

# Elipsometrija tankih slojeva organskih poluvodiča

Marta Nikić\*

*Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet  
Bijenička cesta 32, 10000 Zagreb*

Mentor: dr. sc. Jordi Sancho Parramon

*Laboratorij za optiku i optički tanke slojeve,  
Institut Ruder Bošković*

*Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb*

(Dated: January 22, 2021)

Znanje optičkih svojstava materijala bitno utječe na mogućnost njihove kvalitetne primjene za izradu optičkih uređaja ili za razumijevanje fizikalne strukture i odziva materijala. U sklopu ovog rada razmatrala su se optička svojstva tankih slojeva dva organska poluvodiča, bezmetalnog pftalocijanina ili skraćeno H<sub>2</sub>Pc-a i N,N'-dimetilperilen-3,4:9,10-tetrakarbonsilnog diimida ili skraćeno PTCDI-a koristeći metodu spektroskopijske kutno varijabilne elipsometrije. Pritom se u obzir uzimala uniaksijalna optička anizotropija oba sloja. Odredila se ovisnost imaginarne komponente dielektrične funkcije u ravnini supstrata  $\varepsilon_2^{xy}$  i okomito na ravninu supstrata  $\varepsilon_2^z$  o debljini tankih slojeva, 18-90 nm, i temperaturi supstrata tijekom depozicije materijala, 20°C ili -160°. Dobivene ovisnosti  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$  o valnoj duljini upadne svjetlosti  $\lambda$  prilagodbom podataka na izrađeni model za isti materijal i sve kombinacije parametara imaju sličan oblik krivulje uz za faktor različite iznose samih  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$ .

## I. UVOD

Organski poluvodiči postali su sve važniji i prisutniji u istraživanjima i industriji kao sastavni materijali za optičke i elektroničke uređaje poput organskih svjetlosno emitirajućih dioda [1], tranzistora s efektom polja [2], organskih fotovoltaika [3] ili u kombinaciji s perovskitskim solarnim ćelijama [4]. U slučaju kada je uređaj predviđen za implantaciju u živi organizam, biokompatibilnost materijala je od ključne važnosti [5]. Upravo tada veliki značaj mogu imati pojedini organski poluvodiči koji nisu toksični za organizam te koji imaju poželjna električna i optička svojstva koja se mogu ukomponirati u primjenjiv senzor ili mjerni uređaj, često u obliku tankih slojeva [6]. Pritom je kristalna struktura i orijentacija kristala u polikristaliničnom tankom sloju organskih molekula od velike važnosti za efikasnost samog uređaja te anizotropiju njegovih transportnih i optičkih svojstava [7].

U ovom radu koristeći spektroskopsku kutno varijabilnu elipsometriju istražila su se optička svojstva dva organska poluvodiča koja se aktivno koriste u istraživanjima za biokompatibilne implantante [8], bezmetalni ftalocijanin ili skraćeno H<sub>2</sub>Pc i N,N'-dimetilperilen-3,4:9,10-tetrakarbonsilni diimida ili skraćeno PTCDI. Objasnjen je princip rada spektroskopske elipsometrije uz kratki uvod u fiziku polarizirane svjetlosti. Opisana je korištena konfiguracija elipsometra i procedura izvedbe mjerenja, uključujući proceduru analize podataka. Do sada poznata osnovna svojstva polimorfizama i apsorpcijskih spektara H<sub>2</sub>Pc-a i PTCDI-a također su navedena.

## A. Spektroskopska elipsometrija

Elipsometrija je mjerna tehnika koja koristi polariziranu svjetlost za karakterizaciju tankih slojeva materijala [9]. Mjeri promjenu polarizacijskog stanja svjetlosti reflektirane s (ili transmitirane kroz) površine optičkog sustava. Takav optički sustav sastoji se od supstrata i uzoraka koji je na supstratu. Uzorak može činiti jedan ili više tankih slojeva različitih materijala. Mjerenje promjene polarizacije upadnog snopa svjetlosti omogućuje određivanje optičkih konstanti, poput indeksa loma  $n$  i koeficijenta ekstinkcije  $k$  ili realnog i imaginarnog dijela dielektrične funkcije,  $\varepsilon_1$  i  $\varepsilon_2$ , ili debljine slojeva uzorka  $d$ . Izmjerene vrijednosti se izražavaju preko dvije glavne varijable,  $\psi$  i  $\Delta$ . One su povezane s Fresnelovim koeficijentima refleksije  $\tilde{R}_p$  i  $\tilde{R}_s$  za p- i s- polariziranu svjetlost (čije su definicije smjera navedene kasnije u radu) preko jednadžbe

$$\rho = \frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s} = \tan(\psi)e^{i\Delta}. \quad (1)$$

Elipsometrijska mjerenja moguće je napraviti koristeći različite valne duljine svjetlosti  $\lambda$ , od infracrvenog pa sve do ultraljubičastog dijela spektra i različite kutove upadne zrake svjetlosti na uzorak čime je omogućeno prikupljanje značajne količine podataka o promatranom uzroku [10]. Time se ostvaruje karakterizacija mnogih kompleksnih materijala i struktura.

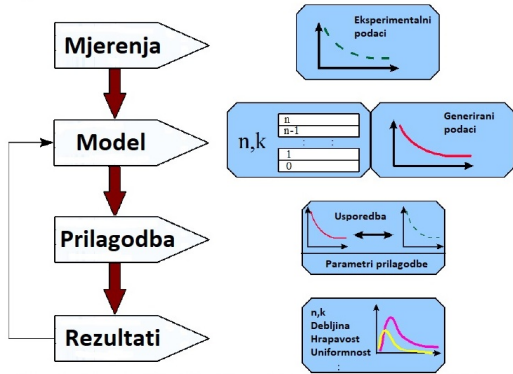
### 1. Generalna procedura za elipsometrijske eksperimente

Optički eksperimenti nikada direktno ne mjere parametre uzorka koji su od interesa, poput debljine ili op-

---

\* marta.nikic@live.com

tičkih konstanti, nego se mjeri veličina koja je funkcija parametara koje želimo odrediti [11]. Zbog toga je nužno riješiti inverzni problem modeliranjem izmjerenih podataka. Procedura koja se može podijeliti na četiri koraka ilustrirana je na slici 1.



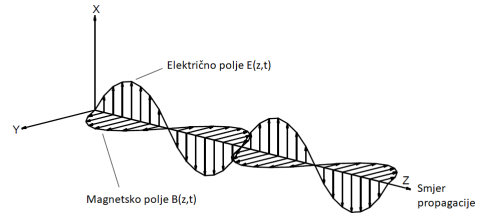
Slika 1: Osnovna procedura korištena u elipsometrijskim mjerenjima za određivanje svojstava materijala iz eksperimentalnih podataka; preuzeto i prilagođeno iz [12]

Prvi korak je mjerenje uzorka, točnije intenziteta i/ili polarizacijskog stanja reflektiranog ili transmitiranog snopa svjetlosti s uzorka u ovisnosti o valnoj duljini, upadnom kutu i polarizaciji snopa svjetlosti. Pretpostavka je da postoji poveznica između njih i fizikalnih parametara uzorka, poput njegove debljine ili njegovih optičkih svojstava, koje želimo odrediti. Nakon mjerenja, konstruira se model iz kojeg se precizno može predvidjeti što se može izmjeriti kod uzorka poznatih svojstava. Prilagodba podataka na izmjerene podatke uključuje variranje nepoznatih fizikalnih parametara modela i generiranje podataka dok se ne pronađu optimalni parametri čiji generirani podaci u zadovoljavajućoj mjeri repliciraju izmjerene eksperimentalne podatke. Levenberg-Marquardt multivarijacijski regresijski algoritam koristi se za navedenu prilagodbu. Kombinirajući gradijentnu i inverznu Hessian metodu omogućava precizniju i bržu konvergenciju računa.

Nakon pronalaska fizikalnih parametara koji generiraju podatke koji u zadovoljavajućoj mjeri slažu s eksperimentalno izmjerenim podacima, nužno se uvjeriti da je taj set parametara jedinstven, fizikalno razuman i da nije snažno međusobno koreliran. U slučaju kada su ti kriteriji zadovoljeni može se reći da model koji sadrži prilagodbom podataka izračunate parametre vjerno prikazuje uzorak i njegova svojstva.

## 2. Polarizirana svjetlost

Elipsometrija koristi polariziranu svjetlost za svoja mjerenja. Svjetlost se može opisati kao ravni elektromagnetski val koji je slikovito opisan na slici 2.[13]



Slika 2: Elektromagnetski ravni val; preuzeto i prilagođeno iz [12]

Električno polje  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  koje je dio tog elektromagnetskog vala može se opisati jednadžbom 2

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp\left(\frac{-i2\pi\tilde{n}}{\lambda} \vec{q} \cdot \vec{r}\right) \exp(i\omega t). \quad (2)$$

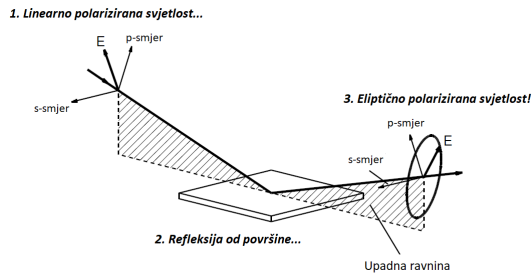
gdje je  $\vec{q}$  jedinični vektor duž smjera propagacije elektromagnetskog vala,  $\tilde{n}$  je kompleksni indeks loma,  $\lambda$  je valna duljina svjetlosti u vakuumu,  $\omega$  je kutna frekvencija vala, a  $\vec{E}_0$  je kompleksna konstanta koja opisuje amplitudu i polarizaciju elektromagnetskog vala. Magnetska komponenta elektromagnetskog vala  $\vec{B}(\vec{r}, t)$  može se opisati analognom jednadžbom pri čemu su magnetsko i električno polje međusobno ortogonalni. Oba polja zadovoljavaju valnu jednadžbu (jednadžba 3) koja slijedi iz Maxwellovih jednadžbi za nevodljiv, nedisperzijski medij

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{\nu^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (3)$$

gdje je  $\nu = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}}$  optička impedancija vala te su ortogonalna na smjer gibanja elektromagnetskog vala. Pritom  $\epsilon$  predstavlja dielektričnu funkciju materijala, a  $\mu$  njegovu permeabilnost. Navedeno omogućava potpuni opis ravnog vala uz samo korištenje smjera propagacije vala i električnog polja. Polarizacija elektromagnetskog vala se definira preko smjera i faze električnog vala, a njene komponente mogu se zapisati s dva međusobno ortogonalna stanja u ravnini okomitoj na smjer širenja vala. [14] U elipsometriji uobičajeno je koristiti takozvane s- i p-smjerove kao dva ortogonalna vektora baze za opis polarizacije snopa svjetlosti (slika 3).

P-smjer je definiran tako da leži u upadnoj ravnini. Upadna ravnina sadrži upadnu i reflektiranu zraku i vektor okomit na površinu uzorka čime je ona jednoznačno definirana. S-smjer je po definiciji okomit na upadnu ravninu tako da p-smjer, s-smjer i smjer propagacije snopa svjetlosti redom kojim su ovdje u tekstu navedeni čine desni kartezijev koordinatni sustav.

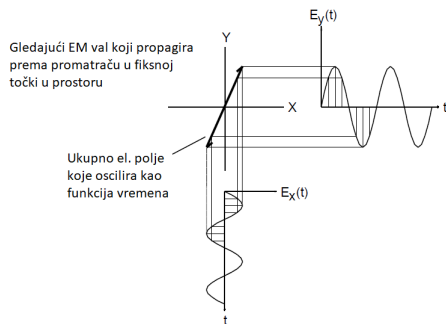
Svaki potpuno polarizirani snop svjetlosti možemo izraziti preko komponenti njegovog električnog polja u p- i s-smjeru. Te komponente su kompleksni brojevi koji čine komponente Jonesovog vektora  $E$ , koji opisuje promatrani snop svjetlost. Utjecaj bilo koje optičke komponente ili uzorka na polarizacijsko stanje propagirajućeg



Slika 3: Geometrija elipsometrijskog eksperimenta, s istaknutim p- i s-smjerovima; preuzeto i prilagođeno iz [12]

snopa svjetlosti možemo izraziti preko  $2 \times 2$  transformacijske matrice. Dijagonalni elementi Jonesove matrice predstavljaju promjenu u amplitudi i fazi p- i s- komponente snopa, dok nedijagonalni elementi opisuju prijenos energije između p- i s- dijela snopa i obrnuto. Polarizacijsko stanje snopa svjetlosti referira se na oblik koje njegovo električno polje iscrta kako se propagira kroz prostor i vrijeme. 3 glavne kategorije polarizacija koje opisuju ravne valove su: linearna, kružna i eliptična.

