

# **Vliv teploty a přítomnosti nízkomolekulárního barviva na spektroskopické vlastnosti tenkých polymerních filmů**

Bc. Pavla Rucká

---

Diplomová práce  
2020



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2019/2020

## **ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE** (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Pavla Rucká**  
Osobní číslo: **T18350**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**  
Forma studia: **Kombinovaná**  
Téma práce: **Vliv teploty a přítomnosti nízkomolekulárního barviva na spektroskopické vlastnosti tenkých polymerních filmů**

### **Zásady pro vypracování**

1. Zpracování rešerše na téma tenké polymerní filmy.
2. Nastudování teoretických principů spektroskopických metod.
3. Příprava vzorků tenkých filmů a jejich analýza.
4. Vyhodnocení naměřených dat.
5. Zpracování infračervených spekter a extrakce informace o  $T_g$  polymeru.

Forma zpracování diplomové práce: **Tištěná/elektronická**

**Seznam doporučené literatury:**

1. Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS et al. Introduction to Spectroscopy. USA:Brooks/Cole. 2009,2001. ISBN-13: 978-0-495-11478-9.
2. Böhm S. Strukturální analýza organických sloučenin. Praha:VŠCHT, 1995. ISBN 807-0-80235-9
3. Urbánek P, Kuřitka I, Daniš S et al. Polymer. 2014. 55, 4050-4056.
4. Soyounk K, Roth CB, Torkelson JM. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 2008. 46, 2754-2764.
5. Grohens Y, Brogly M, Labbe C et al. Polymer. 1997, 38, 5913-5929.
6. Zhang Y, Zhang J, Lu Y et al. Macromolecules. 2004. 37, 2532-2537.
7. Terasaki M, Khasnah, Ozaki Y et al. Polymer. 2018. 135, 69-75.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Barbora Hanulíková, Ph.D.**  
Centrum polymerních systémů

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2020**  
Termín odevzdání diplomové práce: **15. května 2020**

L.S.

---

**prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.**  
děkan

---

**doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.**  
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 17. února 2020

## **PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE**

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

### **Prohlašuji,**

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....  
podpis studenta

## ABSTRAKT

Cílem práce bylo analyzovat vliv teploty a nízkomolekulárního barviva disperzní červené 1 (DR1) na spektroskopické vlastnosti tenkých vrstev připravených z polymethylmetakrylátu (PMMA) a kopolymeru polymethylmetakrylátu-co-akrylátu disperzní červené 1 (PMMA-co-DR1). Důraz byl kladen zejména na stanovení teploty skleného přechodu ( $T_g$ ) vrstev spektroskopickými metodami. DR1 byla studována jako aditivum v tenké vrstvě, i jako kovalentně vázaná součást PMMA. Na analýzu vzorků byla použita UV-VIS a infračervená (IR) spektroskopie. Další vhodnou metodou pro toto studium je fluorimetrie, která je v práci diskutována teoreticky. Z naměřených IR spekter a jejich závislosti na teplotě byla stanovena  $T_g$  tenkých vrstev a byl vyhodnocen vliv tloušťky tenké vrstvy na  $T_g$ . Bylo zjištěno, že  $T_g$  tenkých vrstev je nižší než pro standardní formu PMMA a PMMA-co-DR1 (např. dle stanovení  $T_g$  z granulí či prášku) a se snižující se tloušťkou tenké vrstvy mírně vzrůstá.

**Klíčová slova:** Tenká vrstva, Teplota skelného přechodu, Disperzní červená 1, Polymethylmetakrylát, Infračervená spektroskopie, UV-VIS spektroskopie

## ABSTRACT

The thesis evaluates the effect of temperature and the addition of low-molecular dye Disperse Red 1 (DR1) on the spectroscopic properties of thin films prepared from Poly(methyl methacrylate) (PMMA) and copolymer Poly[(methylmethacrylate)-co-(Disperse Red 1 acrylate)] (PMMA-co-DR1). The work was focused on the determination of glass transition temperature ( $T_g$ ) of the prepared thin films with spectroscopic methods. DR1 was analysed as additive for thin films, as well as covalently bonded component of PMMA. UV-VIS and infrared (IR) spectroscopy were used to analyse the samples. Another method suitable for this type of analysis is fluorimetry discussed in theoretical part.  $T_g$  of thin films was determined from the measured resolved IR spectra temperature and the effect of thin film thickness on  $T_g$  was evaluated. The results revealed that  $T_g$  of thin films is lower than  $T_g$  determined for bulk material PMMA and PMMA-co-DR1 ( $T_g$  determination from pellets or powder) and that  $T_g$  of thin film slightly increases with decreasing the film thickness.

**Keywords:** Thin film, Glass transition temperature, Disperse Red 1, Poly(methyl methacrylate), Infrared spectroscopy, UV-VIS spectroscopy

## **Poděkování**

Chtěla bych touto cestou poděkovat své rodině a přátelům za trpělivost a podporu během mého studia.

Zvláště bych chtěla poděkovat vedoucí své bakalářské práce Ing. Barboře Hanulíkové, Ph.D. za veškerý čas strávený nad mou prací, konzultace a cenné náměty a připomínky k obsahu této práce a Ing. Tereze Čápkové za pomoc při praktické části práce.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Bc. Pavla Rucká

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>8</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>9</b>
<b>1 TENKÉ FILMY</b> .....	<b>10</b>
1.1 TECHNOLOGIE PŘÍPRAVY TENKÝCH FILMŮ .....	10
1.1.1 Depozice z pevné fáze.....	10
1.1.2 Chemická depozice par .....	12
1.1.3 Plazmatická depozice par .....	13
1.1.4 Depozice z kapalné fáze.....	14
1.1.4.1 Spin coating .....	14
1.1.4.2 Elektrodepozice .....	18
1.1.4.3 Metoda sol-gel .....	18
1.1.4.4 Metoda dip-coating .....	19
1.2 PŘEDDEPOZIČNÍ PROCESY TENKÝCH VRSTEV.....	19
1.2.1 Mechanické úpravy povrchu .....	19
1.2.2 Chemické úpravy povrchu .....	19
1.2.3 Ultrazvukové čištění.....	20
1.2.4 Ozonové čištění .....	20
1.3 APLIKACE TENKÝCH FILMŮ .....	21
1.3.1 Povrchové úpravy.....	21
1.3.2 Využití v elektronice .....	22
<b>2 POLYMERY PRO PŘÍPRAVU TENKÝCH FILMŮ</b> .....	<b>23</b>
2.1 POLYMETYLMETAKRYLÁT .....	23
2.2 POLYMETYLMETAKRYLÁT-CO-AKRYLÁT DISPERZNÍ ČERVENÉ 1 .....	24
2.3 POLYSTYREN.....	25
2.4 POLYPROPYLEN.....	26
<b>3 NÍZKOMOLEKULÁRNÍ ADITIVA PRO TENKÉ VRSTVY</b> .....	<b>27</b>
3.1 BARVIVA A PIGMENTY .....	27
3.1.1 Disperzní červená 1 .....	27
3.2 PŘÍSAKY PRO ZLEPŠENÍ VLASTNOSTÍ .....	28
<b>4 METODY MĚŘENÍ TENKÝCH VRSTEV</b> .....	<b>29</b>
4.1 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE .....	29
4.1.1 Princip metody .....	29
4.1.2 Techniky měření.....	32
4.1.2.1 Transmisní techniky měření.....	32
4.1.2.2 Reflexní odrazové techniky .....	34
4.1.3 Instrumentace .....	37
4.1.3.1 Interferometrický spektrometr .....	37
4.1.3.2 Disperzní spektrometr.....	39
4.2 UV-VIS SPEKTROSKOPIE .....	40
4.2.1 Princip metody .....	40
4.2.2 Instrumentace .....	40
4.2.3 Oblast použití .....	42

4.3	FLUORIMETRIE .....	43
4.3.1	Princip metody .....	43
4.3.2	Instrumentace .....	43
<b>5</b>	<b>DOSAVADNÍ STUDIE TENKÝCH VRSTEV SPEKTROSKOPICKÝMI METODAMI.....</b>	<b>44</b>
<b>II</b>	<b>PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>	<b>47</b>
<b>6</b>	<b>PŘÍPRAVA TESTOVANÝCH VZORKŮ.....</b>	<b>48</b>
6.1	PŘÍPRAVA SUBSTRÁTŮ .....	48
6.2	PŘÍPRAVA ROZTOKŮ .....	49
6.3	SPIN COATING.....	50
<b>7</b>	<b>METODY ANALÝZY VZORKŮ.....</b>	<b>51</b>
7.1	ANALÝZA POVRCHU .....	51
7.2	ANALÝZA TLOUŠŤKY TENKÉ VRSTVY .....	52
7.3	MĚŘENÍ INFRAČERVENÝCH SPEKTER.....	53
7.3.1	Zpracování infračervených spekter .....	54
7.4	MĚŘENÍ UV-VIS SPEKTER.....	55
<b>8</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSE CHRAKTERIZACE TENKÝCH VRSTEV .....</b>	<b>56</b>
8.1	POVRCH TENKÝCH VRSTEV.....	56
8.2	TLOUŠŤKA TENKÝCH VRSTEV.....	61
8.3	UV-VIS SPEKTRA TENKÝCH VRSTEV .....	63
8.4	INFRAČERVENÁ SPEKTRA TENKÝCH VRSTEV .....	66
8.4.1	Srovnání celých IR spekter tenkých vrstev .....	66
8.4.2	Závislost IR spekter tenkých vrstev na teplotě .....	68
8.4.3	Fitování IR spekter tenkých vrstev .....	70
8.4.4	Určení teploty skelného přechodu tenkých vrstev .....	74
8.4.5	Závislost teploty skelného přechodu na tloušťce tenké vrstvy .....	81
8.4.6	Stabilita DR1 při měření IR spekter při zvýšené teplotě.....	82
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>84</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>86</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>96</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>98</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>101</b>
	<b>SEZNAM ROVNIC .....</b>	<b>102</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>103</b>



## ÚVOD

Tenké vrstvy a jejich výroba je tématem mnoha knih a vědeckých prací, z důvodu velkého využití nejen v průmyslu, ale i v praktickém životě. Jedním z historicky nejstarších využití tenkých vrstev je v aplikaci glazur na zdi a keramiku, přičemž nejstarší glazury se datují do roku 890 př. n. l. Pro účely v optice je známé využití tenkých vrstev v 17. století Robertem Hookem nebo také Isaacem Newtonem. Z těchto pozorování vlastností tenkého filmu bylo zjištěno, že vykazují nejen charakteristické a výrazné optické chování, ale také mechanické, elektrické a magnetické vlastnosti. Tyto vlastnosti jsou základem mnoha jejich současných průmyslových aplikací, jako jsou antireflexní povlaky a optické filtry, zařízení pro povrchové akustické vlny, elektronické komponenty (diskrétní i integrované), jako jsou rezistory, kondenzátory, tenkovrstvé tranzistory a jiná aktivní zařízení, magnetická data úložiště a supravodiče. [1]

Za posledních 10 let se použití polymerních tenkých vrstev mnohonásobně zvýšilo. Využití našly v různých oborech, například v tradičních průmyslových odvětvích jako je papírnictví nebo zpracování kovu, v automobilovém průmyslu, jako obalový materiál, elektronika a fotovoltaika. Polymerní tenké vrstvy mají většinu charakter nosných vrstev pro jiné, například anorganické prvky nebo jsou samy funkční vrstvou, kdy zlepšují bariérové vlastnosti, odolnost proti opotřebení, optické vlastnosti a další.

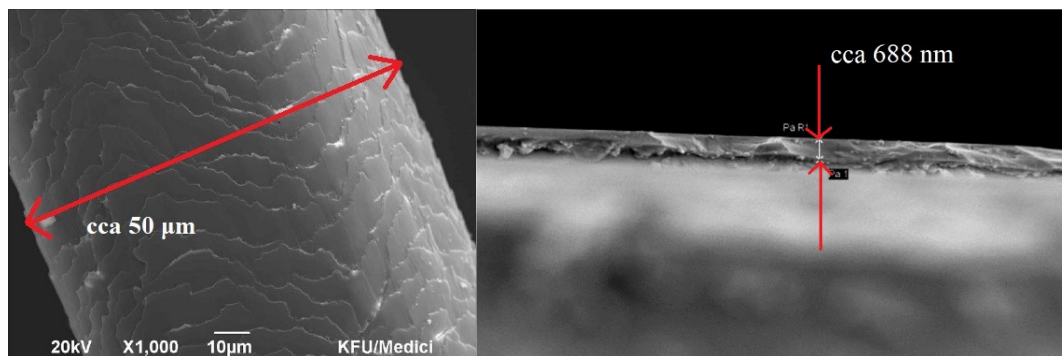
Vlastnosti tenké vrstvy závisí hlavně na typu použitého polymeru a její tloušťce. Z tohoto důvodu je v současné době věnována pozornost na zkoumání právě této závislosti a jak tloušťka může ovlivňovat další parametry. [2]

Jako téma a cíl práce byl zvolen vliv teploty na spektroskopické vlastnosti polymeru polymethylmetakrylátu s přidavkem nízkomolekulárního barviva disperzní červené 1 v tenké vrstvě. Vliv barviva byl uvažován jak v tenké vrstvě, která byla připravena ze směsi (polymer + barvivo), tak v tenké vrstvě, která byla připravena z kopolymeru polymethylmetakrylátu-co-akrylátu disperzní červené 1 obsahujícího kovalentně vázanou molekulu barviva na meru. Z naměřených spektroskopických vlastností byla stanovena teplota skelného přechodu tenkých polymerních vrstev a také prostudována její závislost na tloušťce tenké vrstvy. Jelikož je teplota skelného přechodu důležitým parametrem pro využití tenkých vrstev, především při použití v elektronice [3], je její studium a hledání způsobu jejího stanovení u vzorků tenkých vrstev aktuálním tématem, protože se nejedná o rutinní měření a nelze k němu využít standardní kalorimetrické techniky.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 TENKÉ FILMY

Tenké vrstvy jsou struktury o malých tloušťkách od několika desítek nanometrů až po několik mikrometrů. Slouží k úpravě povrchu jiných materiálů, tj. substrátů nebo jsou samy nositeli důležité vlastnosti materiálu, např. u polovodičových diod jde o funkci vodivostní, izolační nebo adhezní. [4] Tenké vrstvy se nejčastěji nanášejí na substrát, čímž lze korigovat některé vlastnosti. Deponovaný materiál může být složen z mnoha nejrůznějších látek od anorganických po organické a podle toho se také volí způsob technologie vytvoření tenké vrstvy. [5] Důvodem tvorby tenkých vrstev je změna povrchových vlastností jako například chemická odolnost, mechanická pevnost nebo trvanlivost substrátu. [4] Pro vizuální představu je na Obr. 1 uvedeno porovnání možné tloušťky tenkého filmu a lidského vlasu. Lze vidět, že vlas má tloušťku kolem 50  $\mu\text{m}$  a uvedená tenká vrstva 688 nm. [6,7]



Obrázek 1. Porovnání tloušťky vlasu (vlevo) [6] a tenké vrstvy (vpravo). [7]

### 1.1 Technologie přípravy tenkých filmů

Tenké filmy se dají připravit několika způsoby: [8]

- Depozicí z pevné fáze (PVD – Physical Vapor Deposition)
- Depozicí z plynné fáze (CVD – Chemical Vapor Deposition)
- Plazmatickou depozicí z plynné fáze (PECVD – Plasma Enhanced CVD)
- Depozicí z kapalně fáze

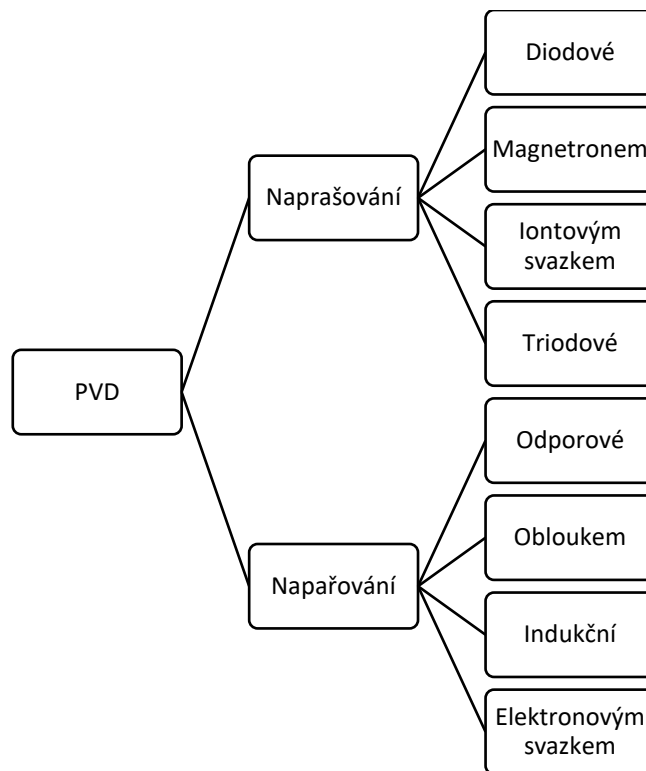
#### 1.1.1 Depozice z pevné fáze

Fyzikální procesy depozice par (často jen nazývané tenkovrstvé procesy) jsou atomové depoziční procesy, ve kterých je materiál odpařován z pevného nebo kapalného zdroje ve formě atomů nebo molekul a transportován ve formě páry přes vakuové nebo nízkotlaké plynné (nebo plazmatické) prostředí k substrátu, kde kondenzuje. Procesy Physical Vapour

Deposition (PVD) se obvykle používají k nanášení filmů o tloušťkách v rozmezí od několika jednotek do tisíců nanometrů, lze je však také použít k vytvoření vícevrstvých povlaků, odstupňovaných kompozičních depozitů nebo velmi silných depozitů a volně stojících struktur. Velikost substrátů se může pohybovat od jednotek milimetrů po centimetry (například skleněné desky 10x12 cm).

Během depozice mají dominantní vliv fyzikální procesy oproti chemickým reakcím. Pevný materiál, který je určen k nanášení, je převeden do plynného stavu a následně kondenzuje na substrátu. [9].

PVD metody pracují za teplot 150-500 °C proto je možné je použít i pro substráty z polymerních materiálů. [10]. Přehled jednotlivých technologií je uveden na Obr. 2.



Obrázek 2. Přehled technologií PVD, převzato a upraveno z [11].

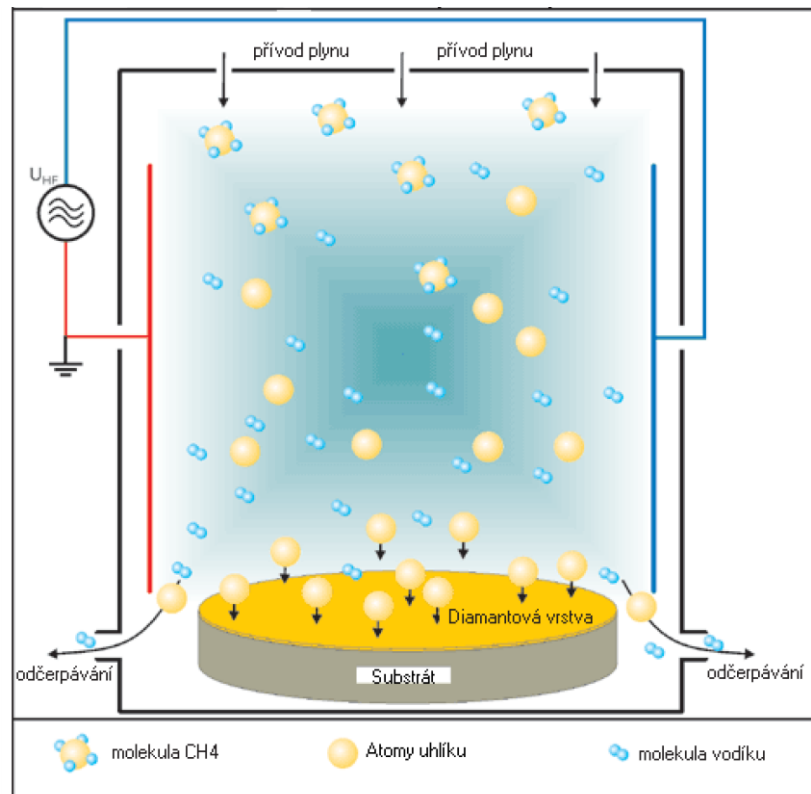
Napařování je technologie, při níž je terč z vodivého materiálu (katoda) umístěn ve vakuové komoře, v inertním prostředí pracovního plynu (především argonu) a tlak se udržuje na hodnotě řádové jednotky pascalu. Na substrátu se ukládají atomy, které odlétají z terče důsledkem narážení iontů pracovního plynu. Technologie se dále dělí na diodové napařování, napařování magnetronem, napařování iontovým svazkem a triodové napařování podle zdroje či způsobu, který vytváří elektrické pole. [12]

Napařování je technologie, jejíž podstatou je vytvoření par nanášeného materiálu, jejich transport, a následné ulpění na substrátu. [13] Depoziční proces se odehrává v uzavřené komoře, kde je vytvořeno vysoké vakuum v jednotkách  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  Pa. Deponovaný materiál (pro tvorbu tenké vrstvy) je umístěn ve výparníku, nazývaném také lodička. Těchto lodiček se může vyskytovat v přístroji více, a to pro vytvoření vrstvy složené z několika různých materiálů. Materiál pro tvorbu tenké vrstvy je zahříván na teplotu, kdy se začne odpařovat, jeho atomy pak putují z výparníku směrem na substrát o nižší teplotě. Při dotyku dochází ke kondenzaci odpařovaných částic a tím i tvorbě vrstvy. [14,15] Technologie napařování jsou rozděleny dle zdroje generujícího páry na odporové, indukční, obloukové a napařování elektrickým svazkem. [11]

### 1.1.2 Chemická depozice par

Chemická depozice par (CVD z Chemical Vapour Deposition) je široce používaná technologie zpracování materiálů. Většina aplikací zahrnuje nanášení pevného tenkého filmu na povrch, ale používá se také pro výrobu vysoce čistých sypkých materiálů a prášků, jakož i výrobu kompozitních materiálů pomocí infiltračních technik. Používá se k ukládání velmi široké škály materiálů. [16]

Vytvořené vrstvy mají vysokou odolnost vůči opotřebení, proces je výhodný také z ekonomického hlediska a také pokud je žádaná vrstva v dutině nebo na drátku. Nevýhodou je vysoká teplota při samotné depozici, ekologická závadnost použitých látek a zaoblování hran substrátu. Deponovat technikou CVD lze pouze ty materiály, které mají vysokou teplotní toleranci. [10] CVD reaktory jsou relativně jednoduchá zařízení, jejichž schématická reprezentace je uvedena na Obr. 3. [17]



Obrázek 3. Schéma CVD reaktoru. [17]

### 1.1.3 Plazmatická depozice par

Plazma, někdy nazýváno čtvrté skupenství hmoty, je soubor nabitých a neutrálních částic v různých kvantových stavech. Platí, že jeho prostorový náboj je roven přibližně nule, je tzv. kvazineutrální. [18] Dále také vykazuje kolektivní chování. Poprvé se pozorováním vytvořeného plazmatu zabýval William Crooks již v roce 1879. Samotný pojem plazmatu poprvé použil Irvin Langmuir. [19]

Jeho chování se nejvíce blíží plynu, ale liší se od něj přítomností volných nosičů náboje. Je schopno generovat globální elektrická nebo magnetická pole, nebo na tyto pole reagovat. Plazma je chemicky velmi reaktivní prostředí, ve kterém dochází k neobvyklým reakcím. Vysoká hustota ionizovaných a excitovaných částic může změnit vlastnosti i jinak inertních materiálů; plazma modifikuje hlavně hodnotu povrchové energie materiálu, což má následný dopad na vlastnosti. [18]

Plazmatická depozice par (PECVD, ang. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) je proces přípravy tenkých filmů, který pracuje na principu zavedení reakčních plynů mezi paralelní elektrody. Jedna z elektrod je uzemněná a druhá vysokofrekvenční. Vazba mezi elektrodami budí reaktivní plyny do stavu plazmy, což vyvolává chemickou reakci.

Reakční produkt se následně ukládá na substrát, který je umístěn na uzemněné elektrodě. Substrát je zahříván na vysokou teplotu cca 250-300 °C, v závislosti na požadavcích na film. [20]

Vlivem plazmatu může docházet z makroskopického hlediska ke třem základním typům interakce povrchu materiálu:

- depozice – vznik nové vrstvy na povrchu substrátu
- odprašování nebo leptání – odstraňování částic z povrchu
- funkcionalizace nebo síťování – změna nejsvrchnější vrstvy povrchu [8]

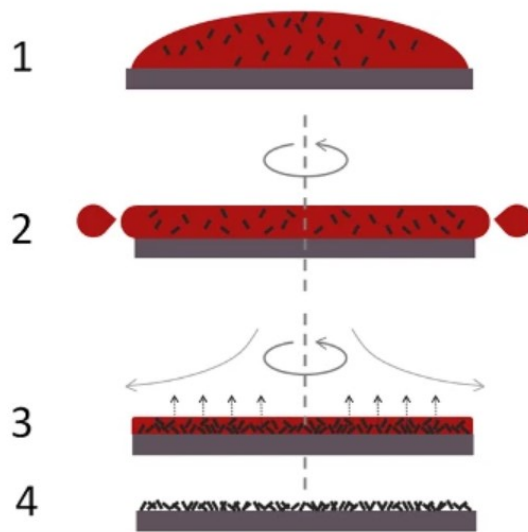
#### 1.1.4 Depozice z kapalně fáze

Jedná se o nanášení tenké vrstvy z roztoku. Nejpoužívanější technologií je spin coating, který byl použit v Praktické části této práce, a proto je detailně rozpracován v následující kapitole.

##### 1.1.4.1 Spin coating

Spin coating je proces nanášení roztoku nebo disperze na horizontální rotující disk, který má za následek vypuzování a odpařování rozpouštědla a zanechání kapalného nebo pevného filmu. Byl rozvíjen a používán od začátku 20. století. Spin coating je jedinečná technika v tom smyslu, že je možné dosáhnout vysoce rovnoměrného filmu na rovinném substrátu o velké ploše (až Ø 30 cm) s vysoce regulovatelnou a reprodukovatelnou tloušťkou filmu. Důležitost spin coatingu se projevuje jeho rozšířeným využitím ve vědě a průmyslu. Je používán v různých aplikacích, jako je nanášení fotorezistu na křemíkové destičky, senzory, ochranné povlaky, nátěry barev, optické povlaky a membrány. [21]

Spin coating můžeme rozdělit na dva druhy – statický a dynamický. Při dynamickém procesu je roztok nanášen již na roztočený disk. U statického nanášení probíhá naopak u nepohybujícího se disku. Princip statického nanášení je zobrazen na Obr. 4. Jako první je nanesena (např. nakápnuta z mikropipety) vrstva roztoku materiálu, který bude tvořit tenkou vrstvu (1) na disk, kde je upevněn substrát. Ten je roztočen a vlivem odstředivé síly je vrstva rozprostřena po celém povrchu substrátu a přebytečný roztok odteče mimo (2). Procházejícím vzduchem je dále odpařeno rozpouštědlo z roztoku (3) a na povrchu substrátu dodatečným vysušením vzniká tenká vrstva (4). [22]



Obrázek 4. Princip statického spin coatingu. [22]

Pro vznik vrstvy s definovanými parametry je důležitých několik vlivů:

- Koncentrace deponovaného roztoku (nebo inkoustu)
- Smáčivost kapaliny a substrátu
- Použité rozpouštědlo
- Otáčky při spin coatingu

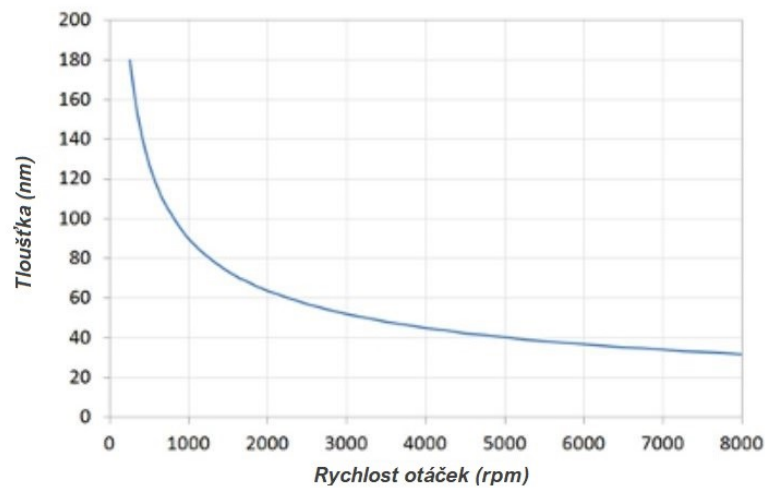
#### Vliv rychlosti a počtu otáček na tloušťku vrstvy

Obecně je tloušťka filmu úměrná inverzi rychlosti otáček, jak je ukázáno v rovnici (1), kdy  $t$  je tloušťka filmu a  $w$  je úhlová rychlost.

$$t \propto \frac{1}{\sqrt{w}} \quad (1)$$

Z této rovnice lze také vytvořit křivku viz. Obr. 5.



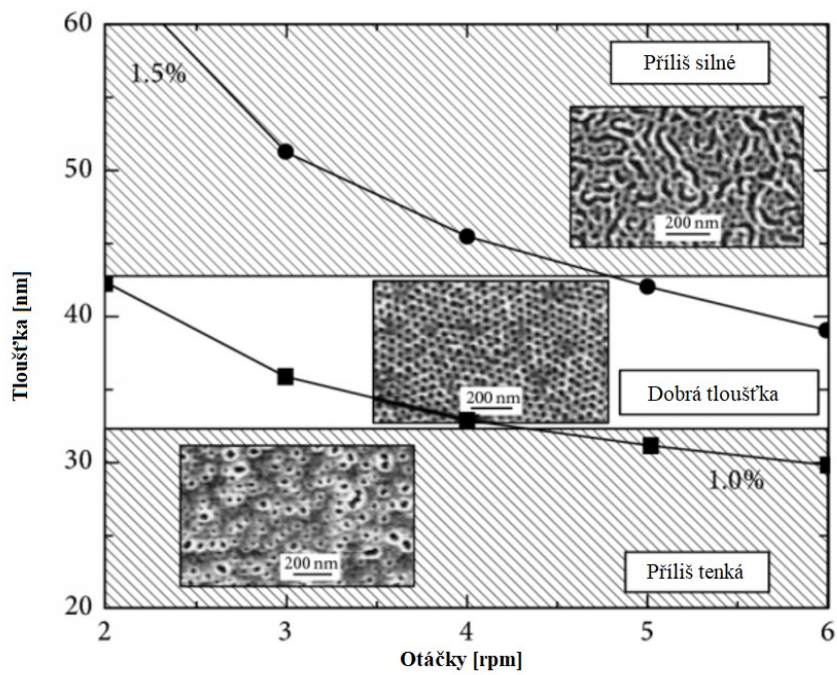


Obrázek 5. Křivka závislosti tloušťky tenkých vrstev na rychlosti otáčení. [22]

Přesná tloušťka filmu závisí také na koncentraci roztoku a rychlosti odpařování rozpouštědla a jeho charakteristik (viskozita, tlak par atd.). [22]

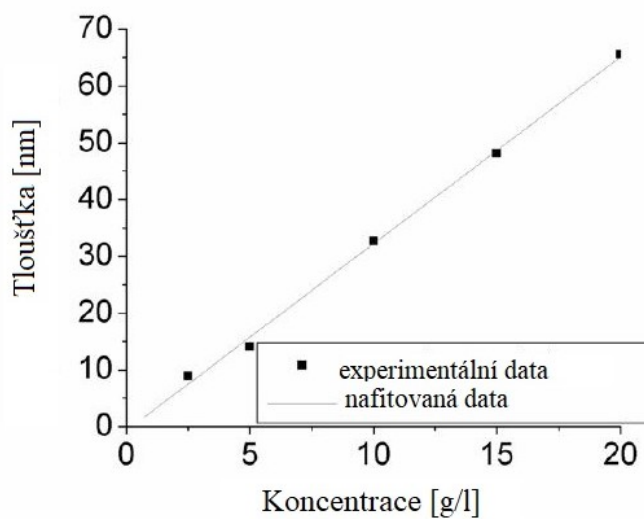
#### Vliv koncentrace na tloušťku vrstvy

Koncentrace ovlivňuje nejen tloušťku tenké vrstvy, ale i její povrchovou strukturu, jak lze vidět na Obr. 6. V článku [23] byly tvořeny tenké vrstvy z kopolymeru polystyrenu a polymethylmetakrylátu (PMMA) v roztoku toluenu o koncentraci 1 % a 1,5 % různými rychlostmi otáčení. Vzniklé vrstvy byly zkoumány rastrovací elektronovou mikroskopií (SEM), přičemž byla nasnímána struktura povrchu.



