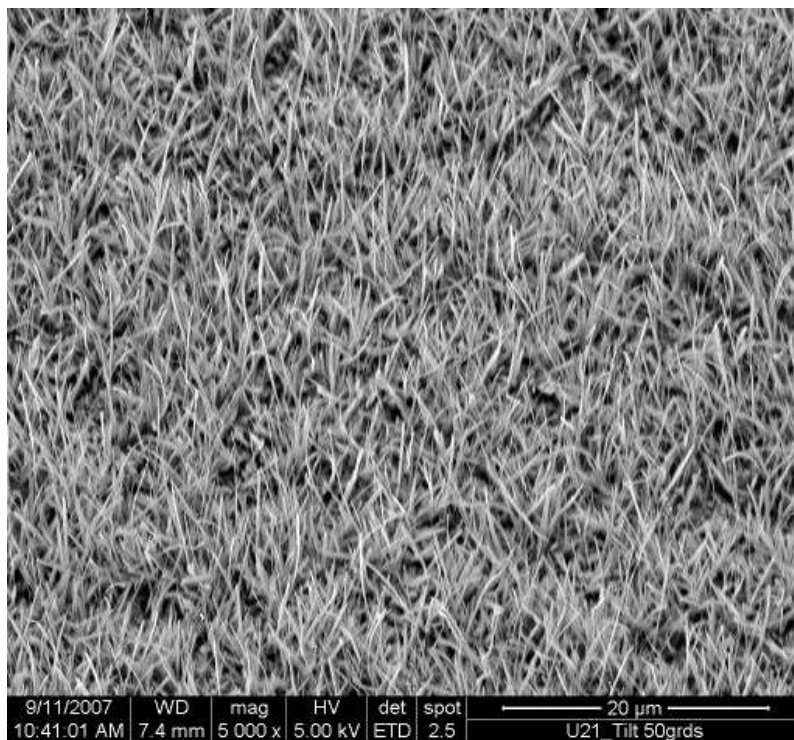
Stejně jako v případě prvního pokusu, můžeme i zde na jednotlivých snímcích pozorovat vrstvu napařeného materiálu U21. Na snímcích jsou opět vidět dva druhy krystalů. Tmavé a světlé. Opět jde tedy s největší pravděpodobností o dvě různé látky krystalizující každá za jiných podmínek. Vlivem vyšší teploty při napařování docházelo během depozice k rekrystalizaci a výsledná vrstva je tedy hustší. Vytvořená vrstva není souvislá, je vidět čistou podložku. Teplota 100 °C se ukázala jako příliš vysoká pro kondenzaci, odpařené molekuly látky měly na povrchu podložky ještě příliš velkou energii a na povrchu nezkondenzovaly.

7.3 Porovnání s předchozími výsledky

Materiál U21 byl na ústavu zkoumán už v předchozích letech. Tehdy se během depozice utvářely struktury připomínající trávník. V případě mého pokusu došlo spíše ke tvorbě jednotlivých zrn, slévajících se v některých místech do větších celků. Rozhodně však nedošlo k tvorbě jakýchsi vláken, pozorovaných při prvních pokusech. Pro tento jev je několik možných vysvětlení. Jedním z nich jsou rozdílné podmínky při depozici. Daleko pravděpodobnější se ale jeví, že v jednom z případů nebyl materiál čistý a příměs způsobila tvorbu odlišné struktury. Nyní nastává otázka, v kterém případě byl materiál znečištěn a zda tedy nečistota způsobila tvorbu vláken nebo naopak tvorbu krystalů.



Obr. 27: Starší snímek ze SEM, „trávníková struktura“



Obr. 28: Starší snímek ze SEM, „trávníková struktura“

8 ZÁVĚR

V této práci byly zkoumány tenké vrstvy organických molekulárních látek. Jako zástupce této skupiny látek byl použit materiál U21 (3,6-diphenyl-1*H*,4*H*-furo[3,4-*c*]furan-1,4-dion), jedná se o diketofurofuran a patří mezi deriváty diketopyrrolopyrrolů (DPP). Tyto látky jsou díky svým konjugovaným dvojným vazbám vodivé, konkrétně se projevují jako polovodiče. DPP jsou už dlouho používány jako organické pigmenty, mají tak vysokou chemickou i tepelnou stabilitu, jsou to látky již poměrně dobře známé, jejich výroba je levná a mohly by časem nahradit drahé tradiční anorganické polovodiče. Deriváty DPP jsou nerozpustné, proto byly vrstvy vytvářeny za pomoci metody vakuového napařování.