Gledajući vektor električnog polja linearno polarizirane svjetlosti u ravnini okomitoj na njen smjer propagacije, može se uočiti kako električno polje leži cijelo vrijeme na jednoj liniji. Može se reći da vrh vektora električnog polja iscrta liniju u vremenu (slika 4).



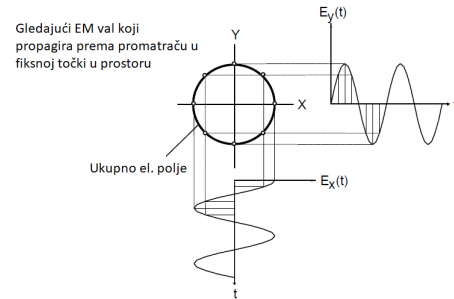
Slika 4: Linearno polarizirana svjetlost, gledajući u propagirajući snop; preuzeto i prilagođeno iz [12]

Generalna linearna polarizacija može se opisati uz pomoć dvije komponente vala koje propagiraju u fazi u istom smjeru, ali s ortogonalnim električnim poljima u x- i y-smjeru. Orijentacija ukupnog električnog polja u odnosu na koordinatni sustav je definirana relativnim amplitudama polja  $E_x$  i  $E_y$ .

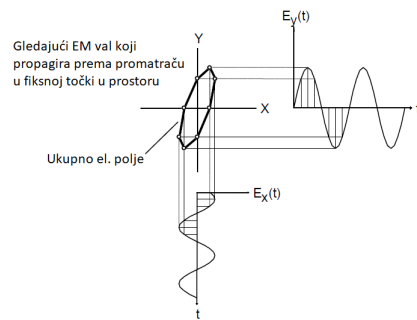
Ako su  $E_x$  i  $E_y$  polja jednake amplitude, ali postoji razlika u fazi između njih od  $90^\circ$ , tada se polarizacijsko stanje naziva kružno zato što u xy-ravnini vrh vektora ukupnog električnog polja iscrta krug u vremenu (slika 5).

Općenito,  $E_x$  i  $E_y$  polja ne moraju biti jednake amplitude te mogu imati proizvoljnu razliku u fazi. Za općen-

ito polarizacijsko stanje vrh vektora ukupnog električnog polja iscrta elipsu u vremenu (slika 6). Linearna i kružna polarizacija specijalni su slučajevi eliptično polarizirane svjetlosti.



Slika 5: Kružno polarizirana svjetlost, gledajući u propagirajući snop; preuzeto i prilagođeno iz [12]



Slika 6: Generalno polarizirani snop svjetlosti, gledajući u propagirajući snop; preuzeto i prilagođeno iz [12]

Elipsometrija mjeri  $\psi$  i  $\Delta$  određivanjem polarizacijske elipse snopa nakon njegove interakcije s uzorkom. Na slici 3 može se vidjeti primjer geometrije mjerenja elipsometrom pri čemu se linearno polarizirani upadni snop svjetlosti konvertira u eliptično polarizirani snop svjetlosti. Upadni kut je definiran kao kut između vektora smjera upadnog snopa i vektora normale površine uzorka. Za bilo koji upadni kut veći od  $0^\circ$  i manji od  $90^\circ$ , p-polarizirana svjetlosti i s-polarizirana svjetlost bit će različito reflektirane,  $\tilde{R}_p \neq \tilde{R}_s$ .

### 3. Optičke komponente koje se koriste u elipsometru

Izvori svjetlosti nužni za spektroskopsku elipsometriju koja je korištena u ovom radu moraju imati široki raspon valnih duljina  $\lambda$  koje obuhvaćaju upravo kako bi se omogućila mjerenja sa snopovima svjetlosti različitih valnih duljina  $\lambda$ . Idealno, izvor svjetlosti mora biti stabilan u vremenu s jednakim intenzitetom svjetlosti neovisno o njenoj valnoj duljini, što u praksi često nije ostvarivo. U ovom radu korištena je halogena lampa koja obuhvaća svjetlost valnih duljina od 250 nm do 2,2 um. Mogući

ostali izvori svjetlosti za spektroskopsku elipsometriju su deuterijske lampe, ksenonske lampe ili silicijev karbid.

Najvažniji optički element za elipsometrijska mjerenja je polarizator. Idealni polarizator propušta svjetlost polariziranu u jednom smjeru orijentiranom duž njegove osi transmitancije. Jonesonova matrica idealnog polarizatora ovisi o orijentaciji osi polarizatora.

Retarder uvodi razliku u fazi između dva električna polja okomitih linearnih polarizacija. Mogu se napraviti od tankih pločica birefrigentnih materijala ili od poliranih romboidskih kristala. Neke elipsometrijske konfiguracije mjernog uređaja koriste kompenzator koji pretvara linearno polariziranu svjetlost u kružno polariziranu svjetlost. Idealni kompenzator je optički retarder koji uzrokuje retardaciju od točno  $90^\circ$  (ili  $1/4$  valne duljine).

Postoje tri vrste detektora koja se često koriste u elipsometriji: fotodiode, kamera s nabojem spregnutim sklopom ili skraćeno CCD (engl. *charge coupled device*) ili fotomultiplikatorska cijev. Elipsometar korišten u ovom radi za detekciju koristio je silicijске i InGaAs fotodiode koje su jeftine, neovisne o polarizacijskom stanju koje detektiraju i linearne u širokom rasponu intenziteta snopa svjetlosti. Silicijске fotodiode mogu se koristiti za detekciju svjetlosti valnih duljina do 1100 nm, dok se na većim valnim duljinama (do 2.6  $\mu\text{m}$ ) mora koristiti InGaAs fotodiode.

#### 4. Konfiguracije elipsometara

Postoji velik broj mogućih konfiguracija elipsometara koji unatoč svojim razlikama iskorištavaju identične fizikalne procese i pojave za određivanje željenih svojstava i karakteristika uzorka. Ovdje ću navesti osnovni dizajn svakog elipsometra te opisati princip rada elipsometra konfiguracije korištene u ovom radu, a to je elipsometar s rotirajućim analizatorom [15].

Sve konfiguracije elipsometara počinju s izvorom svjetlosti i završavaju s detektorom. Raspored optičkih komponenti između izvora i detektora definira tip konfiguracije elipsometra koji se koristi. U daljnjem tekstu izraz 'analizator' koristi se za polarizator koji je smješten točno ispred detektora na optičkom putu.

Konfiguracija elipsometra s rotirajućim elementom jedna je od najstandardnijih i najčeće korištenih konfiguracija. U takvoj konfiguraciji nužno je da se jedan od polarizatora rotira konstantnom brzinom. U slučaju ovog rada, koristila se konfiguracija elipsometra s rotirajućim analizatorom. Shema slijeda komponenti elipsometra glasi

Izvor -> Polarizator -> Uzorak -> kontinuirano rotirajući analizator -> detektor

Takav elipsometar koristi samo dva polarizatora (polarizator i analizator). Postoji više prednosti korištenja samo polarizatora. Polarizatori se mogu napraviti sa skoro idealnim optičkim karakteristikama; akromatski su u širokom spektralnom rasponu, relativno ih je jednostavno konstruirati te ih je relativno jednostavno porav-

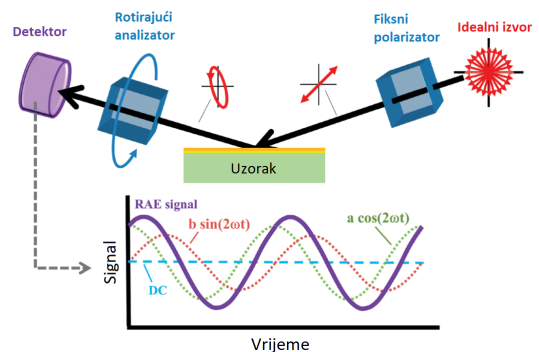
nati u sustavu. Međutim, osjetljivost ovakve konfiguracije elipsometra je zanemariva kada je delta blizu  $0^\circ$  ili  $180^\circ$ . Također jedan od elemenata se mora rotirati brzinom koja je tipično ograničena na od 10 do 60 Hz. Vrijeme potrebno za jedno mjerenje sa zadovoljavajućim omjerom signala i šuma nije fundamentalno određeno brzinom rotacije.

Glavni nedostatak elipsometra s rotirajućim analizatorom jest da je najprecizniji kada je snop koji ulazi u detektor kružno polariziran ( $\varphi = 90^\circ$ ) i manje precizan kada je snop koji ulazi u detektor linearno polariziran ( $\varphi = 0^\circ$  ili  $180^\circ$ ). Manje kritičan nedostatak jest da  $\Delta$  zapravo ima raspon od  $0^\circ$  do  $360^\circ$ , ali elipsometrom s rotirajućim analizatorom nije moguće odrediti smjer eliptično polariziranog reflektiranog snopa svjetlosti (lijevo ili desno), pa se  $\Delta$  može odrediti samo u rasponu od  $0^\circ$  do  $180^\circ$ . Oba nedostatka moguće je ukloniti dodatkom promjenjivog retardera u konfiguraciju elipsometra kojeg je moguće kontrolirati pomoću računala. Promjenjivi retarder se stavi poslije početnog polarizatora i prije uzorka tako da se njihovom kombinacijom može generirati bilo koja polarizacija prije refleksije snopa od uzorka. Na taj način početna polarizacija može se namjestiti tako da reflektirani snop uvijek bude skoro pa kružno polariziran te se tada omogućava mjerenje  $\Delta$  precizno u cijelom rasponu od  $0^\circ$  do  $360^\circ$ . U ovom radu korišten je elipsometar s rotirajućim analizatorom i promjenjivim retarderom.

#### 5. Mjerenje polarizacijskog stanja reflektiranog snopa svjetlosti

Za općenitu eliptičnu polarizaciju detektirani signal je sinusoida s DC odmakom oblika (slika 7)

$$V(t) = DC + a \cdot \cos(2\omega t) + b \cdot \sin(2\omega t). \quad (4)$$



Slika 7: Prikaz eksperimentalnog postava elipsometra, ukupnog signala i njegovih zasebnih komponenti prikupljenog uz pomoć detektora; preuzeto i prilagođeno iz [10]

Dvije glavne veličine koje se mjere prilikom elipsometrije su  $\alpha$  i  $\beta$ . Oni predstavljaju normalizirane

Fourierove koeficijente signala. Mogu se zapisati preko  $\psi$  i  $\Delta$  vrijednosti uzorka i poznatog azimutnog kuta polarizatora  $p$  na slijedeći način

$$\alpha = \frac{a}{DC} = \frac{\tan^2(\psi) - \tan^2(P)}{\tan^2(\psi) + \tan^2(P)}, \quad (5)$$

$$\beta = \frac{b}{DC} = \frac{2\tan(\psi)\cos(\Delta)\tan(P)}{\tan^2(\psi) + \tan^2(P)}. \quad (6)$$

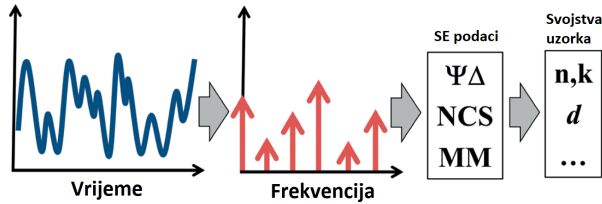
Ovaj rezultat moguće je dobiti iz analize Jonesove matrice za sustav s rotirajućim analizatorom.  $\psi$  i  $\Delta$  su elipsometrijski parametri koji karakteriziraju uzorak, a  $P$  je kut polarizacije početnog polarizatora s obzirom na upadnu ravninu. Bitno je naglasiti da navedeni izrazi vrijede samo u slučaju izotropnog uzorka, odnosno uzorka čija su optička svojstva ista u svim smjerovima u uzorku. Iz izraza 5 i 6 moguće je izraziti  $\psi$  i  $\Delta$  kao

$$\tan \psi = \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} |\tan P|, \quad (7)$$

$$\cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}} \cdot \frac{\tan P}{|\tan P|}. \quad (8)$$

Ove jednadžbe su osnova elipsometrijskih mjerenja elipsometrom s rotirajućim analizatorom.

