

Growth, Structure, and Optical Properties of Highly Ordered Organic Thin Films of Phthalocyanine and Diindenoperylene

J. Oriol Ossó

En els darrers anys, materials orgànics amb propietats semiconductoras han despertat molt interès. Aquests nous materials ofereixen molts avantatges davant els seus equivalents inorgànics com ara baix cost, flexibilitat i la possibilitat d'escollir d'entre un nombre quasi infinit de compostos diferents aquell que conté les propietats que ens interessin. A més, les anomenades molècules lleugeres, presenten propietats òptiques i electròniques molt interessants, que les fan ideals per a diverses aplicacions com ara dispositius transparents, guies d'ona i pantalles planes de grans dimensions. Actualment ja es comercialitzen diversos dispositius fabricats a partir de materials orgànics com ara pantalles de telèfons mòbils o de càmeres digitals. Similarment al cas dels semiconductors inorgànics convencionals, per a obtenir dispositius amb bones propietats electròniques es requereix l'obtenció del material en forma de capes primes amb un elevat ordre estructural i lliure d'impureses. Aquest aspecte és un problema en materials orgànics relacionat amb el caràcter feble de les forces d'interacció entre molècules (de tipus van der Waals). A més, la baixa simetria que presenten tan les molècules com les cel·les unitat dels cristalls que formen fan encara més difícil l'obtenció de capes primes ben ordenades. A tot això sovint s'ha d'afegir el problema de polimorfisme, comú en molts d'aquests compostos. Les propietats òptiques i electròniques que les capes presenten depenen en gran mesura de l'estructura cristal·lina que aquestes adopten, determinada en part per les condicions en què la capa ha estat dipositada. Així, tot i que diversos dispositius basats en capes primes de molècules orgàniques ja han estat construïts (com díodes emissors de llum o OLEDs i transistors d'efecte camp o OFETs), s'ha fet evident que, com en el cas dels semiconductors tradicionals inorgànics, l'ordre cristal·lí del material que forma el dispositiu és clau per a obtenir el màxim rendiment de la capa activa orgànica.

En aquest treball, capes primes de materials orgànics han estat evaporades mitjançant la tècnica d'*epitàxia de feixos moleculars orgànics* (OMBE). Les capes han estat dipositades sobre tipus diferents de substrats i sota condicions de creixement diverses, per a estudiar en quines condicions s'obté un grau d'ordre estructural elevat. Els compostos orgànics utilitzats són coure-hexadecafluorofalocianina ($F_{16}CuPc$), semiconductor orgànic de tipus *n*, i diindenoperylene (DIP), de tipus *p*. Com a substrats s'han utilitzat tres òxids diferents, SiO_2 , MgO i Al_2O_3 . S'ha realitzat un estudi sistemàtic de la influència de les condicions durant l'evaporació

i dels substrats utilitzats en l'estructura cristal·lina que les capes adopten. S'ha estudiat també la influència del grau d'ordre en les propietats optoelectròniques que les capes presenten.

Per a estudiar les propietats estructurals de les capes s'han utilitzat principalment dues tècniques d'anàlisi, el microscopi de forces atòmiques (AFM) i la difracció de raigs-x. L'AFM és una tècnica que permet l'estudi de la morfologia del substrat i de la capa, i aporta informació sobre l'estructura en el pla de la capa. També resulta útil per a determinar la forma i les dimensions que els cristallets adopten i, a diferència de les tècniques de difracció, ens dona informació en l'espai real. La difracció de raigs-x ens ofereix informació no només sobre la superfície sinó també sobre tot el volum de la capa i ens ajuda a caracteritzar l'estructura tan en la direcció normal (reflectivitat de raigs-x) a la superfície com en el pla (difracció en incidència rasant). Les propietats òptiques es determinen utilitzant l'el·lipsometria espectral. Aquesta tècnica ha resultat particularment útil en l'anàlisi de l'anisotropia que algunes capes presenten. Tot i que l'estudi de materials amb propietats anisòtrops és complicat, l'el·lipsometria ens permet localitzar l'orientació del tensor dielèctric amb facilitat i quantificar el grau d'anisotropia de les capes orgàniques. Finalment, la tècnica d'espectroscòpia Raman s'ha utilitzat per a determinar el grau d'ordre i l'orientació de les molècules en la capa.

