

Vliv teplotní historie a koncentrace dopantu na spektroskopické vlastnosti tenkých polymerních filmů

Bc. Patrik Piska

Diplomová práce
2022



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Patrik Piska**
Osobní číslo: **T20097**
Studijní program: **N0722A130001 Inženýrství polymerů**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Vliv teplotní historie a koncentrace dopantu na spektroskopické vlastnosti tenkých polymerních filmů**

Zásady pro vypracování

Student/ka nejprve provede rešerši na téma polymery a dopanty (nízkomolekulární barviva), tenké polymerní filmy a jejich studium pomocí spektroskopických metod (reflexně-absorpční infračervená spektroskopie, UV-Vis spektroskopie, fluorimetrie, rentgenová difrakce, apod.). Z načerpaných informací zvolí polymer vhodný ke studiu, jehož teplota skelného přechodu je v rozmezí 80°C-150°C a kompatibilní nízkomolekulární barvivo. Polymerní filmy student/ka připraví z roztoku směsi polymer/nízkomolekulární barvivo metodami odlévání. Důraz bude kladen na osvětlení vztahu mezi koncentrací barviva v polymerním filmu a tomu odpovídajících projevech ve spektrech filmů (především infračervených, příp. UV-VIS a dalších). Mimo to se bude práce zabývat vlivem působení teploty (annealing) na polymer v jeho výchozí formě (granule) i ve formě tenkého filmu a vlivu teplotní historie na spektroskopické stanovení teploty skelného přechodu tenkého filmu.

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. Böhlm S. Strukturní analýza organických sloučenin. Praha:VSCHT, 1995. ISBN 807-0-80235-9
3. Chalmers JM. a Griffiths PR, ed. Handbook of Vibrational Spectroscopy [online]. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2006. ISBN 0471988472.
4. Stoilova A, Georgiev A, Nedelchev L et al. Optical Materials. 2019. 87, 16-23.

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

Datum zadání diplomové práce: **1. února 2022**
Termín odevzdání diplomové práce: **13. května 2022**

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D. v.r.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 1. dubna 2022

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 užit 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 na 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

Tato diplomová práce se zaměřuje na vliv teplotní historie a koncentrace nízkomolekulárního barviva v závislosti na teplotě na vlastnosti tenkých polystyrenových filmů. Pro analýzu specifického chování zapříčiněného vlivy termodynamických přechodů na stálost aditiva byly použity standardní spektroskopické metody, jako jsou například reflexně-absorpční infračervená nebo UV-Vis spektroskopie. Doprovodnými metodami studujícími vlastnosti polymerních filmů připravených rotačním odléváním byly profilometrie, optická mikroskopie a diferenciální skenovací kalorimetrie. Ze získaných absorpčních spekter byly určeny termodynamické přechody a popsány vibrace související s pohybem částí molekul. Dále byly také prostudovány teploty, při kterých docházelo k difúzním pochodům barviva.

Klíčová slova: Tenké filmy, Reflexně-absorpční infračervená spektroskopie, Termodynamické přechody, UV-Vis spektroskopie, Polystyren, Sudan Blue II

ABSTRACT

This diploma thesis focuses on the influence of temperature history and concentration of low molecular weight dye on properties of thin polystyrene films. Standard spectroscopic methods such as reflection-absorption infrared or UV-Vis spectroscopy were used to analyze the specific behavior caused by the effects of thermodynamic transitions on the stability of the additive. Profilometry, optical microscopy and differential scanning calorimetry were used as accompanying methods for a study of the properties of polymer films prepared by spin-coating. Thermodynamic transitions related to the movements of parts of molecules via description of vibrations were determined from the obtained absorption spectra. Furthermore, the temperatures at which the dye diffusion processes took place, were studied.

Keywords: Thin films, Reflection-absorption infrared spectroscopy, Thermodynamic transitions, UV-Vis spectroscopy, Polystyrene, Sudan Blue II

Chtěl bych poděkovat Ing. Tereze Čapkové, Ph.D. a Ing. Barboře Hanulíkové, Ph.D. za asistenci při laboratorním měření a při odborném vedení při zpracování a vyhodnocování dat. Dále také za čas potřebný k měření a vypracování této práce a v neposlední řadě za užitečné informace z oblasti chemie.