Ukratko, signal detektora se mjeri u vremenu, iz izmjerenog signala Fourierovom analizom dobiju se Fourierovi koeficijenti  $\alpha$  i  $\beta$  te se  $\psi$  i  $\Delta$  izračunaju iz  $\alpha$ ,  $\beta$  i poznatog azimutnog kuta polarizatora  $P$  (slika 8).



Slika 8: Shema koraka analize detektiranog signala za dobivanje svojstava promatranog uzorka; preuzeto i prilagođeno iz [10]

U slučaju anizotropnog uzorka također se mogu predvidjeti  $\psi$  i  $\Delta$  vrijednosti koje će elipsometar s rotirajućim analizatorom izmjeriti, međutim potrebna analiza nije trivijalna. Detaljni izvod i samo izrazi za  $\alpha$  i  $\beta$  mogu se naći u literaturi [16].

Razmatranje u ovom potpoglavlju čini samo dio računa nužnog za određivanje karakteristika uzorka. Drugi dio računa sastoji se od računanja nepoznatih optičkih svojstava uzorka njihovom prilagodbom na eksperimentalno izmjerene podatke  $\psi$  i  $\Delta$  pomoću modela.

## 6. Regresijska analiza optičkih podataka

Pretpostavimo da pročavamo uzorak te da imamo mjerenja elipsometrijskih podataka u ovisnosti o valnoj

duljini i upadnom kutu svjetlosti. Također imamo optički model uzorka koji se sastoji od bilo kojeg broja slojeva na supstratu i koji je parametriziran optičkim konstantama više vrsta materijala i debljinama tih slojeva. Daljnji postupak se sastoji od variranja parametara u modelu tako da izračunati elipsometrijski podaci modela budu u što većem slaganju s izmjerenim eksperimentalnim podacima [17]. Nužno je definirati veličinu koja predstavlja kvalitetu slaganja između izračunatih podataka u modelu sa izmjerenim eksperimentalnim podacima. Takva veličina poznata je i pod nazivom maksimalan procjenitelj vjerovatnosti. Maksimalan procjenitelj vjerovatnosti mora biti pozitivan i ići prema nuli (ili apsolutnom minimumu) kada se izračunati podaci u potpunosti slažu s izmjerenim podacima. WVASE koristi sljedeći maksimalan procjenitelj vjerovatnosti, srednju kvadratnu pogrešku ili skraćeno MSE (engl. *mean-square error*)

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^N \left[ \left( \frac{\psi_i^{mod} - \psi_i^{exp}}{\sigma_{\psi,i}^{exp}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta_i^{mod} - \Delta_i^{exp}}{\sigma_{\Delta,i}^{exp}} \right)^2 \right]} \quad (9)$$

gdje je  $N$  broj  $(\psi, \Delta)$  parova,  $M$  je broj parametara koji se variraju u modelu i  $\sigma$  je standardna devijacija točaka u eksperimentalnim podacima. MSE je suma kvadrata razlike između izmjerenih i izračunatih podataka, pri čemu je svaka razlika podijeljena standardnom devijacijom izmjerenih podataka čime se omogućuje da iznimno šumovita mjerenja značajno ne doprinose prilagodbi podataka.

## 7. Procedura za korištenje elipsometra

Prvi korak je upaliti halogenu lampu, monokromator i uređaj za kontrolu motora elipsometra. Nakon paljenja halogene lampe, potrebno je pričekati minimalno 30 minuta kako bi se intenzitet svjetlosti ustabilio. Tek tada je moguće započeti s kalibracijom i pozicioniranjem uzorka na predviđeni držač za uzorke. Kalibraciju sustava uključuje: određivanje apsolutnog položaja osi polarizatora i analizatora elipsometra i relativne atenuacije ac signala u odnosu na dc komponentu signala detektora zbog prisutne elektronike u procesu obrade signala.[18] Kako bi se elipsometar kalibrirao potrebno je postaviti uzorak (preporučeno je da se koristi silicijska pločica na kojoj se nalazi 20nm silicijevog oksida) na držač za uzorak. Uzorak mora moći reflektirati snop s dobro definiranim polarizacijskim stanjem. Također se preporuča da se kalibracija radi sa svjetlošću valne duljine od 500 nm i upadnim kutom od 75°. Prilikom kalibracije sa standardnom SiO<sub>2</sub>/Si pločicom i samog mjerenja predviđenog uzorka potrebno ih je pravilno pozicionirati na držaču za uzorak. Pozicioniranje uzorka radi se uz pomoću tri vijka koji su na držaču za uzorak. Njihovim pomicanjem uzorak se namješta tako da što više svjetlosti padne na detektor prilikom mjerenja. Pravilno pozicioniran uzorak reflektira snop svjetlosti u detektor, a ne iznad ili ispod detektora odnosno na bočne strane detektora zbog nagnutosti detektora s obzirom na površinu detektora.

## B. Optička svojstva materijala i tankih slojeva

### 1. Optičke konstante

Optičke konstante su parametri koji karakteriziraju materijal prilikom pobuđenja elektromagnetskim poljem na danoj frekvenciji [19]. Za izotropne materijale dva realna parametra (ili jedan kompleksni) su dovoljna za opis navedenog. Neka razmotrimo točku unutar materijala kojeg promatramo u kojoj postoji vanjsko električno polje  $\vec{E}$ . Polarizacijsko polje  $\vec{P}$  je definirano kao dodatno vektorsko polje koje je inducirano u toj točki vanjskim električnim poljem te je (kada nema prisustva nelinearnih efekata) proporcionalno vanjskom polju

$$\vec{P} = \tilde{\chi}_e \varepsilon_0 \vec{E} \quad (10)$$

gdje je  $\tilde{\chi}_e$  električna susceptibilnost materijala, a  $\varepsilon_0$  je dielektrična konstanta vakuuma. Za dielektrični pomak  $\vec{D}$  moguće je iz Maxwellovih jednadžbi pokazati da je jednak zbroju vanjskog električnog polja  $\vec{E}$  polarizacijskog polja  $\vec{P}$

$$\vec{D} = (1 + \tilde{\chi}_e) \varepsilon_0 \vec{E}. \quad (11)$$

Kompleksna dielektrična funkcija materijala  $\tilde{\varepsilon}$  se definira kao konstanta proporcionalnosti između dielektričnog pomaka  $\vec{D}$  i vanjskog električnog polja  $\vec{E}$

$$\tilde{\varepsilon} \equiv (1 + \tilde{\chi}_e) = \tilde{\varepsilon}_r \varepsilon_0 \quad (12)$$

gdje je  $\tilde{\varepsilon}_r$  kompleksna relativna dielektrična konstanta materijala. U konačnici dielektrični pomak  $\vec{D}$  i vanjsko električno polje  $\vec{E}$  su povezani izrazom

$$\vec{D} = \tilde{\varepsilon} \vec{E}. \quad (13)$$

U prije navedenom pretpostavljeno je da je odziv materijala na vanjsko polje izotropan. Ako tome nije slučaj tada je kompleksnu skalarnu dielektričnu funkciju  $\tilde{\varepsilon}$  u izrazu 13 nužno zamijeniti s  $3 \times 3$  tenzorom dielektrične funkcije. Dielektrična funkcija opisuje koliko je moguće polarizirati materijal s vanjskim električnim poljem. Ono je kompleksna veličina izražena preko jednažbe

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \quad (14)$$

te je imaginarni dio dielektrične funkcije  $\varepsilon_2$  direktno proporcionalan količini snage apsorbirane po jedinici vremena i po jedinici volumena u točki materijala zbog primjenjenog polja.

U nastavku rada prilikom izlaganja rezultata mjerenja i zaključaka, naziv imaginarni dijelovi dielektrične funkcije

odnositi će se na imaginarni dio relativne dielektrične funkcije  $\varepsilon_r$  pri čemu indeks  $r$  neće biti ispisivan.

Druga reprezentacija optičkih svojstava materijala je također moguća, te je bazirana na efektu koji materijal ima na elektromagnetsko polje koje propagira kroz njega. Jednadžba 2 opisuje električnu komponentu takvog propagirajućeg elektromagnetskog polja. Kompleksni indeks loma  $\tilde{n}$  koji se pojavljuje u jednadžbi 2 glasi

$$\tilde{n} = n - ik \quad (15)$$

gdje je  $k$  koeficijent ekstinkcije, određuje promjenu u amplitudi i fazi propagirajućeg vala. Kompleksni indeks loma  $\tilde{n}$  i kompleksna relativna dielektrična funkcija  $\tilde{\varepsilon}_r$  povezane su izrazom

$$\tilde{\varepsilon}_r = \tilde{n}^2. \quad (16)$$

### 2. Kramers-Kronig relacije

Realni i imaginarni dijelovi kompleksnog indeksa loma kao i oni kompleksne dielektrične funkcije nisu neovisne veličine. Kramers-Kronig relacija, koja proizlazi iz zahtjeva da materijal ne može reagirati na primjenjeno električno polje prije nego što je ono prisutno, povezuje realni i imaginarni dio kompleksnog indeksa loma i kompleksne dielektrične funkcije izrazima

$$n(E) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{E' k(E')}{E'^2 - E^2} dE', \quad (17)$$

$$\varepsilon_1(E) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{E' \varepsilon_2(E')}{E'^2 - E^2} dE'. \quad (18)$$

Ispitivanje nazivnika jednadžbi 17 i 18 pokazuje da integrand ne bi trebao značajno doprinositi ako  $E'$  nije prilično blizu  $E$ , tako da apsorpcijski procesi koji su daleko od energije fotona od interesa ne doprinose snažno indeksu loma ili realnom dijelu dielektrične funkcije pri toj energiji. Optička svojstva svih materijala mogu se u potpunosti odrediti iz tipa i jakosti procesa optičke apsorpcije koja je prisutna u materijalu. Upravo je imaginarni dio dielektrične funkcije  $\varepsilon_2$  za blisko ultraljubičasti, vidljivi i bliski infracrveni dio spektra koji se koristio o ovom radu direktno proporcionalan prijelazu elektrona s osnovnog u pobuđeno stanje prilikom optičke apsorpcije. On je jednak

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\sigma(\omega)}{\omega} \quad (19)$$

pri čemu je  $\sigma$  vodljivost, a  $\omega$  angularna frekvencija svjetlosti. Vodljivost, u kojoj  $e$  predstavlja jedinični naboj,  $\mu$  mobilnost naboja u materijalu i  $n$  gustoću nosioca naboja u vodljivoj vrpci, je preko jednažbe



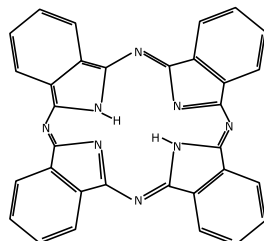
$$\sigma(\omega) = \epsilon \mu n \quad (20)$$

direktno proporcionalna gustoći nosioca naboja u vodljivoj vrpici  $n$ , što povlači da je imaginarni dio dielektrične funkcije  $\epsilon_2$  proporcionalan s količinom nosioca naboja u vodljivoj vrpici  $n$  zaslužnih za vodljivost i nastalih prilikom optičke apsorpcije materijala. Upravo je to ključna informacija kod organskih poluvodiča čija je namjena njihovo korištenje u optoelektroničkim uređajima. Naime, sa saznanjem koje valne duljine i koliko uspješno omogućavaju stvaranje nosioca naboja u vodljivoj vrpici u materijalu, moguće je kvalitetno pristupiti dizajnu optoelektroničkog uređaja.