Obrázek 6. Vliv koncentrace na tloušťku a povrchovou strukturu tenké vrstvy. [23]

Také ve studii [24], která se zabývá tenkými vrstvami sloučenin na bázi dimerů, byla studována tenká vrstva v závislosti na koncentraci deponovaného roztoku. Řešení této problematiky je shrnuto na Obr. 7. Jak lze vidět, se zvyšující se koncentrací roztoku roste i tloušťka vrstvy s téměř lineární závislostí.



Obrázek 7. Závislost tloušťky tenké vrstvy na koncentraci. [24]

Pro praxi se využívá empirické řešení. Tloušťka se změří na zkušebních vzorcích a vypočítá se závislost tloušťky na rotaci, která dále slouží pro vzorky vytvořené ze stejného roztoku. [22]

#### Možné defekty filmů

Při depozici tenkých vrstev spin coatingem můžou vznikat defekty. Přehled, společně s důvodem tvorby defektu (uveden v seznamu za pomlčkou), je uveden níže. [25]

- Bubliny – bubliny obsažené v kapalině nebo vadný hrot dávkovacího zařízení,
- Čmouhy (paprsky, komety) – nerozpuštěné částice, prostoje mezi nanášením a rotací, příliš velká rychlost otáčení přístroje (spin coateru),
- Víry – rychlé odpařování rozpouštědla, kapalina je nanášena na excentricity, vysoké zrychlení a rychlost otáčení, krátká doba rotace,
- Středový kruh – prohnutí substrátu,
- Nepokrytá místa – malý objem nanášené kapaliny, nízké zrychlení,
- Dírky – bubliny v kapalině, nečistoty v kapalině a na substrátu.

#### **1.1.4.2 Elektrodepozice**

Elektrodepozice je proces, při kterém se nanáší tenká vrstva za použití elektrického proudu. Deponovaný materiál ve formě iontů se váže na elektricky vodivý substrát. Substrát zde hraje úlohu katody, anoda je poté příslušný materiál určený k deponování. Celý systém je ponořen v roztoku elektrolytu, který obsahuje jeden nebo více rozpustných kovů, které zaručují jeho vodivost. Kovový materiál, který chceme deponovat, může být i přímo rozpuštěn v roztoku elektrolytu a po dodání elektrického proudu je přiváděn a vázán na substrát. [26]

#### **1.1.4.3 Metoda sol-gel**

Metoda sol-gel je vhodná hlavně pro přípravu anorganických vrstev nebo pro syntézu organicko-anorganických kompozitních materiálů. Metoda je založena na přípravě koloidní suspenze (solu), který je dále převeden na viskózní gel a nanesen na pevný materiál v požadované vrstvě. [27]

#### 1.1.4.4 Metoda dip-coating

Tenké vrstvy jsou nanášeny namáčením substrátu v roztoku deponované látky. Výhodou je možnost řízení složení a mikrostruktury deponovaného filmu a tím i ovlivnění jeho fyzikálních vlastností. [27] Proces vytváření filmu je následující – substrát je ponořen do roztoku deponované látky. Vytahování deponovaného materiálu z roztoku probíhá konstantní rychlostí za definované teploty a atmosférických podmínek, kdy se tvoří tenká vrstva. Na závěr je odpařeno rozpouštědlo. [28]

## 1.2 Předdepoziční procesy tenkých vrstev

Pro dostatečnou přilnavost tenkých vrstev, stejnoměrný vzhled nebo dobrou odolnost proti opotřebením tenkých filmů je třeba povrch substrátu upravit. Může se jednat o mechanické úpravy nebo chemické úpravy, kdy je připraven výsledný povrch s požadovanou mikrostrukturou a kvalitou povrchu. [29]

### 1.2.1 Mechanické úpravy povrchu

Mezi mechanické úpravy povrchu se řadí:

- Zajištění podmínek pro přilnavost,
- Očištění povrchu od nečistot,
- Zlepšení mechanických vlastností povrchu,
- Tvorba povrchu odpovídajícím vzhledovým požadavkům,
- Zvýšení odolnosti proti korozi (u kovových materiálů) a opotřebením.

Nejrozšířenější způsoby mechanických úprav povrchu jsou broušení, kartáčování a otryskávání, případně broušení (odstranění nerovnosti povrchu). [29]

### 1.2.2 Chemické úpravy povrchu

Hlavní funkcí chemických úprav je odstraňování nečistot z povrchu substrátu před následnými úpravami. K těmto úpravám patří technologie odmašťování, moření, odrezování a leštění.

Nečistoty, které se odstraňují dělí do dvou skupin:

- Ulpělé nečistoty, které jsou k povrchu vázány pouze adhezními silami. Jsou to například zbytky mastných látek, kovové nečistoty nebo nerozpustné anorganické nečistoty.

- Vlastní nečistoty, které jsou vázány chemisorpcí. [29]

Metoda odstraňování ulpělých nečistot je nazývána odmašťování. Odmašťováním se uvolní všechny ulpělé nečistoty z povrchu materiálu, přesunou se do roztoku odmašťovadla nebo emulze a zabrání se jejich opětovnému ulpění na povrchu materiálu. Z důvodu vysoké účinnosti se používají jako odmašťovací média nejčastěji organická rozpouštědla. [30]

Mořením nazýváme odstraňování korozních produktů z povrchu kovu chemickým, nebo elektrochemickým způsobem. Tyto chemické látky, mezi které patří kyseliny a louhy, přemění oxidy na povrchu substrátu na rozpustné soli, které jsou z povrchu předmětu opláchnuty vodou. Nejčastěji k moření používáme kyselin a kyselých solí, méně často alkalických činidel. Mezi kyseliny určené k moření oceli patří kyselina sírová, kyselina chlorovodíková a kyselina fosforečná. [29, 30]

### 1.2.3 Ultrazvukové čištění

Principem čištění je aplikace vysokofrekvenčních zvukových vln do kapalného roztoku, které způsobují jev kavitace (tvorba nízkotlaké a vysokotlaké oblasti, kdy při nízkém tlaku vznikají mikrobublinky, které v oblasti s vyšším tlakem zanikají), využívaný pro čištění.

Ultrazvuk dokáže čistit předměty neagresivním způsobem bez jejich poškození, využívá se i pro čištění tvarově složitých předmětů, jejichž čištění konvenčními metodami by bylo obtížné. Touto metodou můžeme odstranit prachové částice, biologické materiály, bakterie nebo mastnotu z povrchu substrátu.

Sestavy ultrazvukových čistících systémů obsahují nádrž na kapalném médium (vodný roztok s čistícími přísadami), síto pro ponor vzorků, generátor střídavého napětí, piezo-keramické prvky, topné tělísko a řídicí panel. [31]

### 1.2.4 Ozonové čištění

Ozonové ( $O_3$ ) čištění je efektivní jednoduchá metoda čištění povrchů, která probíhá suchou cestou a náklady na samotné čištění jsou minimální. Jeho účinnost je velmi vysoká a časově nenáročná. Přístroje využívající k čištění ozón mají často i ultrafialový (UV) zdroj záření, který napomáhá dalšímu čištění. [32]

Princip čištění pomocí UV- $O_3$  se skládá z následujících kroků. Nejprve jsou organické sloučeniny přeměněny na těkavé látky (např. vodu oxid uhličitý, dusík) pomocí UV

záření a jsou odstraněny z povrchu proudem  $O_3$ . Zdrojem UV záření je nejčastěji nízkotlaká rtuťová výbojka o vlnových délkách 185 a 254 nm. Tyto vlnové délky jsou důležité pro tvorbu ozonu, který vzniká při absorpci tohoto záření vzdušným kyslíkem ( $O_2$ ). [33]

### 1.3 Aplikace tenkých filmů

Od poloviny devadesátých let minulého století se trh s tenkovrstvými produkty neustále rozšiřuje o další a další výrobky a technologie využívané zejména v mikroelektronice, biomedicině, farmacii, optice, telekomunikaci, očním lékařství či v letecké dopravě. Význam tenkovrstvých technologií souvisí s rostoucími požadavky po obnovitelných zdrojích energie, po zvyšování efektivního využití energie nejen v optice, telekomunikaci a pokročilé zobrazovací technice, ale se stárnoucí populací i v medicíně.

Tenké vrstvy tedy nabízí podle [56] obrovské možnosti díky následujícímu:

- Vytváření zcela nových a převratných výrobků,
- Zlepšení funkčnosti již existujících výrobků v inženýrství, medicíně a dekoraci,
- Výrobě nanostrukturních vrstev a kompozit,
- Ochráně vzácných materiálů,
- Ekologickému hledisku – snížení množství odpadních vod a spotřeby energie.

#### 1.3.1 Povrchové úpravy

Tenké vrstvy jsou užívány k ochraně povrchů proti opotřebení, zvyšování mazivosti, zvyšování korozní a chemické odolnosti a k zabránění vnikání plynů. Tenké vrstvy neovlivňují vnitřní vlastnosti těchto materiálů, avšak mohou naprosto změnit optické, elektrické a teplotní vlastnosti povrchu a mohou poskytovat dobrou povrchovou ochranu. [8]

Využívá se tohoto například při povlakování displeje vyrobeného z plastu: [29]

- vrstva zajišťující přilnavost,
- vrstva proti oděru,
- vrstva antireflexní,
- vrstva „očistná“, tzv. „easy-to clean“, která má i funkci estetickou.

Povlakování sklíček u brýlí, kde:

- první vrstva má funkci ochrany před poškrábáním,
- druhá vrstva je antireflexní,
- třetí vrstva je opět easy-to clean.

### 1.3.2 Využití v elektronice

Tenké vrstvy se používají k realizaci elektronických komponentů a obvodů. Přitom se využívá jejich změn elektrických vlastností, např. kovové vrstvy se v tenké vrstvě chovají jako odpory. [34] Dále je možno tenké vrstvy v elektronice použít jako kontakty na polovodičových čípech, nebo funkční vrstvy (piezoelektrické vrstvy, magnetické vrstvy, polymerní elektronika a další. [35]

Tenké vrstvy také nacházejí uplatnění i v oblasti výroby polovodičových LED diod. Funkce luminiscenční diody (LED = Light Emitting Diode) je založena na elektroluminiscenčním jevu. LED diody mohou poskytovat různé druhy záření – UV, infračervené nebo viditelné světlo. Na rozdíl od klasické žárovky dosahuje vysoké účinnosti, je mechanicky odolná, a levná na výrobu. Z těchto důvodů je čím dál více využívána pro různé aplikace (kontrolky, displeje, osvětlení). [36]

Existují hlavní dva druhy LED diod – OLED (organické diody) a PLED (polymerní diody). OLED pracují na stejném principu jako konvenční LED diody, nicméně OLED se skládá ze tří organických vrstev vložených mezi elektrody. [37] Polymerní diody (PLED) jsou složeny z polovodičových materiálů, které jsou známé jako polymery emitující světlo (LEP), které umožňují pohyb elektronů. LEP je například polyanilin, polyfenylvinylen a jiné. PLED mají oproti žárovkám výhody, protože jsou trvanlivé, s nízkou spotřebou energie a šetrné k životnímu prostředí. [38]

## 2 POLYMERY PRO PŘÍPRAVU TENKÝCH FILMŮ

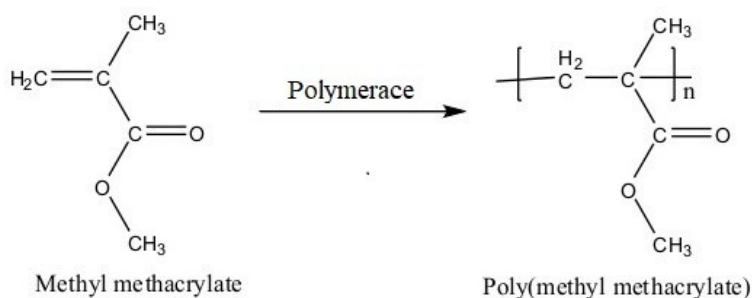
Tenké vrstvy lze tvořit z různých polymerů, přes polymery známé (PS, PE, PMMA), kopolymery, ale i specifické nepolymerní materiály jako jsou například fulereny. V této kapitole je podrobně rozpracováno několik polymerů, s důrazem na polymer a kopolymer použitý pro experimentální část práce.

### 2.1 Polymethylmetakrylát

Polymethylmetakrylát patří do skupiny polymerů kyseliny akrylové, metakrylové a jejich esterů. Je to průhledný syntetický polymer s termoplastickými vlastnostmi. Jeho triviální názvem je plexisklo a můžeme ho naléznout pod řadou obchodních názvů jako například Pespex, Umaplex, Plexiglas, Cron nebo Acrylon. [39]

PMMA je sklovitě čirý, částečně propouští UV-záření, odolný vůči povětrnosti (použití venku), a odolný ve vodě. Má také dobré elektro-izolační vlastnosti, a je trvale použitelný do 80 °C. Nevýhodou je, že se snadno poškrábe a chytá prach díky elektrostatickému náboji. [40] Nemodifikovaný je však spíše křehký a má nízkou rázovou pevnost a odolnost proti únavě.

Většina komerčních druhů PMMA je vyráběna radikálovou polymerací za vzniku ataktických řetězců. Na druhou stranu, aniontová polymerace vede k syndiotaktickým nebo isotaktickým polymerům. [41] Radikálová polymerace v bloku z kyseliny metylmetakrylátové, je znázorněna na Obr. 8.



Obrázek 8. Schéma přípravy PMMA. [42]

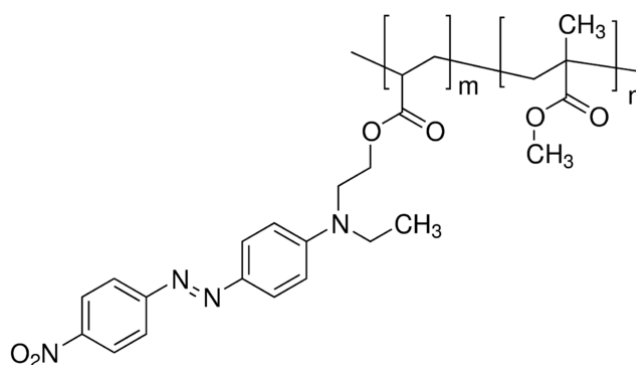
V průmyslu bloková výroba probíhá ve dvou stupních. V první fázi probíhá předpolymerace v reaktoru, poté probíhají dokončovací polymerace ve formách se stlačitelnou distancí. [40]



PMMA je pro své dobré vlastnosti a vysokou průhlednost využíván jako alternativa skla, především v aplikacích náročných na nárazy a tam, kde je vhodné použití materiálu s nižší hmotností. PMMA je také kompatibilní s lidskou tkání, proto je používán i v lékařství jako materiál protéz nebo jako optické čočky. Má široké využití i pro výrobky každodenní potřeby například sponky, tužky, knoflíky, nádoby a jiné. Ve stavebnictví je používán jako kryt vnitřního nebo venkovního osvětlení, dělicí příčky, nábytek nebo solární kolektory. V elektronice je používán pro rozvod světla a také na optická média (CD, DVD), nebo může být využit pro koncová skla do automobilů. [41, 43]

## 2.2 Polymethylmetakrylát-co-akrylát disperzní červené 1

Vzrůstající zájem o polymery dopované azobarvivy souvisí hlavně s jejich optickými vlastnostmi a aplikacemi souvisejícími s fotonikou. [44] Kopolymer PMMA a akrylátu disperzní červené 1 (PMMA-co-DR1) je uměle vytvořený kopolymer, kde je barvivo disperzní červená 1 (DR1) navázáno na polymethylmetakrylát přes akrylátovou skupinu. Strukturální vzorec kopolymeru je zobrazen na Obr. 9. Sumární vzorec kopolymeru je  $(C_5H_8O_2)_m(C_{19}H_{20}N_4O_4)_n$ . [45]

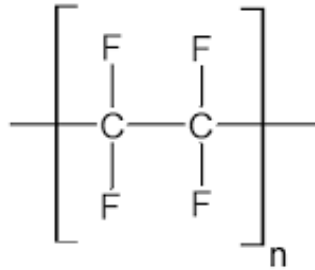


Obrázek 9. Strukturální vzorec kopolymeru PMMA-Disperze Red 1.[45]

Jedná se o nelineární optický polymer, tmavě červené nebo velmi tmavé fialové barvy, který se dodává nejčastěji v práškové formě. Za standardních podmínek je jeho teplota skleného přechodu rovna 102 °C a absorpční maximum má v 477 nm. [46]

Tento kopolymer se může využívat v oblasti použití nelineárních optických polymerů, které převádějí elektrický signál na optický. Využití tyto materiály mají především v elektrotechnice. [47] Tenké vrstvy z polytetrafluoretylenu (PTFE) jsou využívány jako

vrstvy nosné. Jsou to tzv. plazmatické polymery, které lze nanášet metodou PECVD, kdy vytvářejí na povrchu substrátu nanostruktury. PTFE, jehož strukturní vzorec je zobrazen na Obr. 10, se využívá jako nosič stříbrných nebo zlatých nanočástic. [48]



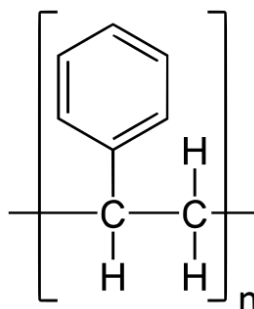
Obrázek 10. Strukturní vzorec meru PTFE. [49]

PTFE je nepolární, semikrystalický lineární termoplast s výbornými termoizolačními vlastnostmi. Má vysokou krystalinitu, ale má nízké pevnostní charakteristiky a značný kríp. Má vynikající odolnost vůči chemikáliím a vysokým teplotám, je nehořlavý. Nelze ho ale zpracovávat klasickými metodami, jako je například vstřikování. Jeho obchodním názvem je Teflon. Jeho aplikace jsou specifické díky jeho vlastnostem. Používá se jako nepřilnavá vrstva na teflonových pánvích, k ochraně kovových povrchů nástrojů, nádrží a potrubí. Snižuje tření kovových povrchů a zlepšuje kluzné vlastnosti. [50]

### 2.3 Polystyren

Polystyren (PS) se strukturním vzorcem je zobrazen na Obr. 11. Jedná se o lineární termoplast s velmi dobrou propustností světla. PS je amorfni s ataktickou strukturou, lze ale připravit i semikrystalický izotaktický. Obecně je PS nepolární, není navlhavý, má vynikající izolační a dielektrické vlastnosti. Není odolný vůči rozpouštědlům, ale odolává účinkům alkoholu, minerálních olejů a zásad. Za běžných podmínek je pevný a křehký, nevykazuje kríp a mezní teplota jeho použití je 80°C. Fotooxidací žloutne a křehne, proto není vhodný na venkovní využití. [50]

Využití PS ve formě tenkých vrstev je především předmětem vědeckých výzkumů. Ve studii [52] byla zkoumána tenká vrstva PS nanosená ve tvaru pláství, která může být použita jako nosič dalších nano přísad, případně elektricky aktivní látek. PS tenké vrstvy jsou také mnohdy zkoumány pro jejich interakci s nanokompozity, jako tomu bylo například ve studii [53], kde se PS tenká vrstva nanášela na substrát z uhlíku.

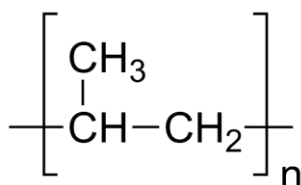


Obrázek 11. Strukturní vzorec polystyrenu. [51]

## 2.4 Polypropylen

Polypropylen (PP) je semikrystalický nepolární termoplast, který odolává polárním rozpouštědlům, kyselinám, zásadám a solím. Jedná se o hořlavý plast a má nižší odolnost mrazu než polyetylen. Má dobrou tvarovou stálost za zvýšených teplot (dlouhodobě až 100 °C). Jeho strukturní vzorec je zobrazen na Obr. 12.

Využití PP je především pro spotřební zboží, např. fólie, misky, obalové materiály, vlákna, lahve a další. Využívá se také v automobilovém průmyslu pro klimatizační jednotky, spoilery, reflektory a nárazníky, dále také i na bazény u rodinných domů. Je odolný vůči sterilizačním teplotám, proto je používán na díly k injekčním stříkačkám a jiné zdravotnické techniky. [50]



Obrázek 12. Strukturní vzorec meru polypropylenu. [54]

Jelikož se PP řadí mezi tzv. plazmatické polymery (polymery, které jsou nanášené na substrát plazmatem) a může být využíván pro tvorbu tenkých vrstev s nosnou funkcí. [55]

### 3 NÍZKOMOLEKULÁRNÍ ADITIVA PRO TENKÉ VRSTVY

Tenké vrstvy, jak už bylo zmíněno v kapitole 1, jsou používány pro úpravu povrchů substrátu, na které jsou deponovány. Jako dopanty tenkých vrstev je nutno použít látky, které jsou svými rozměry částic v rozsahu nanometrů.

Tato kapitola se zabývá skupinami aditiv, které pro tvorbu tenké vrstvy můžeme použít vzhledem k jejich primární funkci, s důrazem na materiály, se kterými se pracovalo v Praktické části práce.

#### 3.1 Barviva a pigmenty

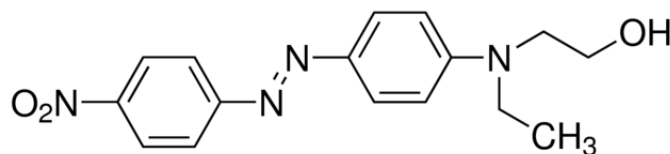
Primárním využitím barviv a pigmentů je obarvení výsledného produktu, aby byl vyhovující vzhledem pro konečného odběratele. Jsou to látky jak organické, tak anorganické, které se dají připravit z přírodních látek nebo se uměle vyrábějí např. z ropy nebo jiných sloučenin. Barviva a pigmenty se liší v rozpustnosti v polymerní matrici. Zatímco pigmenty jsou nerozpustné a vytvářejí separátní fázi, barviva se v matrici rozpouštějí.

Pigmenty fungují na principu selektivního pohlcování určitých vlnových délek, výsledná barva viditelná lidským okem je pak složena z vlnových délek odražených.

Další z funkcí barviv a pigmentů je například termostabilita nebo zvyšování odolnosti vlivům okolí, optické vlastnosti a jiné. [47, 56]

##### 3.1.1 Disperzní červená 1

Disperzní červená 1 (ang. Disperse red 1) je azobarvivo se strukturou skládající se z nitrobenzenu substituovaného na fenylové skupiny fenylazoskupinou. Její strukturní vzorec je uveden na Obr. 13. Je používána jako barvivo, ale je také alergenem, což omezuje její využití v kosmetice. [57]



Obrázek 13. Strukturní vzorec DR1. [58]

DR1 je nelineární optický materiál, používaný jako chromofor. Jeho barva je tmavě červená, je nerozpustný ve vodě, ale rozpustný v ethanolu, toluenu, acetonu nebo benzenu.

Různé roztoky barví různě, například s koncentrovanou kyselinou sírovou dává žlutohnědý roztok, se zředěnou pak tmavě karmínový odstín. Používá se pro barvení polymerních vláken, lze ale použít také pro vlnu. Tvoří dipólovou síť, která může zlepšit elektrooptický účinek nelineárních složek a zlepšit fotorefrakční účinek. Využívá se jako barvivo do polymerních maticí pro použití ve fotonice a používá se do specifických směsí pro zvýšení optické aktivity polymeru. [58, 59]

### 3.2 Přísady pro zlepšení vlastností

Existuje mnoho skupin přísad, jejichž primárním účinkem je zlepšování vlastností dané tenké vrstvy. Jedná se například o nukleanty, zjasňovadla, antikoroziiva, antistatika a další.

Pro tuto širokou skupinu čím dál častěji nacházejí uplatnění především nanomateriály, kterými je matrice dopována. Nanomateriály jsou materiály nebo chemické látky skládající se z částic, jejichž velikost se minimálně v jednom rozměru pohybuje od 2 do 100 nm. [60]

## 4 METODY MĚŘENÍ TENKÝCH VRSTEV

### 4.1 Infračervená spektroskopie

Infračervená (IR) spektroskopie je nedestruktivní analytická metoda, při které není vzorek analýzou nijak poškozen, ale poskytuje informaci o svém složení. Podstatou infračervené spektroskopie je interakce molekul tvořících makroskopický vzorek a infračerveného záření v oblasti od 780 nm do 300  $\mu\text{m}$ . Energie vlnových délek se nejčastěji vyjadřuje pomocí vlnočtu  $\tilde{\nu}$ . Vlnočť udává počet vlnových délek obsažených v 1 cm a jeho jednotkou je  $\text{cm}^{-1}$  a jeho rozsah pro infračervenou oblast odpovídá hodnotám 12820-33  $\text{cm}^{-1}$ . [61, 62]

Vlnočť je nepřímo úměrný vlnové délce a přímo úměrný frekvenci a energii záření. Se zvyšujícím vlnočtem energie záření roste následujícím vztahem (2):

$$E = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \quad (2)$$

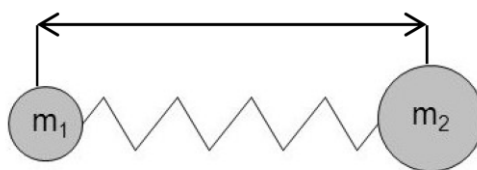
Kde  $E$  je energie záření [J],  $h$  je Planckova konstanta ( $6,625 \cdot 10^{-34}$  J·s),  $c$  je rychlost světla ( $3 \cdot 10^{10}$   $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) a  $\tilde{\nu}$  je vlnočť [ $\text{cm}^{-1}$ ]. [63]

Infračervená oblast se dále dělí na oblast blízkou (1280-3333  $\text{cm}^{-1}$ ), střední (3332-333  $\text{cm}^{-1}$ ) a vzdálenou (332-33  $\text{cm}^{-1}$ ). Pro analýzu organických látek je využívána střední oblast, která je zároveň nejvyužívanější oblastí v IR spektroskopii. [61]

#### 4.1.1 Princip metody

Fotony infračerveného záření mají nižší energii než fotony UV-VIS záření, a proto nevyvolávají elektronové přechody, ale mění pouze energii vibrací a rotací molekul.

Vibrační pohyb lze popsat jako periodickou změnu mezijaderné vzdálenosti mezi atomy. Obecně má molekula o počtu atomů  $n$  počet stupňů volnosti roven  $3n$ . Tři stupně volnosti jsou určeny pro translační pohyb (ve směru os  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ), a další tři pro pohyb rotační. Zbývající stupně volnosti potom odpovídají počtu vibračních pohybů. [62] Pro zjednodušení je možno na vibrující molekulu nahlížet jako na dva atomy (koule) spojené pružinou, viz. Obr. 14. [61]



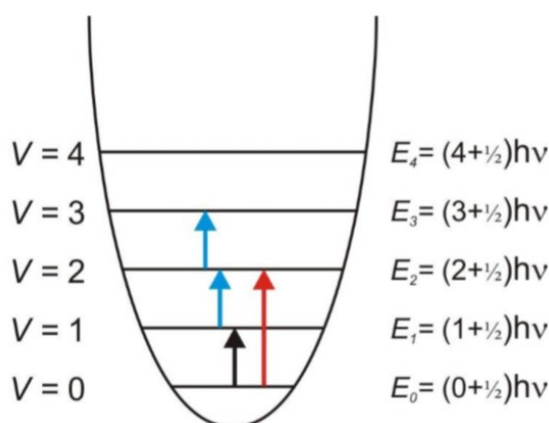
Obrázek 14. Schéma dvouatomové molekuly, kde  $m_1$  a  $m_2$  jsou hmotnosti molekul. [64]

Pokud dojde k protažení pružiny, tak se zvětší vzdálenost kuliček a vlivem kinetické energie dojde k jejímu pohybu, po překročení rovnovážné polohy dojde ke stlačení pružiny. Tento jednoduchý model vibračního pohybu se nazývá harmonický oscilátor. Pro energii vibrace platí následující vztah: [64]

$$E_v = h \cdot \nu_v \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (3)$$

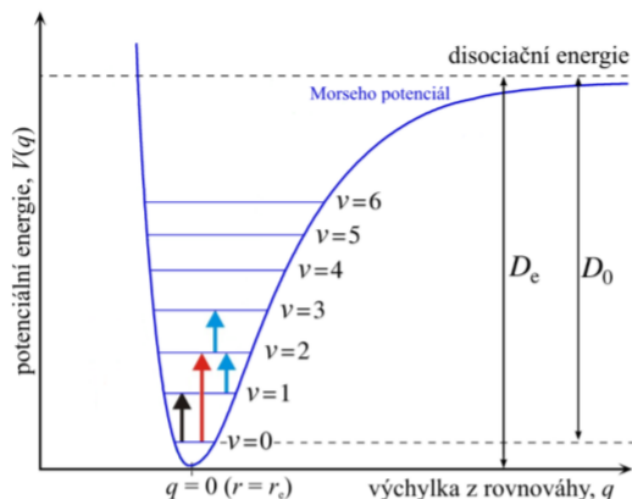
Kde  $E_v$  je vibrační energie dvouatomové molekuly,  $h$  je Planckova konstanta,  $\nu$  je frekvence záření a  $v$  je vibrační kvantové číslo.

Energie vibrující molekuly je kvantována hodnotou vibračního kvantového čísla, které může nabývat pouze celých čísel. Toto je zobrazeno na Obr. 15.



Obrázek 15. Znázornění energetických hladin vibračních přechodů harmonického oscilátoru, kde černá šipka značí fundamentální přechod, modré horký přechod a červená svrchní přechod. [64]

Pokud se uvažuje o polyatomové molekule, pak se nechová jako harmonický oscilátor, jelikož nelze interatomické vzdálenosti protahovat do nekonečna, jak je tomu u Obr. 15. Energie vibrací těchto molekul lze popsat pomocí modelu anharmonického oscilátoru, jehož křivka potenciální energie je zobrazena na Obr. 16. [64]



Obrázek 16. Křivka potenciální energie anharmonického oscilátoru. [64]

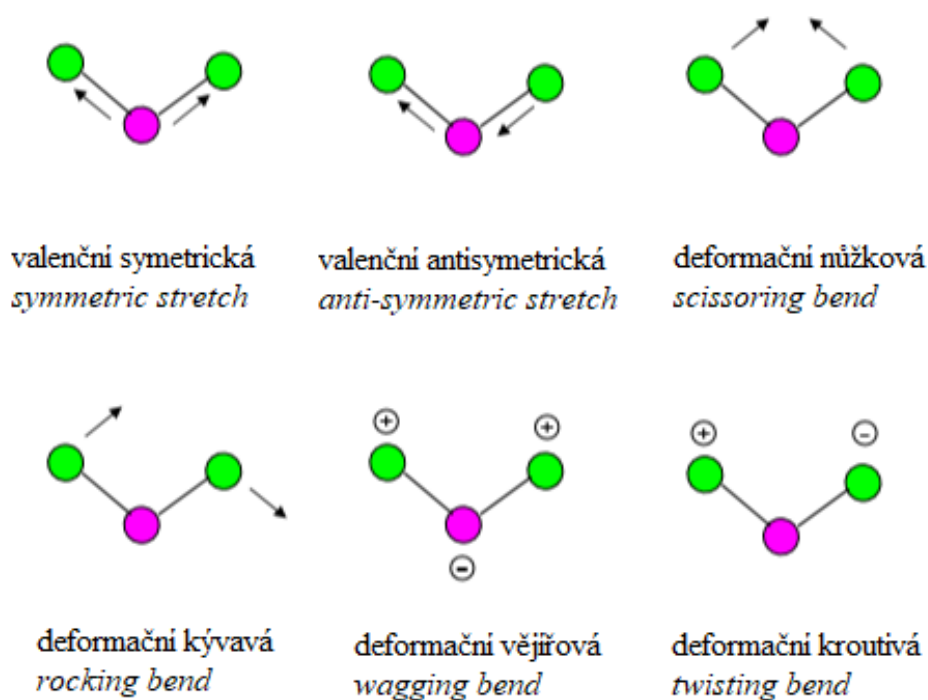
V reálné polyatomové molekule dochází k valenčním (z ang. *stretching*) a deformačním (z ang. *bending*) vibracím. Valenčními vibracemi vibrují atomy ve směru svých vazeb tak, že se mění jen délka vazby. Dělí se na symetrické a asymetrické. Pásky asymetrických vibrací se vyskytují při vyšších vlnočtech než vibrace symetrické. Při deformační vibraci se mění vazebný úhel a délka vazby zůstává konstantní. Deformační vibrace se dělí na vibrace rovinné (nůžkové z ang. *scissoring* a kolébové – z ang. *rocking*) a mimorovinné (kývavé – z ang. *wagging* a kroutivé - z ang. *twisting*). [61]

Typy vibrací s vyznačeným směrem pohybu atomů jsou ukázány na Obr. 17 níže.