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

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 TENKÉ POLYMERNÍ FILMY	11
2 POLYMERNÍ MATRICE	13
2.1 π -KONJUGOVANÉ POLYMERNÍ POLOVODIČE	13
2.1.1 Polyanilin	14
2.1.2 Polyvinylkarbazol	15
2.1.3 PBT7	16
2.1.4 Polyacetyleny	16
2.2 σ -KONJUGOVANÉ POLYMERNÍ POLOVODIČE.....	18
2.2.1 Polysilany	18
2.2.2 Polysiliny.....	19
3 PŘÍSAKY DO TENKÝCH FILMŮ	20
3.1 ZÁKLADNÍ TYPY A FUNKCE ADITIV A DOPANTŮ.....	20
3.1.1 Nanoplňiva	20
3.1.2 Pigmenty a barviva.....	21
3.1.3 Stabilizátory	22
3.1.4 Vodivé přísady	22
3.2 VYUŽITÍ ADITIV A DOPANTŮ.....	23
4 STUDIUM STRUKTURNÍCH VLASTNOSTÍ TENKÝCH POLYMERNÍCH FILMŮ	24
4.1 REFLEXNĚ-ABSORPČNÍ INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE.....	25
4.2 UV-VIS SPEKTROSKOPIE	25
4.3 MIKROSKOPIE	26
4.4 PROFILOMETRIE	26
II PRAKTICKÁ ČÁST	28
5 CÍLE PRÁCE	29
6 MATERIÁLY PRO PŘÍPRAVU TENKÝCH FILMŮ	30
7 PŘÍPRAVA TENKÝCH FILMŮ	31
7.1 PŘÍPRAVA ROZTOKŮ POLYMERU S BARVIVEM	31
7.2 PŘÍPRAVA SUBSTRÁTŮ	32
7.3 ROTAČNÍ ODLÉVÁNÍ (SPIN-COATING)	32
8 POUŽITÉ ANALYTICKÉ METODY	34
8.1 KONTAKTNÍ MECHANICKÁ PROFILOMETRIE.....	34
8.2 OPTICKÁ MIKROSKOPIE	34
8.3 REFLEXNĚ-ABSORPČNÍ INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE.....	35

8.4	UV-Vis SPEKTROSKOPIE	35
8.5	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	36
9	DISKUZE VÝSLEDKŮ	37
9.1	TLOUŠŤKA A POVRCHOVÁ STRUKTURA PŘIPRAVENÝCH FILMŮ.....	37
9.2	VLIV ZMĚNY TEPLoty NA IRRAS SPEKTRA TENKÝCH PS FILMŮ	41
9.3	VLIV TEPLOTNÍ HISTORIE NA IRRAS SPEKTRA TENKÝCH PS FILMŮ	44
9.4	VLIV KONCENTRACE SBII NA IRRAS A UV-Vis SPEKTRA TENKÝCH FILMŮ	46
9.4.1	IRRAS spektra	47
9.4.2	UV-Vis spektra.....	49
9.5	ZÁZNAM Z DSC	51
	ZÁVĚR	52
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	53
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	63
	SEZNAM OBRÁZKŮ	64
	SEZNAM TABULEK.....	65

ÚVOD

V posledních letech se tenké a ultratenké polymerní filmy s tloušťkou <500 nm, resp. <100 nm, stávají populárnějšími v technologických aplikacích, jako je výroba mikroelektroniky, displejů s tekutými krystaly, fotorezistů pro fotolitografii a adhezivních nebo pasivačních vrstev. Proto je velmi důležité porozumět roli fixace a chování na rozhraní při změně fyzikálního chování polymerů. Je známo, že použití polymerů v tenkých filmech, blokových kopolymerech nebo nanokompozitech významně mění velké množství fyzikálních vlastností, jako jsou krystalizační chování, teplota skelného přechodu, morfologie, fázové chování a elektrické vlastnosti. Dosud nashromážděné experimentální důkazy ukazují, že morfologie povrchu substrátu i filmu jsou také velmi důležitými faktory při určování molekulární orientace ultratenkých nebo tenkých polymerních filmů.