### C. Organski poluvodiči

#### 1. $H_2Pc$

Pftalocijanini su široka klasa materijala s velikom termalnom i kemijskom stabilnoću, kao i velikom optičkom apsorpcijom u vidljivom dijelu spektra. Svi pftalocijanini dijele zajednički veliki poliaromatski prsten, a bezmetalna verzija koja je proučavana u ovom radu ima planarnu molekularnu strukturu što je prikazano na slici 9.

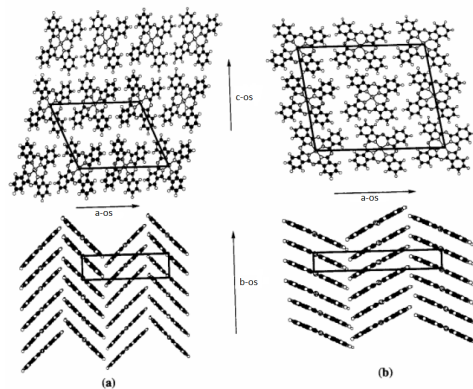


Slika 9: Molekula  $H_2Pc$

Centralna šupljina pftalocijaninskog prstena može smjestiti čak 70 različitih elementarnih iona ili oksida poput TiO ili VO. [20] Geometrija molekule se može promijeniti iz planarne u piramidalnu kada su ioni preveliki za smještanje u centralnu šupljinu (npr. PbPc). Za mnoge potencijalne upotrebe potrebna je pravilna kristalna struktura pftalocijanina, osobito prilikom proizvodnje reproduktivnih optičkih i elektroničkih uređaja. U suprotnosti s kovalentnim vezanjem neorganskih elektronskih materijala, poput kristala silicija, sile između organskih kristala, van der Waals, i  $\pi - \pi^*$  interakcija su relativno slabe. Organske kristale također karakterizira veći broj različitih mogućih kristalnog sustava (polimorfizam). Znanje pftalocijaninskih polimorfizama je korisno za razumijevanje struktura mikrokristalnih slojeva dobivenih vakuumskom sublimacijom.

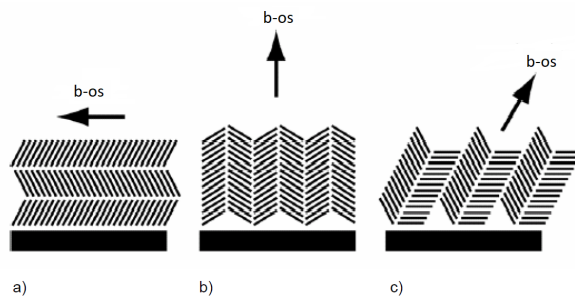
$H_2Pc$  i njegovi planarni metalni derivati formiraju dva najčešća polimorfa poznata pod nazivima  $\alpha$  i  $\beta$ . [20] U slučaju  $\beta$  faze kristal je monoklinski i pripada  $P2_1/a$  prostornoj grupi s dvije molekule pftalocijanina po jediničnoj

ćeliji. U tom slučaju pftalocijanini naslagani jedan na drugom čine kut između  $45^\circ$  i  $49^\circ$  s b-osi kristala (slika 10a). Susjedna grupa pftalocijanina je približno ortogonalna čime se dolazi do uzorka poput uzorka riblje kosti. Glavna razlika između  $\beta$  i  $\alpha$  faze je manji kutni nagib (oko  $27^\circ$ - $30^\circ$ ) molekule s obzirom na b-os kristala.  $\alpha$  faza ima monoklitsku kristalnu strukturu  $C2/c$  prostorne grupe i četiri molekule u jediničnoj ćeliji (slika 10b).



Slika 10: a)  $\beta$  i b)  $\alpha$  faza  $H_2Pc$ -a; preuzeto iz [20]

Struktura tankog sloja pftalocijanina ovisi o supstratu i uvjetima depozicije. Uobičajeno se depozicijom planarnih pftalocijanina na sobnoj temperaturi i niže dobivaju nanokristalići  $\alpha$  faze. A-os je okomita na supstrat kod tankih  $H_2Pc$  slojeva [21] dok je kod debljih slojeva ( $>1$  um)  $H_2Pc$ -a i  $CuPc$ -a b-os okomita na površinu supstrata. [22] Interakcija sa supstratom može modificirati orijentaciju kristala pftalocijanina. Tako je kod tankih slojeva pftalocijanina moguće da b-os bude nagnuta za  $26^\circ$  s obzirom na normalu supstrata (slika 11). [20]



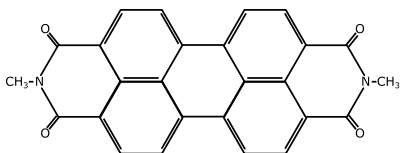
Slika 11: 3 moguća načina slaganja  $H_2Pc$ -a na supstratu, a) tanki sloj deponiran na supstrat koji ne interagira jako s prvim monoslojem Pc-a, b) debeli sloj, c) tanki sloj deponiran na supstrat koji interagira jako s prvim monoslojem Pc-a; preuzeto i prilagođeno iz [20]

Pftalocijanini se mogu razmatrati kao 18 ili 16 pi-elektronski sistem perturbiran dodatkom četiri benzoidna prstena. Apsorpcija pftalocijanina [23, 24] u ultraljubičastom i vidljivom ili skraćeno UV-VIS dijelu spektra prisutna je zbog Q vrpce i B vrpce, ili Soret vrpce, sli-

jedeći nomenklaturu porfirina. Vrpca s najnižom energijom (Q) prisutna na 1,55-1,77 eV uzrokovana je  $\pi$ - $\pi^*$  prijelazom. B vrpca je također  $\pi$ - $\pi^*$  prijelaz koji se događa na oko 4,13 eV. Apsorpcijski spektar specifičan  $\alpha$  i  $\beta$  fazama polimorfizma je različit.  $\alpha$  faza ima širi maksimum centriran na 1,97 eV i rame na 1,79 eV. Kod  $\beta$  faze oba maksimuma su podjednako intenziteta centrirana na 1,9 eV i 1,74 eV. Veličina kristala također može imati drastičan učinak na apsorpcijsku krivulju.

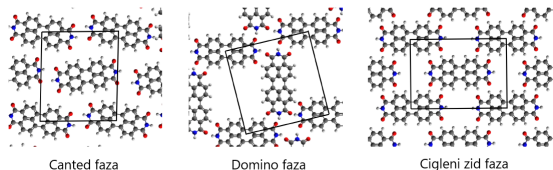
## 2. PTCDI

Perilenske molekule i njihovi derivati, poput N,N'-dimetilperilen-3,4:9,10-tetrakarbonsilnog diimida ili skraćeno PTCDI (slika 12) izazivaju zanimanje ne samo zbog svoje izvrsne termalne i kemijske stabilnosti nego i zbog velikog potencijala u primjeni kod organskih optoelektroničkih ili elektroničkih uređaja, poput tranzistora s efektom polja [25], solarnih ćelija ili svjetlećih dioda [26]. Slojevit rast ovih planarnih molekula omogućava pripremu relativno dobro orijentiranih slojeva perilena na različitim supstratima. Prijenos naboja i luminiscentna svojstva ovise o strukturnim svojstvima tih tankih slojeva.



Slika 12: Molekula PTCDI

PTCDI moguće je pronaći u tri faze; nadvijena (engl. *canted*), cigleni zid i domino. [27] Sheme sve tri faze prikazane su na slici 13.



Slika 13: 3 moguće PTCDI faze; preuzeto i prilagođeno iz [27]

Najčešća je nadvijena faza. Ona se sastoji od redova molekula gdje molekule u svakom redu interagiraju međusobno preko dvostrukih  $O \cdots H-N$  vodikovih veza. Molekule u svakom redu su malo drugačije zarotirane u odnosu na smjer reda, svaki drugi u suprotnom smjeru. Struktura je dodatno stabilizirana s  $O \cdots H$  vodikovim vezama unutar istog reda.

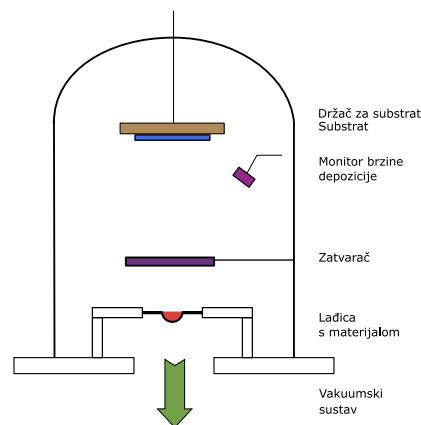
Također, valjano je za pretpostaviti da debljina sloja i sam supstrat mogu utjecati na orijentaciju polikristalica određene faze PTCDI-a, kao što je slučaj za  $H_2Pc$ ,

ali tijekom pretraživanja literature isto nije nađeno kao predmet detaljne studije.

Iz literature [28, 29] moguće je naći spektralnu distribuciju apsorpcijskog koeficijenta  $\alpha$ , za PTCDI slojeve. Q vrpca prisutna je između energija 2 do 3 eV. Ona se sastoji od jednog ramena na 2,5 eV koje pripada  $\pi$ - $\pi^*$  prijelazu i vrha na 2,14 eV koji se objašnjava kao vrh ekscitona. Također se može primjetiti da energijska razlika (Davydova podjela),  $\Delta Q$ , iznosi 0,36 eV. U UV dijelu spektra na energiji 3,35 eV postoji slaba vrpca zvana B vrpca. Ona je prisutna zbog  $\pi$ - $\pi^*$  elektronskog prijelaza. Slab apsorpcijski plato na 4-4,75 eV naziva se N vrpca te je pripisana izmjeni naboja ili skraćeno CT (engl. *charge transfer*) iz  $sp_z$  miješane orbitale u elektronski sistem makrocikličnog prstena PTCDI-a. C vrpca je područje apsorpcije na 5,6 eV zbog  $\pi$ - $\pi^*$  prijelaza.

## D. Termalna evaporacija

Kako bi se odredila optička svojstva tankih slojeva organskih poluvodičkih materijala,  $H_2Pc$ -a i PTCDI-a potrebno ih je deponirati na za to predviđeni supstrat. Depozicija je rađena termalnom fizikalnom vakuumskom evaporacijom ili skraćeno termalnim PVD-om (eng. *physical vapor deposition*). Termalni PVD je metoda kojom se vrlo precizno može nanjeti tanki sloj materijala debljine od nekoliko angstrema na željeni supstrat. [30] Shema postava za termalnu fizikalnu vakuumsku evaporaciju prikazana je na slici 14.



Slika 14: Eksperimentalna shema komore za fizikalnu termalnu depoziciju

Zagrijavanjem materijala u čvrstom stanju u vakuumskoj komori dolazi do njegovog sublimiranja. Zbog visokog vakuuma srednji slobodni put pare materijala poprima vrijednosti reda veličine metar budući je broj sudara s molekulama zraka značajno smanjen. Time je omogućen skoro nesmetan pravocrtan put atoma ili molekula materijala prema supstratu koji se nalazi na vrhu komore. [31] Ispareni materijal u konačnici stiže do supstrata stvarajući time tanki film. Praćenje de-



bljine sloja moguće je monitorom za brzinu depozicije čiji je glavni element kvarcni kristal. Depozicijom materijala na kristal, mijenja se njegova rezonantna frekvencija. Ta promjena frekvencije može se povezati s količinom deponiranog materijala na površinu kristala, a samim time i s količinom i debljinom deponiranog materijala na supstrat. [32] Bitno je naglasiti kako je nužno imati izbaždaren sustav kako bi se apsolutna debljina sloja nakon njegove evaporacije mogla odrediti što nije bio slučaj u ovom eksperimentalnom postavu. Namještanjem alatnog faktora ili skraćeno TF-a (engl. *tooling factor*) kod postavki monitora za brzinu depozicije moguće je, uz pomoćnu metodu koja će odrediti pravu vrijednost debljine deponiranog sloja nakon njene depozicije pri proizvoljno danom alatnom faktoru, imati točno određenu debljinu tankog sloja nakon njegove depozicije. Elipsometrija je upravo jedna od tih pomoćnih metoda kojom je omogućeno određivanje debljine deponiranih slojeva te u daljnjem radu sve navedene debljine dobivene su iz prilagodbe podataka (engl. *fitting data*) modela na eksperimentalne podatke.

