

mgr Joanna Zapła

Rozprawa doktorska wykonana pod kierunkiem:
dr hab. Roberta Nowakowskiego, prof. nadzw. (IChF PAN),
i dr hab. Davida Djurado (CNRS – CEA Grenoble)

Badania strukturalne samoorganizujących się monowarstw i cienkich warstw wybranych półprzewodników organicznych

Półprzewodniki organiczne wzbudzają duże zainteresowanie badaczy jako nowe materiały aktywne w wielu urządzeniach elektronicznych i optoelektronicznych, takich jak ogniwa słoneczne, diody emitujące światło (LED), ekrany, czujniki i tranzystory polowe (FET). Głównymi zaletami molekuł elektroaktywnych jest ich łatwe przetwarzanie i możliwość dokładnego dopasowania ich właściwości elektronowych poprzez chemiczną modyfikację ich struktury molekularnej. Niemniej jednak, użyteczność tych związków w rzeczywistych zastosowaniach jest zagadnieniem skomplikowanym, wymagającym uwzględnienia nie tylko właściwości indywidualnych molekuł, ale również ich organizacji nadcząsteczkowej.

Głównym celem pracy było zbadanie zależności pomiędzy strukturą chemiczną wybranych półprzewodników organicznych i ich właściwościami nadcząsteczkowymi (w 2-D i w 3-D). Badania były przeprowadzone przy użyciu komplementarnych metod, takich jak: skaningowa mikroskopia tunelowa (unikalnego narzędzia do obrazowania i lokalnej charakteryzacji dwuwymiarowych układów granicznych - monowarstw) oraz rentgenografii strukturalnej (umożliwiającej otrzymanie informacji o organizacji w różnych układach trójwymiarowych: pojedynczych kryształach, proszkach oraz cienkich warstwach).

Wybrane półprzewodniki (16 cząsteczek) zostały przebadane jako logicznie zaprojektowane pięć serii pochodnych różniących się od siebie istotnymi elementami budowy. Są to nowe molekuły o skomplikowanej strukturze elektronowej typu donor-akceptor-donor pochodzące z dwóch rodzin półprzewodników: (i) pochodnych arylenowych bisimidów o podstawnikach triaryloaminowych i alkoksyfenyloowych oraz (ii) alkilowych pochodnych ditiofenu z centralnie umieszczoną jednostką elektrono-akceptorową (tiadiazolem lub tetrazyną). Porównanie wyników otrzymanych dla każdej serii związków pozwoliło na ustalenie wpływu różnych elementów struktury molekularnej na organizację nadcząsteczkową.

Otrzymane wyniki wykazały, że organizacja nadcząsteczkowa tak skomplikowanych w strukturze elektronowej molekuł jest procesem trudnym do przewidzenia, w którym należy uwzględnić współistnienie i konkurencje wzajemnych oddziaływań pomiędzy segmentami molekuł o różnym powinowactwie elektronowym. Obrazowanie mikroskopowe wykonane w rozdzielczości cząsteczkowej dla różnych warunków tunelowania (polaryzacji i napięcia wstępnego) umożliwiło rozróżnienie w zorganizowanych monowarstwach części elektrono-donorowych i elektrono-akceptorowych molekuł. Wyróżniono i opisano wpływ kilku ważnych elementów struktury, takich jak wielkość i struktura chemiczna skoniugowanej, centralnej części cząsteczki, jak również typ, lokalizacja i rozmiar terminalnych podstawników, na organizację supramolekularną. Ponadto, została przeprowadzona porównawcza analiza struktury molekularnej w systemach 2-D i w 3-D. Porównanie to umożliwiło wykazanie i opisanie przyczyn polimorfizmu niektórych spośród badanych adsorbatów wykazujących różną organizację w trójwymiarowych kryształach w porównaniu do warstw monomolekularnych.