Jednou z významných vlastností jak polymeru, tak polymerního tenkého filmu, je teplota skelného přechodu (T_g). Standardně se určuje z kalorimetrického měření a reprezentuje teplotní rozsah, ve kterém dochází k přechodu polymeru ze stavu sklovitého do stavu kaučukového. T_g je obecně závislá na molární hmotnosti polymeru, teplotní historii polymeru a také na parametrech měření, tj. rychlosti ohřevu vzorku při jejích stanovování. Vzhledem k tomu, že v tenkých polymerních filmech je řada vlastností ovlivněných malou tloušťkou filmu, je výhodné sledovat dynamické relaxace polymerních řetězců (α , β , γ), které nastávají v teplotních doménách nižších, než je T_g . Jelikož se tenké filmy s aditivou používají jako aktivní vrstvy v elektronice je důležité mít tyto strukturní změny a relaxace při zvýšené teplotě prostudované.

Práce si klade za cíl objasnit souvislosti mezi koncentracemi aditiva a spektroskopickými vlastnostmi tenkých filmů, které byly připraveny z polystyrenu o různých molárních hmotnostech a koncentracích nízkomolekulárního barviva Sudan blue II (SBII). Tato kombinace polymer/barvivo sloužila jako modelový systém, na kterém byly demonstrovány strukturní změny. Vliv teplotní historie je simulován analýzou vzorku hned po přípravě filmu a také po zahřívání filmů nad T_g (annealing).

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 TENKÉ POLYMERNÍ FILMY

Tenké filmy jsou vrstvy materiálu, u kterých dosahuje tloušťka o několik řádů menších rozměrů než jejich délka a šířka. Zpravidla se jejich tloušťka pohybuje v řádech nanometrů. [1]

Je dobře známo, že struktura a fyzikální vlastnosti tenkých polymerních filmů se výrazně liší od vlastností objemově větších vzorků (granule, prášek). Tyto vlastnosti jsou ovlivněny jak chemickou podstatou makromolekulárního řetězce, tak volným objemem a celkovým prostorovým uspořádáním mezi těmito řetězci. Mnoho vědeckých článků se zabývalo změnou teploty skelného přechodu amorfních polymerů při tloušťkách filmů pod 100 nm. Změny byly pozorovány také u semikrystalických polymerů, u kterých dochází vlivem malého prostoru ke komplexnímu uspořádání krystalů. Je tedy nepochybně velmi důležité porozumět fyzikálním principům, které stojí za těmito strukturálními anomáliemi. [2-3]

Na rozdíl od polymeru v kompaktním stavu (tzv. *bulk polymer*) nezávisí konečné vlastnosti polymerních filmů pouze na typu polymeru a okolních podmínkách (teplota, tlak), ale také na již zmiňované tloušťce a typu použitého substrátu. [3]

Chemický charakter substrátu značně ovlivňuje finální vlastnosti tenkého polymerního filmu. Pokud mezi polymerem a substrátem dochází k silným interakcím prostřednictvím, např. vodíkových můstků, může dojít k zásadní změně vlastností filmu. T_g filmu se zvyšuje až o několik desítek stupňů nad T_g polymeru. Naopak, u tenkých filmů, kde se interakce se substrátem nepředpokládají (zlatý substrát a polystyren) se u filmů tlustších než 100 nm neočekávají zásadní odchylky od vlastností polymeru. [4-5]