## II. MJERENJA I REZULTATI MJERENJA

### A. Korišteni parametri prilikom mjerenja

#### 1. Termalna depozicija organskih poluvodiča

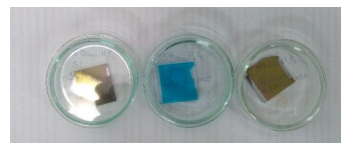
Termalna fizikalna depozicija naparavanjem organskih poluvodičkih materijala, H<sub>2</sub>Pc-a i PTCDI-a napravljena je u Grupi za opto-bioelektroniku na Zavodu za eksperimentalnu fiziku Fizičkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Za supstrat su se koristile silicijske pločice dimencija 2,5x2,5 cm. Depozicija je napravljena pri tlaku od  $2 \cdot 10^{-6}$  Pa brzinom depozicije od 0,14 do 3,5 nms<sup>-1</sup>. Komora za depoziciju organskih poluvodiča H<sub>2</sub>Pc-a i PTCDI-a je prikazana na slici 15.



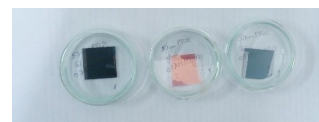
Slika 15: Korištena komora za termalnu evaporaciju

Budući da monitorom za brzinu depozicije nije bilo moguće odrediti točnu debljinu sloja nakon njegove depozicije, napravljene su dvije depozicije pod jednakim

uvjetima s razlikom da je alatni faktor prilikom depozicija bio jednak 1 i 1,8 za H<sub>2</sub>Pc odnosno 1 i 1,28 za PTCDI uz istu ciljanu debljinu od 30 nm. Na taj način osim baždarenja evaporatora željelo se vidjeti kako različita debljina tankih slojeva pojedinih materijala može utjecati na njihova optička svojstva. Tijekom jedne evaporacije bilo je moguće staviti dvije silicijske pločice na za to predviđeno stalak. Na taj način je također dobiveno još dva dodatna tanka sloja materijala za analizu s različitim debljinama budući da su bile različito udaljene od ladice koja je bila zagrijavana prilikom evaporacije te u kojoj se nalazio predviđeni materijal. Na slikama 16 i 17 mogu se vidjeti silicijske pločice na kojima su evaporirani H<sub>2</sub>Pc i PTCDI. Depozicija na temperaturi od -160°C postignuta je uz pomoć vanjske posude povezane sa stalkom unutar komore na koji su se supstrati postavljali, u koju se ulijevao tekući dušik. Na taj način su se supstrati hladili do najniže stabilne temperature koja je u slučaju ovog eksperimentalnog postava bila -160°C. Uz pomoć termočlanka određivana je temperatura supstrata, a samim time i uzoraka prilikom njihove evaporacije. Depozicija od 20°C postignuta je pri pri sobnim laboratorijskim uvjetima.



Slika 16: Tanki slojevi H<sub>2</sub>Pc-a na dvije silicijske pločice (na krajevima slike) i jednoj staklenoj pločici (u sredini)

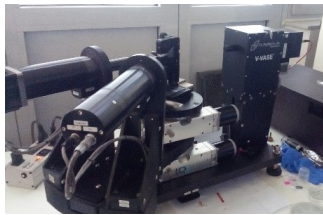


Slika 17: Tanki slojevi PTCDI-a na dvije silicijske pločice (na krajevima slike) i jednoj staklenoj pločici (u sredini)

#### 2. Elipsometrijska mjerenja

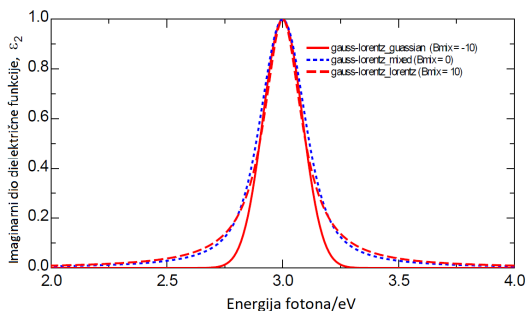
Elipsometrijska mjerenja napravljena su W-VASE elipsometrom u Laboratoriju za optiku i optičke tanke slojeve na Institutu Ruđer Bošković. Prilikom korištenja elipsometra poštovana je procedura paljenja i gašenja sustava elipsometra kao i njegova kalibracija. Također uzorak se pažljivo pozicionirao na za to predviđen način. Kalibracija je napravljena s upadnim kutom od 70° i valnom duljinom svjetlosti od 500 nm za detektor za UV-ViS dio spektra, odnosno s 1177 nm za detektor za bliski IR dio spektra. Elipsometrijska mjerenja napravljena su za valne duljine od 0,57 do 5 eV s pomakom od 0,02

eV. Upadni kutevi za uzorke napravljene s alatnim faktorom 1 su bili  $65^\circ$ ,  $70^\circ$  i  $75^\circ$ , odnosno  $50^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $70^\circ$  i  $80^\circ$  za uzorke napravljene s alatnim faktorom 1,8 za H<sub>2</sub>Pc i 1,28 za PTCDI kako bi se osigurala dovoljna osjetljivost mjerenja za tanje slojeve materijala. Slika 18 prikazuje elipsometar.



Slika 18: WVASE elipsometar korišten u ovom radu

Model je rađen s 4 ili 5 Gauss-Lorentz oscilatora. Naime oni kvalitativno dobro opisuju model dipolnih oscilatora koji opisuje apsorpciju fotona određene frekvencije od strane atoma koji se pritom ponaša kao dipol (Lorentzov model) uz mogućnost prilagodbe oblika krivulje promjenom parametara  $B_{mix}$  u jednadžbi krivulje. Na slici 19 prikazana su 3 Gauss-Lorentz oscilatora za 3 različita iznosa parametara  $B_{mix}$ . U slučaju kada je  $B_{mix} = -10$  krivulja poprima oblik gausijanske krivulje, za  $B_{mix} = 10$  oblik lorentzijanske krivulje.



Slika 19:  $\varepsilon_2$  za Gausijan (crvena puna krivulja), Lorentzijan (crvena isprekidana krivulja) i miješani Gauss-Lorentz oscilator (plava krivulja); slika preuzeta i prilagođena iz [12]

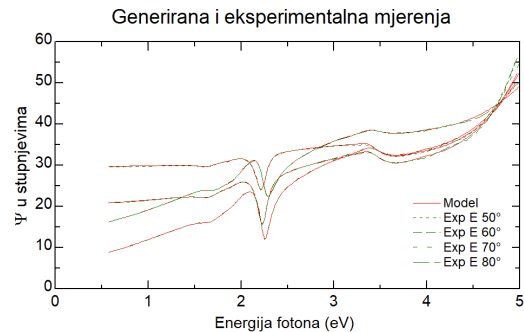
## B. Rezultati mjerenja

U nastavku poglavlja referiranje na prvi i drugi maksimum pojedine vrpce označava maksimum s manjom ili većom pripadnom energijom fotona na krivulji ovisnosti  $\varepsilon_2^{xy}$  ili  $\varepsilon_2^z$  o energiji fotona upadnog snopa svjetlosti.

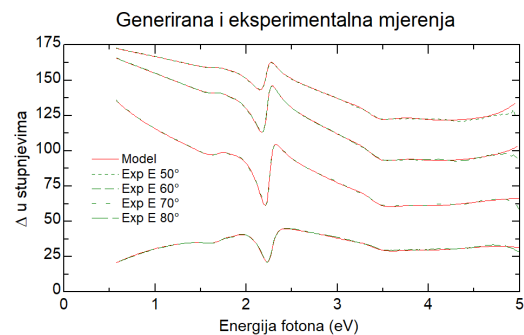
Početo su napravljene izotropni modeli za tanke slojeve H<sub>2</sub>Pc i PTCDI deponirane pri  $20^\circ\text{C}$  i  $-160^\circ\text{C}$ , međutim njihov MSE je za određene debljine bio veći od 20 što nije dovoljno malo kako bi se osigurala točnost same prilagodbe podataka. Zbog toga su napravljene uniaksijalni modeli za tanke slojeve H<sub>2</sub>Pc i PTCDI deponi-

rane pri  $20^\circ\text{C}$  i  $-160^\circ\text{C}$ . Time je pretpostavljeno da su optička svojstva materijala ista u ravnini sloja, ali različita od optičkih svojstava okomitih na ravninu tankog sloja materijala. Budući da su obje molekule planarne, sama pretpostavka je razumna.

Slike 20 i 21 prikazuje eksperimentalna mjerenja i generirana mjerenja pomoću modela  $\psi$  i  $\Delta$  za H<sub>2</sub>Pc deponiran na temperaturi od  $20^\circ\text{C}$  s alatnim faktorom 1,8. Može se vidjeti da model reproducira eksperimentalno izmjerene vrijednosti  $\psi$  i  $\Delta$ .



Slika 20: Izmjereni i modelom generirani podaci  $\psi$  za H<sub>2</sub>Pc deponiran na temperaturi od  $20^\circ\text{C}$  s alatnim faktorom 1,8

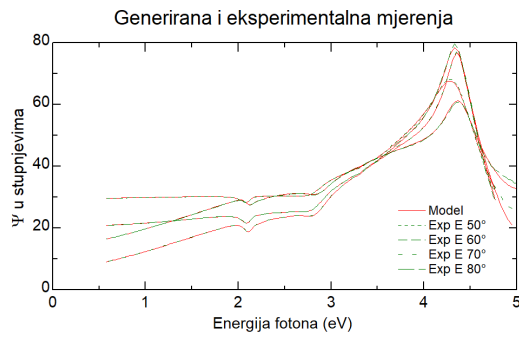


Slika 21: Izmjereni i modelom generirani podaci  $\Delta$  za H<sub>2</sub>Pc deponiran na temperaturi od  $20^\circ\text{C}$  s alatnim faktorom 1,8

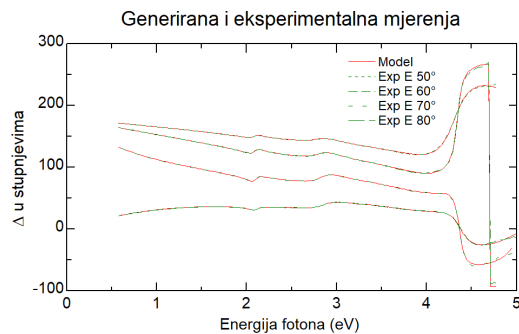
Slike 22 i 23 prikazuje eksperimentalna mjerenja i generirana mjerenja pomoću modela  $\psi$  i  $\Delta$  za PTCDI deponiran na temperaturi od  $20^\circ\text{C}$  s alatnim faktorom 1,28. Također se može vidjeti da model kvalitetno reproducira eksperimentalno izmjerene vrijednosti  $\psi$  i  $\Delta$ .

Navedene četiri slike služe kao primjeri dobivenih mjerenja  $\psi$  i  $\Delta$  i njihovih predviđenih oblika prilagodbom podataka za svaki materijal. Radi sažetosti rada, grafovi ostalih mjerenja nisu prikazana, ali odlikuju sličnim ponašanjem, osobito prilikom razmatranja slaganja mjerenja i modelom dobivenih podataka.

Na slikama 24- 32 mogu se vidjeti rezultati prilagodbe podataka za imaginarni dio  $\varepsilon_2$  u ravnini (označeno punom linijom), ili skraćeno  $\varepsilon_2^{xy}$ , i okomito na ravninu (označeno iscrtkanom linijom), ili skrećeno  $\varepsilon_2^z$ ,



Slika 22: Izmjereni i modelom generirani podaci  $\psi$  za PTCDI deponiran na temperaturi od 20°C s alatnim faktorom 1,28



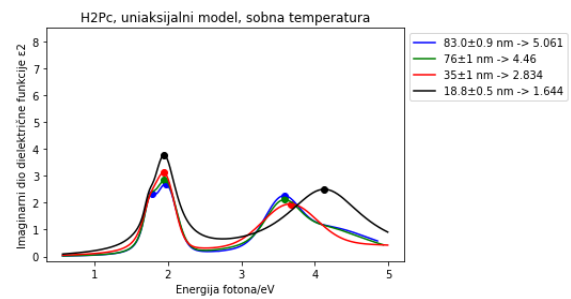
Slika 23: Izmjereni i modelom generirani podaci  $\Delta$  za PTCDI deponiran na temperaturi od 20°C s alatnim faktorom 1,28

tankog sloja  $H_2Pc$ -a i PTCDI-a. Grafovi na slikama imaju prilagođenu y-os koja je jednaka za isti uzorak kako bi se olakšala usporedba  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$ . U legendi su ispisane izračunate debljine slojeva prilagodbom modela, a uz svaku debljinu je napisan i MSE same prilagodbe.