Intenzita jednotlivých pásů se označuje jako silná (s-strong), střední (m-medium) nebo slabá (w-weak). V oblasti  $3800\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  se nacházejí především valenční vibrace jednotlivých atomových skupin, proto se tato oblast nazývá oblastí charakteristických (fundamentálních) vibrací. Polohy pásů jsou přesně definované dle jejich energie vibrace, ale mohou být ovlivněny jejich okolím (zbytky jejich molekul, přítomností funkčních skupin, velikostí cyklických sloučenin, a dalších).

V oblasti pod  $1300\text{ cm}^{-1}$  se vyskytují především deformační vibrace. Neexistují dvě molekuly, které by měly v této oblasti stejné spektrum, proto je tato část také nazývána oblastí otisku palce. Kromě deformačních vibrací se zde můžou vyskytovat také valenční vibrace jednoduchých vazeb (především skeletové vibrace např. polymerních hlavních řetězců). [61]





Obrázek 17. Typy vibrací. [65]

Frekvence valenčních vibrací jsou vždy vyšší než frekvence odpovídajících deformačních vibrací dané funkční skupiny. Souvisí to se skutečností, že na natáhnutí vazby je třeba více energie než na její ohnutí. [62]

Na polohu a tvar vibračního pásu mají vliv také skupenství vzorků a přítomné rozpouštědlo. U tuhých krystalických látek jsou vzájemné interakce mezi polárními skupinami silné a v porovnání s plynnými nebo kapalnými vzorky je pohyblivost molekul omezená. Ve spektrech se pak můžou vyskytovat pásy, které by se v jiných skupenstvích nenacházely. [61]

#### 4.1.2 Techniky měření

Výběr vhodné metody analýzy závisí na typu, formě a množství vzorku, který má být analyzován. Mezi tyto metody patří transmisní metody a reflexní odrazové metody.

##### 4.1.2.1 Transmisní techniky měření

Transmisní metody jsou metody, při kterých proud záření prochází vzorkem. Jsou používány pro analýzu plynů, kapalin a pevných látek. Výhodou transmisní metody je,

že celková absorpce je úměrná tloušťce vzorku a koncentraci. Metoda je vhodná pro analýzu fólií, elektročástek nebo roztoků. [66]

#### Plynné vzorky

Vzhledem k malé hustotě molekul je třeba měřit plyny ve velkých vrstvách. Nejčastěji jsou používány kyvety o tloušťce 10 cm. Kyvetu tvoří skleněný váleček, na jehož koncích jsou okénka z propustného materiálu pro IR záření. Pro měření stopových koncentrací se aplikuje soustava zrcadel, kdy nastává mnohonásobný průchod paprsku. Dráha tohoto záření má poté až desítky metrů. [66]

#### Kapalné vzorky

Látku, kterou chceme měřit v kapalném stavu, rozpustíme ve vhodném rozpouštědle a měříme roztok v měrné kyvetě. Kyveta je složena ze dvou pro IR záření propustných okének, která jsou pevně vložena do kovového držáku, opatřeného rovněž plnicími otvory. Zbývající strany kyvety jsou z distanční fólie, která určuje rozměry kyvety. Používá se 0,1-1 mm kyvety. Plní se injekčními stříkačkami jedním otvorem, ze druhého potom odchází vzduch vyplňující objem kyvety.

Důležitým parametrem je výběr správného rozpouštědla, které bude propustné v co nejširší oblasti IR spektra, inertní vůči optickému materiálu okének a nesmí reagovat s rozpouštěnou látkou. Těmito kritériím vyhovují nejvíce nepolární rozpouštědla např. tetrachlormethan, chloroform, aceton nebo dichloretylen. Nicméně, i tato rozpouštědla mají omezené použití vzhledem k jejich absorpčním pásům. [66]

#### Pevné vzorky

Transmisní techniky lze použít i pro pevné vzorky s minimální přípravou vzorku. Zde je metoda omezena především na samonosné filmy polymerů (folie), jejichž tloušťka není příliš velká, aby nedocházelo k přílišné absorpci přesahující meze detektoru. Práškové pevné vzorky je třeba předem upravit. Jednou z metod úpravy vzorku je lisování tablet, kde se vzorek promíchá s vhodným optickým materiálem (nejčastěji bromid draselný KBr) a ve tvarově vhodné formě se potom zalisuje vysokým tlakem (asi 2 GPa) na tabletu.

Další metodou je suspendování pevné látky v silně viskózní látce a IR spektrum se měří v kapilární vrstvě mezi okénky z vhodného optického materiálu. Jako suspendující látky se využívají parafinové oleje (tzv. nujoly). Vzhledem k absorpci v oblasti pásů CH vibrací, je třeba pro získání úplného IR spektra kombinovat záznam v nujolové suspenzi

s měřením v halogenových suspenzích (např. fluorolube – perfluorovaný parafinový olej, Tripfen-hexachlobutadien). [66]

#### 4.1.2.2 Reflexní odrazové techniky

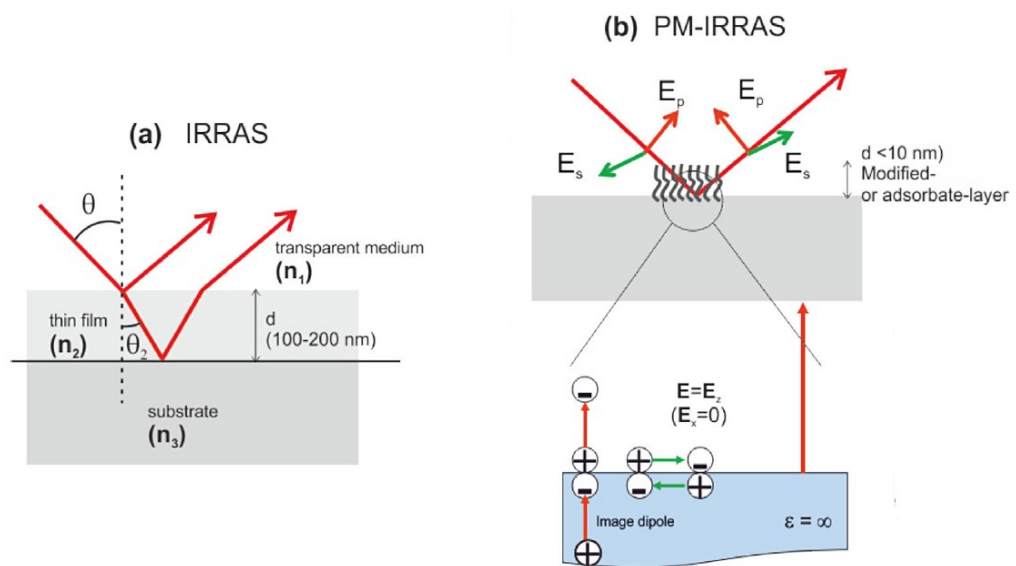
##### Metoda zrcadlového odrazu

Proud záření je zrcadlově odražen na povrch lesklého vzorku nebo lesklý substrát, kdy úhel dopadu je roven úhlu odrazu. Úhel dopadu je nastaven tak, aby se dosáhlo optimálního průniku paprsku vzorkem, obvykle 30°, ale existuje i vybavení s variabilně nastavitelným úhlem dopadu, nebo s vysokým úhlem dopadu 70-85°. Při použití takto vysokého úhlu dopadu se technika nazývá Grazing Angle Specular Reflection. Při zrcadlovém odrazu se objevují silné absorpční pásy a často vznikají velmi kvalitní spektra. V případě přítomnosti nežádoucího rozptylu záření lze pozorovat tzv. derivační křivky. [67] Techniku spekulární reflexe lze používat na velkých površích, jako jsou polymerní vrstvy, leštěná keramika a polovodiče.

Pomocí spekulární reflexe v nastavení Grazing angle lze studovat i strukturu tenkých (až monomolekulárních) filmů adsorbovaných na substrátech se zrcadlicími se plochami. U těchto měření se často používá i označení reflexně-absorpční infračervená spektroskopie (IRRAS), jelikož se kombinuje absorpce záření s jeho odrazem od substrátu. Mezi výhody této metody patří její vysoká citlivost, schopnost fungovat při vysokých tlacích a snadnost korelace výsledných spekter. [68]

Technika je spojena se studiem tenkých filmů na plochách zrcadel, které můžeme vidět na Obr. 18. Infračervený proud záření prochází nejprve tenkou vrstvou vzorku, odrazí se od lesklé plochy a znovu prochází vzorkem do detektoru. Získané reflexně-absorpční spektrum je identické s transmisním spektrem. [69, 70]

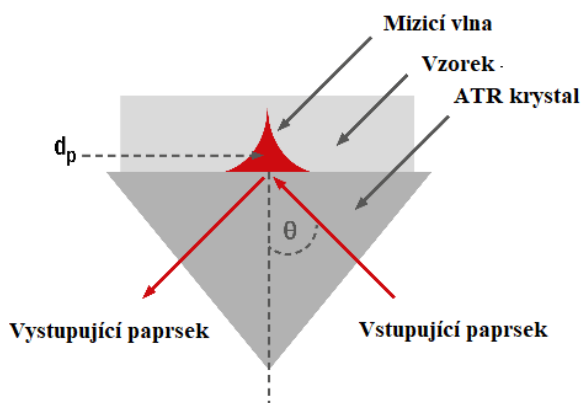
Metoda IRRAS se dále kombinuje s modulací záření polarizátorem. Polarizátor lze umístit před nebo za vzorek, kdy za vzorkem slouží v podstatě jako analyzátor. Spojení techniky IRRAS s polarizací se zkracuje PM-IRRAS. Při odklonění s-polarizované složky, která je velmi slabá, dojde ke zvýšení intenzity pásů ve spektru, a především u velmi tenkých filmů lze dosáhnout kvalitního výsledku. Polarizace se také využívá ke studiu strukturního uspořádání vrstev na substrátu, kde lze detekovat např. funkční skupiny kolmé na substrát. Zdrojem polarizace může být odraz, lom nebo dvojlom záření nebo jeho přechod přes polaroid (polarizační filtr). [70] Princip je zobrazen na Obr. 18.



Obrázek 18. Schéma zrcadlového odrazu reflexně-absorpční techniky vč. polarizace. Legenda –  $n$  je index lomu prostředí,  $d$  je tloušťka vzorku,  $E$  je energie,  $p$  a  $s$  polarizované složky záření. [71]

#### Metoda zeslabené totální reflexe (Attenuated Total Reflectance - ATR)

Jde o moderní techniku, vhodnou pro silně absorbující kapalné a viskózní vzorky, pasty, gely, polymerní vrstvy i práškové vzorky. ATR metoda je založena na jednoduchém nebo vícenásobném odrazu paprsku, který vstupuje do krystalu, na který je položen vzorek. Krystal má vysoký index lomu a je propustný pro infračervené záření. Do krystalu vstupuje proud záření pod úhlem, který zajišťuje totální odraz na jeho protilehlých plochách. Paprsek se odrazí a postupuje krystalem na druhý konec. Vzorek nanesený na krystalu absorbuje určité vlnové délky a záření ochuzuje o příslušné složky infračerveného záření. [72] Princip je ukázán na Obr. 19.

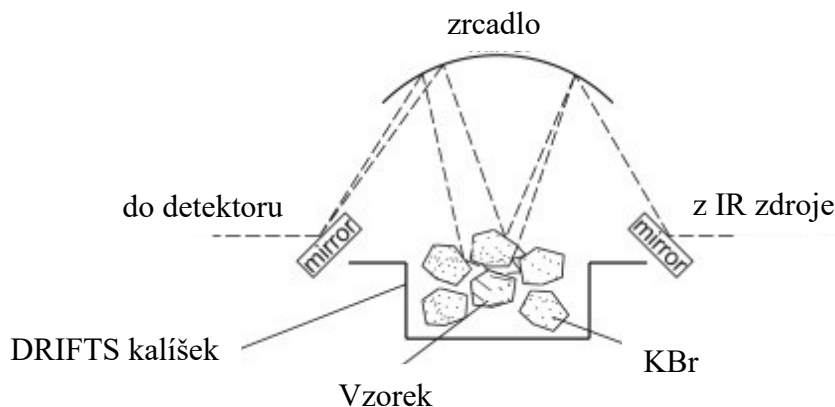


Obrázek 19. Schéma ATR krystalu, vzorku a průchodu IR záření. [73]

### Metoda difúzní reflexe (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy – DRIFTS)

Moderní metoda, která umožňuje měřit spektrum vzorků bez destruktivních vlivů jejich přípravy např. lisováním tablet. Stačí i velmi malá množství vzorků (např. kousky laků, zesíťovaných nerozpustných polymerů). Infračervené záření ze zdroje je vedeno přes rovinná zrcadla na parabolické zrcadlo, kterým je zaměřeno na kyvetu s práškovým vzorkem. Záření, které se odrazí od vzorku je parabolickým zrcadlem převedeno přes rovinné zrcadlo na detektor. Schéma je znázorněno na Obr. 20.

Reflexní spektrum má ve srovnání s transmisním spektrem intenzivnější pásy. Metoda DRIFTS je výhodná díky minimálně přípravě vzorku a schopnosti analyzovat slabě absorbující a neprůhledné materiály. Nevýhodou je nízká reprodukovatelnost dat. [69, 70]



Obrázek 20. Schéma techniky DRIFTS. [74]

### 4.1.3 Instrumentace

Základní součástí přístrojů je zdroj infračerveného záření, držák pro vzorek (a srovnávací materiál v případě disperzního uspořádání), interferometr u interferometrických spektrometrů, zařízení pro selekci vlnové délky (monochromátor) u disperzních spektrometrů, detektor a registrační zařízení. [65]

Obecně se používá těchto dvou typů měřících zařízení: [62]

- Interferometrický spektrometr
- Disperzní spektrometr

#### Zdroj záření

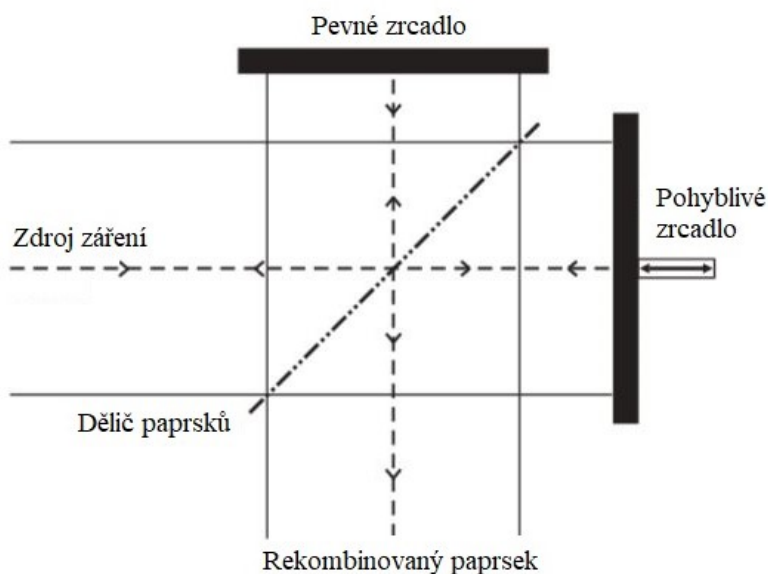
Pro každou oblast infračerveného záření se využívá jiný zdroj. Například pro oblast blízkou to je wolframová lampa, pro střední oblast to mohou být lasery a keramické tyčinky z karbidu křemíku (SiC) nebo směsi oxidů vzácných zemin (např. oxid zirkoničitý  $ZrO_2$ , oxid yttria  $Y_2O_3$  = Nerstova tyčinka), pro oblast vzdálenou je použita vysokotlaká rtuťová výbojka, kde se IR odděluje od klasického UV-VIS záření filtrem. [61 ,65, 72]

#### Detektory

Nejčastějším typem detektorů jsou termočlánky, bolometry, fotoelektrické snímače a pneumatické detektory.

#### **4.1.3.1 Interferometrický spektrometr**

Tyto spektrometry jsou také nazývány spektrometry s Fourierovou transformací, zkratka technologie je FTIR =Fourier tranformed infrared spectroscopy. Tyto spektrometry zaznamenávají spektra současně vzhledem k časové doméně. Obsahují Michelsonův interferometr. Přístroj se skládá z děliče paprsků a ze dvou zrcadel, kdy jedno je pevné a druhé pohyblivé. [75, 76] Jeho princip je ukázán na Obr. 21. Zdrojem záření je žhavená keramická tyčinka. [62]



Obrázek 21. Schéma Michelsonova interferometru. [76]

Z tohoto měření je detektorem zaznamenám tzv. interferogram, který se Fourierovou transformací převádí z časové škály do frekvenční nebo vlnočtové škály odpovídající spektru, kde frekvence nebo vlnočet je zobrazen ve dvou souřadnicovém systému na ose x. [62] Fourierova transformace vyjadřuje závislost intenzity záření na vlnočtu a na dráhovém rozdílu obou paprsků: [61]

$$I(\tilde{\nu}) \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot \tilde{\nu} \cdot \delta) d\delta \quad (4)$$

Kde:

$I(\tilde{\nu})$  - intenzita záření v závislosti na vlnočtu [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ]

$I(\delta)$  - intenzita záření v závislosti na dráhovém rozdílu paprsků [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ]

$\tilde{\nu}$  - vlnočet [ $\text{cm}^{-1}$ ]

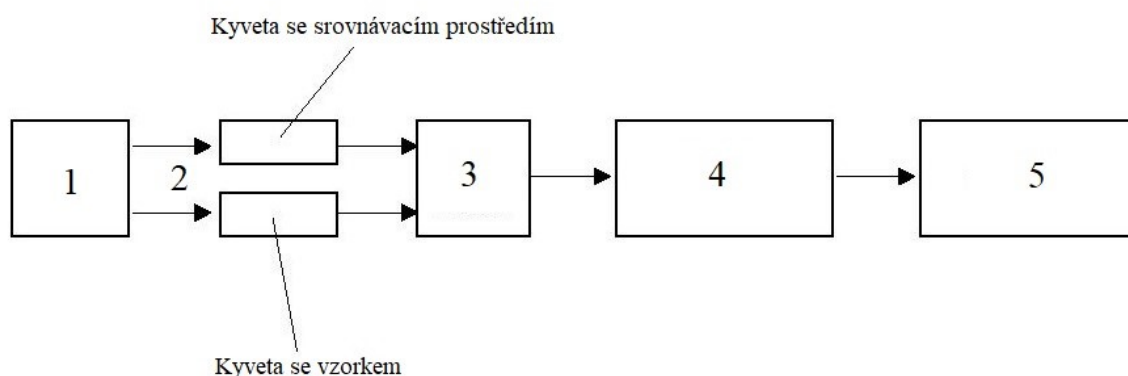
$\delta$  - dráhový rozdíl paprsků [cm]

Pro zjištění transmitance vzorku je třeba předem stanovit vliv pozadí, tzv. background. Poměr mezi hodnotami pozadí a samotného vzorku vede ke vzniku finální podoby spektra s horizontální základní linií. Hlavními výhodami FTIR spektrometru je měření celého spektra najednou. Výsledné spektrum je součtem několika spekter (běžně 16-64 spekter během 20-45 s). Tyto přístroje mají také velké rozlišovací schopnosti oproti jiným typům. [61, 62]

#### 4.1.3.2 Disperzní spektrometr

Principem disperzních spektrometrů je rozklad infračerveného záření v hranolovém nebo mřížkovém monochromátoru. Zdrojem záření je nejčastěji keramická tyčinka, na jejímž povrchu nebo uvnitř je navinut odporový drát žhavený na vysokou teplotu cca 1000-1400°C. Rozžhavená keramická tyčinka imituje černé těleso a emituje záření v infračervené oblasti. Záření prochází vzorkem, který je umístěn v transparentní kyvetě propouštějící IČ záření. Za kyvetou se dále nachází monochromátor, jehož úlohou je disperze IČ záření na difrakční mřížce. Na detektor je přiváděno záření vybraného vlnočtu (příp. energie, frekvence). Nejčastěji využívají termoelektrické detektory a pyroelektrické detektory. [62, 72]

Schéma infračerveného disperzního spektrometru zobrazuje Obr. 22. Pomocí rotujících zrcadel (2) je záření ze zdroje (1) střídavě propouštěno přes kyvetu se vzorkem, a pak přes kyvetu se srovnávacím prostředím. Paprsek dále pokračuje přes monochromátor (3), detektor (4) až do vyhodnocovacího zařízení (5). [72]



Obrázek 22. Schéma disperzního spektrometru, popis uveden v textu výše. [77]

Měření disperzním spektrometrem trvá delší dobu, protože je spektrum měřeno po jednotlivých vlnočtech, které jsou nastavovány pomocí mřížky či hranolu. Z těchto důvodů byly disperzní IR spektrometry v dnešní době již prakticky nahrazeny FTIR spektrometry, které mají značné výhody. [62]

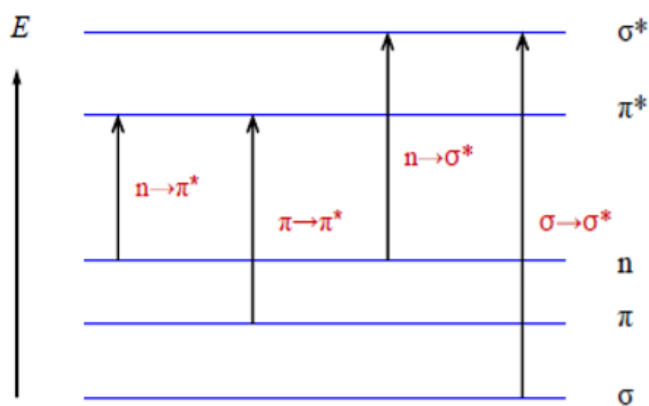


## 4.2 UV-VIS spektroskopie

### 4.2.1 Princip metody

UV-VIS spektrometrie je jednou z nejrozšířenějších instrumentálních technik, které se využívají v běžné analytické praxi. Využívá se molekulová absorpce elektromagnetického záření v rozsahu vlnových délek od 200 do 400 nm (blízká UV oblast) a 400 až 750 nm (VIS oblast).

Absorpcí záření dochází v molekulách k přechodu elektronů. Typy elektronových přechodů souvisejí s přechody valenčních elektronů mezi vazebnými a nevazebnými molekulovými orbitaly. Při tvorbě molekulové vazby dochází k překryvu dvou atomových orbitalů (AO) tak, že vzniká vazebný a protivazebný (antivazebný) molekulový orbital (MO). Energie vazebných MO je nižší a energie protivazebných MO je vyšší než energie původních atomových orbitalů. Nevazebné MO představují prakticky nezměněné AO, které jsou zaplněny nevazebnými elektrony ( $n$ ), tj. volnými elektronovými páry heteroatomů N, O, S, halogenů atd. Vzájemným překryvem s AO typu  $s$  vznikají  $\sigma$  vazebný a  $\sigma^*$  protivazebný MO. Překryvem  $p_x$  AO vznikají obdobně  $\sigma$  a  $\sigma^*$  MO a překryvem  $p_y$  a  $p_z$  AO vznikají  $\pi$  a  $\pi^*$  MO (dvojná a trojná vazba). Elektronová spektra vznikají při přechodech valenčních elektronů mezi vazebnými a protivazebnými MO a mezi nevazebnými a protivazebnými orbitaly. Schéma přechodu elektronů je na Obr. 23. [61]

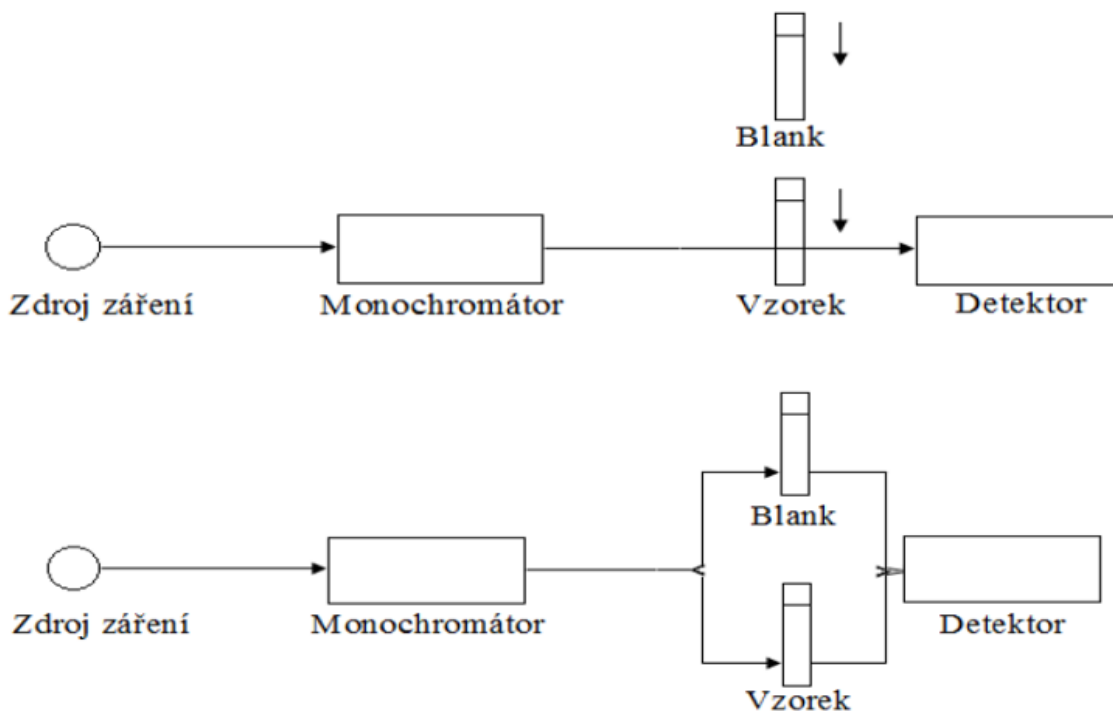


Obrázek 23. Energetické přechody elektronů. [78]

### 4.2.2 Instrumentace

Přístroje pro UV-VIS spektrometrii obsahují: zdroj světla, monochromátor, kyvetu

se vzorkem, detektor, registrační zařízení (počítač). Na Obr. 24 je zobrazen jednopaprskový a dvoupaprskový spektrometr. U jednopaprskového se musí střídat měření vzorku a srovnávacího slepého vzorku (blank) o známém složení. Dvoupaprskový tyto kvety snímá najednou, tzn. že je ulehčena manipulace s měřenými vzorky. [61]



Obrázek 24. Schéma jednopaprskového (nahore) a dvoupaprskového spektrofotometru (dole). [79]

### *Zdroj světla*

Zdrojem spojitého viditelného světla bývá nejčastěji wolframová žárovka plněná směsí inertních plynů dusíku, argonu, kryptonu nebo xenonu nebo halogenová žárovka plněná směsí inertních plynů a organických sloučenin bromu (dříve byl používán jód). Pro UV spojité záření se používá vodíková, deuteriová, rtuťová nebo xenonová výbojka. [61]

### *Monochromátory*

Monochromátor je optické zařízení, které slouží k vymezení určité spektrální části a jeho pomocí se z polychromatického záření získá záření o jedné vlnové délce. Používají se nejčastěji hranolové nebo dnes většinou mřížkové monochromátory. Výstupní štěrbinu bývá široká 2-11 nm. [61, 79]

### *Absorpční kyvety*

Absorpční kyvety, které se plní kapalným vzorkem, se od sebe liší délkou a materiálem. V praxi se běžně používají kyvety s délkou 0,5, 1, 2 a 5 cm. Pro měření ve VIS oblasti se používají skleněné (draselno-sodné sklo) a pro UV oblast křemenné kyvety. [61]

### *Detektor*

Používanými detektory jsou fotočlánky, hradlové selenové články, fotodiody, fotonásobiče, soustavy fotodiód. Lze použít i ftoodpory, u nichž klesá elektrický odpor systému při osvětlení v důsledku vnitřního fotoelektrického jevu. Pro UV-VIS se používá nejčastěji fotočlánek s katodou antimon-cín (Sb-Cs, tzv. modrá fotonka), cesium-antimon-bismut (Cs-Sb-Bi, univerzální pro 200-750 nm), selenový (Se) fotočlánek pro VIS, fotodiody a fotonásobiče. Proudový signál se zapisuje prostřednictvím zapisovače nebo počítače. [61]

### **4.2.3 Oblast použití**

Z kvalitativního hlediska se využívá UV spektroskopie pro zjištění přibližné informace o přítomnosti druhů některých molekul, např. s aromatickými jádry nebo nenasyčenými vazbami. I přes existenci knihoven spekter čistých látek, málokdy lze tyto informace použít, protože většinou pracujeme se směsí látek, jejichž spektra se navzájem překrývají. Důležitou roli v tomto procesu proto hraje separace na jednotlivé sloučeniny.

Kvantitativní využití je daleko frekventovanější. Na základě platnosti Lambert-Beerova zákona (5) lze jednoduše stanovit koncentraci analytu z absorbance vzorku naměřené při vlnové délce, kdy analyt silně absorbuje a případné další interferující látky mají minimální absorpci.

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (5)$$

Kde:

- $A$  -absorbance vzorku [-]
- $\varepsilon$  -molární absorpční koeficient [ $\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
- $b$  -tloušťka vzorku [cm]
- $c$  -látková koncentrace [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ] [61]

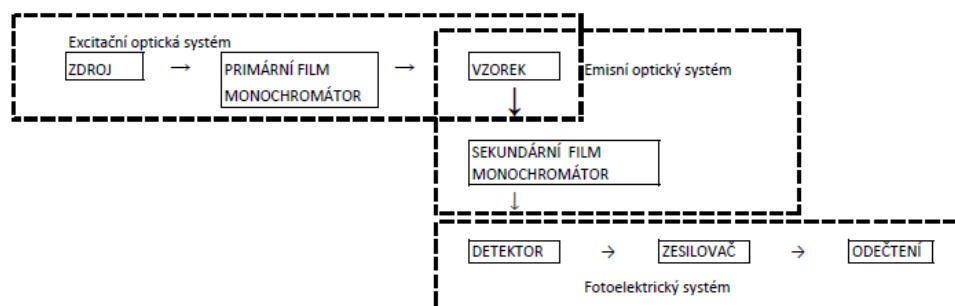
## 4.3 Fluorimetrie

### 4.3.1 Princip metody

Fluorimetrie je analytická metoda využívající schopnosti některých látek vysílat (emitovat) po předchozím převedení do vzbuzeného (excitovaného) stavu fluorescenční záření v ultrafialové nebo viditelné oblasti. K převedení do vzbuzeného stavu (k excitaci vzorku) je zpravidla využívána absorpce ultrafialového nebo viditelného záření. [80]

### 4.3.2 Instrumentace

Přístroj pro měření fluorescenčního záření je označován jako fluorimetr. Pokud můžeme přístrojem měřit excitační a emisní spektra, bývá pro zdůraznění této skutečnosti používáno označení spektrofluorimetr. Základní blokové schéma fluorimetru je znázorněno na Obr. 25. Ze záření vysílaného intenzivním excitačním zdrojem izolujeme primárním (excitačním) filtrem nebo monochromátorem záření těch vlnových délek, které chceme použít pro excitaci vzorku. Toto záření dopadá na vzorek a excituje v něm fluorescenční záření. Fluorescenční záření vystupuje ze vzorku všemi směry. Jenom jeho část vystupuje v takovém směru, že prochází přes sekundární (emisní) filtr nebo monochromátor a dopadá na fotoelektrický detektor. Zde vyvolá elektrický signál, který se dále zesiluje a měří. Jeho velikost je mírou fluorescenčního zářivého toku vysílaného vzorkem na vlnových délkách izolovaných emisním filtrem (monochromátorem). Podmínky buzení jsou přitom určeny zdrojem excitačního záření a primárním filtrem (nastavením excitačního monochromátoru). Pokud je přístroj v excitačním optickém systému vybaven monochromátorem, můžeme plynule měnit vlnovou délku, na kterou je tento monochromátor nastaven, a zaznamenat excitační spektrum vzorku. Pokud je přístroj vybaven monochromátorem v emisním optickém systému, můžeme plynule měnit vlnovou délku, na kterou je nastaven tento monochromátor, a zaznamenat emisní spektrum vzorku. [80]



Obrázek 25. Blokové schéma fluorimetru. [80]

## 5 DOSAVADNÍ STUDIE TENKÝCH VRSTEV SPEKTROSKOPICKÝMI METODAMI

Použití spektroskopických metod pro studium tenkých vrstev je velmi rozšířené pro analýzu jak fyzikálních, tak chemických vlastností tenkých vrstev.

Analýza tenkých vrstev infračervenou reflexní spektroskopií se používá již mnoho let. Toto měření lze použít pro zjištění složení vrstvy nebo změn v jejím složení způsobeným fyzikální či chemickou modifikací.