Preferenční uspořádání makromolekul v tenkých polymerních filmech poprvé uvedli Perst a Luca kteří poukázali na to, že polymerní řetězce byly orientovány v rovině povlaku ve filmech odlévaných rozpouštědlem. Studie provedené Frankem také odhalily, že zatímco hlavní řetězce poly(di-n-hexylsilanu) nanesené na křemenném substrátu jsou uspořádány přednostně v rovině filmu, střední orientace poly(ethylenoxidů) (PEO) molekuly na oxidovaném křemíkovém substrátu jsou v povrchově normálním směru. Dále zjistili, že lamelární krystal PEO vykazuje zajímavou morfologii a orientaci závislou na tloušťce filmu. Vyšší stupeň orientace polymerních řetězců v blízkosti substrátu také uvedli Cohen a Reich pro filmy vytvořené máčením. [6]

Tenké polymerní filmy nalézají uplatnění od druhé poloviny devadesátých let předešlého století v mnoha důležitých aplikacích organické mikroelektroniky, jako jsou aktivní vrstvy, ochranné vrstvy nebo antistatické vrstvy. Dalšími důležitými odvětvími, které nelze opomenout, jsou oblasti farmacie, medicíny a biomedicíny, optiky, ale i průmysly zabývající se výrobou automobilů a letadel. [7-8]

Převážné množství současných studií se zaměřuje zejména na využití v elektronice, kde bývají využívány polymerní filmy se specifickými elektrickými vlastnostmi. Těch je využíváno při tvorbě široké škály mikročipů, mikrobaterií, magnetických vrstev, piezoelektrických článků a v neposlední řadě také v oblasti tvorby polovodičových LED diod. [9]

Princip funkce polovodičových LED diod je založen na principu elektroluminiscence, kdy filmy po vložení do elektrického pole či obvodu vyzařují různé druhy elektromagnetického záření. Hlavní výhodou oproti konvenčním způsobům generování záření jsou LED diody levnější, co se výroby týče. Dalšími klady, kterými LED, OLED, QLED a AMOLED (používané u mobilních zařízení) technologie předčí běžně využívané zdroje záření, jsou mechanická odolnost a vyšší účinnost při poměru spotřeby k výkonu. [10-11]

Hlavními typy polymerů emitujících záření používaných při výrobě LED diod běžně bývají polymery obsahující ve své struktuře π nebo σ -konjugované vazby. Jednotlivé typy jsou popsány v následujících kapitolách. [12]

2 POLYMERNÍ MATRICE

První zmínka o vodivém polymeru sahá daleko do poloviny 19. století, kdy Henry Letheby zkoumal elektrochemické a chemické oxidační produkty anilinu v kyselém prostředí. Ten poznamenal, že redukovaná forma byla bezbarvá, ale oxidované formy byly tmavě modré. V té době ale ještě nikdo netušil, že se jedná o polymer a už vůbec ne, že o polymer vodivý. [13]

Avšak na první polymer vykazující v praxi využitelné vlastnosti si musela vědecká komunita počkat do začátku 60. let 20. století, kdy Australané B. A. Bolto, D. E. Weiss a jejich kolektiv připravili deriváty polypyrrolu s měrným odporem dosahujícím hodnoty pouze $1 \Omega \cdot \text{cm}$. Obdobných výsledků dosahovaly v té době také experimenty s polyacetylenem. Do té doby byly organické sloučeniny kategoricky brány jako izolanty nebo v krajním případě jako velmi slabě vodivé polovodiče. V návaznosti na předešlé práce pokračoval ve výzkumu vodivých polymerů DeSurville s jeho týmem a Diaz a Logan, kteří se zasloužili o tvorbu prvních vodivých filmů z polyanilinu, které bylo možné využít jako elektrody. [14-16]

Další zajímavou oblastí výzkumu, která se sice pohybuje v kvantové sféře menší než 100 nanometrů, jsou "molekulární" elektronické procesy, které se mohou při synergii účinků projevit v makroskopickém měřítku. Příklady zahrnují kvantové tunelování, negativní odpor, fonony asistované skákání a polarony. V roce 1977 A. J. Heeger, A. MacDiarmid a H. Shirakawa dovedli výzkum v této oblasti za použití oxidovaného polyacetylen dopovaného jódem až k takovému celosvětovému průlomu, že jim byla v roce 2000 udělena Nobelova cena za chemii „za objev a vývoj vodivých polymerů“. Polyacetylen sám o sobě sice nenašel praktické uplatnění, ale přitáhl pozornost vědců a podpořil rychlý růst tohoto vědního oboru. Od konce 80. let se OLED displeje staly hlavní a v současnosti nejrychleji se rozšiřující aplikací tenkých filmů tvořených vodivými polymery. [17-20]