### 1. $H_2Pc$

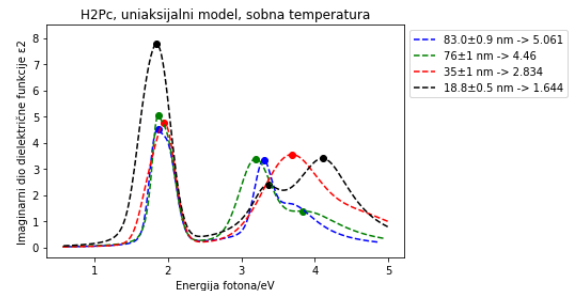
Prilikom izrade modela za  $H_2Pc$  u skladu s poznatim vrpčama iz literature te pazeći da je model prilikom njegovog korištenja za prilagodbu podatka daje izmjerene eksperimentalne podatke  $\psi$  i  $\Delta$ , korištena su 2 Gauss-Lorentz oscilatora za opis Q vrpce i 2 Gauss-Lorentz oscilatora za opis B vrpce.

Iz slike 24 moguće je uočiti ovisnost  $\varepsilon_2^{xy}$  o debljini za  $H_2Pc$  slojeve evaporirane na 20°C. Za najtanji sloj, drugi maksimum B vrpce veći je za oko 1,5 od drugog maksimuma ostalih slojeva, a prvi maksimum je za oko 0,7 manji u usporedbi s ostalim uzorcima što daje dojam pomaka ukupne B vrpce prema većim energijama za tanje slojeve. Q vrpca smanjuje se u amplitudi s povećanjem debljine sloja, dok je kod B vrpce vidljivo povećanje prvog maksimuma s povećanjem debljine. Drugi maksimum u B vrpci ne pokazuje jednoznačnu ovisnost o energiji fotona upadnog snopa svjetlosti. Nema znatne



Slika 24: Ovisnost  $\varepsilon_2^{xy}$  o energiji fotona kod tankih slojeva  $H_2Pc$ -a napravljenih na temperaturi 20°C

promjene (manje od 0,1 eV) položaja maksimuma  $\varepsilon_2^{xy}$  s debljinom. Maksimumi  $\varepsilon_2^{xy}$  s obzirom na energiju fotona nalaze se na energijama 1,8 eV, 2,0 eV, 3,6 eV i 4,2 eV, a njihove amplitude oko 2,5-3, 2,5-4, 2-2,3 i 0,5-2,5.

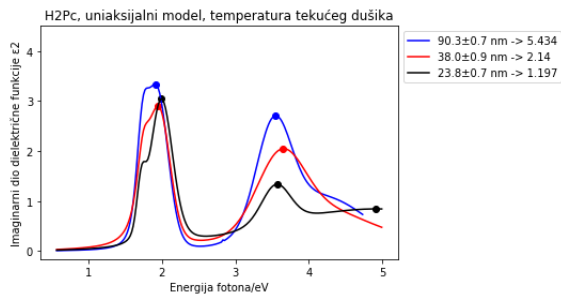


Slika 25: Ovisnost  $\varepsilon_2^z$  o energiji fotona kod tankih slojeva  $H_2Pc$ -a napravljenih na temperaturi 20°C

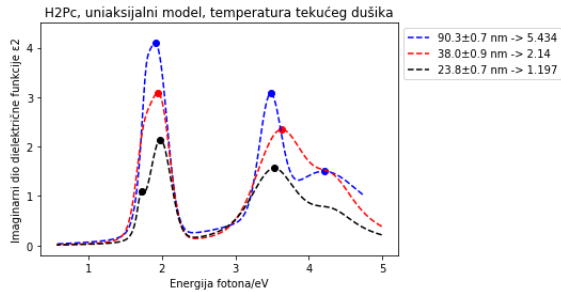
U slučaju  $\varepsilon_2^z$  (slika 25) za Q vrpce nema pomaka u energiji maksimuma  $\varepsilon_2^z$  s debljinom. Iznosi maksimuma također se značajno ne mijenjaju (za 0,5) s debljinom slojeva od 35 nm do 83 nm, međutim za najtanji sloj od 18 nm može se vidjeti značajno povećanje (za 3 jedinice) amplitude maksimuma. Sa smanjenjem debljine mogu se vidjeti pomaci prvog maksimuma u B vrpce prema višim energijama dok je za najtanji film značajno povećanje (za 2 jedinice) amplitude drugog maksimuma, a prvi maksimum prisutan je u manjoj amplitudi (manjoj za 1 jedinicu) na poziciji između prvih maksimuma ostalih slojeva. Maksimumi  $\varepsilon_2^z$  s obzirom na energiju fotona nalaze se na energijama 1,9 eV, 2,1 eV, 3,2-3,7 eV i 3,8-4,1 eV, a njihove amplitude 4,5-7,8, 4,3-4,8, 2,3-3,3 i 1,5-3,3.

U slučaju slojeva  $H_2Pc$ -a evaporiranih na temperaturi od -160°C (slika 26), položaji maksimuma  $\varepsilon_2^{xy}$  ne ovise o debljini slojeva, međutim za deblje slojeve amplituda  $\varepsilon_2^{xy}$  je veća, osobito kod prvog maksimuma B vrpce gdje je razlika između najtanjeg i najdebljeg sloja oko 1,5 jedinica, ali i kod prvog maksimuma koji čini Q vrpce gdje je ta razlika oko 1,3 jedinice. Maksimumi  $\varepsilon_2^{xy}$  s obzirom na energiju fotona nalaze se na energijama 1,8 eV, 2 eV i 3,7 eV, a njihove amplitude su 1,8-3,2, 2,8-3,3 i 1,3-2,7.

Kod  $\varepsilon_2^z$  za slojeve  $H_2Pc$ -a evaporirane na temperaturi -160°C (slika 27), može se vidjeti povećanje maksimuma



Slika 26: Ovisnost  $\varepsilon_2^{xy}$  o energiji fotona kod tankih slojeva H<sub>2</sub>Pc-a napravljenih na temperaturi -160°C



Slika 27: Ovisnost  $\varepsilon_2^z$  o energiji fotona kod tankih slojeva H<sub>2</sub>Pc-a napravljenih na temperaturi -160°C

s debljinom za Q i B vrpce. Nema promjene položaja maksimuma s debljinom. Maksimumi  $\varepsilon_2^z$  s obzirom na energiju fotona nalaze se na energijama 1,7 eV, 2,0 eV, 3,5 eV i 4,5 eV, a njihove amplitude 1,2-3,9, 2,2-4,1, 1,5-3,1 i 0,8-1,5.

U tablici 28 navedeni su svi položaji maksimuma  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$  i njihovi najmanji i najveći iznosi za sve slojeve H<sub>2</sub>Pc-a napravljen pri temperaturama od 20°C i -160°C radi lakše usporedbe i preglednosti.

| H <sub>2</sub> Pc  |         |                |         |                      |         |                |         |
|--------------------|---------|----------------|---------|----------------------|---------|----------------|---------|
| Temperatura = 20°C |         |                |         | Temperatura = -160°C |         |                |         |
| ε <sub>xy</sub>    |         | ε <sub>z</sub> |         | ε <sub>xy</sub>      |         | ε <sub>z</sub> |         |
| E/eV               | Amp     | E/eV           | Amp     | E/eV                 | Amp     | E/eV           | Amp     |
| 1,8                | 2,5-3   | 1,9            | 4,5-7,8 | 1,8                  | 1,8-3,2 | 1,7            | 1,2-3,9 |
| 2,0                | 2,5-4   | 2,1            | 4,3-4,8 | 2,0                  | 2,8-3,3 | 2,0            | 2,2-4,1 |
| 3,6                | 2-2,3   | 3,2-3,7        | 2,3-3,3 | 3,7                  | 1,3-2,7 | 3,5            | 1,5-3,1 |
| 4,2                | 0,5-2,5 | 3,8-4,1        | 1,5-3,3 | -                    | -       | 4,5            | 0,8-1,5 |

Slika 28: Položaji maksimuma  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$  i njihovi najmanji i najveći iznosi za sve slojeve H<sub>2</sub>Pc-a napravljen pri temperaturama od 20°C i -160°C

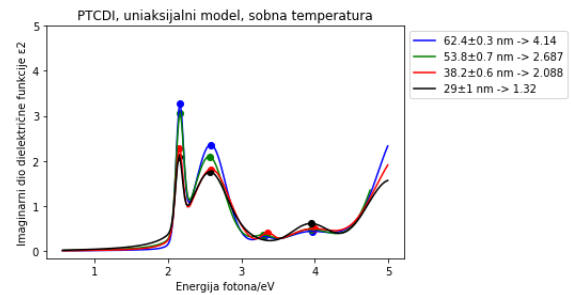
Razmatrajući samo  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$  kod istog sloja, vidljivo je da je  $\varepsilon_2^z$  veći od  $\varepsilon_2^{xy}$  za sve slojeve napravljen pri temperaturama od 20°C, dok kod slojeva napravljenih pri temperaturi od -160°C nema takve jednoznačne ovisnosti. Nema pomaka između maksimuma  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$  za isti sloj kod svih slojeva.

Ako se uspoređuju  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$  slojeva napravljenih pri različitim temperaturama za bliske debljine slojeva,

moguće je uočiti da je  $\varepsilon_2^z$  veći kod slojeva napravljenih pri 20°C, a  $\varepsilon_2^{xy}$  su tada manji. Pomaci maksimuma su prisutni, ali nije moguće odrediti jednoznačnu ovisnost kod svih slojeva konzistentno.

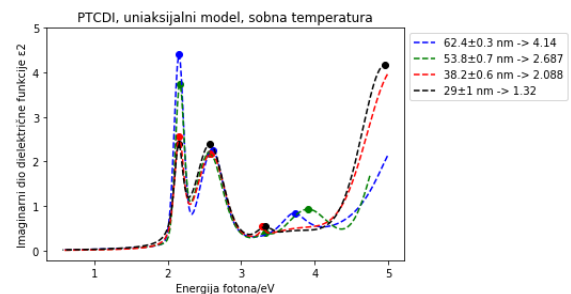
## 2. PTCDI

Prilikom izrade modela za PTCDI u skladu s poznatim vrpčama iz literature te pazeći da je model prilikom njegovog korištenja za prilagodbu podatka daje izmjerene eksperimentalne podatke  $\psi$  i  $\Delta$ , korištena su 2 Gauss-Lorentz oscilatora za opis Q vrpce, jedan za opis N vrpce, jedan za opis B vrpce i jedan za opis C vrpce.



Slika 29: Ovisnost  $\varepsilon_2^{xy}$  o energiji fotona kod tankih slojeva PTCDI napravljenih na temperaturi 20°C

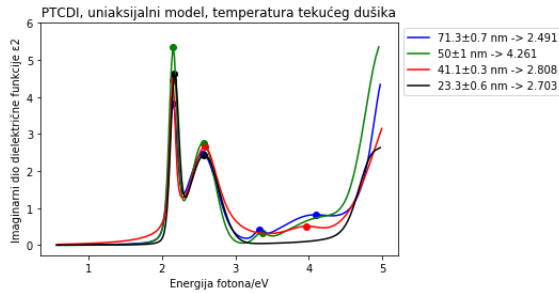
$\varepsilon_2^{xy}$  za slojeve PTCDI-a napravljen na temperaturi od 20°C (slika 29) značajno se mijenja (za više od 0,2 jedinice) samo kod Q vrpce u ovisnosti o energiji fotona svjetlosti i to na način da sa povećanjem debljine slojeva dolazi do veće amplitude oba maksimuma. Ostatak vrpce (B i N vrpca) u amplitudi značajno se ne mijenja s promjenom debljine slojeva, dok za sve vrpce nema promjena položaja maksimuma s različitim debljinama slojeva. Iako maksimum C vrpce nije u dometu korištenih energija fotona prilikom mjerenja, može se vidjeti njegov početni dio. Maksimumi  $\varepsilon_2^{xy}$  s obzirom na energiju fotona nalaze se na energijama 2,2 eV, 2,6 eV, 3,3 eV i 4 eV, a njihove amplitude su 2,1-3,3, 1,8-2,4, 0,3 i 0,5.