Kromě běžných měření, souvisejících s potvrzením struktury nebo složení vrstvy lze IR spektra využít pro monitorování dalších důležitých vlastností, jako je teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) [81] modulu tenkých polymerních filmů [82], pro zjištění interakce polymerů s aditivou (příměsemi) nebo mezifázové interakce u vrstev tvořených polymerní směsí. [82]

Pro zkoumání tepelné stability polymeru je důležité změřit teplotu skelného přechodu. Vzhledem ke složitosti molekulární struktury v amorfních polymerech, zůstává přesný popis skelného přechodu neznámý. Je však obecně známo, že některé fyzikální vlastnosti amorfních polymerů se v okolí  $T_g$  významně mění, například viskozita, koeficient tepelné roztažnosti, optický index lomu atd.  $T_g$  amorfního polymeru je tedy obecně určena teplotou, při které jedna nebo více z těchto fyzikálních vlastností vykazuje pozorovatelnou odchylku od normy. U polymerů ve standardních formách (granule, prášek, hotové výrobky) se  $T_g$  obvykle měří metodou diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), zatímco pro materiály tenkých filmů je třeba využít nepřímého stanovení [83], například spektroskopickou elipso-metrií závislou na teplotě [84], Brillouinův rozptyl světla [85] nebo FTIR spektroskopie [86].

FTIR spektroskopie se ukázala jako zvláště slibná jako technika. Užitečnost FTIR pramení ze specificity IR sondy k různým submolekulárním a segmentovým složkám polymer-ních systémů, což dává jedinečnou schopnost objasnit molekulární původ přechodných jevů [87].

Teplota skelného přechodu polymerního kompozitu nebo tenkého filmu se může výrazně lišit od její hodnoty stanovené pro polymer metodou DSC. Byla zjištěna silná závislost  $T_g$  tenkých vrstev na tloušťce, kdy  $T_g$  může být nižší, jelikož je závislá na volném objemu vzorku. Z měření FTIR spekter polyethylentereftalátu bylo zjištěno, že  $T_g$  v tenkých vrst-vách se snižuje až o 25°C. Zvláště patrný je tento rozdíl při snížení tloušťky ze 100 nm na 65 nm. [88] Například ve studii [85], kde byla  $T_g$  měřena Brillouinovým rozptylem světla,

pro tenkou vrstvu z PS s tloušťkou 290 Å klesla  $T_g$  až na hodnotu pokojové teploty ( $T_g = 299 \text{ K} \approx 26 \text{ °C}$ ). Naopak u studie [89] byla  $T_g$  modelována dle závislostí zjištěných v předchozích pracích a bylo zjištěno, že u polyetylenu v tenké vrstvě je  $T_g$  vyšší než ve standardní formě materiálu o cca 15 °C.

Obdobně byly provedeny studie tenkých filmů s UV-VIS spektroskopii a fluorimetrií, aby se prokázala závislost optických vlastností na tloušťce vrstvy a na teplotě, zahrnující posun maxima absorpce / emise spektra nebo pokles fotoluminiscence.  $T_g$  polystyrenu dopovaného barvivem byla studována pomocí fluorimetrie, kdy byl zkoumán poměr absorbancí prvního a třetího pásu v rozsahu 370-415 nm vlnové délky v závislosti na použitém pyrenovém barvivu. [90]

Polymerům obsahujícím azo barviva byla v poslední době věnována velká pozornost, hlavně díky jejich optickým vlastnostem. [91]. Polymerní filmy dopované azobarvivou vykazují při laserovém osvětlení velkou anizotropii, díky jejich cis-trans izomerizaci. [92] Anizotropní odezva materiálu závisí na různých parametrech, jako je typ chromoforu, koncentrace barviva v polymeru; výkon paprsku, teplota a tloušťka vzorku. [93] Tyto polymery nacházejí uplatnění především v elektrooptice. Například Liu a kolektiv [94] studovali optické vlastnosti azobarviv a dopovali PMMA disperzní červenou. Zjistili, že vazba  $N \equiv N$  je polarizovatelná a může se měnit její konformace z trans na cis a naopak. Fotoisomerizace azo molekul umožňuje snadnou linearizaci, což umožňuje optické řízení konformace pro praktické aplikace. Teoretické simulace i následující experiment ukázal silnou fotoreaktivní odezvu této směsi, které může být dále využita ve fotorezistorech.

Na téma tvorby tenkých vrstev PMMA-DR1 byla provedena studie [95], kdy byla zkoumána optická bistabilita této směsi. Bylo zjištěno, že karbonylové skupiny v PMMA interagují s hydroxylovými skupinami DR1 a interakce vodíkové vazby zvyšuje strukturální stabilitu. Pak připojené molekuly DR1 v PMMA matici mají stabilní konfiguraci (trans forma). Excitací molekul DR1 se v médiu PMMA však migrační schopnost párů elektronů na atomu dusíku změní a pak se transformuje trans izomer na cis formu. Konkurence mezi strukturální stabilitou a excitační schopností DR1 způsobuje různé variační vzorce optických parametrů.

Stejný jev u této směsi zkoumali také ve studii [96], kde využili polarizovaného světla ke změně konformace. V článku [97] byly tenké vrstvy PMMA-DR1 zkoumány v závislosti

na procentu dopování. Výsledný experiment ale prokázal, že se optické vlastnosti ne vždy zlepšují se zvyšujícím se procentem plnění. Chromofory jsou ale citlivé na teplotu, jako dokazuje studie [98].

Z uvedených studií vyplývá, že stanovení  $T_g$  pomocí spektroskopických nástrojů je aktuální metoda, které je věnována značná pozornost. Na laboratorní provedení je poměrně snadná, ačkoliv vykazuje značnou závislost na tloušťce a složení studované vrstvy.

Z hlediska studia tenké vrstvy složené z PMMA-DR1, je stanovení teploty skelného přechodu PMMA, resp. vliv přítomnosti barviva na  $T_g$ , dosud málo probádanou oblastí, a proto je předmětem této diplomové práce, kde je stanovení  $T_g$  provedeno nepřímo pomocí změny plochy IR absorpčního pásu v závislosti na teplotě.

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**



## 6 PŘÍPRAVA TESTOVANÝCH VZORKŮ

Pro testování vlastností byl vybrán kopolymer PMMA-co-DR1 (Sigma-Aldrich) a pro porovnání vlastností byla připravena směs PMMA (Acros Organic) a DR1 (Sigma-Aldrich) v poměru 1:1.

Informace o jednotlivých látkách byly čerpány z identifikačních listů pro jednotlivé chemikálie, dostupných na stránkách výrobců Sigma-Aldrich [99] a Acros Organics [100], a také ze štítků na obalech. Zaznamenány byly molekulové hmotnosti pro PMMA  $15\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  a pro DR1  $314,34\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Molární hmotnost kopolymeru PMMA-co-DR1 nebyla uvedena, proto byla dopočítána na základě strukturního vzorce pro 1 mer jako  $468,51\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

T<sub>g</sub> PMMA byla stanovena 85 °C dle DSC a pro PMMA-co-DR1 byla využita hodnota deklarovaná výrobcem 102 °C. Tyto hodnoty T<sub>g</sub> byly využity pro srovnání s T<sub>g</sub>, které byly stanoveny pro vzorky tenkých vrstev pomocí PM-IRRAS metody.

Jako substrát byly použity křemíkové destičky (1x1cm), quarz glass destičky (1x1cm) a křemíkové destičky s povrchovou vrstvou zlata o tloušťce 20nm (2,5x2cm). Zlato bylo na povrch destičky aplikováno pomocí naprašovací techniky.

Pro přípravu roztoků PMMA, PMMA-co-DR1 a DR1 bylo použito rozpouštědlo toluen (MicroChem). K čištění substrátů byl použit saponát Hellmanex III (Sigma-Aldrich) a dvojice rozpouštědel aceton (Penta) a izopropylalkohol (IPA, VWR). Substráty byly těsně před nanášením tenké vrstvy očištěny ještě ozonovým čističem.

### 6.1 Příprava substrátů

Křemíkové a quarz glass destičky byly vyčištěny následujícím procesem. V první fázi byly destičky ponořeny do cca 200 ml destilované vody a Hellmanexu. Takto připravený roztok s destičkami se nechal 10 minut promývat v ultrazvukové komoře. V další fázi probíhalo toto čištění znovu, pouze v destilované vodě. Následovně byly destičky ponořeny do acetonu a opět probíhalo ultrazvukové čištění. V poslední fázi čištění bylo použito rozpouštědlo IPA a po dalších 10 minutách byly destičky přesunuty do sušárny k vysušení.

Křemíkové destičky bez a s tenkou vrstvou zlata byly těsně před deponováním tenké vrstvy očištěny ozonem v přístroji Ossila UV Ozone cleaner (Ossila) po dobu 10 minut.

## 6.2 Příprava roztoků

Roztoky PMMA, DR1 a PMMA-co-DR1 byly připraveny dle zadaných parametrů, které jsou uvedeny v Tab. 1.

Tabulka 1. Parametry přípravy roztoků PMMA, DR1 a PMMA-co-DR1.

Název	Zadaná hmotnostní koncentrace roztoku	Skutečná navážka pro přípravu roztoku	Skutečná hmotnostní koncentrace roztoku
PMMA	1,0 %	0,0540 g	1,08 %
PMMA	2,0 %	0,1097 g	2,19 %
DR1	0,2 %	0,0200 g	0,40 %
PMMA-co-DR1	1,0 %	0,0503 g	1,01 %
PMMA-co-DR1	2,0 %	0,1019 g	2,04 %

Navážka byla vypočítána dle zadané hmotnostní koncentrace vzorcem (6):

$$m = V * c_m \quad (6)$$

Kde

$m$  -hmotnost navážky

$V$  -objem roztoku

$c_m$  -hmotnostní koncentrace

Navážené materiály byly smíchány s 5 ml toluenu a míchány při ohřevu 50 °C a 250 otáčkách do rozpuštění.

Po rozpuštění se 1% a 2% roztok PMMA mísil 1:1 s 0,2 % (resp. 0,4 %) roztokem DR1. Pro další značení, včetně značení vzorků tenkých vrstev, je vždy použita zkratka PMMA+DR1, kdy koncentrace výchozího roztoku PMMA použitého na přípravu vrstvy, je uvedena na začátku zkratky (tj. 1% PMMA+DR1 nebo 2% PMMA+DR1). Analogické značení je využito i pro tenké vrstvy připravené k roztoku PMMA-co-DR1, a to 1% PMMA-co-DR1 a 2% PMMA-co-DR1. Pro přiblížení množství molekul DR1 v hotových tenkých vrstvách (za předpokladu plného odstranění rozpouštědla) byl vypočten poměr počtu merů PMMA k počtu molekul DR1. Stejný poměr byl vypočten i pro tenké vrstvy připravené z 1 % a 2 % výchozího roztoku PMMA-co-DR1, jak je uvedeno v Tab. 2.

Tabulka 2. Poměr počtu merů PMMA a molekul DR1 (PMMA:DR1) v připravených tenkých vrstvách.

Tenká vrstva	Poměr PMMA: DR1 v tenké vrstvě
1 % PMMA+DR1	3:1
2 % PMMA+DR1	6:1
1 % PMMA-co-DR1	1:1
2 % PMMA-co-DR1	1:1

Celkem byly pro spin coating připraveny 4 roztoky, dva z PMMA+DR1 a dva PMMA-co-DR1.

### 6.3 Spin coating

Roztoky byly na substrát nanášeny technologií spin coatingu, která je podrobně rozpracována v kapitole 1.1.4.1. Využit byl přístroj značky Laurell WS-650Mz-23NPP, který je na Obr. 26.

Vzorky tenkých vrstev byly připraveny statickým způsobem spin coatingu. Doba otáčení byla 30 s, otáčky byly nastaveny na tři různé hodnoty 1000, 3000 a 10 000 rpm, vždy pro celou sadu vzorků (na křemíkovém, křemenném, a zlatém substrátu) a s akcelerací 500 rpm/s. Po nanesení vrstvy byly vzorky vloženy do vakuové sušárny na dobu 30 minut a následně uloženy do exsikátoru.



Obrázek 26. Spin coater Laurell.

## 7 METODY ANALÝZY VZORKŮ

Vzorky byly analyzovány několika metodami, které jsou blíže popsány v této kapitole. Uvedeny jsou především parametry, které byly pro měření nastaveny, a veškeré doplňky či pomůcky, které byly využity. Dále je také každá metoda, která nebyla uvedena v Teoretické části práce, stručně charakterizována.

### 7.1 Analýza povrchu

Povrch vzorků tenkých vrstev byl zobrazen optickým mikroskopem Leica DVM2500 Digital Camera (Leica) se zpracovatelským softwarem Leica application Suite (Obr. 27). Vzorky byly nasnímány pomocí polarizačního filtru, který byl umístěn na objektivu.



Obrázek 27. Optický mikroskop Leica.

Optická neboli také světelná mikroskopie je jednoduchá zobrazovací metoda, která je hojně využívána v průmyslových, výzkumných i klinických laboratořích pro svou relativní nenáročnost a snadné ovládání. Slouží pro zobrazení širokého spektra barevných i nebarevných materiálů od živých materiálů až do polymerní struktury.

Optický mikroskop se skládá z osvětlovací části (zdroj světla, clona), mechanické části (podstavec, stojan) a optické části – objektivy a okuláry. K zobrazení vzorků se používá viditelná část spektra (vlnová délka 420–760 nm). Rozlišovací schopnost je až tisícinásobná a přístroj je schopen rozpoznat detaily až na úrovni 0,2 $\mu$ m. Toto omezení je dáno povahou

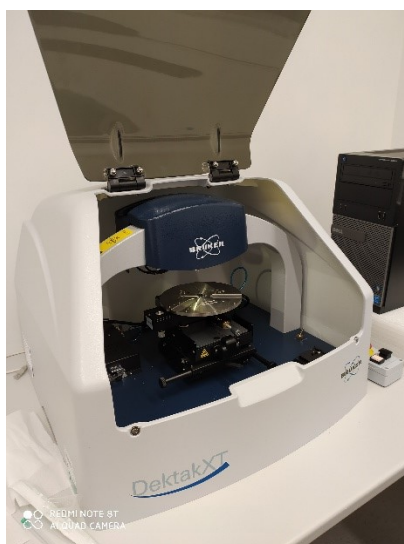
viditelného světla, ani v případě lepších čoček se rozlišovací schopnost nezlepší. [101]

## 7.2 Analýza tloušťky tenké vrstvy

Tloušťka vzorků tenkých vrstev byla stanovena mechanickým profilometrem s diamantovým hrotem Dektak XT (Bruker) se softwarem Vision 64. Parametry nastavení byly následující: rozlišení 1 nm, síla přitlaku 3mg, radius 2,5 $\mu$ m, délka měřeného úseku 200 $\mu$ m, doba jednoho měření 30 s.

Do tenké vrstvy na křemíkovém substrátu byla vytvořena rýha ostrým hrotem tak, aby byla poškozena pouze tenká vrstva nikoliv substrát. Vzorek byl vložen do vzorkového prostoru mechanického profilometru. Výsledkem měření byl graf závislosti vertikálního pohybu hrotu vůči uražené dráze. Dle softwaru byl vybrán referenční úsek grafu (místo bez tenké vrstvy, tj. rýha či prohlubeň) a úsek samotné vrstvy. V rámci úseků byly naměřené hodnoty vertikální pozice hrotu průměrovány. Software následně vypočítal tloušťku vrstvy jako rozdíl hloubky referenčního úseku a úseku vrstvy.

Vždy byla provedena tři měření na jednom vzorku tenké vrstvy, aby byla co nejlépe popsána tloušťka celé tenké vrstvy. Z těchto třech hodnot byl vypočten aritmetický průměr, který reprezentuje tloušťku daného vzorku tenké vrstvy. Přístroj je zobrazen na Obr. 28.



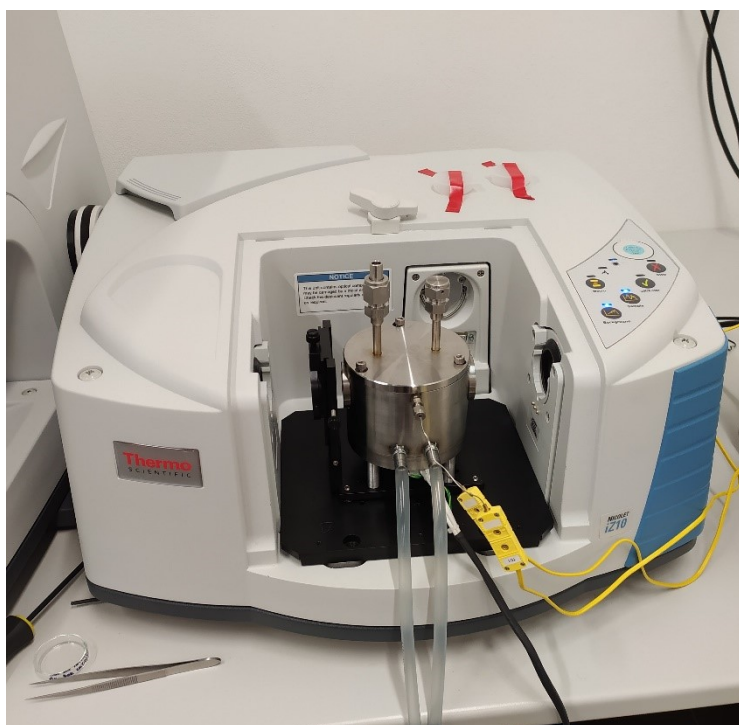
Obrázek 28. Mechanický profilometr Bruker Dektak XT.

Profilometrie je jeden ze způsobů analýzy morfologie povrchu. Touto metodou je možno měřit drsnost povrchu, tloušťku deponované vrstvy, zobrazit tvary struktur a další.

U mechanického profilometru dochází při měření k přímému kontaktu hrotu se vzorkem. Hrot působí na vzorek přítlačnou silou, která je nastavena podle typu vzorku. Jedná se o přímou metodu, není potřeb provádět simulace měření, což metodu dělá snadnou a často používanou. Vzorek se pohybuje vůči hrotu, který se hýbe pouze vertikálně, tj. měří nerovnosti na povrchu. U některých profilometrů veškerý pohyb zaštiťuje hrot, tyto přístroje ale nejsou tak časté. [102]

### 7.3 Měření infračervených spekter

Pro měření IR spekter byl využit spektrometr Nicolet iZ10/iN10 (Thermo Scientific) s DTGS detektorem (Obr. 29). Pro měření PM-IRRAS spekter tenkých vrstev byl využit vyhřívaný nástavec pro měření odrazu s vysokým úhlem dopadu ( $75^\circ$ ) Refractor-Reactor (Harrick Inc.). Za vzorek byl umístěn polarizátor KRS-5 (Harrick Inc.), s nastaveným úhlem  $90^\circ$  umožňující maximalizaci p-polarizovaného záření. Pro záznam a vyhodnocení spekter byl využit software Omnic (Thermo Scientific).

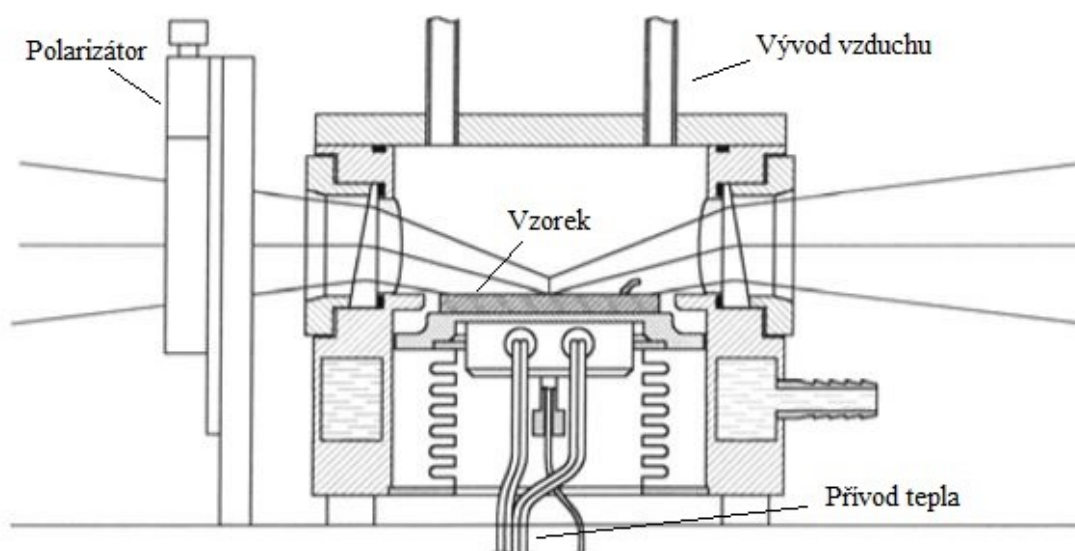


Obrázek 29. Zařízení Fiser Thermo Science s Harrick refraktorem reaktorem.

Spektra byla změřena na 16 skenů s rozlišením  $4\text{ cm}^{-1}$ . Rozsah měření byl nastaven na  $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$  a vzhledem k použití ZnSe okének v Refractoru-Reactoru byl omezen dolní hranicí  $650\text{ cm}^{-1}$  (ZnSe na nižších vlnočtech absorbuje záření). Vzorky tenké vrstvy

PMMA+DR1 a PMMA-co-DR1 byly v průběhu měření zahřívány od laboratorní teploty do 125 °C, resp. 135 °C s rychlostí ohřevu 2,6 °C/min. Rychlost ohřevu byla stanovena tak, aby 1 °C ohřevu odpovídal změření jednoho IR spektra. Teplota byla měřena termočlánkem uloženým na okrajové části vzorku, tak aby termočlánek nebránil dopadu infračerveného záření na střed vzorku. Naměřená teplota byla poté přepočítána na teplotu odpovídající středu vzorku, tj. místu, kde se měří IR spektrum. K přepočtu sloužil lineární vztah, který byl odvozen od závislosti teploty na kraji vzorku a teploty změřené ve středu vzorku externím čidlem. Více informací o infračervené spektrometrii je zpracováno v kapitole 4.1.

Schéma Refractoru-Reactoru umožňujícího toto měření je i s veškerým vybavením uvedeno na Obr. 30.



Obrázek 30. Schéma Refractoru-Reactoru pro měření IR spekter v závislosti na teplotě. [104]

### 7.3.1 Zpracování infračervených spekter

Spektra naměřená při různých teplotách byla dále zpracována v softwaru Origin Pro 8. Tento postup lze vyjádřit třemi následujícími body.

1. Vykopírování požadované oblasti spektra (1320-1020 cm<sup>-1</sup>)
2. Korekce základní linie (baseline) vybrané oblasti spekter
3. Fitování vybrané spektrální oblasti pro stanovení ploch jednotlivých pásů

Pro fitování IR spekter byla použita Lorentzova funkce (7):

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{w}{4(x-x_c)^2 + w^2} \quad (7)$$

Kde:

$y$  - závislá proměnná

$x$  - nezávislá proměnná

$y_0$  - offset (pozice základní linie)

$w$  - šířka pásu v polovině jeho výšky

$A$  – plocha pásu

Fitování je optimalizace výchozích parametrů pomocí iteračních kroků do stanovené maximální odchylky. Z fitovaných dat byly extrahovány plochy jednotlivých pásů. Tyto plochy byly využity k sestavení grafu plochy pásu jako funkce na teplotě, z níž byla  $T_g$  odečtena jako zlom na této závislosti

#### 7.4 Měření UV-Vis spekter

K měření UV-VIS absorpčních spekter byl využit spektrometr Lambda 1050 (Perkin Elmer). Přístroj pracuje s wolframovým a deuteriovým zdrojem záření, které byly na měření použity. Měření probíhalo v transmisním režimu a rozsahu vlnových délek od 350 do 700 nm, se skenovací rychlostí 266,75 nm/min. Přístroj je zobrazen na Obr. 31.



Obrázek 31. UV-VIS spektrometr Lambda 1050.



## 8 VÝSLEDKY A DISKUSE CHRAKTERIZACE TENKÝCH VRSTEV

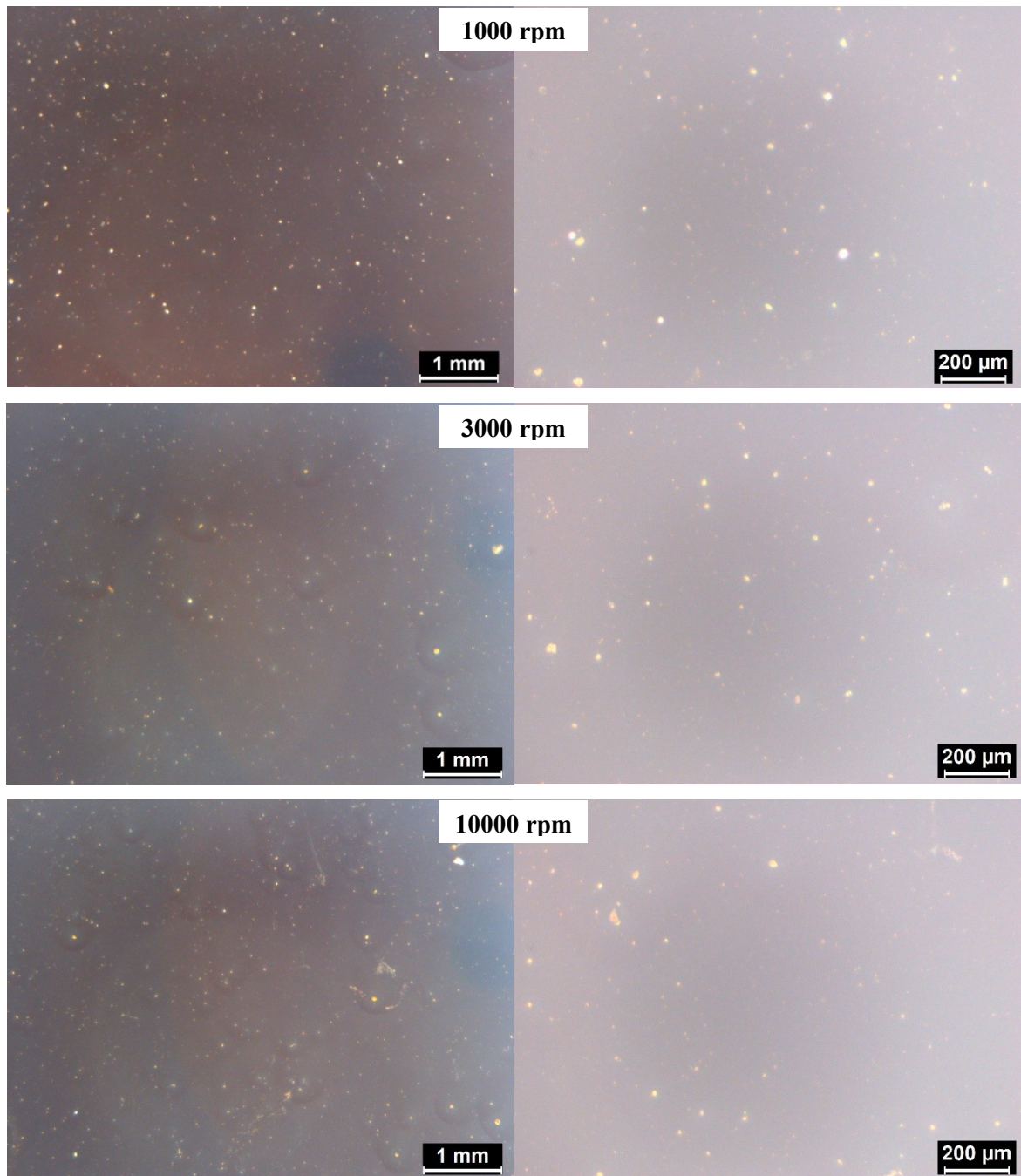
Přípravené tenké vrstvy byly analyzovány výše popsanými metodami. Výsledky jsou uvedeny a diskutovány v následující kapitole, která je rozčleněna na získané poznatky týkající se vzhledu povrchu tenkých vrstev, dále tloušťky připravených tenkých vrstev a její závislosti na zvolených otáčkách při spin coatingu a koncentraci výchozích roztoků. V další části diskuse jsou rozebrány výsledky z měření UV-VIS spekter tenkých vrstev. Tato část byla v práci zkrácena z důvodu nemožnosti dokončit další plánovaná spektrofotometrická měření vzhledem k epidemiologické situaci. Na závěr byla určena  $T_g$  tenkých vrstev pomocí teplotně závislého měření metodou PM-IRRAS.  $T_g$  kopolymeru PMMA-co-DR1 a PMMA ve vrstvách PMMA-DR1 bylo tedy určeno nepřímou metodou změřením infračervených spekter a poté analýzy spekter a vynesení plochy absorpčních pásů vůči teplotě.  $T_g$  byla poté odečtena v bodě zlomu na této závislosti.

### 8.1 Povrch tenkých vrstev

#### Tenké vrstvy PMMA-DR1

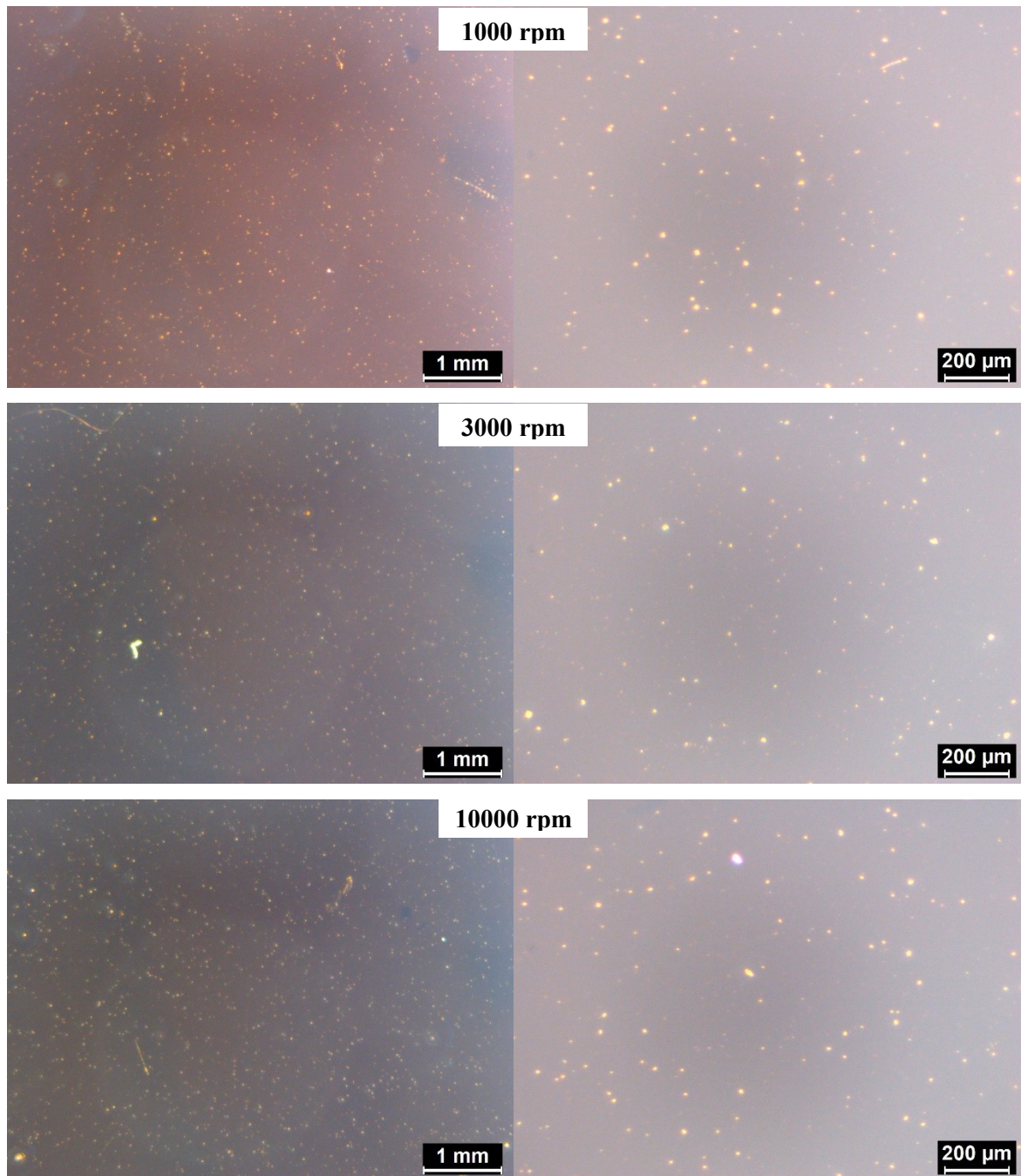
Tenké vrstvy byly nejprve prohlédnuty optickým mikroskopem, aby byla osvětlena jejich povrchová struktura. Jak lze vidět na Obr. 32, struktura tenké vrstvy připravené ze směsi 1 % PMMA-DR1 (PMMA:DR1 je 3:1) je bez výraznějších povrchových defektů. DR1, která byla do této směsi přidána v množství 0,2 % (resp. dle přepočtu skutečné naváždy 0,4%), je ve vrstvě rozdispergována homogenně. Nejsou vidět žádné velké shluky barevných agregátů. Celá vrstva je hladká, bez defektů (děr, viditelných radiálních uspořádání polymerní složky), což potvrzuje, že toluen byl zvolen jako vhodné rozpouštědlo pro přípravu vrstev z PMMA.