2.1 π -konjugované polymerní polovodiče

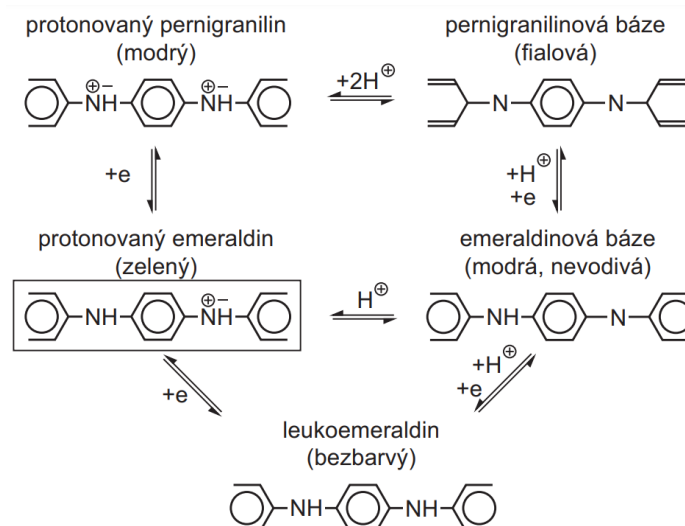
Prvním ze dvou typů polovodivých polymerních matric jsou polymery, jejichž řetězce jsou tvořené π -konjugovanými vazbami. Oproti tradičním polymerům, které mají valenční elektrony vázány v sp^3 hybridizovaných kovalentních vazbách, které znemožňují pohyblivost vazebných elektronů, a tudíž nepřispívají k elektrické vodivosti materiálu, jsou π -konjugované polymerní vazby tvořeny sp^2 hybridizovanými orbitály. Jeden valenční

elektron na každém uhlíku sídlí v orbitalu p_z , který je v ortogonální poloze vůči zbylým třem σ vazbám. Všechny orbitály p_z po délce konjugovaných vazeb se vzájemně spojují do molekulově relativně široké sady delokalizovaných orbitalů. Elektrony v těchto delokalizovaných orbitalech mají vysokou pohyblivost. Pokud je materiál vystaven oxidujícímu prostředí, mohou být ze své polohy vytrženy, čímž dojde k přesunu elektrického náboje. Možná je i opačná situace, kdy budou tyto vazby vystaveny redukcí, což zapříčiní včlenění přebytku elektronů do jejich struktury. V praxi je však většina polymerních vodičů dopována oxidovadlem z důvodu vzniku p-typu materiálu diody. Tyto polymery se vyznačují střídáním jednoduché a dvojně kovalentní vazby v hlavním řetězci makromolekulárního řetězce. V konečném důsledku jsou si však tyto vazby z pohledu kvantové mechaniky rovnocenné a bývají také někdy označovány jako 1,5 vazby. Podobné vlastnosti jako polymery obsahující konjugované dvojně nebo trojně vazby v hlavním řetězci vykazují ale také polymery obsahující konjugované vazby na postranním řetězci, popř. substituentu a nemusí se vždy jednat pouze o alifatické řetězce. Přítomnost aromatických kruhů nebo konjugovaných dvojných vazeb u cyklických části molekul může rovněž sloužit jako donor delokalizovaných elektronů schopných přenosu elektrického náboje. [21-24]

Redoxní dopování vodivých polymerů je ve své podstatě analogické s dopováním křemíkových polovodičů, kde je přidavkem fosforu nebo boru docíleno vzniku n-typu, popř. p-typu polovodiče.