Slika 30: Ovisnost  $\varepsilon_2^z$  o energiji fotona kod tankih slojeva PTCDI napravljenih na temperaturi 20°C

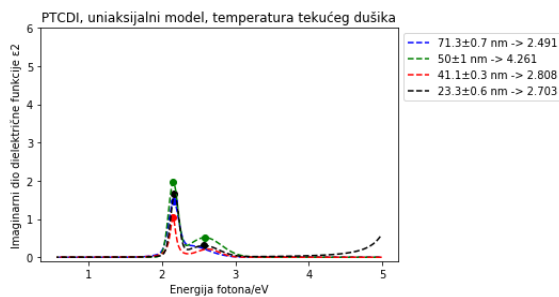
Značajna povećanja maksimuma  $\varepsilon_2^z$  (slika 30) s povećanjem debljine mogu se vidjeti kod prvog maxi-

muma kod Q vrpce (za 2 jedinice) i kod N vrpce (za 0,5 jedinice). Za C vrpce nije moguće utvrditi trend promjene budući da ukupna C vrpca nije obuhvaćena iako prve indikacije govore da se njena amplituda povećava sa smanjenjem debljine sloja. Sami položaji maksimuma nisu ovisni o debljini slojeva. Maksimumi  $\varepsilon_2^z$  s obzirom na energiju fotona nalaze se na energijama 2,2 eV, 2,6 eV, 3,3 eV i 4 eV, a njihove amplitude su 2,3-4,5, 2,2, 0,5 i 0,5-1.



Slika 31: Ovisnost  $\varepsilon_2^{xy}$  o energiji fotona kod tankih slojeva PTCDI napravljenih na temperaturi  $-160^\circ\text{C}$

Za uzorke PTCDI-a napravljen na temperaturi od  $-160^\circ\text{C}$  kod  $\varepsilon_2^{xy}$  značajne i s promjenom debljine konzistentne promjene amplitude maksimuma vrpce mogu se uočiti tek kod B (od 0,4) i N vrpce (od 0,8) gdje s povećanjem debljine oni postaju veći (slika 31). Početni dio C vrpce je izmjeren te značajan, ali nije moguće odrediti konzistentnu promjenu amplitude s promjenom debljine. Također je prisutna promjena amplituda maksimuma u Q vrpce (od 0,3-0,5), ali bez jednoznačne ovisnosti o debljini. Nema promjena položaja vrpce s energijom fotona. Maksimumi  $\varepsilon_2^{xy}$  s obzirom na energiju fotona nalaze se na energijama 2,2 eV, 2,6 eV, 3,3 eV i 4 eV, a njihove amplitude su 4,6-5,2, 2,7-2,9, 0-0,4 i 0-0,8.



Slika 32: Ovisnost  $\varepsilon_2^z$  o energiji fotona kod tankih slojeva PTCDI napravljenih na temperaturi  $-160^\circ\text{C}$

Kod  $\varepsilon_2^z$  za sve debljine dolazi do potpunog nestanka N, B i C vrpce dok su promjene amplituda maksimuma Q vrpce vidljive i male (od oko 0,2 jedinice), ali nekorelirana s promjenom debljine slojeva (slika 32). Maksimumi Q vrpce ne mijenjaju svoj položaj s promjenama debljine slojeva. Maksimumi  $\varepsilon_2^z$  s obzirom na energiju fotona nalaze se na energijama 2,2 eV i 2,6 eV, a njihove

amplitude su 1,1-2 i 0,2-0,5.

U tablici 33 navedeni su svi položaji maksimuma  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$  i njihovi najmanji i najveći iznosi za sve slojeve PTCDI-a napravljen na temperaturama od  $20^\circ\text{C}$  i  $-160^\circ\text{C}$  radi lakše usporedbe i preglednosti.

| PTCDI                            |         |                 |         |                                    |         |                 |         |
|----------------------------------|---------|-----------------|---------|------------------------------------|---------|-----------------|---------|
| Temperatura = $20^\circ\text{C}$ |         |                 |         | Temperatura = $-160^\circ\text{C}$ |         |                 |         |
| $\varepsilon_{xy}$               |         | $\varepsilon_z$ |         | $\varepsilon_{xy}$                 |         | $\varepsilon_z$ |         |
| E/eV                             | Amp     | E/eV            | Amp     | E/eV                               | Amp     | E/eV            | Amp     |
| 2,2                              | 2,1-3,3 | 2,2             | 2,3-4,5 | 2,2                                | 4,6-5,2 | 2,2             | 1-1,2   |
| 2,6                              | 1,8-2,4 | 2,6             | 2,2     | 2,6                                | 2,7-2,9 | 2,6             | 0,2-0,5 |
| 3,3                              | 0,3     | 3,3             | 0,5     | 3,3                                | 0-0,4   | -               | -       |
| 4,0                              | 0,5     | 4,0             | 0,5-1   | 4,0                                | 0-0,8   | -               | -       |

Slika 33: Položaji maksimuma  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$  i njihovi najmanji i najveći iznosi za sve slojeve PTCDI-a napravljen na temperaturama od  $20^\circ\text{C}$  i  $-160^\circ\text{C}$

Uspoređujući  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$  za isti sloj moguće je uočiti veliku promjenu u amplitudi maksimuma vrpce kod slojeva napravljenih pri temperaturi od  $-160^\circ\text{C}$  gdje je Q vrpca  $\varepsilon_2^z$  znatno manja od one kod  $\varepsilon_2^{xy}$ , a ostale vrpce nisu prisutne u spektru. Za slojeve napravljen na temperaturi od  $20^\circ\text{C}$  maksimumi  $\varepsilon_2^{xy}$  su malo veći u amplitudi od maksimuma  $\varepsilon_2^z$ . Nema pomaka maksimuma s energijom fotona.

Gledajući promjenu  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$  za slojeve približno istih debljina evaporiranih prilikom različitih temperatura moguće je uočiti da je  $\varepsilon_2^{xy}$  veći kod slojeva napravljenih na temperaturi od  $-160^\circ\text{C}$ , a  $\varepsilon_2^z$  je veći kod slojeva napravljenih na temperaturi od  $20^\circ\text{C}$ .

Tablice 34, 35 i 36 prikazuju sažetak navedenih ovisnosti  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$  o debljini, temperaturi i međusobno. S "RT" označena je temperatura od  $20^\circ\text{C}$ , a s "LT" ona od  $-160^\circ\text{C}$ .  $\parallel$  i  $\perp$  označavaju  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$ . Slovo "N" označava nemogućnost određivanja jednoznačne ovisnosti određenih varijabli o promjeni odabranih parametara, a strelicama prema gore ili dolje je gdje je to moguće ta ovisnost naznačena. Veličina strelice također govori koliko je ta ovisnost istaknuta.

|    | $\text{H}_2\text{Pc}$ |     |                 |     | PTCDI              |     |                 |     |
|----|-----------------------|-----|-----------------|-----|--------------------|-----|-----------------|-----|
|    | Thickness ↑           |     |                 |     | Thickness ↑        |     |                 |     |
|    | $\varepsilon_{xy}$    |     | $\varepsilon_z$ |     | $\varepsilon_{xy}$ |     | $\varepsilon_z$ |     |
|    | E                     | Amp | E               | Amp | E                  | Amp | E               | Amp |
| RT | * B band; ↓           | ↓   | B band; ↓       | * ↓ | .                  | ↑   | .               | ↑   |
| LT | .                     | ↑   | .               | ↑   | .                  | ↑   | .               | ↑   |

Slika 34: Promjena položaja i amplituda  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$  u ovisnosti o energiji fotona upadnog snopa svjetlosti kod tankih slojeva  $\text{H}_2\text{PC}$ -a i PTCDI-a s povećanjem debljine pri temperaturama od  $20^\circ\text{C}$  i  $-160^\circ\text{C}$



|        | H <sub>2</sub> Pc |     |                |     | PTCDI           |     |                |     |
|--------|-------------------|-----|----------------|-----|-----------------|-----|----------------|-----|
|        | ε <sub>xy</sub>   |     | ε <sub>z</sub> |     | ε <sub>xy</sub> |     | ε <sub>z</sub> |     |
|        | E                 | Amp | E              | Amp | E               | Amp | E              | Amp |
| Temp ↑ | N                 | ↓   | N              | ↑   | .               | ↓   | C band ↓       | ↑   |

Slika 35: Promjena položaja i amplituda  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$  u ovisnosti o energiji fotona upadnog snopa svjetlosti kod tankih slojeva H<sub>2</sub>PC-a i PTCDI-a s povećanjem temperature pri istim debljinama slojeva

|    | H <sub>2</sub> Pc |     |    |     | PTCDI |     |          |     |
|----|-------------------|-----|----|-----|-------|-----|----------|-----|
|    | RT                |     | LT |     | RT    |     | LT       |     |
|    | E                 | Amp | E  | Amp | E     | Amp | E        | Amp |
| →I | .                 | ↑   | .  | N   | .     | ↑   | C band ? | ↓   |

Slika 36: Promjena položaja i amplituda  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$  u ovisnosti o energiji fotona upadnog snopa svjetlosti kod istog tankog sloja H<sub>2</sub>PC-a i PTCDI-a u odnosu jedan na drugi

### III. DISKUSIJA REZULTATA

Iz rezultata dobivenih prilagodbom podataka na eksperimentalne podatke vidljivo je da osim u slučaju slojeva H<sub>2</sub>Pc-a na temperaturi od 20°C nema pomaka maksimuma vrpce što je očekivano budući da oni karakteriziraju same pojedinačne molekule H<sub>2</sub>Pc-a i PTCDI-a koje evaporacijom ne mijenjaju svoj kemijski sastav i ostaju planarne, odnosno ne mijenjaju svoju prostornu geometriju. Jedini značajni pomak B vrpce vidljiv je kod  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$  za slojeve H<sub>2</sub>Pc-a evaporirane na temperaturi od 20°C prema višim energijama za tanje slojeve. U slučaju  $\varepsilon_2^{xy}$  razlog tome je smanjenje odnosno povećanje amplitude prvog odnosno drugog maksimuma u B vrpce pa se prividno B vrpca pomaknula, dok je u slučaju  $\varepsilon_2^z$  pomak B vrpce, osobito prvog maksimuma u njemu stvarna pojava. Točni razlozi koji bi objasnili takvo ponašanje nisu dani, ali su svakako moguća pojava vrijedna daljnjeg proučavanja. Promjena orijentacije molekula H<sub>2</sub>Pc-a u kristalu mogući su uzrok takvog ponašanja.

Amplituda  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$  povećava se s povećanjem debljine za oba materijala pri temperaturi depozicije od -160°C i za tanke slojeve PTCDI-a na temperaturama depozicije od 20°C. Kod slojeva H<sub>2</sub>PC-a na temperaturi depozicije od 20°C dolazi do smanjenja amplitude maksimuma s povećanjem debljine slojeva. Za točne razloge zašto dolazi do razilaženja ponašanja H<sub>2</sub>Pc-a na temperaturi depozicije od 20°C i ostalih materijala trebalo bi napraviti dodatna mjerenja i analize.

Razmatrajući promjenu  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$  s povećanjem temperature na kojoj je evaporacija rađena, moguće je uočiti da je za H<sub>2</sub>Pc  $\varepsilon_2^{xy}$  u padu, a  $\varepsilon_2^z$  se povećava. Za PTCDI

također povećanjem temperature dolazi do povećanja  $\varepsilon_2^z$  u Q vrpce, ali osim toga pojavljuju se ostale vrpce koje na nižoj temperaturi nisu prisutne.  $\varepsilon_2^{xy}$  iako slabijeg intenziteta također doživljava promjenu i to smanjenja. Navedeno implicira da je pri višim temperaturama orijentacija molekula, a samim time i  $\pi$ - $\pi^*$  pobuđenja koja su paralelna s planarnom strukturom obje molekule, bude okomitija na površinu supstrata.