Srovnáme-li jednotlivé vrstvy vytvořené při různých otáčkách spin coateru (tj. 1000, 3000 a 10000 rpm), je patrné, že vyšší otáčky neměly negativní vliv na vytvoření hladkého povrchu vrstvy.



Obrázek 32. Snímky tenkých vrstev 1 % PMMA+ DR1 1 000, 3 000 a 10 000 rpm, zvětšení 50 a 200x.

Na Obr. 33 jsou uvedeny snímky z optického mikroskopu tenkých vrstev připravených z roztoků 2 % PMMA+DR1 (poměr PMMA:DR1 je 6:1). Při vizuálním porovnání s předchozími vrstvami 1 % PMMA+DR1 lze pozorovat vyšší koncentraci barviva ve vrstvě. Zdá se, že DR1 je i v tomto případě homogenně rozložena ve vrstvách a nedošlo k negativnímu vytvoření velkých shluků jejích molekul.

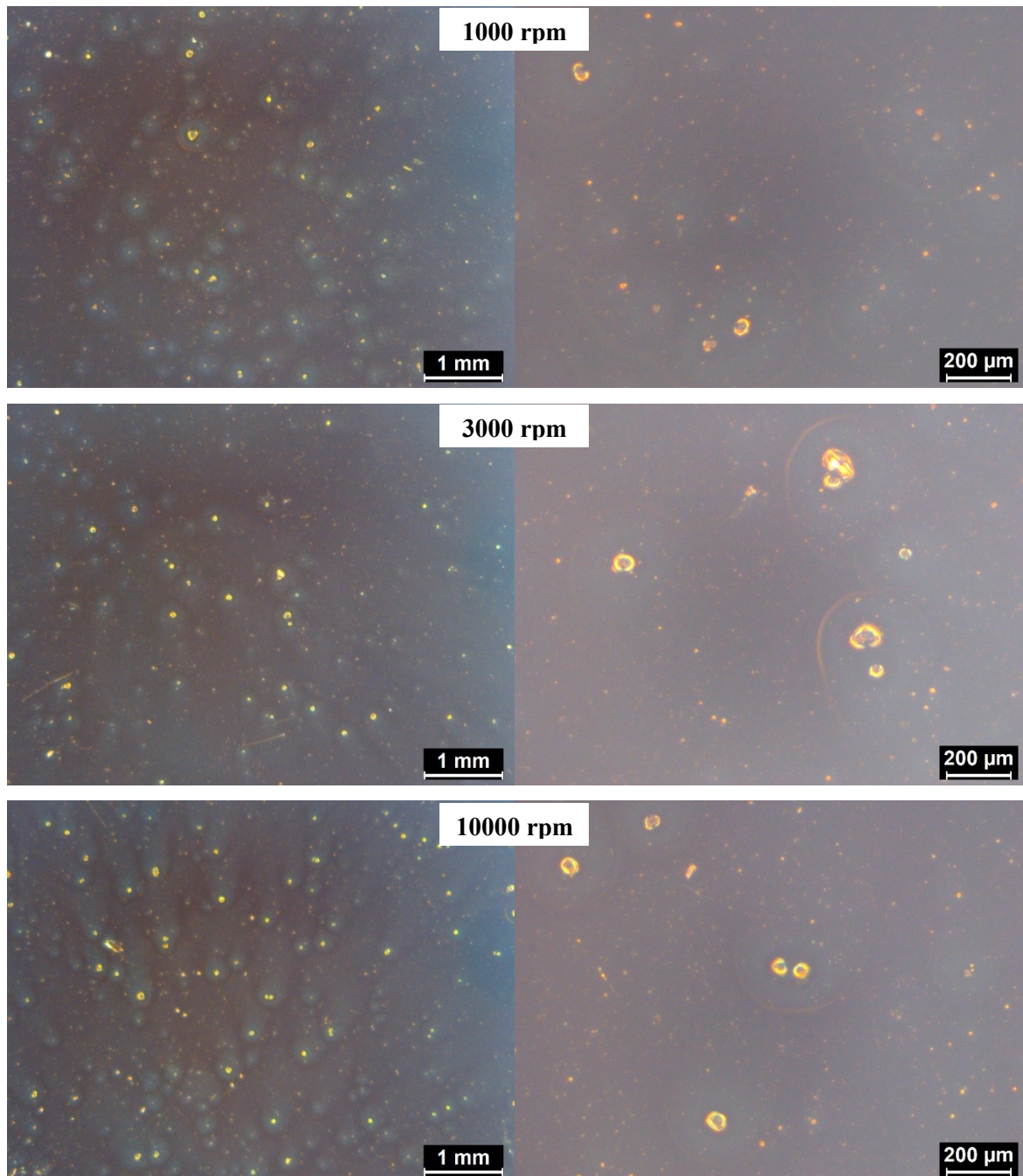


Obrázek 33. Snímky tenkých vrstev 2 % PMMA+DR1 1 000, 3 000 a 10 000 rpm, zvětšení 50 a 200x.

### Tenké vrstvy PMMA-co-DR1

Na Obr. 34 lze vidět strukturu tenkých vrstev PMMA-co-DR1 (poměr PMMA:DR1 vždy 1:1). Jak lze vidět zvláště na snímcích se zvětšením 200x, u 1 % PMMA-co-DR1 byly nalezeny oblasti, které se jeví jako oranžové shluky. To pravděpodobně znamená, že při vysychání tenké vrstvy došlo k agregaci částí řetězců obsahujícího navázanou molekulu

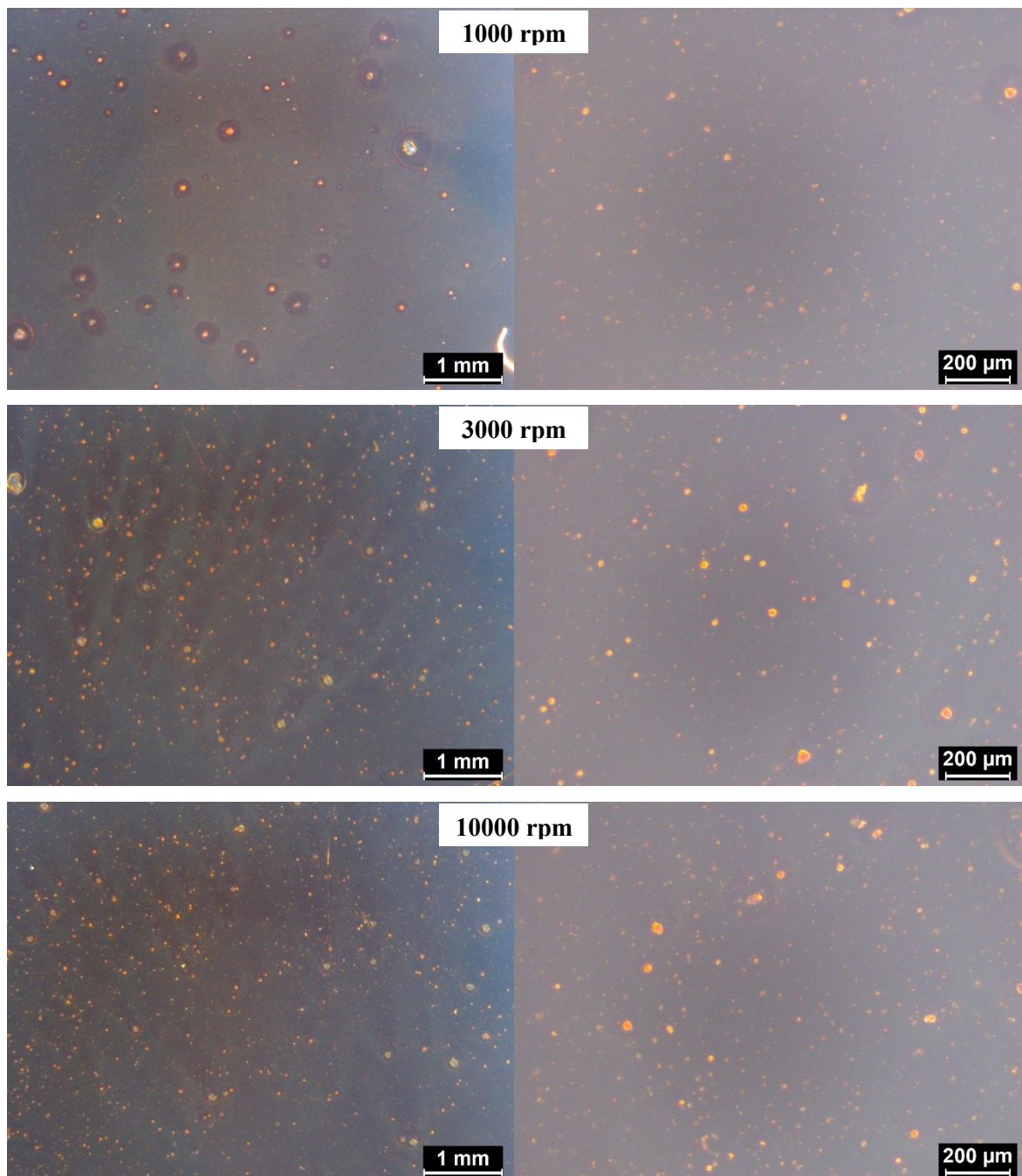
DR1. Roztok byl před spin coatingem čirý a nebyly v něm žádné nerozpuštěné zbytky PMMA-co-DR1. Z hlediska homogenity vrstvy, byla příprava úspěšná. Lze pozorovat hladkou vrstvu bez děr či velkých bublin.



Obrázek 34. Snímky tenkých vrstev 1 % PMMA-co-DR1 1 000, 3 000 a 10 000 rpm, zvětšení 50 a 200x.

Následující Obr. 35 obsahuje snímky povrchu pořízené na tenkých vrstvách 2 % PMMA-co-DR1. V porovnání se vzorky z 1 % PMMA-co-DR1 jsou tyto vrstvy oranžovější

a vizuálně obsahují větší počet oranžových shluků. Toto je v souladu s vyšší koncentrací PMMA-co-DR1 ve výchozím roztoku. Vrstvy jsou hladké bez děr, ale je na nich zřejmá agregace oranžových částí. Roztok 2 % PMMA-co-DR1 byl sice čirý, ale byly v něm patrné i drobné nerozpuštěné částice kopolymeru, což naznačuje, že 2% koncentrace již byla pro tvorbu roztoku příliš vysoká a může být příčinou shlukování částí DR1 k sobě.



Obrázek 35. Snímky tenkých vrstev 2 % PMMA-co-DR1 1 000, 3 000 a 10 000 rpm, zvětšení 50 a 200x.

## 8.2 Tloušťka tenkých vrstev

Tloušťka připravených tenkých vrstev byla změřena pomocí mechanického profilometru. Každý vzorek byl změřen na třech různých místech a výsledná tloušťka byla vypočtena jako průměr těchto tří výsledků. Jak lze vidět z Tab. 3, při nastavení vyššího počtu otáček spin coateru dostáváme vrstvy s menšími tloušťkami. Tato závislost je lépe patrná z výsledků tloušťky vrstev PMMA-co-DR1, ale i u vrstev PMMA+DR1 byla potvrzena.

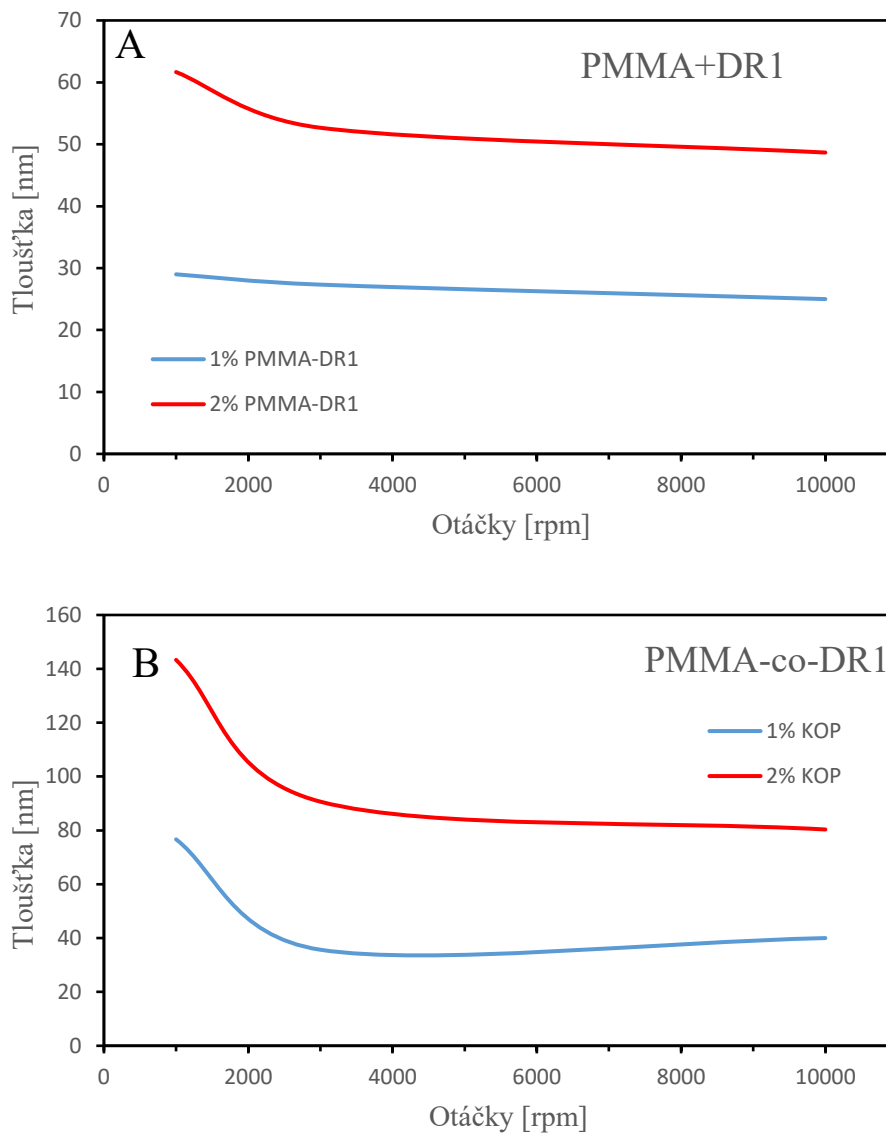
Rozdíl v tloušťkách je nejvyšší mezi vrstvami připravenými při otáčkách 1000 a 3000 rpm (až 53 nm), zatímco rozdíly tlouštěk vrstev při 3000 a 10000 otáčkách nejsou tak výrazné (max. 11 nm). Například u vzorků 1 % PMMA-co-DR1 je vidět, že tloušťka vrstvy při otáčkách 10000 (40nm) je větší než při 3000 otáčkách (36 nm). Tento rozdíl je ovšem jen v řádu jednotek nm, a bylo by nutné jej potvrdit či vyvrátit přípravou dalších vzorků a jejich analýzou.

Tabulka 3. Hodnoty z měření tloušťky tenkých vrstev.

Tenká vrstva	Otáčky* [rpm]	Tloušťka vrstvy [nm]			Průměr tloušťky vrstvy [nm]
		1	2	3	
1 % PMMA+DR1	1000	28	29	30	29
	3000	31	27	26	27
	10000	27	25	24	25
2 % PMMA+DR1	1000	68	62	65	62
	3000	57	53	49	53
	10000	47	49	49	49
1 % PMMA-co-DR1	1000	75	77	78	77
	3000	37	36	34	36
	10000	40	40	40	40
2 % PMMA-co-DR1	1000	140	150	140	143
	3000	88	96	88	91
	10000	76	73	92	80

\*otáčky nastavené při přípravě tenké vrstvy spin coatingem

Dále byl vyhodnocen vliv koncentrace výchozích roztoků na tloušťku tenkých vrstev. Dle teorie procesu spin coatingu se tloušťka vrstvy zvyšuje s rostoucí koncentrací roztoku či inkoustu. Tato hypotéza byla potvrzena a je tedy zřejmé, že proces depozice tenkých vrstev proběhl dle dříve zjištěných poznatků. Z hodnot koncentrací roztoků, otáček a naměřených tlouštěk byly vytvořeny křivky, které jsou uvedeny na Obr. 36.



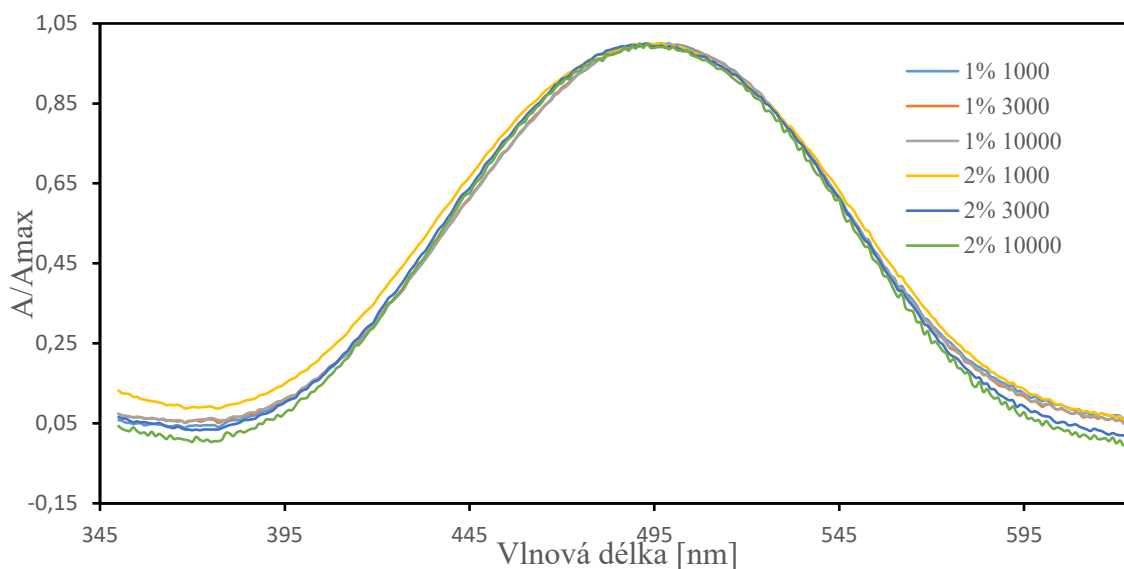
Obrázek 36. Křivka pro 1 %- a 2 % PMMA+DR1 (A) a 1 % a 2 % PMMA-co-DR1 (B).

Z křivek lze vyčíst, že se zvyšující se koncentrací a nižším počtem otáček jsou vrstvy silnější, tzn. roste jejich tloušťka. U vzorků 1 % PMMA+DR1 se tloušťky vrstev s počtem otáček příliš nemění, jak je také vidět na obrázku.

### 8.3 UV-VIS spektra tenkých vrstev

#### Tenké vrstvy PMMA+DR1

Analýza UV-VIS spekter byla zaměřena na oblast vlnové délky 345-625 nm z důvodu výskytu charakteristického absorpčního pásu DR1. Na Obr.37 lze vidět vynesené normalizované hodnoty absorbance vůči vlnové délce naměřené na tenkých vrstvách PMMA+DR1. Tato forma zobrazení spekter byla zvolena z důvodu analýzy možného posunu vlnové délky maxima pásu s tloušťkou vzorku. Jak lze ale na obrázku vidět, žádné změny naznačující interakce DR1 s PMMA, které by se projevíly ve změně pozice absorpčního maxima, nejsou u těchto tenkých vrstev patrné. Poměr PMMA:DR1 je ve vrstvách 1%PMMA+DR1 a 2%PMMA+DR1 3:1, resp. 6:1, což znamená, že každá molekula DR1 je obalena minimálně 3-mi mery PMMA. To způsobuje separaci jednotlivých molekul DR1 a zároveň naznačuje minimální interakce s řetězcem PMMA, které by ovlivňovaly pozici maxima.

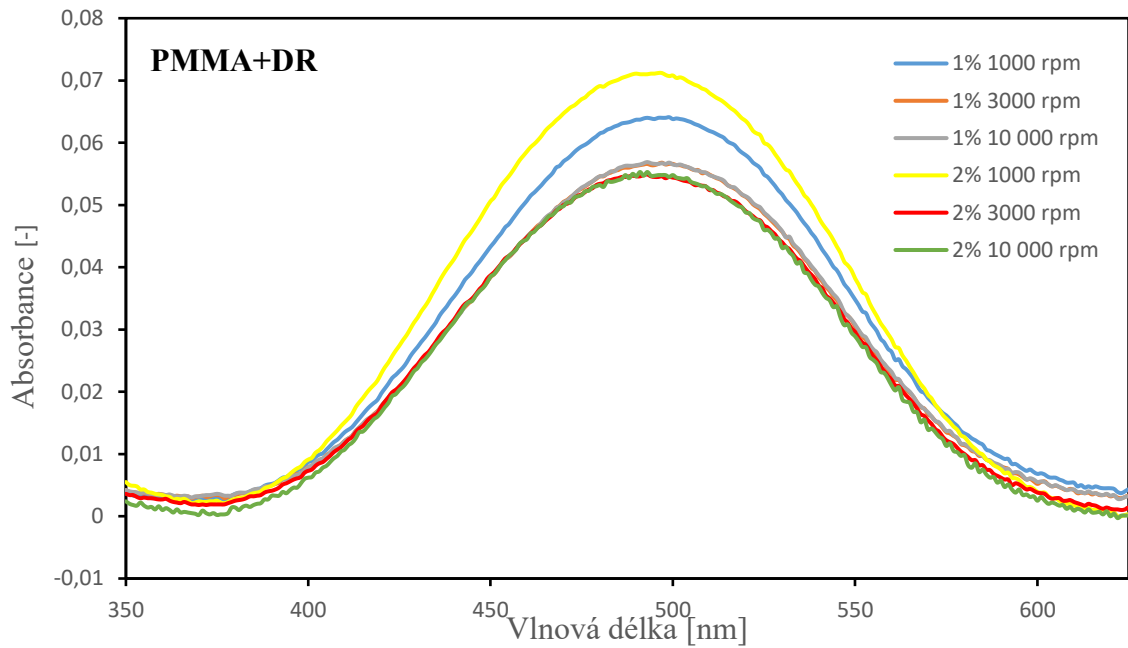


Obrázek 37. Normalizovaná UV-VIS spektra vzorků PMMA+DR1.

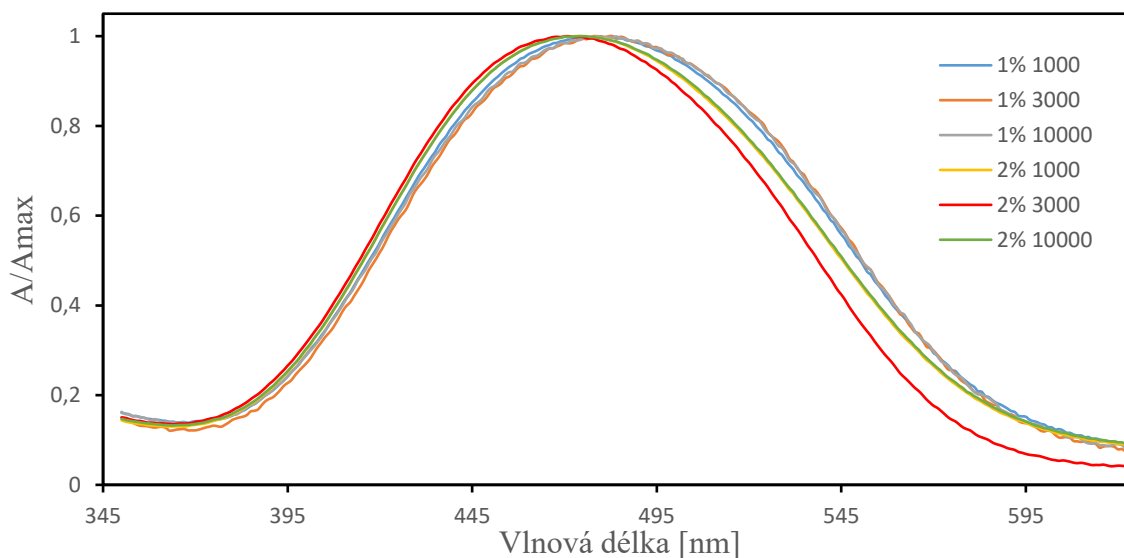
Na Obr. 38 je naopak analyzována závislost absorbance stejných tenkých vrstev PMMA+DR1 na počtu otáček spin coateru při přípravě vrstev neboli tloušťce tenké vrstvy. Spektra jsou proto posunuta na srovnatelnou základní linii. Lze vidět, že pro tenké vrstvy připravené s nižšími otáčkami, tj. větší tloušťce vrstvy, jsou pásy intenzivnější. Jde zde vidět i závislost koncentrace, kdy pro vrstvu 2 % PMMA+DR1 (1000rpm) je hodnota absorbance



v maximu vyšší než pro vrstvu 1 % PMMA+DR1 (1000rpm). Tento výsledek odpovídá složení vrstev a poměru merů PMMA vůči počtu molekul DR1. Naopak absorpce tenkých vrstev jak 1 % PMMA+DR1, tak 2 % PMMA+DR1 připravených při otáčkách 3000rpm a 10000rpm, není značně rozdílná, což je pravděpodobně způsobeno velmi podobnou tloušťkou vzorků.

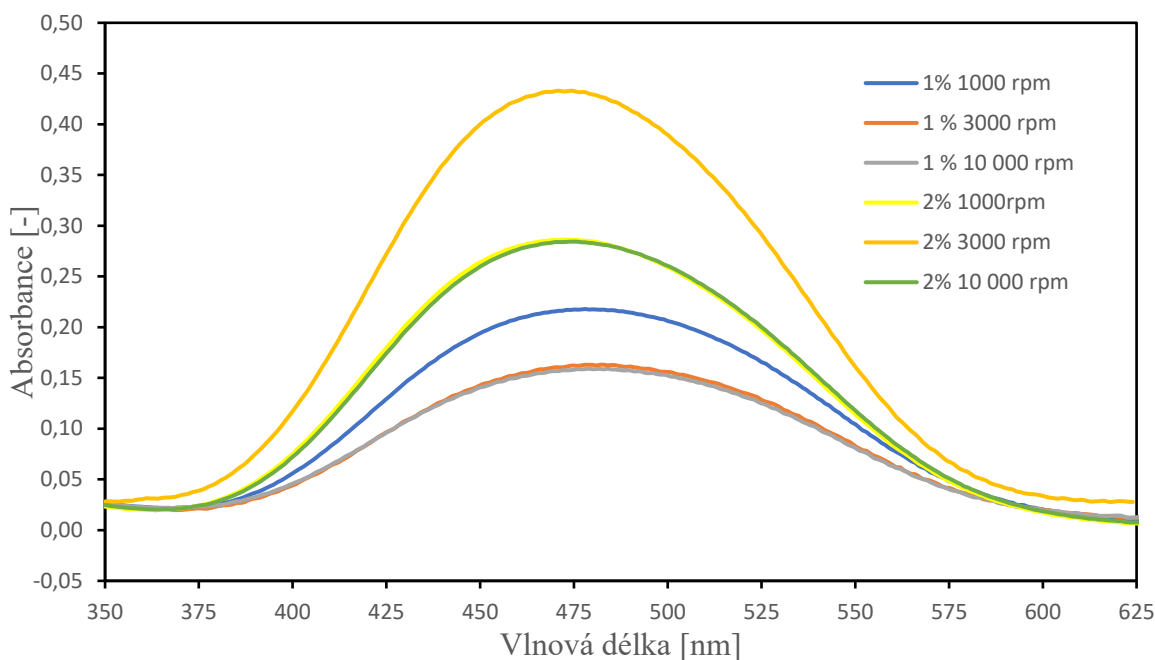


Obrázek 38. Porovnání intenzity absorpčního pásu tenkých vrstev PMMA+DR1.



Obrázek 39. Normalizovaná UV-VIS spektra vzorku PMMA-co-DR1.

Porovnání intenzity absorpčního pásu DR1 kovalentně vázaného na mery akrylátu u stejných vzorků tenkých vrstev je uvedeno na Obr. 40. U vzorku 2% PMMA-co-DR1 (10000 rpm) (tloušťka 36nm) je absorbance srovnatelná jako absorbance pásu u spektra naměřeného pro vrstvu 2 % PMMA-co-DR1 (1000 rpm) (143nm). Očekávaná byla vyšší intenzita absorpčního pásu u vzorku s větší tloušťkou, tj. 143nm. Vzhledem k tomu, že dle výsledků z optické mikroskopie se u vzorků 2% PMMA-co-DR1 vytvořily shluky oranžovějších míst, které mohou být způsobeny i špatnou homogenizací výchozího roztoku, je možné, že při měření vzorku s nižší tloušťkou (36nm) došlo ke změření místa, kde byl PMMA-co-DR1 náhodně více ve vrstvě koncentrován. Podobné vysvětlení lze hledat i pro maximální hodnotu absorbance nalezenou u vzorku vrstvy 2% PMMA-co-DR1 (3000rpm).



Obrázek 40. Porovnání intenzity absorpčního pásu tenkých vrstev PMMA-co-DR1.

## 8.4 Infračervená spektra tenkých vrstev

### 8.4.1 Srovnání celých IR spekter tenkých vrstev

Na Obr. 41, 42, 43 je vidět spektrum čistého PMMA, vrstev PMMA+DR1 a PMMA-co-DR1. V oblasti fundamentálních vibrací je vidět u všech spekter v oblasti  $3000\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$  pás valenčních vibrací –CH skupin.

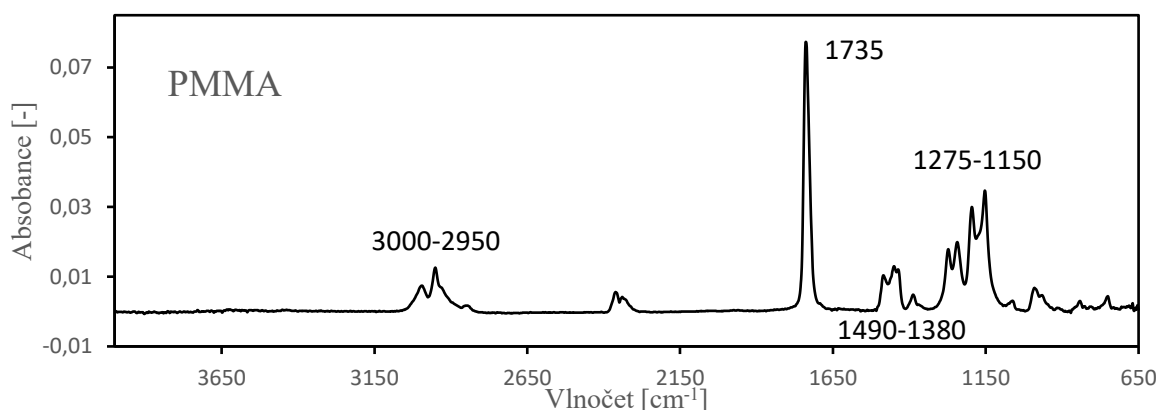
V oblasti otisku palce IR spekter je vidět výrazná valenční vibrace karbonylové skupiny  $\text{C}=\text{O}$  s maximem v  $1735\text{ cm}^{-1}$ , která je společná pro všechna tři spektra, protože tvoří součást esterové skupiny akrylátu. V oblasti  $1470\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$  je možno vidět deformační nůžkovou (scissoring) a deštníkovou (umbrella) vibraci uhlovodíkové skupiny  $\text{–CH}_2$  a  $\text{–CH}_3$ . Větší pozornost byla věnována oblasti  $1320\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ , kde jsou přítomny pásy asymetrických a symetrických C-C-O a C-O-C valenčních vibrací, jelikož některé pásy z této oblasti reprezentují vibrace citlivé na teplotu a tím vyvolanou konformační změnu esterové skupiny.

Přehled jednotlivých skupin v této oblasti a jejich charakteristický vlnčet je uveden v Tab.4.