En aquest treball també s'ha estudiat la interfície entre materials orgànics, especialment les propietats estructurals a la interfície. Aquesta interfície és de rellevant importància ja que es necessita per a construir dispositius com cel·les solars orgàniques o díodes emissors de llum, on es requereixen capes orgàniques de diferents materials.

Growth, Structure, and Optical Properties of Highly Ordered Organic Thin Films of Phthalocyanine and Diindenoperylene

J. Oriol Ossó

Semiconducting organic materials have attracted interest during the last decades due to their interesting optoelectronic properties. Their application in new flexible and transparent devices, their tuning possibilities, and a potential low cost in the manufacturing lead to an increase of the academic activity in this field. The advances in the last decade attracted also the interest of the industry, and many companies have nowadays their own development division working on the field of organic electronics.

At present, many applications of organic semiconductors have been demonstrated, and several devices that use organic semiconducting materials can already be found in the market. In particular, low-weight organic molecules show very interesting optoelectronic properties for the development of new applications as transparent devices, waveguides, large-area flat displays, or organic solar cells. Similarly to the conventional inorganic semiconductors, in order to improve the electronic properties of the material highly ordered structures free of contaminants are required in the form of thin films.

However, the growth of organic thin films presents several problems inherently related to the nature of these relatively large molecules and the intermolecular van der Waals forces between them. First of all, the unit cells of these materials are large compared to those of the typical inorganic substrates, and they exhibit a very low symmetry. Moreover, polymorphism is favored by the weak intermolecular interactions responsible of the crystal packing. The structural definition of the layers will determine their final optical and electronic properties. Due to these deviations from ideal growth, the physical properties of the organic layers do not hold compare to their single-crystal counterparts, which can be considered as the upper limit for some technologically relevant properties such as the charge carrier mobility.

Most of the studies on organic semiconducting materials deal only with *p*-type semiconductors (good hole conducting materials) since *n*-type and stable organic semiconductors are rare. However, *n*-type materials are also needed in the construction of *pn*-junctions, as in solar cells, and also to implement the well-established complementary logic in organic circuits. In this work we study two organic materials, an *n*-type compound of the family of the phthalocyanines and a *p*-type compound, diindenoperylene. Both of them are planar low-weight molecules.

In this thesis organic films have been grown by organic molecular beam deposition (OMBE) under different growth conditions and on different substrates to study the influence of those parameters on the properties of the layers. We determine under which deposition conditions the structure of the layers is optimized and which is the influence that the different substrates have on the final structure. We have studied two different organic compounds, copper-hexadecafluorophthalocyanine ($F_{16}CuPc$), which is an *n*-type semiconductor, and diindenoperylene, a *p*-type semiconductor. As a substrate, three different oxides have been used, SiO_2 , MgO , and Al_2O_3 . We have performed a systematic study of the influence of the growth conditions on the films on the different substrates, relating the optoelectronic properties of the layers with the structural definition they show.

The structural characterization of the films has been realized using atomic force microscopy (AFM) and x-ray diffraction. Information on the morphology of the substrates and deposited films can be obtained by AFM. This technique provides information on the structure of the layers in the plane of the films and in real space. X-ray diffraction probes the entire volume of the layer, and provides information on the degree of structural order. The optical properties of the layers are derived from ellipsometric measurements, technique which is especially useful to deal with the strong anisotropies organic materials present. Finally, Raman scattering has been used to quantify the degree of molecular order.

Moreover, the combination of different type of organic molecules is needed in the development of some devices such as organic solar cells, or organic light-emitting diodes, where at least two organic layers are combined. Therefore, a comprehensive survey of the organic-organic interface is crucial for technologic applications. In this work we have also studied the structural properties of such interfaces.