Razmatrajući međusobni odnos  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$  pri određenoj temperaturi evaporacije, moguće je uočiti da je za H<sub>2</sub>Pc na temperaturi depozicije od 20°C  $\varepsilon_2^z$  veći od  $\varepsilon_2^{xy}$ , dok za H<sub>2</sub>Pc na temperaturi depozicije od -160°C konkretan odnos nije moguće jednoznačno odrediti. Za PTCDI  $\varepsilon_2^z$  je malo veći od  $\varepsilon_2^{xy}$  na temperaturi depozicije od 20°C, ali uistinu značajna razlika između  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$  vidljiva je za slojeve napravljene na temperaturi od -160°C gdje osim smanjenja maksimuma u Q vrpce kod  $\varepsilon_2^z$  dolazi do nestanka ostalih vrpce prisutnih kod  $\varepsilon_2^{xy}$  na temperaturi depozicije od -160°C, ali i kod  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$  kod slojeva napravljenih na temperaturi depozicije od 20°C. Ovakavi rezultati impliciraju da je prisutna znatna uniaksijalna anizotropija kod slojeva H<sub>2</sub>Pc debljina 18-83 nm napravljenih na temperaturi od 20°C. Za PTCDI tanke slojeve napravljene na temperaturi depozicije od 20°C uniaksijalna anizotropija iako prisutna nije izražena, ali je za temperaturu od -160°C izrazito primjetna.

### IV. ZAKLJUČAK

Spektroskopijska kutno varijabilna elipsometrija je neinvazivna, reproducibilna i precizna metoda za određivanje mnogih karakteristika tankih slojeva materijala uključujući njihova optička svojstva. Uz pomoć nje moguće je odrediti optička svojstva tankih slojeva materijala. U sklopu ovog rada određivana je kompleksna dielektrična funkcija tankih slojeva dva organska poluvodiča, bezmetalnog pftalocijanina ili skraćeno H<sub>2</sub>Pc-a i N,N'-dimetilperilen-3,4,9,10-tetrakarbonsilnog diimida ili PTCDI-a koristeći metodu spektroskopijske kutno varijabilne elipsometrije uzimajući u obzir uniaksijalnu optičku anizotropiju slojeva. Razmatrala se ovisnost imaginarnih komponente dielektrične funkcije u ravnini supstrata  $\varepsilon_2^{xy}$  i okomito na ravninu supstrata  $\varepsilon_2^z$  o debljini tankih slojeva, 18-90 nm, i temperaturi supstrata tijekom depozicije materijala, 20°C ili -160°. Korištene su valne duljine svjetlosti 0,57-5 eV s korakom od 0,02 eV i upadni kutovi 65°-75° s korakom od 5° za deblje i 50°-80° s korakom od 10° za tanje slojeve kod oba materijala. Dobivene ovisnosti  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$  o valnoj duljini upadne svjetlosti  $\lambda$  prilagodbom podataka na izrađeni model za isti materijal i sve kombinacije parametara imaju sličan oblik uz različite iznose samih  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$ . Zapaženo je povećanje  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$  pri svim valnim duljinama s povećanjem debljine slojeva kod oba materijala za temperaturu depozicije od -160°C dok u slučaju temperature depozicije od 20°C za H<sub>2</sub>Pc dolazi do smanjenja, a kod PTCDI-a do povećanja  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$  pri svim valnim duljinama s povećanjem debljine

slojeva. Položaji maksimuma  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$  pomiču se prema višim energijama tek za H<sub>2</sub>Pc na temperaturi depozicije od 20°C dok su kod svih ostalih slojeva oni konstantnog položaja pri različitim uvjetima debljine. Na višoj temperaturi depozicije utvrđeno je smanjenje  $\varepsilon_2^{xy}$  po svim valnim duljinama, ali povećanje  $\varepsilon_2^z$  za oba materijala pri čemu je promjena izraženija kod PTCDI-a. Oba materijala prilikom temperature depozicije od 20°C imaju veći  $\varepsilon_2^z$  od  $\varepsilon_2^{xy}$  dok kod temperature depozicije od -160°C dolazi do jakog smanjenja maksimuma Q vrpce u  $\varepsilon_2^z$  u usporedbi  $\varepsilon_2^{xy}$  i nestanka ostalih vrpce prisutnih kod  $\varepsilon_2^{xy}$ . Za H<sub>2</sub>Pc slojeve deponirane na temperaturi od -160°C nije moguće odrediti jednoznačni odnos između  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$  koji vrijedi za sve slojeve različitih debljina. Položaji maksimuma  $\varepsilon_2$  i apsorpcijski koeficijent  $\alpha$  (koji je proporcionalan s  $\varepsilon_2$ ) za H<sub>2</sub>Pc [23, 24] i PTCDI [28, 29] koji se mogu naći u literaturi slažu se (do na 0,1 eV) s  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$  dobivenima prilagodbom podataka u ovom radu. Kod oba materijala je pri svim uvjetima prisutan određen stupanj uniaksijalne anizotropije, međutim kod PTCDI-a na tem-

peraturi depozicije od -160°C određena je velika razlika između  $\varepsilon_2^{xy}$  i  $\varepsilon_2^z$  (za pojedine slojeve i s faktorom razlike od 2,75) koja ukazuje na znatnu anizotropiju tog tankog sloja. Za potpuno fizikalno objašnjenje i opravdanje dobivenih empirijskih ovisnosti potrebno je dodatno razraditi teorijsku hipotezu pojava. Za optoelektronike uređaje bitno je imati što veći apsorpciju, odnosno imaginarni dio dielektrične funkcije, u željenom dijelu elektromagnetskog spektra. Iz navedenim mjerenja, moguće je zaključiti da je za optoelektroničke uređaje kojima je bitno pobuđivanje oba organska poluvodiča u planarnoj ravnini poželjnije napraviti njihovu depoziciju na nižoj temperaturi, -160°C. Za uređaje koji pak žele iskoristiti pobuđivanje u smjeru normale na površinu uređaja, depoziciju je bolje napraviti na 20°C. Povećanjem debljine deponiranih slojeva također pozitivno utječe na povećanje komponenti imaginarnog dijela dielektričnih funkcija za H<sub>2</sub>Pc i PTCDI, osim kod H<sub>2</sub>Pc na temperaturi depozicije od 20°C gdje je efekt suprotan. Navedeno se također može uzeti u obzir prilikom dizajniranja optoelektroničkog uređaja.

- 
- [1] M. C. Gather, A. Köhnen, and K. Meerholz, White organic light-emitting diodes, *Advanced Materials* **23**, 233 (2011), <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201002336>
- [2] H. Sirringhaus, 25th anniversary article: organic field-effect transistors: the path beyond amorphous silicon, *Advanced materials* **26**, 1319 (2014).
- [3] B. Kippelen and J.-L. Brédas, Organic photovoltaics, *Energy & Environmental Science* **2**, 251 (2009).
- [4] O. Malinkiewicz, A. Yella, Y. H. Lee, G. M. Espallargas, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin, and H. J. Bolink, Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers, *Nature Photonics* **8**, 128 (2014).
- [5] K. Feron, R. Lim, C. Sherwood, A. Keynes, A. Brichta, and P. C. Dastoor, Organic bioelectronics: materials and biocompatibility, *International journal of molecular sciences* **19**, 2382 (2018).
- [6] E. Šafaříková, L. Š. Sindlerová, S. Stríteský, L. Kubala, M. Vala, M. Weiter, and J. Viteček, Evaluation and improvement of organic semiconductors' biocompatibility towards fibroblasts and cardiomyocytes, *Sensors and Actuators B: Chemical* **260**, 418 (2018).
- [7] S. Lasoski Jr and W. Cobbs Jr, Moisture permeability of polymers. i. role of crystallinity and orientation, *Journal of Polymer Science* **36**, 21 (1959).
- [8] D. Rand, M. Jakesova, G. Lubin, I. Vebráite, M. David-Pur, V. Derek, T. Cramer, N. S. Sariciftci, Y. Hanein, and E. D. Glowacki, Direct electrical neurostimulation with organic pigment photocapacitors., *Advanced materials* **30** **25**, e1707292 (2018).
- [9] H. Tompkins and E. A. Irene, *Handbook of ellipsometry* (William Andrew, 2005).
- [10] H. G. Tompkins and J. Hilfiker, Spectroscopic ellipsometry, Practical Application to Thin Film Characterization (2016).
- [11] H. G. Tompkins, *A user's guide to ellipsometry* (Courier Corporation, 2006).
- [12] I. J.A. Woollam Co., *Guide to Using WVASE: Spectroscopic Ellipsometry Data Acquisition and Analysis Software* (2012).
- [13] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics* (1999).
- [14] D. H. Goldstein, *Polarized light* (CRC press, 2017).
- [15] R. Collins, Automatic rotating element ellipsometers: Calibration, operation, and real-time applications, *Review of Scientific Instruments* **61**, 2029 (1990).
- [16] D. Engelsen, Ellipsometry of anisotropic films, *Journal of The Optical Society of America* **61** (1971).
- [17] G. Jellison Jr, Spectroscopic ellipsometry data analysis: measured versus calculated quantities, *Thin solid films* **313**, 33 (1998).
- [18] B. Johs, Regression calibration method for rotating element ellipsometers, *Thin Solid Films* **234**, 395 (1993).
- [19] M. Fox, *Optical properties of solids* (2002).
- [20] N. B. McKeown *et al.*, *Phthalocyanine materials: synthesis, structure and function*, 6 (Cambridge University Press, 1998).
- [21] S. M. Bayliss, S. Heutz, G. Rumbles, and T. S. Jones, Thin film properties and surface morphology of metal free phthalocyanine films grown by organic molecular beam deposition, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 3673 (1999).
- [22] S. Nespurek, H. Podlesak, and C. Hamann, Structure and photoelectrical behaviour of vacuum-evaporated metal-free phthalocyanine films, *Thin Solid Films* **249**, 230 (1994).
- [23] M. El-Nahass, M. Sallam, and H. Ali, Optical properties of thermally evaporated metal-free phthalocyanine (h 2 pc) thin films, *International Journal of Modern Physics B* **19**, 4057 (2005).
- [24] H. Laurs and G. Heiland, Electrical and optical properties of phthalocyanine films, *Thin Solid Films* **149**, 129 (1987).
- [25] G. Horowitz, F. Kouki, P. Spearman, and D. Fichou, C. nogues, x. pan and f. garnier, "evidence for n-type conduction in a perylene tetracarboxylic diimide derivative",

- Adv. Mater **8**, 242 (1996).
- [26] S. Alibert-Fouet, S. Dardel, H. Bock, M. Oukachmih, S. Archambeau, I. Seguy, P. Jolinat, and P. Destruel, Electroluminescent diodes from complementary discotic benzoperylene, *ChemPhysChem* **4**, 983 (2003).
- [27] C. Emanuelsson, *Electronic Structure and Film Morphology Studies of PTCDI on Metal/Semiconductor Surfaces*, Ph.D. thesis, Karlstads universitet (2018).
- [28] M. El-Nahhas, H. Abdel-Khalek, and E. Salem, Structural and optical properties of nanocrystalline 3, 4, 9, 10-perylene-tetracarboxylic-diimide thin film, *Advances in Condensed Matter Physics* **2012** (2012).
- [29] K. Akers, R. Aroca, A. Hort, and R. Loutfy, Molecular organization in perylene tetracarboxylic di-imide solid films, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **44**, 1129 (1988).
- [30] D. M. Mattox, *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing* (William Andrew, 2010).
- [31] J. E. Mahan, *Physical vapor deposition of thin films* (Wiley New York, 2000).
- [32] C. O'sullivan and G. Guilbault, Commercial quartz crystal microbalances—theory and applications, *Biosensors and bioelectronics* **14**, 663 (1999).