Tabulka 4. Přehled maxim vlnočtů IR charakteristických pásů pro oblast 1300-1020  $\text{cm}^{-1}$ . [103]

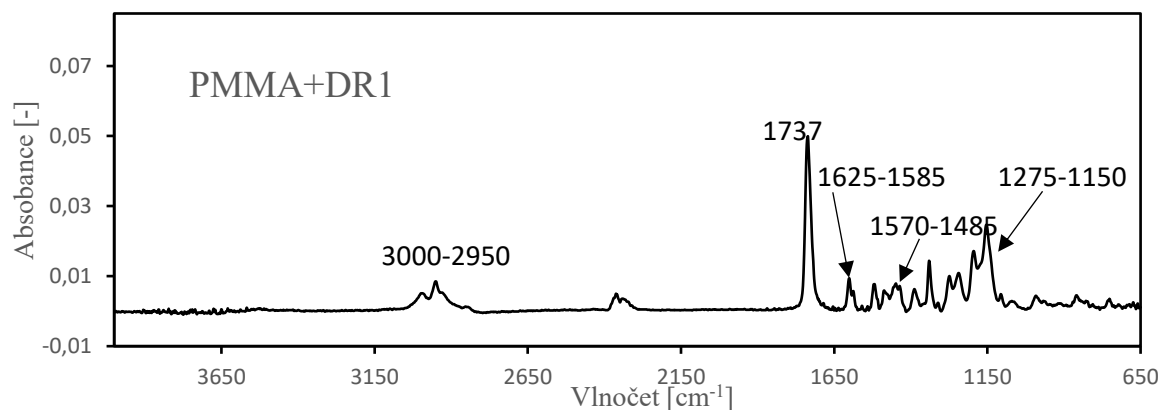
Vlnočť v maximu pásů [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Charakteristické skupiny	Poznámky
1275-1270	C-C-O	Trans konf.
1245-1240	C-C-O	Cis konf.
1195-1190	C-O-C	Cis konf.
1170-1160	C-O-C	Trans konf.
1150-1140	C-O-	Skelet polymeru
1070-1060	C-C-	Skelet polymeru

Pásky vyskytující se v oblasti 1275-1160  $\text{cm}^{-1}$  reprezentují konformaci cis nebo trans týkající se skupiny  $\text{C}^{\alpha}\text{-CH}_3$  a esterové skupiny v PMMA a skupiny  $\text{CH}_3\text{-O}$  a  $\text{C=O}$  v PMMA.



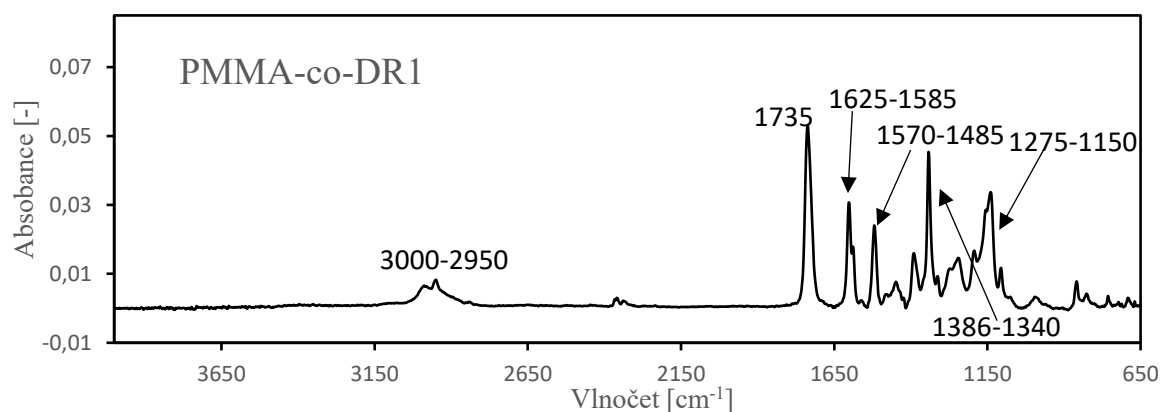
Obrázek 41. Infračervené spektrum PMMA.

Přídavek barviva DR1 k PMMA se v IR spektru tenké vrstvy projevil vznikem pásů na vlnočtech 1625-1500  $\text{cm}^{-1}$ , která patří  $\text{C=C}$  (zde = je aromatická vazba) valenční vibraci. Další viditelnou skupinou je  $\text{-NO}_2$ , jejíž asymetrická valenční vibrace se nachází v oblasti 1570-1485  $\text{cm}^{-1}$ , symetrická valenční na vlnočtu 1340-1310  $\text{cm}^{-1}$  a také valenční vibrace  $\text{C-N}$  ze skupiny  $\text{C-NO}_2$  na vlnočtu 1103  $\text{cm}^{-1}$ . Spektrum je zobrazeno na Obr. 42.



Obrázek 42. Infračervené spektrum tenké vrstvy PMMA+DR1.

Při porovnání spektra PMMA+DR1 a PMMA-co-DR1 je zřejmé, že spektra jsou si podobná polohou pásů (resp. stejná vzhledem k přítomnosti prakticky stejných funkčních skupin ve vzorcích), a liší se však v jejich intenzitě, což odpovídá poměru počtu měřů PMMA a molekul DR1 v jednotlivých tenkých vrstvách. Pásky arenových kruhů ( $1625-1500\text{ cm}^{-1}$ ) a  $-\text{NO}_2$  skupin ( $1570-1485\text{ cm}^{-1}$ ,  $1340-1310\text{ cm}^{-1}$  a  $1103\text{ cm}^{-1}$ ) jsou intenzivnější za současného útlumu pásů patřících samotnému PMMA v oblastí  $1275-1150\text{ cm}^{-1}$ . Spektrum je zobrazeno na Obr. 43.



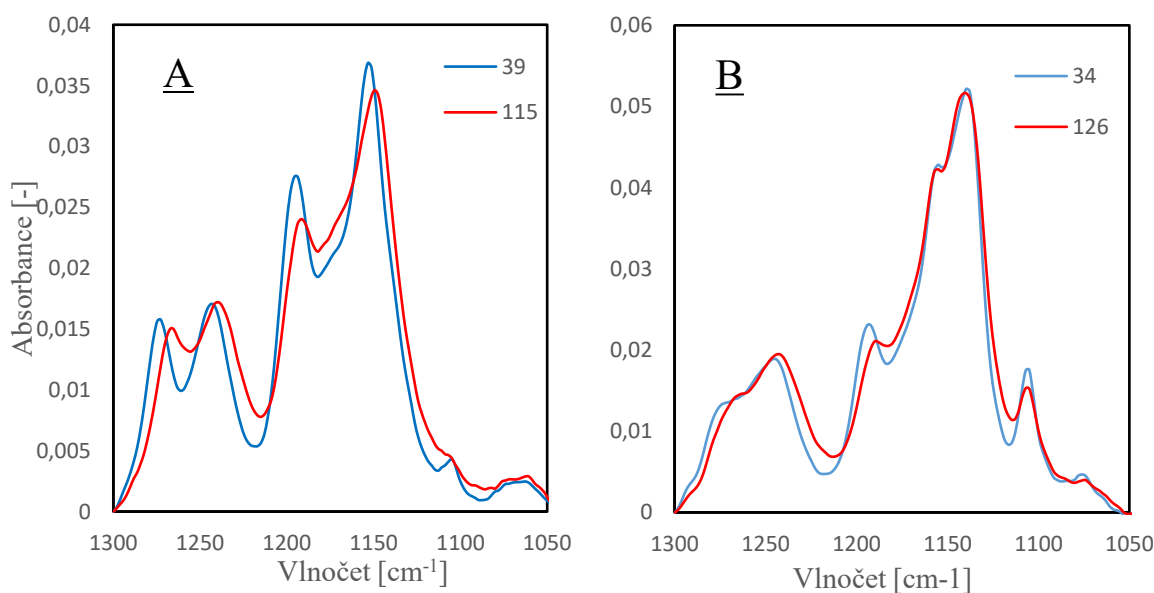
Obrázek 43. Infračervené spektrum kopolymeru PMMA-co-DR1.

#### 8.4.2 Závislost IR spekter tenkých vrstev na teplotě

Infračervená spektra byla měřena ve středu tenké vrstvy v závislosti na teplotě. Každé naměřené spektrum odpovídá  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  ohřevu vzorku. Z tohoto důvodu byla rychlost ohřevu nastavena na  $2,6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  při počtu skenů 16 a rozlišení  $4\text{ cm}^{-1}$ , což významně snížilo vliv teploty na měření jednoho konkrétního spektra. Jak bylo uvedeno v předchozí kapitole

8.4.1, nejvýznamnější oblast z hlediska spektrálních změn PMMA způsobených rostoucí teplotou, je část spektra na vlnočtech 1320-1100  $\text{cm}^{-1}$ .

Příklad vlivu teploty na spektrum vrstev 2 % PMMA+DR1 a 2 % PMMA-co-DR1 připravených při 10 000 rpm je uveden Obr. 44, kde lze pozorovat rozdíl oproti počáteční (laboratorní teplotě) a koncové teplotě měření (115, resp. 125  $^{\circ}\text{C}$ ). Vlivem teploty se absorbance pásů na některých vlnočtech snižuje, a naopak na jiných zvyšuje, což se jeví jako jejich posun směrem na nižší vlnočty. Příkladem mohou být pásy s maximem na vlnočtu 1270  $\text{cm}^{-1}$  při laboratorní teplotě a 1265  $\text{cm}^{-1}$  při zvýšené teplotě u vzorku vrstvy PMMA+DR1, nebo změna z 1192  $\text{cm}^{-1}$  na 1186  $\text{cm}^{-1}$  u vrstvy PMMA-co-DR1. U spekter tenkých vrstev PMMA-co-DR1 není vliv teploty tak zřetelný, jako u spekter PMMA+DR1, kde byla DR1 pouze přimíchána do polymeru a mezi PMMA a DR1 nebyla kovalentní vazba.



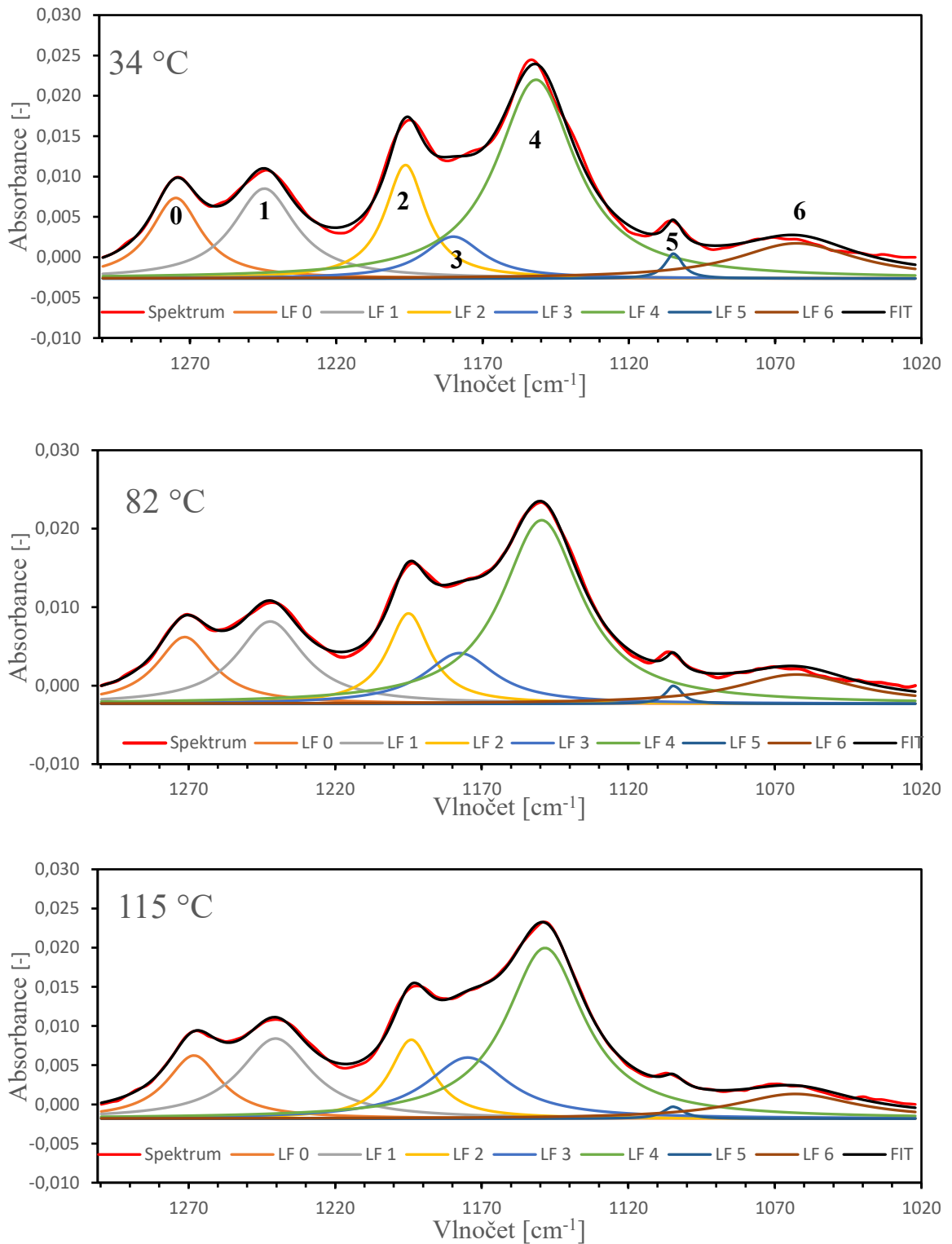
Obrázek 44. Přibližná oblast korigovaných spekter pro 2% PMMA+DR1(10 000rpm) a 2% PMMA-co-DR1(10 000rpm).

### 8.4.3 Fitování IR spekter tenkých vrstev

Pro další podrobnější analýzu bylo provedeno matematické fitování všech spekter Lorenzovou funkcí se současným výpočtem ploch jednotlivých pásů vizuálně schovaných v oblasti  $1320\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ . Fitování probíhalo v matematickém programu Origin Pro 8 a bylo nastaveno dle standardních okrajových podmínek (maximální počet iterací 500). Meze většiny parametrů nebyly omežovány, pouze maximální hodnota šířky pásu A6 byla nastavena na 50. Vzhledem k tomu, že tento pás již nebyl hodnocen dále, bylo na toto omezení přistoupeno kvůli tomu, aby fitovací proces zkonvergoval.

#### Tenké vrstvy PMMA+DR1

Na Obr. 45 jsou zobrazeny naitované pásy IR spektra tenké vrstvy 1 % PMMA+DR1 (1000rpm) při třech teplotách – teplota na začátku měření, ve dvou třetinách a finální teplota. Zobrazeny jsou také jednotlivé Lorentzovy funkce, které jsou očíslovány podle polohy pásů od 0 pro pás na nejvyšším vlnočtu po 6 u pásu s nejnižším vlnočtem. Toto číslování je využito i v další diskusi včetně označení parametrů Lorentzovy funkce vypočtených při fitování (pro plochy pásů je to A0 až A6). Jednotlivé pásy odpovídají charakteristickým skupinám vibrací PMMA a DR1. Jejich přehled je uveden výše v kapitole 8.4.1. Pro sledování teplotní závislosti IR spekter PMMA jsou zvláště významné pásy 0 až 4 reprezentující teplotou vyvolanou konformační změnu esterové skupiny.



Obrázek 45. Nafitované Lorentzových funkcí (LF) tvořících jednotlivé pásy včetně obalové křivky (FIT, černá) a změřeného spektra (Spektrum, červ.)  
1% PMMA+DR1 (1000rpm).



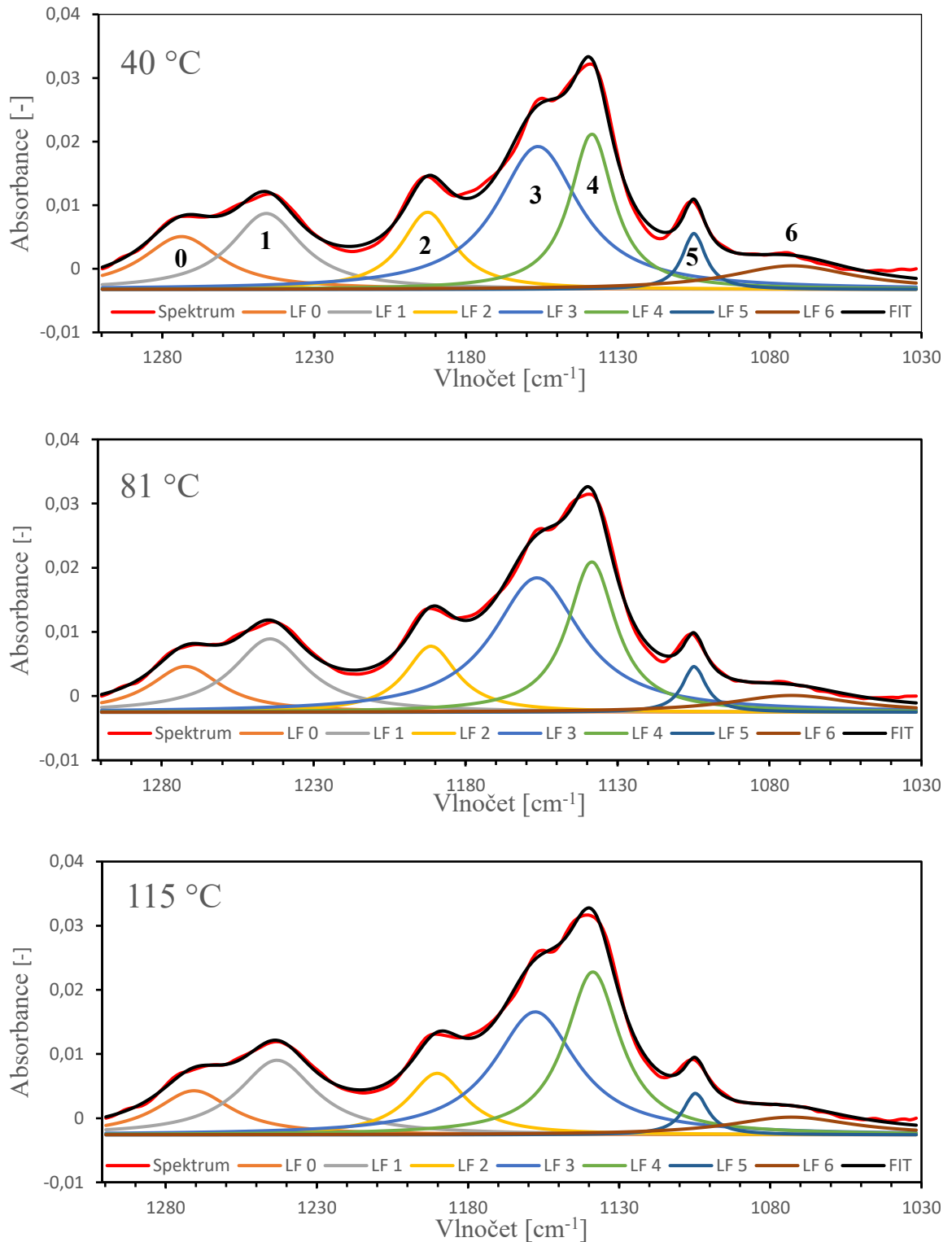
Z obrázku je patrné, že se mění plochy jednotlivých pásů se vzrůstající teplotou a že se také mění pozice jejich maxima. Mimoto, se vzrůstající teplotou se snižuje plocha pásu Lorentzovy funkce č. 5. Jedná se o pás s vlnočtem  $1105 \text{ cm}^{-1}$  náležící molekule DR1, konkrétně valenční vibraci C-N skupiny. Tento jev byl pozorován i u dalších vzorků tenkých vrstev, zejména u 1 % PMMA+DR1 (3000rpm) a 1 % PMMA+DR1 (10000rpm), u kterých znemožnil následný fitovací proces. Mizení pásu DR1 v průběhu ohřevu vzorku nebylo zatím zcela vysvětleno, protože teplota tání DR1 je dle literatury deklarována  $162^\circ\text{C}$ . Na druhou stranu vymizení barvy z tenké vrstvy bylo pozorováno i pouhým okem a je tedy zřejmé. Příčinou může být měření ve vzduchu či možná přítomnost zbytku rozpouštědla toluenu a postupné odtékání barvy. Pro další experimenty by bylo vhodné porovnat výsledky s měřením ve vakuu či inertní atmosféře a s delší dobou schnutí vrstvy či volbě jiného rozpouštědla. Z těchto důvodů nejsou vzorky 1% PMMA+DR1 (3000rpm) a 1% PMMA+DR1 (10000rpm) dále diskutovány.

Všechny fitované parametry ( $y_0$ ,  $A_0$ ,  $w_0$ ,  $x_0$ ,  $a_1$ ,  $w_1$ ,  $x_1$ ,  $A_2$ ,  $w_2$ ,  $x_2$ ,  $A_3$ ,  $w_3$ ,  $x_3$ ,  $A_4$ ,  $w_4$ ,  $x_4$ ,  $A_5$ ,  $w_5$ ,  $x_5$ ,  $A_6$ ,  $w_6$ ,  $x_6$ ) pro 1 % PMMA+DR1 (1000rpm) jsou uvedeny v příloze č. 1.

### Tenké vrstvy PMMA-co-DR1

Na Obr. 46 jsou zobrazeny nafitované pásy IR spektra 1% PMMA-co-DR1 (1000rpm) při třech teplotách – teplota na začátku měření ( $40^\circ\text{C}$ ), ve dvou třetinách ( $81^\circ\text{C}$ ) a finální teplota ( $115^\circ\text{C}$ ). Zobrazeny jsou jednotlivé Lorentzovy funkce ploch, které byly očíslovány podle pořadí pásů, kde pás s nejvyšším vlnočtem by označen 0, a postupně další pásy byly označeny vzestupně, až po pás 6 s nejnižším vlnočtem.

Z obrázku je patrné, že oproti spektrům tenkých vrstev PMMA+DR1, u PMMA-co-DR1 je úbytek plochy pásu Lorentzovy funkce č. 5 nižší. Důvodem je pravděpodobně pevná chemická vazba DR1 na akrylátovou skupinu.



Obrázek 46. Nafitované hodnoty Lorentzových funkcí (LF) tvořících jednotlivé pásy včetně obalové křivky (FIT, černá) a změřeného spektra (Spektrum, červeně) pro 1 % PMMA-co-DR1 (1000rpm).

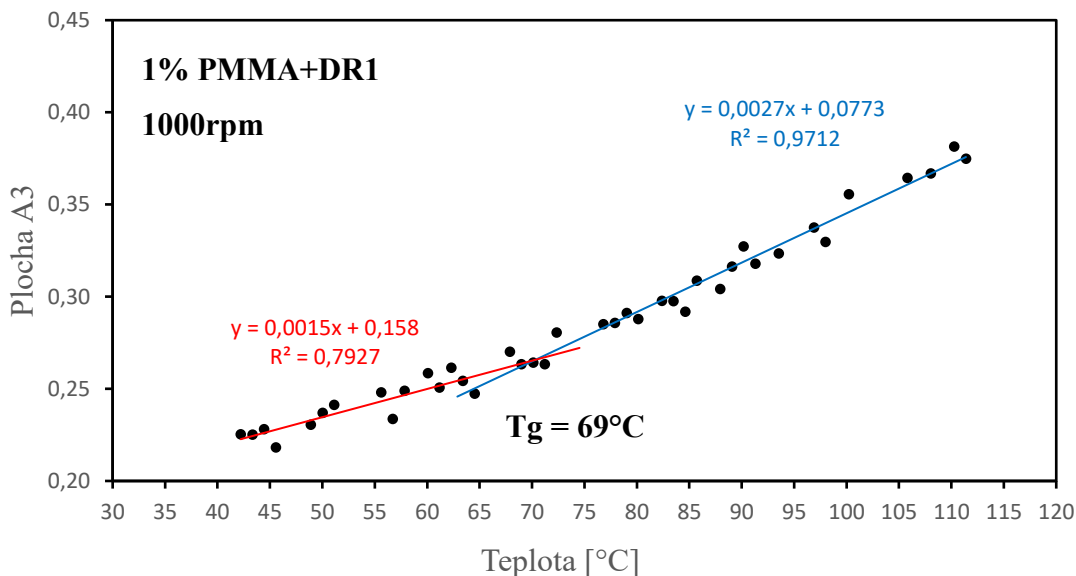
Všechny fitované parametry ( $y_0$ ,  $A_0$ ,  $w_0$ ,  $x_0$ ,  $a_1$ ,  $w_1$ ,  $x_1$ ,  $A_2$ ,  $w_2$ ,  $x_2$ ,  $A_3$ ,  $w_3$ ,  $x_3$ ,  $A_4$ ,  $w_4$ ,  $x_4$ ,  $A_5$ ,  $w_5$ ,  $x_5$ ,  $A_6$ ,  $w_6$ ,  $x_6$ ) pro 1 % PMMA-co-DR1 (1000rpm) jsou uvedeny v příloze č. 2.

#### 8.4.4 Určení teploty skelného přechodu tenkých vrstev

Jak bylo zmíněno v předchozích kapitolách,  $T_g$  lze určit také nepřímo z měření IR spekter v závislosti na teplotě z vypočítaných ploch absorpčních pásů. Po identifikaci IR pásů reagujících na změnu teploty se vypočte jejich plocha (dle výše popsané metody fitování) a vynese se v závislosti na teplotě. Tato závislost je lineární a dle teorie se při přechodu polymeru ze skelného do kaučukového stavu na ní vytváří zlom. Vynesené body se proto proloží dvěma lineárními spojnicemi a  $T_g$  se odečte jako x-ová souřadnice jejich průsečíku. Plochy pásů, které byly hodnoceny graficky, byly při fitování označeny  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$  a  $A_3$ . Na následujících stranách jsou uvedeny výsledky pro jednotlivé vzorky tenkých vrstev. Každý vzorek je hodnocen konkrétními plochami (např. vrstva 1 % PMMA+DR1 pouze plochou  $A_3$ ), u kterých byl zlom závislosti  $A$  vs. teplota nejzřetelnější.

#### Tenké vrstvy PMMA+DR1

Pro stanovení teploty  $T_g$  vzorku 1% PMMA+DR1 byla použita plocha  $A_3$ , která odpovídá vlnočtu  $1178\text{ cm}^{-1}$  a charakteristické skupině C-O-C v trans konformaci. Dle vykreslených závislostí v grafu na Obr. 47 je  $T_g$  tenké vrstvy určena jako průsečík spojnic bodů před a za zlomem v grafu. U vzorku 1% PMMA+DR1 (1000rpm), jehož tloušťka je 29nm, byla  $T_g$  graficky určena jako  $69^\circ\text{C}$ .

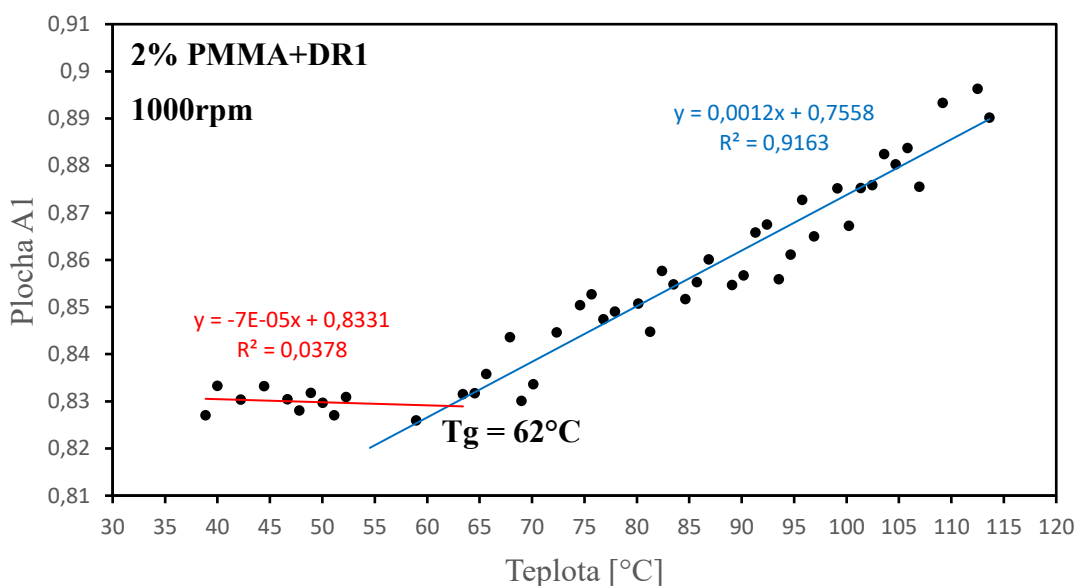


Obrázek 47. Graf závislosti plochy A3 (1178 cm<sup>-1</sup>) na teplotě pro 1% PMMA+DR1 (1000rpm).

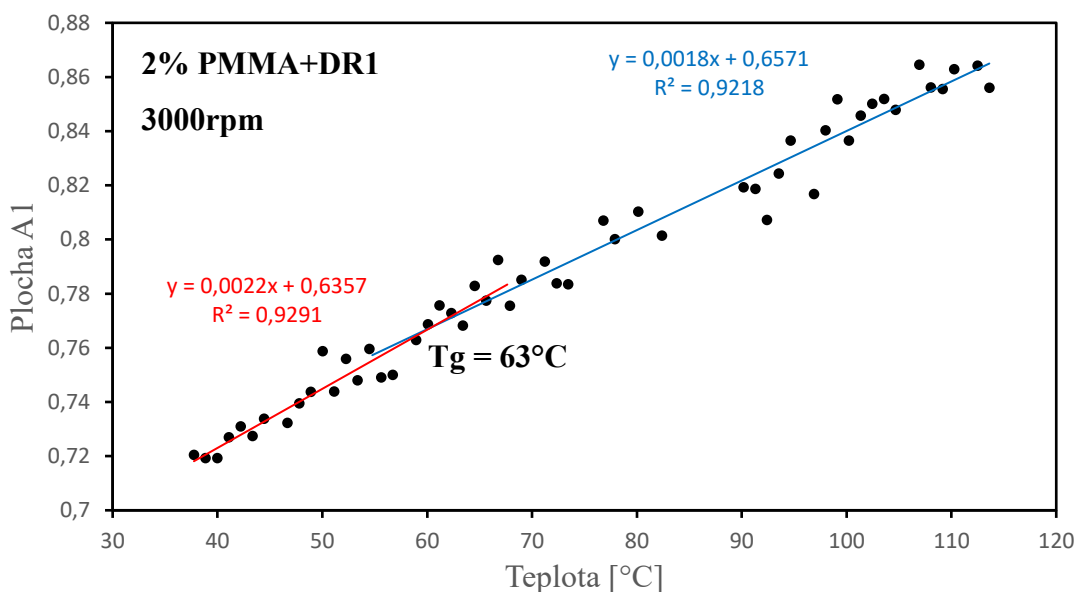
U ostatních vzorků 1% PMMA-DR1 3000 a 10000 rpm nebyly plochy vypočteny. Nedošlo ke kvalitnímu naměření všech spekter, protože docházelo k zásadnímu úbytku pásu 1105 cm<sup>-1</sup>, jak je uvedeno výše, a i když ostatní pásy byly zachovány reprezentovaly pouze PMMA bez vlivu DR1.

T<sub>g</sub> pro vzorek 2 % PMMA+DR1 (1000rpm, 3000rpm) byla stanovena z plochy pásu A1, která odpovídá vlnočtu 1241 cm<sup>-1</sup> a charakteristické skupině C-C-O v cis konformaci. U tenké vrstvy vytvořené při 1000 rpm a tloušťkou 62nm byla T<sub>g</sub> graficky určena jako 62 °C. Graf s průsečíkem spojníc je zobrazen na Obr. 48. U červeně označené spojníc bodů můžeme vidět nízkou hodnotu spolehlivosti regrese, což značí poměrně velké odchylky dat od lineárního průběhu. S vědomím toho, že přesný zlom by se mohl pohybovat i na vyšší teplotní souřadnici, byla určená hodnota T<sub>g</sub> 62 °C zahrnuta do výsledků.

Obr. 49 je graf závislosti plochy A1 na teplotě pro vzorek 2% PMMA+DR1 (3000 rpm) a tloušťkou tenké vrstvy 53 nm. T<sub>g</sub> byla určena jako 63 °C.