Byl zkoumán vliv vzdálenosti podložky na morfologie získané vrstvy. Ukázalo se, že čím je podložka blíže, tím silnější vrstva se vytvoří. Krystaly jsou také blíže u sebe a při tloušťce kolem 650 nm již dochází k vytváření souvislé, nehomogenní vrstvy a přerůstání krystalů diketofurofuranu přes nečistoty.

Dále byl zkoumán vliv teploty depozice na no vlastnosti vrstvy. Oproti depozici za laboratorní teploty došlo k několika změnám. Jednak během depozice při teplotě 64 °C došlo k rekrystalizaci a krystaly se shlukly do větších zrn. Teplota 100 °C se ukázala být příliš vysoká, protože při ní ke krystalizaci na podložce vůbec nedošlo.

Během této práce došlo také k zajímavému rozdílu oproti předchozímu výzkumu. Při dřívějších pokusech měl materiál U21 tendenci vytvářet vlákna a struktura vrstvy připomínala trávník. Při našich pokusech ale docházelo pouze ke tvorbě zrn. Jedním z možných vysvětlení tohoto jevu je, že v některém případě nebyl materiál dobře přečištěn a nějaká nežádoucí příměs ovlivnila morfologii výsledné vrstvy.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] YANAGISAWA, H. MIZUGUCHI, J. ARAMAKI, S. SAKAI, Y.. Organic FET Devices Based upon Latent Pigments of Unsubstituted Diketopyrrolorrole and Quinacridone. In INTERNATIONAL CONFERENCE ON DIGITAL PRINTING TECHNOLOGIES, 2007 EDIT 23, p. 696-699
- [2] DUBRAVCOVÁ, Viera. Vákuová a ultravákuová technika. 1. vyd. Bratislava : Alfa, 1992. 232 s. ISBN 80-05-01090-7.
- [3] GROSZKOWSKI, Janusz. Technika vysokého vakua. 1. vyd. Praha : SNTL, 1981. 440 s.
- [4] KALVODA, L., PARSHIN, A.S.. Vybraná témata z fyziky povrchů: Vícevrstevné systémy a tenké organické filmy [online]. 2009 [cit. 2009-03-24]. Dostupný z WWW: <<http://kipl.fjfi.cvut.cz/cz/FYPO/FYPO.pdf>>.
- [5] BARNA, P.B. Crystal growth and recrystallization during structure evolution of thin films. In ECKERTO VÁ, L., RŮŽIČKA, T. Diagnostics and application of thin films : Proceedings of the International Summer School 27th May - 5th June 1991, Chlum u Třeboně, Czechoslovakia. London : IOP Publishing Ltd, 1992. s. 295-310. ISBN 0-7503-0165-1.
- [6] *Wikipedia : The Free Encyclopedia* [online]. 2001 , 3 May 2009, at 10:38 (UTC) [cit. 2009-05-09]. Dostupný z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope>.
- [7] Průvodní technická dokumentace aparatura B 55.3 Veb Hochvakuum Dresden (DDR): Veb Hochvakuum Dresden, 1975
- [8] Průvodní technická dokumentace aparatura U 311B TESLA Rožnov (CSSR): Tesla, 1966

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

BUT	Brno university of Technology
DPP	diketopyrrolopyrrol
FCH	Fakulta chemická
HOMO	highest occupied molecular orbital
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
OELD	organic electroluminescent device
OLED	organic light-emitting diode
RFID	radio frequency identification
SEM	scanning electron microscope
TGA	termogravimetrická analýza
VUOS	Výzkumný ústav organických syntéz
VUT	Vysoké učení technické v Brně