2.1.1 Polyanilin

Polyanilin je vodivý polymer a organický polovodič, který se dostal do popředí zájmu od 80. let 20. století kvůli jeho elektrické vodivosti a mechanickým vlastnostem. Polyanilin je jedním z nejvíce studovaných vodivých polymerů. Při jeho přípravě z anilinu se může vyskytovat v několika formách. Typy polyanilinu spolu s jednotlivými přechody jsou znázorněny na Obrázku 1. [25]

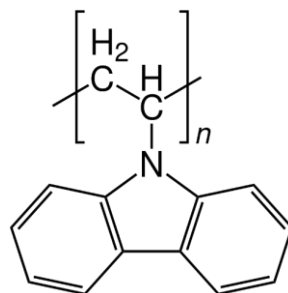


Obrázek 1 - Formy polyanilinu a přechody mezi nimi [26]

Mezi hlavní aplikace patří výroba desek plošných spojů, kde zajišťuje finální povrchové úpravy (používané v milionech m^2 každý rok) antistatické a antikorozi vlastnosti. Polyanilin a jeho deriváty se také používají jako prekurzor pro výrobu uhlíkových materiálů dopovaných dusíkem prostřednictvím vysokoteplotního tepelného opracování. Tištěné senzory na bázi emeraldinového polyanilinu si získaly velkou pozornost také díky zpracovatelnosti pomocí běžně rozšířených metod, kde je využíváno sítotisku, inkoustového tisku nebo aerosolového tryskového tisku. [27-30]

2.1.2 Polyvinylkarbazol

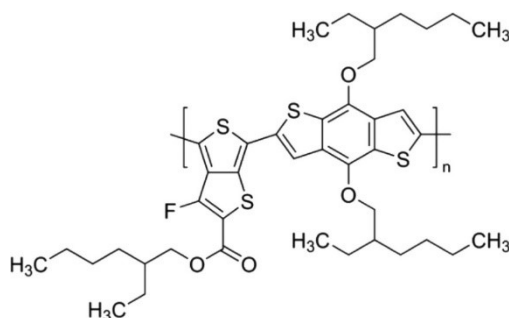
Prvním z příkladů π -konjugovaných vodivých polymerů je polyvinylkarbazol. Tento teplotně velmi odolný termoplastický polymer, vyráběný radikálovou polymerací z N-vinylkarbazolu se stal předmětem mnoha starších i novějších studií. Polyvinylkarbazol je fotovodivý, což znamená, že při ozáření elektromagnetickým zářením zvyšuje svojí elektrickou vodivost. Za tímto účelem je využíván zejména při výrobě fotorefrakčních součástí nebo OLED zařízení. Zajímavou prací zabývající se tvorbou polyvinylkarbazolových filmů metodou depozice par je například článek, na kterém se podíleli M. Tamada, H. Omichi a N. Okui. Další článek se zabýval fotoluminiscencí polyvinylkarbazolových filmů dopovaných fullereny. Ty vykazovaly lepší fotoluminiscenční vlastnosti oproti čistým fullerenovým vrstvám nebo maticím tvořených jinými polymery. Strukturální vzorec polyvinylkarbazolu je zobrazen na Obrázku 2. [31-32]



Obrázek 2 - Strukturální vzorec polyvinylkarbazolu [33]

2.1.3 PBT7

PBT7 (celým názvem Poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]]) je další z řady polymerů obsahující ve své struktuře π -konjugované vazby. Ačkoliv tento polymer nepatří mezi nejkomerčnější, nachází uplatnění na poli vývoje perovskitových solárních článků. Ty jsou pojmenovány podle minerálu perovskitu. Minerál má obecné chemické složení CaTiO_3 . Perovskitové solární články jsou tvořeny sloučeninami se stejnou krystalickou strukturou. Většinou se jedná o sloučeniny na bázi methylamoniových halogenidů olova nebo cínu. V publikaci od Wanga a jeho výzkumného týmu [34] byl PBT7 využit k vylepšení povrchových vlastností perovskitových solárních článků, kde přispěl k menším povrchovým defektům, k menším defektům v krystalové mřížce a k lepší homogenitě krystalové struktury. Strukturální vzorec PBT7 zachycuje Obrázek 3. [37-41]