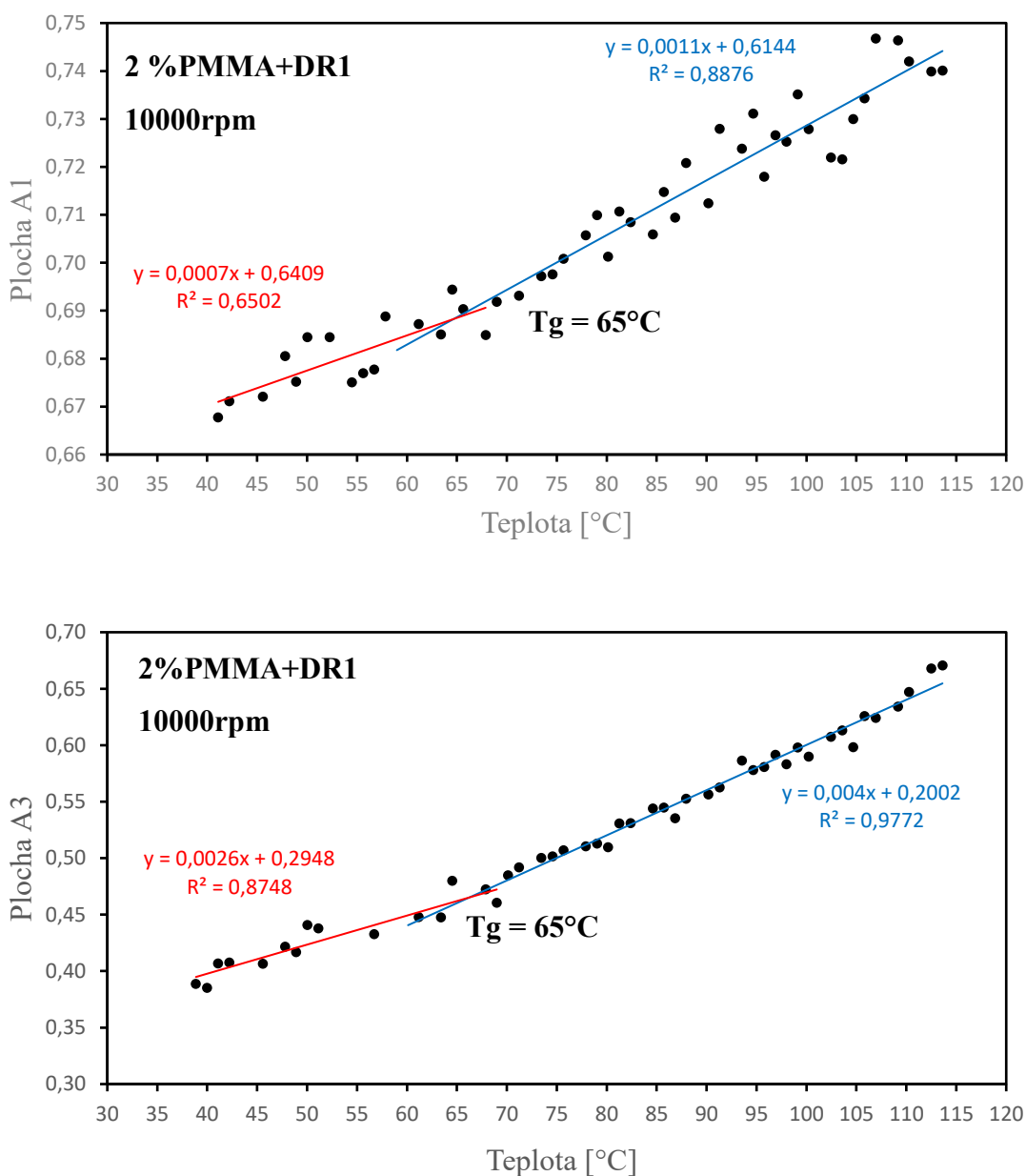


Obrázek 48. Graf závislosti plochy A1(1241 cm<sup>-1</sup>) na teplotě pro 2 % PMMA+DR1 (1000rpm).



Obrázek 49. Graf závislosti plochy A1(1241 cm<sup>-1</sup>) na teplotě pro 2 % PMMA+DR1 (3000rpm).

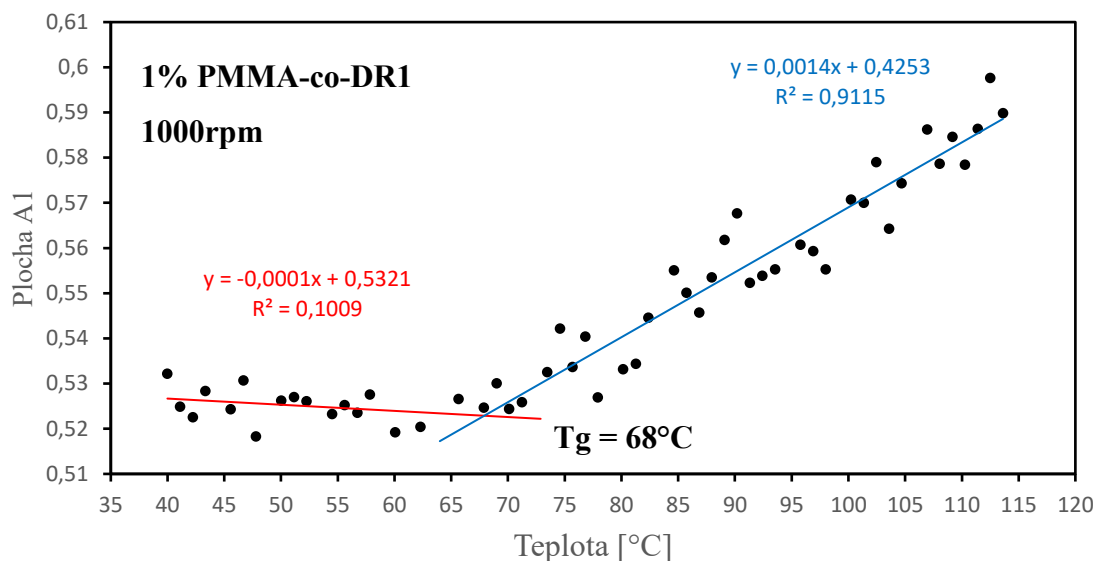
Pro vzorek 2 % PMMA+DR1 (10000rpm) byla použita na určení  $T_g$  plocha A1 a A3. A1 s maximem vlnočtu pásu 1241 cm<sup>-1</sup> charakterizující C-C-O skupin s cis konformací. Plocha A3 má maximum vlnočtu pásu v 1178 cm<sup>-1</sup> a přísluší C-O-C skupině v trans konformaci. Pro tenkou vrstvu o tloušťce 49 nm byla  $T_g$  graficky určena průsečíkem spojnic bodů před zlomem jako 65 °C.



Obrázek 50. Graf závislosti plochy A1 (1241 cm<sup>-1</sup>) a A3 (1178 cm<sup>-1</sup>) na teplotě pro 2 % PMMA+DR1 (10000rpm).

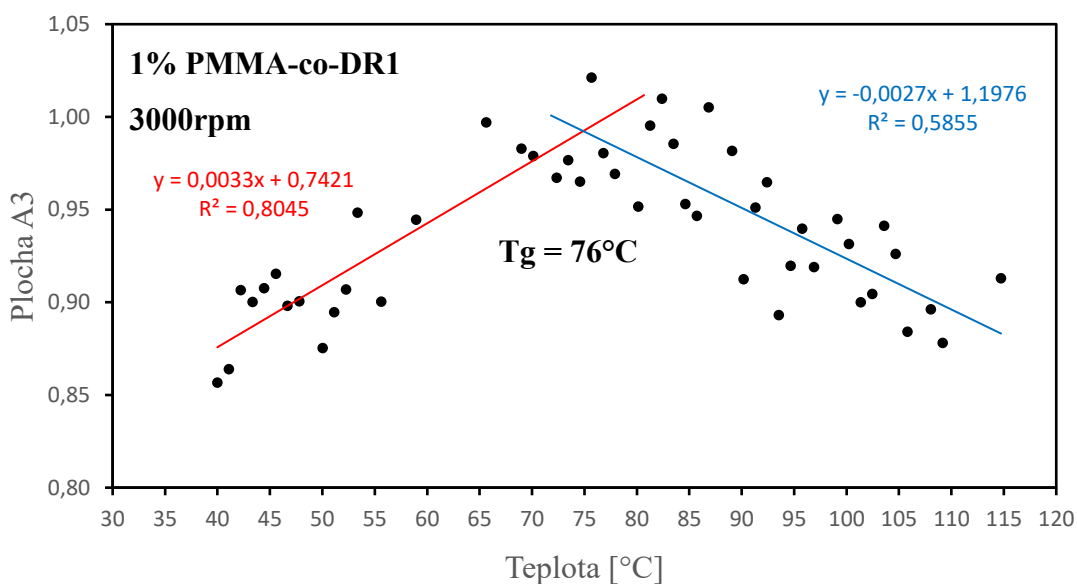
### Tenké vrstvy PMMA-co-DR1

Plocha A1 vzorku 1 % PMMA-co-DR1 (1000rpm) byla použita na určení Tg. Pro tenkou vrstvu o tloušťce 77 nm byla graficky určena průsečíkem spojnic bodů před zlomem teplota Tg jako 68 °C. Plocha A1 náleží pásu C-C-O skupin s cis konformací a má maximum vlnočtu pásu v 1243 cm<sup>-1</sup>. Graf je zobrazen na Obr. 51.

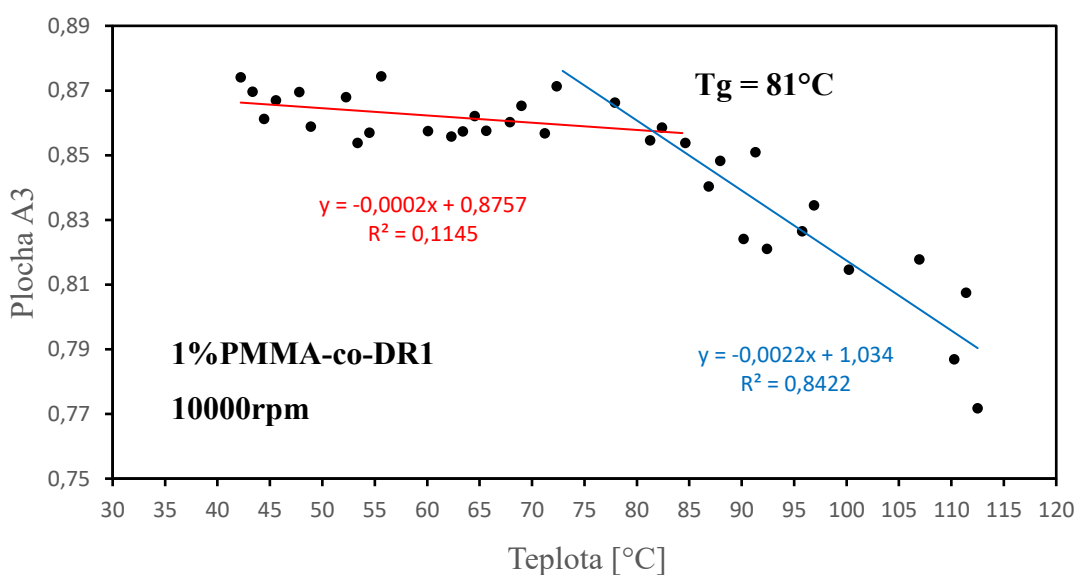


Obrázek 51. Graf závislosti plochy A1(1243  $\text{cm}^{-1}$ ) na teplotě pro 1 % PMMA-co-DR1 (1000rpm).

Pro stanovení  $T_g$  u vzorků připravených při 3000 rpm a 10000 rpm byla analyzována plocha A3, která náleží charakteristické skupině C-O-C s maximem pásu ve vlnočtu 1160  $\text{cm}^{-1}$ . U 1 % PMMA-co-DR1 (3000rpm) byla graficky určena  $T_g$  pro tenkou vrstvu o tloušťce 36 nm jako 76  $^\circ\text{C}$ , což je vidět na Obr. 52. Pro vzorek připravený při 10000rpm a s tloušťkou tenké vrstvy 40 nm (Obr. 53) byla  $T_g$  graficky určena jako 81  $^\circ\text{C}$ . U těchto vzorků bylo určení  $T_g$  zahrnuto opět větší nespolehlivostí vzhledem nízké hodnotě  $R^2$  u lineární regrese.



Obrázek 52. Graf závislosti plochy A3 ( $1160\text{ cm}^{-1}$ ) na teplotě pro 1 % PMMA-co-DR1 (3000rpm).



Obrázek 53. Graf závislosti plochy A3 ( $1160\text{ cm}^{-1}$ ) na teplotě pro 1 % PMMA-co-DR1 (10000rpm).

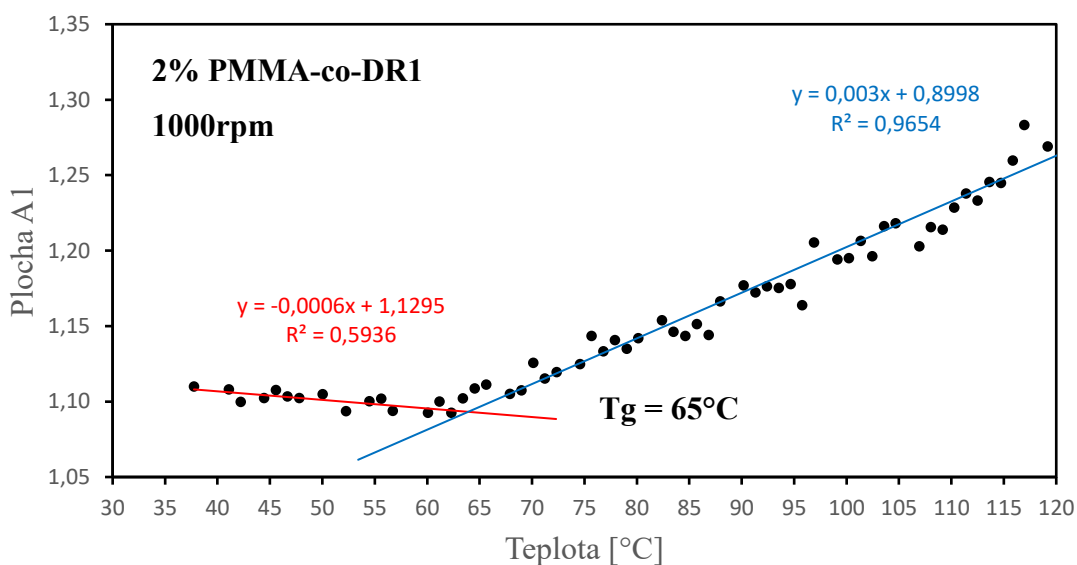
Pro vzorky 2 % PMMA-co-DR1 byla  $T_g$  určena z grafu plochy A1 závislé na teplotě. Plocha A1 náleží charakteristické skupině C-C-O v cis konformaci a má maximum vlnótu pásu v  $1243\text{ cm}^{-1}$ .

Pro tenkou vrstvu ve vzorku 2 % PMMA-co-DR1 (1000rpm) o tloušťce 143 nm byla  $T_g$  určena jako  $65\text{ °C}$  (Obr. 54).

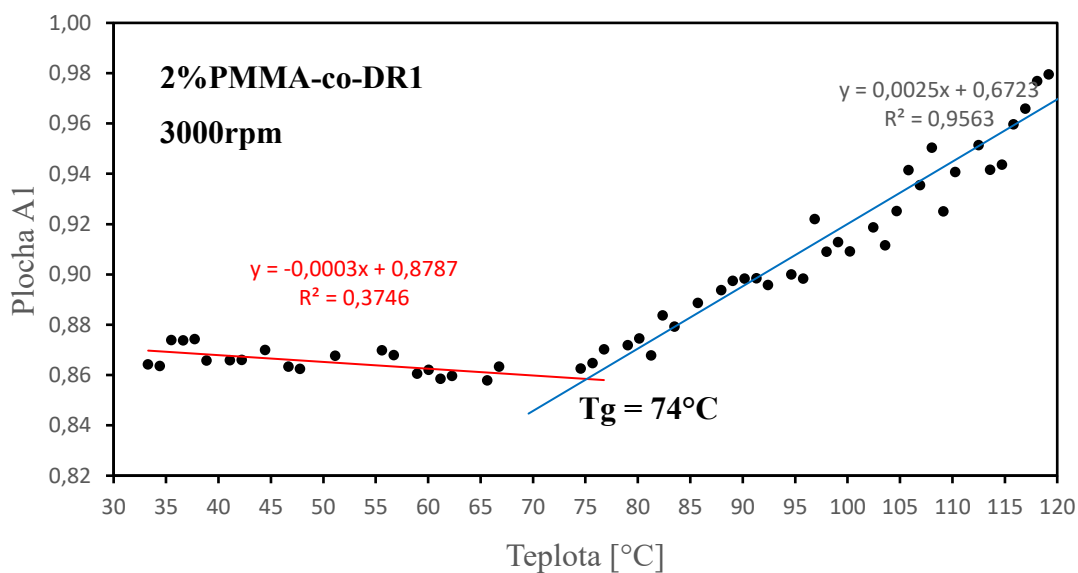


U tenké vrstvy připravené při 3000 rpm (Obr. 55) a tloušťkou tenké vrstvy 91 nm Tg byla stanovena na 74 °C.

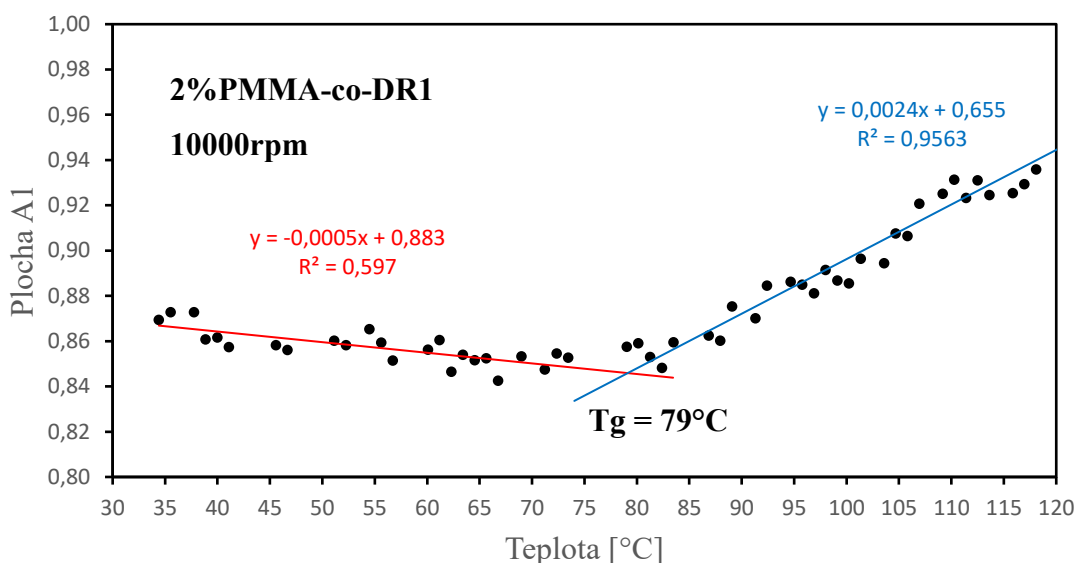
Dle vykreslených závislostí v grafu je Tg určena jako průsečík spojnic bodů před zlomem v grafu. U vzorku tenké vrstvy 2 % PMMA-co-DR1 (10000rpm) o tloušťce 80 nm (Obr. 56) byla Tg stanovena na 79 °C.



Obrázek 54. Graf závislosti plochy A1 (1243 cm<sup>-1</sup>) na teplotě pro 2 % PMMA-co-DR1 (1000rpm).



Obrázek 55. Graf závislosti plochy A1 (1243 cm<sup>-1</sup>) na teplotě pro 2 % PMMA-co-DR1 (3000rpm).



Obrázek 56. Graf závislosti plochy A1(1243 cm<sup>-1</sup>) na teplotě pro 2 % PMMA-co-DR1 (10000rpm).

#### 8.4.5 Závislost teploty skelného přechodu na tloušťce tenké vrstvy

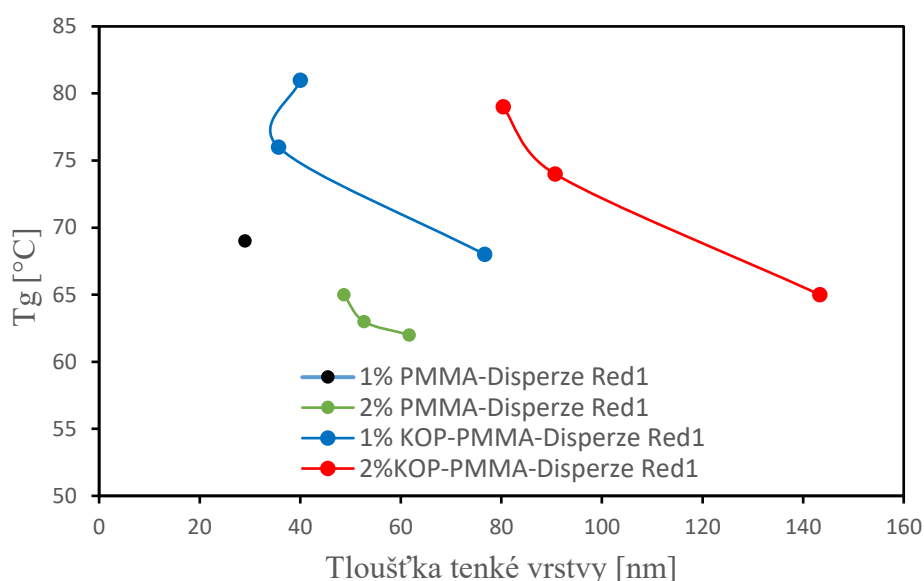
$T_g$  byla určena nepřímou metodou přes spojnice bodů ploch. Výsledné hodnoty jsou shrnuty v Tab. 5.

Tabulka 5. Výsledné hodnoty  $T_g$  pro tenké vrstvy.

Vzorek	Otáčky [rpm]	Tloušťka [nm]	$T_g$ [ $^\circ\text{C}$ ]
1 % PMMA+DR1	1000	29	69
	3000	27	x
	10000	25	x
2 % PMMA+DR1	1000	62	62
	3000	53	63
	10000	49	65
1 % PMMA-co-DR1	1000	77	68
	3000	36	76
	10000	40	81
2 % PMMA-co-DR1	1000	143	65
	3000	91	74
	10000	80	79

Dle teorie z rešerše, která je uvedena v kapitole 5, je u tenkých vrstev výrazný vliv tloušťky na teplotu skelného přechodu.  $T_g$  tenkých vrstev stanovená výše uvedenou metodou z PM-IRRAS měření je nižší než  $T_g$  standardně stanovená pro PMMA (85  $^\circ\text{C}$ ) a PMMA-co-DR1 (102  $^\circ\text{C}$  dle data sheetu). Se snižující se tloušťkou tenké vrstvy, se teplota

skelného přechodu mírně zvyšuje. Tento trend lze pozorovat i na Obr. 57, kde byly vyneseny závislosti tloušťky tenké vrstvy na teplotě. Tloušťkové rozdíly připravených tenkých vrstev nebyly velmi markantní, proto změna  $T_g$  není příliš vysoká. Pro potvrzení výsledků by bylo třeba provést více měření se statistickým vyhodnocením. I z dostupných dat lze usoudit, že metoda PM-IRRAS je vhodnější pro evaluaci  $T_g$  složením homogenní tenké vrstvy, v tomto případě PMMA-co-DR1. Naopak u hodnocení  $T_g$  tenké vrstvy, kde byla DR1 jako zamíchané aditivum v některých případech nebylo možné ani IR spektra kvalitně naměřit. Navíc, tloušťková variabilita vzorků byla nižší, a i jejich  $T_g$  nevykazovala zásadní nárůst s klesající tloušťkou.

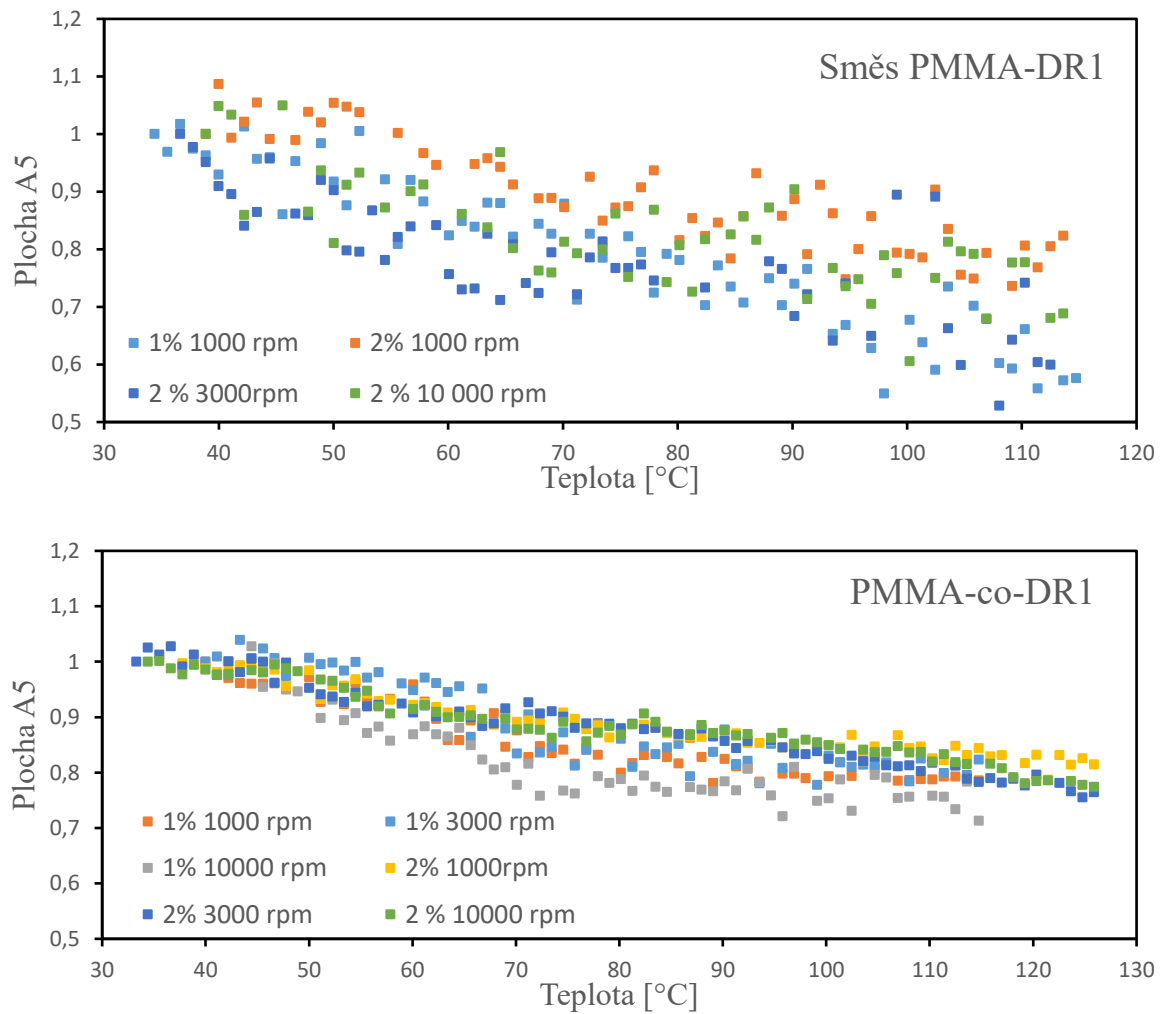


Obrázek 57. Závislost teploty skelného přechodu na tloušťce tenké vrstvy.

#### 8.4.6 Stabilita DR1 při měření IR spekter při zvýšené teplotě

Na závěr diskuse výsledků byly vyhodnoceny poklesy ploch pásů A5, které reprezentují C-N vibraci molekuly DR1. Pro srovnání byly do grafu vyneseny plochy A5 ( $1105\text{ cm}^{-1}$ ), zobrazeno na Obr. 58. I když následující obrázek vykazuje velkou variabilitu (body jsou v obrázku silně rozházené), je patrné, že u vzorků tenkých vrstev PMMA+DR1 klesá A5 s teplotou rapidněji než u vzorků PMMA-co-DR1. V případě 1 % PMMA+DR1 (3000rpm, 1000rpm) nebylo možné tyto hodnoty normalizovat, protože charakteristická skupina barvy téměř vymizela.

U vzorků tenkých vrstev PMMA-co-DR1 se absorbance s teplotou příliš nemění, protože je barva na polymeru navázána chemickou vazbou.



Obrázek 58. Srovnání ploch A5 (1105 cm<sup>-1</sup>) pro PMMA+DR1(nahoře) a PMMA-co-DR1(dole).

## ZÁVĚR

Tato diplomová práce byla zaměřena na vliv teploty a nízkomolekulárního barviva DR1 na spektroskopické vlastnosti tenkých vrstev připravených z PMMA+DR1 (tj. z roztoku tvořeného směsí těchto dvou látek) a kopolymeru PMMA-co-DR1, ve kterém je DR1 kovalentně vázaná na akrylátovou skupinu. Pozornost byla především zaměřena na určení  $T_g$  pomocí IR spektroskopie v závislosti na tloušťce tenké vrstvy. Tenké vrstvy byly připraveny pomocí metody spin coatingu s různým nastavením počtu otáček (1000, 3000 a 10 000 rpm) z výchozích roztoků o dvou různých koncentracích PMMA a PMMA-co-DR1 (1% a 2% roztoky). K roztoku PMMA byl přidán 0,4% roztok DR1 a to v poměru 1:1. Poměr počtu merů PMMA a molekul DR1 v tenkých vrstvách byl vypočten 3:1, resp. 6:1 u vzorků 1% PMMA+DR1, resp. 2% PMMA+DR1. U vzorků tenkých vrstev připravených z PMMA-co-DR1 byl tento poměr vždy 1:1. Analýza vrstev za účelem zjištění jejich  $T_g$  byla provedena metodou PM-IRRAS a  $T_g$  bylo odečteno po vynesení plochy IR pásu vůči teplotě.

Bylo zjištěno, že  $T_g$  tenkých vrstev je nižší než pro standardní formu PMMA a PMMA-co-DR1 (např. dle standardního stanovení  $T_g$  pomocí DSC) v průměru o 30 °C a dále, že se snižující se tloušťkou tenké vrstvy mírně vzrůstá. Například pro tenkou vrstvu 2% PMMA+DR1 (1000 rpm) s tloušťkou 62 nm byla  $T_g$  stanovena 62 °C, kdežto pro stejnou látku s tloušťkou tenké vrstvy 49 nm byla  $T_g$  určena jako 68 °C. U tenkých vrstev připravených z PMMA-co-DR1 se snižující se tloušťkou tenké vrstvy  $T_g$  opět mírně stoupala. Mimoto bylo pozorováno, že stabilita DR1 při vzrůstající teplotě měření je rozdílná pro vzorky PMMA+DR1 a PMMA-co-DR1. V prvním případě, kde nebyla vytvořena chemická vazba mezi akrylátovou skupinou a DR1, došlo u vrstev 1 % PMMA+DR1 o tloušťkách 27 nm a 25 nm k totálnímu úbytku absorpčního pásu reprezentujícího DR1 ve vrstvě. Naopak, vzorky PMMA-co-DR1 se projeví jako stabilnější a vliv teploty na DR1 byl pozorován jen v minimálním rozsahu. Z toho vyplývá možný vliv zbytku rozpouštědla obsaženého i v tenké vrstvě (i když pod limitem detekce IR spektroskopie) na vzorky, kde byla DR1 pouze přimíchána do výchozího roztoku.

Měření teploty skelného přechodu pomocí odečtu z grafu ploch charakteristických pásů oproti absorpenci lze využít pro tenké vrstvy, u kterých nejde  $T_g$  určit klasickými metodami. Je ale nutno zmínit, že je potřeba věnovat pozornost nastavení parametrů pro měření a následnému zpracování výsledků. Z obdržených výsledků dále vyplývá, že pro

potvrzení stanovených  $T_g$  tenkých vrstev by bylo vhodné provést stejné měření na více vzorcích a výsledky statisticky vyhodnotit. Zlepšení přesnosti procesu je možné například opakovaným měřením, kdy je vzorek ohřevem zbaven residuálního napětí po spin coatingu, nebo měřením ve vakuu, kdy je možno naprosto eliminovat vnější vlivy na vzorek.

Tento typ analýzy  $T_g$  není příliš běžný, proto není dostupné ani velké množství literatury, která by se použitím PM-IRRAS na analýzu  $T_g$  zabývala.

Diplomová práce přispěla k prvotnímu porozumění principů této analýzy, a ukázala omezení i možnosti této metody, kterou je možno i nadále rozvíjet a optimalizovat. Dalšími vhodnými metodami pro určení  $T_g$  tenkých vrstev je fluorimetrie a UV-VIS spektroskopie. UV-VIS spektra naměřených vrstev byla rovněž v práci diskutována, ale je nutno poznamenat, že vzhledem k nastalé epidemiologické situaci, nebyla tato část práce plně dokončena včetně fluorimetrické studie, jejíž uplatnění v oboru tenkých vrstev je zpracováno teoreticky.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] GOULD R.D., KASAP S., RAY A.K. Thin Films in Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. 2017 [online] ISBN: 978-3-319-48933-9
- [2] FILLON B. Polymer Thin Films—Processes, Parameters and Property Control. Micromanufacturing Engineering and Technology 2015 393–424. [online] doi:10.1016/b978-0-323-31149-6.00017-7
- [3] WOOL R., SUN X. S. Bio-based polymers and composites, Elsevier 2005 p. 25 Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt009X2FN2/bio-based-polymers-composites/percolation-theory-tg>
- [4] SOSNOVÁ, M. Kluzné vrstvy a metody hodnocení adhezivně – kohezivního a tribologického chování, Západočeská univerzita v Plzni, 2006.
- [5] MARTIN, Edited by Peter M. Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology. 3rd ed. Norwich, N.Y: William Andrew, 2009, 861 s. [online] ISBN 978-081-5520-313
- [6] ALAHMMED L. M., ALIBRAHIM E., ALKHARS A., ALMULHIM M.N., ALI S. I., KALIYADAN F. Scanning electron microscopy study of hair shaft changes related to hardness of water, Indian Journal of Dermatology, Venereology and Leprology 2017, 83(6) [online] DOI: 10.4103/ijdv1.IJDVL\_1119\_16. ISSN 0378-6323. Dostupné z: <http://www.ijdv1.com/text.asp?2017/83/6/740/212681>
- [7] GÜNERİ E., GÖDE F. Annealing and deposition time effects on the structural, optical, and electrical properties of indium sulfide thin films produced by chemical bath deposition method, Turkish Journal of Physics 2017, 41, 359-366 [online] DOI: 10.3906/fiz-1704-6. ISSN 13000101. Dostupné z: <http://online.journals.tubitak.gov.tr/openDoiPdf.htm?mKodu=fiz-1704-6>
- [8] MARTIN, Edited by Peter M. Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology. 3rd ed. Norwich, N.Y: William Andrew, 2009, str. 861 [online] ISBN 978-081-5520-313
- [9] PODANÝ P. Tenké vrstvy. [online] Dostupné z: [http://www.ateam.zcu.cz/tenke\\_vrstvy\\_sma.pdf](http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf)

- [10] FOŘT, T. Charakterizace nanostruktur deponovaných PVD a CVD technologiemi. Brno, 2009. Doktorská práce. Vysoké učení technické v Brně
- [11] PILLAI, R. R. CVD and PVD Thin Film Techniques [online] Dostupný z: <http://www.slideshare.net/rpillairajeev/cvd-and-pvd-thin-film-techniques>
- [12] FITL P. VLČEK J. MAREŠOVÁ E. HAVLOVÁ Š., Naprašování [online] Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/0040~84sPC1FIT-cksAQA.pdf?redirected>
- [13] Tenké vrstvy [přednáška] [online] Plzeň: ZČU v Plzni Dostupné z: [https://www.opi.zcu.cz/tenke\\_vrstvy\\_sma.pdf](https://www.opi.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf)
- [14] HUBÁLEK, J., Mikrotechnologie [online]. 2011 Vysoké učení technické v Brně Dostupné z: [http://www.umel.feec.vutbr.cz/nanoteam/data/soubory/Mikrotechnologiestudijn%C3%AD%20materi%C3%A1ly\\_Mikrotechnologie.docx](http://www.umel.feec.vutbr.cz/nanoteam/data/soubory/Mikrotechnologiestudijn%C3%AD%20materi%C3%A1ly_Mikrotechnologie.docx)
- [15] ONDRÁČEK, Michal. Tvorba motivů tenkovrstvými metodami. Brno, 2014. Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně
- [16] PARK, J.H.; SUDARSHAN, T.S.; Surface engineering series Volume 2: Chemical Vapor Deposition, 2001, str. 1-22, DOI:10.1361/chvd2001p001
- [17] Atem, Západočeská univerzita v Plzni, [online] Dostupné z: [http://www.ateam.zcu.cz/tenke\\_vrstvy\\_fel\\_1.pdf](http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf)
- [18] SMOLKA P., Materiály ke zkoušce, kapitola 00.
- [19] LANGMUIR I., Oscillations in ionized gases, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S 14, str. 628, 1928.
- [20] PECVD, Plasma Therm [online] Dostupné z: <http://www.plasma-therm.com/pecvd.html>
- [21] NORRMAN K.; Studies of spin-coated polymer films. Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C, 2005, 101, str. 174-201.
- [22] Spin Coating: Complete Guide to Theory and Techniques, Special Requirements for Spin Coating Nanoparticles, Ossila, Dostupné z: <https://www.ossila.com/pages/spin-coating#spin-coating-applications>
- [23] GUARINI K. W., BLACK C. T., MILKOVE K. R., SANDSTROM R. L.,



- Nanoscale patterning using self-assembled polymers for semiconductor applications, *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 19,no.6,pp.2784–2788,2001.
- [24] JUHA L., JANI S., JANNE L., STENIUS P. AKD and ASA model surfaces: Preparation and characterization. 2007 *BioResources*. 2.
- [25] FRYDRYCH J. Spin Coating, Univerzita Palackého v Olomouci [online] Dostupné z: <https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/sem-CVN/2011/SpinCoating.pdf>
- [26] NOVÁČEK, J. Příprava tenkovrstvých elektrod pro elektrochromní prvky. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2000. 47 s. Diplomová práce.
- [27] ČEJKA M. Optimalizace tvorby tenkých vrstev kovových materiálů. Brno. Vysoké učení technické v Brně, 2014. 85 s, Diplomová práce. Dostupné z: <https://core.ac.uk/download/pdf/30299658.pdf>
- [28] SÁNCHEZ-HERENCIA A. (2007). Water Based Colloidal Processing of Ceramic Laminates. *Key Engineering Materials – KEY ENG MAT*. 333. str. 39-48. Dostupné z: [www.scientific.net/KEM.333.39](http://www.scientific.net/KEM.333.39).
- [29] KRAUS, V. Povrchy a jejich úpravy [online]. str. 174 Dostupné z: <http://tzs.kmm.zcu.cz/POUcelk.pdf>
- [30] MOHYLA, M. Technologie povrchových úprav kovů. 3.vyd. Ostrava, VŠB-TU Ostrava, 2006 .156 str. ISBN 80-248-1217-7.
- [31] CHMELA, O. Pokovování polyetylentereftalátu mědí a realizace vodivých struktur. Brno, 2013. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně
- [32] VIG, J. R. UV/ozone cleaning of surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1985, 3(3), 1027–1034. doi:10.1116/1.573115
- [33] Ultraviolet-Ozone Surface Treatment, *Three Bond Technical News* 1987, [online] Dostupné z: <https://www.threebond.co.jp/en/technical/technical-news/pdf/tech17.pdf>
- [34] KASAP, S.; CAPPER, P. *Springer handbook of electronic and photonic materials*; 2nd edition; New York, NY: Springer Berlin Heidelberg; 2017. ISBN

- 9783319489315
- [35] SZENDIUCH I. Tenké vrstvy (Thin Films) a Hybridní Integrované Obvody (Hybrid Integrated Circuits). [online] Brno. Vysoké Učení Technické v Brně. Dostupné z: <https://docplayer.cz/11814564-Tenke-vrstvy-tv-hybridni-integrované-obvody-hio.html>
- [36] Voltampérová charakteristika LED (přibližné určení Planckovy konstanty). [online] Remote-LAB GymKT, Gymnázium J. Vrchlického, Klatovy. Dostupné z: <http://remote-lab.fyzika.net/experiment/04/experiment-4-teorie.php?lng=cs>
- [37] DARVAS F. DORMÁN G. HESSEL V. Flow Chemistry, Volume 2 – Applications 2014 Str. 70-72, Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpFCVA0005/flow-chemistry-volume/flow-chemistry-volume>
- [38] LOW J. Y., ALJUNID MERICAN Z. M., HAMZA M. F. Polymer light emitting diodes (PLEDs): An update review on current innovation and performance of material properties. Materials Today: Proceedings, 2019, 16, str. 1909–1918. doi:10.1016/j.matpr.2019.06.068
- [39] Kinzlink, J., Technologie chemických látek [přednášky], 2005
- [40] NAVRÁTILOVÁ J. Přednáška z makrochemie II
- [41] Polymethacrylates (PMMA, Plexiglas), Polymer properties database [online] Dostupné z: <http://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/PMMA.html>
- [42] Poly(methyl methacrylate) (PMMA) Study.com [online] Dostupné z: <https://study.com/academy/answer/poly-methyl-methacrylate-pmma-more-commonly-known-as-acrylic-glass-draw-the-monomer-given-that-this-polymer-forms-by-addition-polymerization-include-all-h-atoms.html>
- [43] PMMA Thermoplast. Plastic Systems s.r.o. [online]. [cit. 2020-05-08]. Dostupné z: <http://tiefziehen.com/cz/PMMA/>
- [44] LIU S., WANG W. L., FANG C. C., HUANG T.-H., HSU C. C. Photo-reactive phase conjugation strength in disperse red 1 doped poly(methylmethacrylate) thin films. Journal of Applied Physics, 2005, 97(1), 013103. doi:10.1063/1.1829786

- [45] Poly[(methyl methacrylate)-co-(Disperse Red 1 acrylate)]. Merck [online] Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/570427?lang=en&ion=CZ>
- [46] Product specification. Merck, Sigma-Aldrich [online] Dostupné z: [https://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COFAInfo/Sigma-SAPQM/SPEC/57/570427/570427-BULK\\_\\_\\_\\_\\_ALDRICH\\_\\_.pdf](https://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COFAInfo/Sigma-SAPQM/SPEC/57/570427/570427-BULK_____ALDRICH__.pdf)
- [47] ŠVORČÍK V. Struktura a vlastnosti polymerů, České vysoké učení technické [online] Dostupné z: [http://users.fs.cvut.cz/libor.benes/vyuka/poly-mvsauto/Struktura%20a%20vlastnosti%20polymeru%20-%20strucne\\_Svorcik.pdf](http://users.fs.cvut.cz/libor.benes/vyuka/poly-mvsauto/Struktura%20a%20vlastnosti%20polymeru%20-%20strucne_Svorcik.pdf)
- [48] PETR M. Ultra tenké vrstvy nanášené magnetronovým naprašováním a jejich charakterizace, Praha 2016, Disertační práce, Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta
- [49] BŘÍŽĎALA J. Halogenderiváty. Organická Chemie pro gymnázia [online]. str. 54-58 Dostupné z: <http://www.e-chembook.eu/cz/organicka-chemie/Halogenderivaty.pdf>
- [50] Termoplasty – základní druhy [online] Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/18.html>
- [51] Polystyren. Wikipedia [online]. [cit. 2020-05-08]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Polystyren#/media/Soubor:Polystyrene.svg>
- [52] BUI V.-T., LEE H. S., CHOI J.-H., CHOI H.-S. Data from crosslinked PS honeycomb thin film by deep UV irradiation. Data in Brief, 2015. 5, str. 990–994. doi:10.1016/j.dib.2015.11.012
- [53] ANTEC 2006 Plastic Annual Technical Conference Proceedings – Investigation of Reinforcement in Polymer Nanocomposites Using Polymer Thin Films, Society of Plastic Engineers, 2006, p. 362-366, Dostupné z: [https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpANTECPUA/cid:kt003YJZ66/viewerType:khtml//root\\_slug:antec-2006-plastics-annual/url\\_slug:investigation-reinforcement?b-q=polymer%20thin%20films&sort\\_on=default&b-subscription=true&b-group-by=true&page=1&b](https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpANTECPUA/cid:kt003YJZ66/viewerType:khtml//root_slug:antec-2006-plastics-annual/url_slug:investigation-reinforcement?b-q=polymer%20thin%20films&sort_on=default&b-subscription=true&b-group-by=true&page=1&b)

- [54] Polypropylen, Wikipedie otevřená encyklopedie [online] Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Polypropylen>
- [55] SOLAŘ P. Nanostrukturované vrstvy na bázi plazmových polymerů, Praha 2009, Univerzita Karlova v Praze, Diplomová práce
- [56] NAVRÁTILOVÁ J., Barviva a pigmenty, Podklady k předmětu Přísady do plastů
- [57] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Disperse red 1, CID=17886, Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Disperse-red-1>
- [58] Disperse red 1. Merk [online] Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/344206?lang=en&ion=CZ>
- [59] Disperse red 1. World dye variety [online] Dostupné z: <http://www.worlddyevariety.com/disperse-dyes/disperse-red-1.html>
- [60] NAVRÁTILOVÁ J., Ostatní přísady do plastů, Podklady k předmětu Přísady do plastů
- [61] PRAUS P., VONTOROVÁ J, Analytická chemie II, Ostrava-VŠB-TU, 2015
- [62] KANIA P. Infračervená spektrometrie. [online] VŠCHT Praha. Dostupné z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infračervená+spektrometrie.pdf?redirected>
- [63] KOŠTÁL, Pavel. Aplikace infračervené spektroskopie v elektrotechnice. Plzeň, 2012. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni.
- [64] HOLZBECHER, Z., CHURÁČEK J. a kolektiv. Analytická chemie. 10236. publikaci. Praha: Nakladatelství technické literatury, n. p., 1987
- [65] Infračervená spektrometrie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze [online] Dostupné z: [https://web.vscht.cz/~koplikr/IR\\_4.pdf](https://web.vscht.cz/~koplikr/IR_4.pdf)
- [66] NĚMEC, I. Instrumentace infračervené spektroskopie [online]. Praha: Karlova univerzita v Praze, 2008. Dostupné z: <http://web.natur.cuni.cz/~agne-mec/Instrumentace%20IR.pdf>
- [67] MACHOVIČ V., NOVÁK F. Difuzně-reflexní infračervená spektroskopie

- půdních bitumenů z oblasti Šumavy [online]. Laboratory, Institute of Chemical Technology Prague 1997 Dostupné z: [http://www.chemickelisty.cz/docs/full/1998\\_02\\_151-156.pdf](http://www.chemickelisty.cz/docs/full/1998_02_151-156.pdf)
- [68] KHALAKHAN I, WAIDHAS F., BRUMMEL O., VOROKHTA M., KÚŠ P., YAKOVLEY Y. V., BERTRAM M., DOPITA M., MATOLÍNOVÁ I., LIBUDA J., MATOLÍN V., Nanoscale Morphological and Structural Transformations of PtCu Alloy Electrocatalysts during Potentiodynamic Cycling, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 10.1021/acs.jpcc.8b06840, 21974-21982
- [69] HANNAH, R.W.: Standard Sampling Techniques for Infrared Spectroscopy. In Chalmers, J. M. and Griffiths, P.R. (editors), *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Vol. 2, John Wiley and Sons, Chichester, str. 933-952.
- [70] Infračervená spektrometrie [online] Dostupné z: <https://web.natur.cuni.cz/~analchem/pprakt/ftir.pdf>
- [71] GRUNDMEIER G., VON KEUDELL A., DE LOS ARCOS T. Fundamentals and Applications of Reflection FTIR Spectroscopy for the Analysis of Plasma Processes at Materials Interfaces. *Plasma Processes and Polymers* [online]. 2015, 12(9), str. 926-940 DOI: 10.1002/ppap.201500087. ISSN 16128850. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ppap.201500087>
- [72] KLOUDA, P. *Moderní analytické metody. 2., upr. a dopl. vyd.* Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s. ISBN 80-863-6907-2
- [73] Attenuated total reflectance (ATR). Anton Paar [online] Dostupné z: <https://wiki.anton-paar.com/en/attenuated-total-reflectance-atr/>
- [74] RENNER G., SCHMIDT T. C., SCHRAM J. Characterization and Quantification of Microplastics by Infrared Spectroscopy. *Characterization and Analysis of Microplastics* [online]. Elsevier, 2017, 2017, s. 67-118 [cit. 2020-05-05]. *Comprehensive Analytical Chemistry*. DOI: 10.1016/bs.coac.2016.10.006. ISBN 9780444638984. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0166526X16301556>
- [75] DERRICK M. R., STULIK D., LANDRY J. M. *Infrared spectroscopy in conservation science*. Los Angeles: Getty Conservation Institute, 1999. ISBN 0-

89236-469-6

- [76] HAMILTON M. Applications of grazing-angle reflection absorption Fourier transform infrared spectroscopy to the analysis of surface contamination, 2007, University of Canterbury Christchurch New Zealand, Doktoranská práce, Dostupné z: [http://www.remspec.com/Papers/Thesis\\_mlh.pdf](http://www.remspec.com/Papers/Thesis_mlh.pdf)
- [77] Infrared IR spectroscopy. Slide Show [online] Dostupné z: <https://slideplayer.com/slide/5006824/>
- [78] KORMUNDA M., IR a UV VIS spektroskopie, Univerzita J. E. Purkyně [online] Dostupné z: <http://physics.ujep.cz/~mkormund/P219/NanoMataCharprednaska3.pdf>
- [79] HEJSKOVÁ V. UV/VIS spektrofotometrie a možnosti jejího využití v rámci vzdělávání učitelů chemie, Praha 2016, Diplomová práce, Univerzita Karlova v Praze
- [80] FÄHNRIICH, J. Laboratoř analytické chemie II: Fluorimetrie, Praha, VŠCHT Praha.
- [81] D'ILARIO L., LUCARINI M., MARTINELLI A., PIOZZI A. Poly(p-phenylene sulfide) glass transition temperature evidenced by IR spectroscopy. *European Polymer Journal*, 1997 33(10-12), str. 1809–1811. doi:10.1016/s0014-3057(97)00041-4
- [82] TERASAKI M., KHASANAH Y., OZAKI I., TAKAHASHI SATO H Study on phase separation in an ultra-thin poly(methyl methacrylate)/poly(4-vinyl phenol) film by infrared reflection absorption spectroscopy. *Polymer* [online]. 2018, vol. 135, str. 69-75. ISSN 0032-3861
- [83] YANG H. N., HE S. J., ZHANG T., MAN J. X., JIANG N., WANG D. K., LU Z. H. Glass transition temperatures in pure and composite organic thin-films. *Organic Electronics*, 2018, 60, str. 45–50. doi:10.1016/j.orgel.2018.05.025
- [84] BITTRICH E., WINDRICH F., MARTENS D., BITTRICH L., HÄUSSLER L., EICHHORN K. J. Determination of the glass transition temperature in thin polymeric films used for microelectronic packaging by temperature-dependent spectroscopic ellipsometry. *Polymer Testing*, 2017, 64, str. 48–54.

- doi:10.1016/j.polymertesting.2017.09.030
- [85] FORREST J. A., DALNOKI-VERESS K., STEVENS J. R., DUTCHER J. R. Effect of Free Surfaces on the Glass Transition Temperature of Thin Polymer Films. *Physical Review Letters*, 1996, 77(10), 2002–2005. doi:10.1103/physrevlett.77.2002
- [86] GROHENS Y., BROGLY M., LABBE C., SCHULTZ J. Interfacial conformation energies of stereoregular poly(methyl methacrylate) by infra-red reflection absorption spectroscopy. *Polymer*, 1997, 38(24), str. 5913–5920. doi:10.1016/s0032-3861(97)00168-7
- [87] SHIN H. S., LEE H., JUN C.-H., JUNG Y. M., KIM S. B. Transition temperatures and molecular structures of poly(methyl methacrylate) thin films by principal component analysis: comparison of isotactic and syndiotactic poly(methyl methacrylate). *Vibrational Spectroscopy*, 2005, 37(1), str. 69–76. doi:10.1016/j.vibspec.2004.06.005
- [88] ZHANG, Y. et al. Glass transition temperature determination of poly(ethylene terephthalate) thin films using reflection-absorption FTIR. *Macromolecules* 2004, vol. 37, no. 7, str. 2532-2537. ISSN 0024-9297.
- [89] MOHAJERANI E., NATAJ N. H. Studying the temperature dependence of the laser induced birefringence in azo dye doped polymer films. *Optical Materials*, 2007 29(11), 1408–1415. doi:10.1016/j.optmat.2006.06.013
- [90] KIM S., ROTH C.B., TORKELSON J. M. Effect of Nanoscale Confinement on the Glass Transition Temperature of Free-Standing Polymer Films: Novel, Self-Referencing Fluorescence Method. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2008, vol. 46, no. 24, s. 2754-2764. ISSN 0887-6266.
- [91] ROCHO P., GOSSELIN J., NATANSOHN A., XIE S. *Applied Physical Letter.*, 60 (1992), p. 4
- [92] SEKKAT Z., DUMONT M. Photoinduced orientation of azo dyes in polymeric films. Characterization of molecular angular mobility. *Synthetic Metals*, 1993 54(1-3), 373–381. doi:10.1016/0379-6779(93)91083-e
- [93] PAN L., YANG Q., JIN M., SUN G., JIANG Z. *Applied Physical Letter*, 37 (2004), p. 1002

- [94] LIU S., WANG W. L., FANG C. C., HUANG T.-H., HSU C. C. Photo-reactive phase conjugation strength in disperse red 1 doped poly(methylmethacrylate) thin films. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(1), 013103. doi:10.1063/1.1829786
- [95] SALMANI S., SAFARI E., MAJLES A., ZAKERHAMIDI M. S. Optical bistability of azo dye-doped PMMA polymer. *Optical Materials*, 2013 35(9), 1619–1622. doi:10.1016/j.optmat.2013.04.002
- [96] YE X., KUZYK M. G. Photomechanical response of disperse red 1 azobenzene dye-doped PMMA polymer fiber. *Optics Communications*, 2014 312, 210–215. doi:10.1016/j.optcom.2013.09.040
- [97] XIANG L., ZHUANG-QI C., QI-SHUN S., YAN-FANG Y. Study on the thermo-optic properties of DR1/PMMA composite. *Chinese Physics*, 2006 15(10), 2439–2444. doi:10.1088/1009-1963/15/10/042
- [98] MOHAJERANI E., NATAJ N. H. Studying the temperature dependence of the laser induced birefringence in azo dye doped polymer films. *Optical Materials*, 2007 29(11), 1408–1415. doi:10.1016/j.optmat.2006.06.013
- [99] Acros Organic [online] Dostupné z: <https://www.acros.com/Welcome.aspx>
- [100] Sigma-Aldrich [online] Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/czech-republic.html>
- [101] KARASOVÁ A., NISTOR A. Optická (světelná) mikroskopie Vysoká škola chemicko-technologická v Praze [online] Dostupné z: [https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/8\\_cFAA.pdf?redirected](https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/8_cFAA.pdf?redirected)
- [102] ČECH R. Studování povrchu mechanickým profilometrem, Brno 2010, Bakalářská práce, Masarykova univerzita – Přírodovědecká fakulta
- [103] DOLENSKÝ B. Úvod do strukturní analýzy farmaceutických látek, Infračervená spektrometrie – Tabulky, Vysoká škola chemicko technologická v Praze, Dostupné z: [http://old.vscht.cz/anl/dolensky/uvodstrukturylevciva/soubory/05\\_UvDoStAnFaLa\\_IR\\_Tabulky.pdf](http://old.vscht.cz/anl/dolensky/uvodstrukturylevciva/soubory/05_UvDoStAnFaLa_IR_Tabulky.pdf)
- [104] The refraktor reactor Harrick [online] Dostupné z: [https://www.harricksci.com/sites/default/files/pdf/data\\_sheets/Data\\_Sheet\\_Refractor\\_Reactor.pdf](https://www.harricksci.com/sites/default/files/pdf/data_sheets/Data_Sheet_Refractor_Reactor.pdf)



**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

<b>UV</b>	Ultrafialová oblast záření
<b>VIS</b>	Viditelná oblast záření
<b>AO</b>	Atomový orbital
<b>MO</b>	Molekulový orbital
<b>DR1</b>	Disperzní červená 1 (Disperze Red 1)
<b>PMMA</b>	Polymethylmetakrylát
<b>IR</b>	Infračervená oblast záření
<b>Tg</b>	Teplota skelného přechodu
<b>PVD</b>	Depozice z pevné fáze (Physical Vapor Deposition)
<b>CVD</b>	Depozice z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition)
<b>PECVD</b>	Plazmatická depozice z plynné fáze (Plasma Enhanced CVD)
<b>SEM</b>	Rastrovací elektronová mikroskopie
<b>O<sub>3</sub></b>	Ozon
<b>O<sub>2</sub></b>	Vzdušný kyslík
<b>LED</b>	Elektroluminiscenční dioda (Light emitting diode)
<b>OLED</b>	Organické LED diody
<b>PLED</b>	Polymerní LED diody
<b>IR</b>	Infračervené (Infrared)
<b>KBr</b>	Bromid draselný
<b>IRRAS</b>	Reflexně-absorpční infračervená spektroskopie
<b>PM-IRRAS</b>	IRRAS s polarizací
<b>ATR</b>	Metoda zeslabené totální reflexe (Attenuated total reflectance)
<b>DRIFTS</b>	Metoda difúzní reflexe (Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy)

---

<b>SiC</b>	Karbid křemíku
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	Oxid zirkoničitý
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Oxid yttria
<b>FTIR</b>	Spektrometr s Fourierovou transformací (Fourier tranformed infrared spetrockopy)
<b>Sb-Cs</b>	Antimon-Cín
<b>Cs-Sb-Bi</b>	Cesium-antimon-bismut
<b>Se</b>	Selen
<b>PS</b>	Polystyren
<b>PTFE</b>	Polytetrafluoretylen
<b>PMMA-co-DR1</b>	Polymethylmetakrylát akrylát disperzní červené 1

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1. Porovnání tloušťky vlasu (vlevo) [6] a tenké vrstvy (vpravo). [7] .....	10
Obrázek 2. Přehled technologií PVD, převzato a upraveno z [11]. .....	11
Obrázek 3. Schéma CVD reaktoru. [17] .....	13
Obrázek 4. Princip statického spin coatingu. [22] .....	15
Obrázek 5. Křivka závislosti tloušťky tenkých vrstev na rychlosti otáčení. [22] .....	16
Obrázek 6. Vliv koncentrace na tloušťku a povrchovou strukturu tenké vrstvy. [23]	17
Obrázek 7. Závislost tloušťky tenké vrstvy na koncentraci. [24] .....	17
Obrázek 8. Schéma přípravy PMMA. [42] .....	23
Obrázek 9. Strukturní vzorec kopolymeru PMMA-Disperze Red 1. [45] .....	24
Obrázek 10. Strukturní vzorec meru PTFE. [49] .....	25
Obrázek 11. Strukturní vzorec polystyrenu. [51] .....	26
Obrázek 12. Strukturní vzorec meru polypropylenu. [54] .....	26
Obrázek 13. Strukturní vzorec DR1. [58] .....	27
Obrázek 14. Schéma dvouatomové molekuly, kde $m_1$ a $m_2$ jsou hmotnosti molekul. [64] .....	30
Obrázek 15. Znázornění energetických hladin vibračních přechodů harmonického oscilátoru, kde černá šipka značí fundamentální přechod, modré horký přechod a červená svrchní přechod. [64] .....	30
Obrázek 16. Křivka potenciální energie anharmonického oscilátoru. [64] .....	31
Obrázek 17. Typy vibrací. [65] .....	32
Obrázek 18. Schéma zrcadlového odrazu reflexně-absorpční techniky vč. polarizace. Legenda – $n$ je index lomu prostředí, $d$ je tloušťka vzorku, $E$ je energie, $p$ a $s$ polarizované složky záření. [71] .....	35
Obrázek 19. Schéma ATR krystalu, vzorku a průchodu IR záření. [73] .....	36
Obrázek 20. Schéma techniky DRIFTS. [74] .....	36
Obrázek 21. Schéma Michelsonova interferometru. [76] .....	38
Obrázek 22. Schéma disperzního spektrometru, popis uveden v textu výše. [77] .....	39
Obrázek 23. Energetické přechody elektronů. [78] .....	40
Obrázek 24. Schéma jednopaprskového (nahore) a dvouprskového spektrofotometru (dole). [79] .....	41
Obrázek 25. Blokové schéma fluorimetru. [80] .....	43
Obrázek 26. Spin coater Laurell. ....	50

Obrázek 27. Optický mikroskop Leica. ....	51
Obrázek 28. Mechanický profilometr Bruker Dektak XT. ....	52
Obrázek 29. Zařízení Fiser Thermo Science s Harrick refraktorem reaktorem.....	53
Obrázek 30. Schéma Refractoru-Reactoru pro měření IR spekter v závislosti na teplotě. [xx] .....	54
Obrázek 31. UV-VIS spektrometr Lambda 1050. ....	55
Obrázek 32. Snímky tenkých vrstev 1 % PMMA+ DR1 1 000, 3 000 a 10 000 rpm, zvětšení 50 a 200x. ....	57
Obrázek 33. Snímky tenkých vrstev 2 % PMMA+DR1 1 000, 3 000 a 10 000 rpm, zvětšení 50 a 200x. ....	58
Obrázek 34. Snímky tenkých vrstev 1 % PMMA-co-DR1 1 000, 3 000 a 10 000 rpm, zvětšení 50 a 200x. ....	59
Obrázek 35. Snímky tenkých vrstev 2 % PMMA-co-DR1 1 000, 3 000 a 10 000 rpm, zvětšení 50 a 200x. ....	60
Obrázek 36. Křivka pro 1 %- a 2 % PMMA+DR1 (A) a 1 % a 2 % PMMA-co-DR1 (B).....	62
Obrázek 37. Normalizovaná UV-VIS spektra vzorků PMMA+DR1. ....	63
Obrázek 38. Porovnání intenzity absorpčního pásu tenkých vrstev PMMA+DR1 ...	64
Obrázek 39. Normalizovaná UV-VIS spektra vzorku PMMA-co-DR1.....	65
Obrázek 40. Porovnání intenzity absorpčního pásu tenkých vrstev PMMA-co-DR1. .....	66
Obrázek 41. Infračervené spektrum PMMA.....	67
Obrázek 42. Infračervené spektrum tenké vrstvy PMMA+DR1. ....	68
Obrázek 43. Infračervené spektrum kopolymeru PMMA-co-DR1. ....	68
Obrázek 44. Přibližná oblast korigovaných spekter pro 2% PMMA+DR1(10 000rpm) a 2% PMMA-co-DR1(10 000rpm).....	69
Obrázek 45. Nafitované Lorentzových funkcí (LF) tvořících jednotlivé pásy včetně obalové křivky (FIT, černá) a změřeného spektra (Spektrum, červ.) 1% PMMA+DR1 (1000rpm).....	71
Obrázek 46. Nafitované hodnoty Lorentzových funkcí (LF) tvořících jednotlivé pásy včetně obalové křivky (FIT, černá) a změřeného spektra (Spektrum, červeně) pro 1 % PMMA-co-DR1 (1000rpm). ....	73
Obrázek 47. Graf závislosti plochy A3 (1178 cm <sup>-1</sup> ) na teplotě pro 1% PMMA+DR1	

(1000rpm).....	75
Obrázek 48. Graf závislosti plochy A1(1241 cm <sup>-1</sup> ) na teplotě pro 2 % PMMA+DR1 (1000rpm).....	76
Obrázek 49. Graf závislosti plochy A1(1241 cm <sup>-1</sup> ) na teplotě pro 2 % PMMA+DR1 (3000rpm).....	76
Obrázek 50. Graf závislosti plochy A1 (1241 cm <sup>-1</sup> ) a A3 (1178 cm <sup>-1</sup> ) na teplotě pro 2 % PMMA+DR1 (10000rpm).....	77
Obrázek 51. Graf závislosti plochy A1(1243 cm <sup>-1</sup> ) na teplotě pro 1 % PMMA-co-DR1 (1000rpm).....	78
Obrázek 52. Graf závislosti plochy A3 (1160 cm <sup>-1</sup> ) na teplotě pro 1 % PMMA-co-DR1 (3000rpm).....	79
Obrázek 53. Graf závislosti plochy A3 (1160 cm <sup>-1</sup> ) na teplotě pro 1 % PMMA-co- DR1 (10000rpm). ....	79
Obrázek 54. Graf závislosti plochy A1 (1243 cm <sup>-1</sup> ) na teplotě pro 2 % PMMA-co- DR1 (1000rpm). ....	80
Obrázek 55. Graf závislosti plochy A1 (1243 cm <sup>-1</sup> ) na teplotě pro 2 % PMMA-co-DR1 (3000rpm).....	80
Obrázek 56. Graf závislosti plochy A1(1243 cm <sup>-1</sup> ) na teplotě pro 2 % PMMA-co-DR1 (10000rpm).....	81
Obrázek 57. Závislost teploty skelného přechodu na tloušťce tenké vrstvy.....	82
Obrázek 58. Srovnání ploch A5 (1105 cm <sup>-1</sup> ) pro PMMA+DR1(nahoře) a PMMA-co- DR1(dole).....	83

**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1. Parametry přípravy roztoků PMMA, DR1 a PMMA-co-DR1. ....	49
Tabulka 2. Poměr počtu merů PMMA a molekul DR1 (PMMA:DR1) v připravených tenkých vrstvách. ....	50
Tabulka 3. Hodnoty z měření tloušťky tenkých vrstev.....	61
Tabulka 4. Přehled maxim vlnočtů IR charakteristických pásů pro oblast 1300-1020 cm <sup>-1</sup> . [103].....	67
Tabulka 5. Výsledné hodnoty Tg pro tenké vrstvy.....	81

**SEZNAM ROVNIC**

- (1) Tloušťka filmu
- (2) Energie infračerveného záření
- (3) Energie harmonického oscilátoru
- (4) Fourierova transformace
- (5) Lambert-Beerův zákon
- (6) Hmotnost navážky vzorku
- (7) Lorentzova funkce

## SEZNAM PŘÍLOH

- I. Fitované parametry pro 1 % PMMA+DR1 (1000rpm)
- II. Fitované parametry pro 1 % PMMA-co-DR1 (1000rpm)