Obrázek 3 - Strukturální vzorec PBT7 [40]

2.1.4 Polyacetyleny

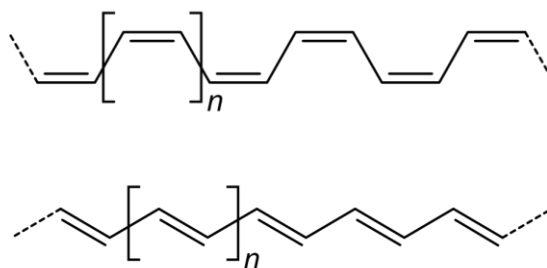
Polyacetylen se skládá z dlouhého řetězce atomů uhlíků spojenými střídajícími se jednoduchými a dvojnými vazbami. Každý uhlík má na sobě vázaný právě jeden atom vodíku. Dvojně vazby mohou mít buď *cis*, nebo *trans* geometrii. Řízení syntézy každého

izomeru polymeru, *cis*-polyacetylenu nebo *trans*-polyacetylenu, se provádí změnou teploty, při které reakce probíhá. *Cis* forma polymeru je termodynamicky méně stabilní než *trans* forma. Navzdory konjugované povaze polyacetylenového řetězce nejsou všechny vazby uhlík-uhlík v materiálu rovnocenné: existují zde i zřetelné alternace jednoduché a dvojité vazby. Každý atom vodíku může být nahrazen jinou funkční skupinou. Substituované polyacetylenové řetězce bývají však tužší než jeho nesubstituovaná běžná verze. Kromě toho umístění různých funkčních skupin jako substituentů na hlavní řetězec polymeru vede ke zkroucené konformaci polymerního řetězce a tím k narušení konjugace vazeb. [41]

Struktura polyacetylenových filmů byla zkoumána infračervenou i Ramanovou spektroskopií a bylo zjištěno, že struktura závisí na podmínkách syntézy. Pokud je syntéza prováděna pod $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, převažuje *cis* forma, zatímco nad $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ je upřednostňována forma *trans*. Při pokojové teplotě poskytuje polymerace poměr *cis:trans* 60:40. Filmy obsahující *cis* formu mají měděný vzhled, zatímco *trans* forma je stříbrná. Filmy z *cis*-polyacetylenu jsou velmi flexibilní a snadno podléhají protahování, zatímco *trans*-polyacetylen je mnohem křehčí. [42-44]

Syntéza a metoda zpracování polyacetylenových filmů ovlivňuje jejich výsledné vlastnosti. Zvýšení poměru katalyzátoru vytváří tlustší filmy s lepším dlouhým poměrem, což umožňuje jejich další natahování. Nižší dávky katalyzátoru vedou k tvorbě tmavě červených gelů, které lze přeměnit na filmy řezáním a lisováním mezi skleněnými deskami. Materiál podobný pěně lze získat z gelu za pomoci benzenu. Směs se poté zmrazí a benzen sublimuje z výsledného porézního materiálu. [44, 47]

Při zpracování a aplikacích polyacetylenových filmů se většina běžných způsobů přípravy potýká s četnými problémy. Jsou totiž nerozpustné v rozpouštědlech, což v podstatě znemožňuje zpracování materiálu. Zatímco *cis* i *trans*-polyacetylen vykazují vysokou tepelnou stabilitu, vystavení vzduchu způsobuje velký pokles pružnosti a vodivosti. Když je polyacetylen vystaven vzduchu, dochází také k oxidaci hlavního řetězce vlivem vzdušného kyslíku. Infračervená spektroskopie filmů, u nichž bylo provedeno zrychlené stárnutí, ukázala tvorbu karbonylových skupin, epoxidů a peroxidů. Překrytí polyethylenem nebo obyčejným voskem může oxidaci dočasně zpomalit, avšak skleněný překryv zajišťoval téměř úplnou stabilitu. Strukturální vzorec nesubstituovaného *cis* a *trans*-polyacetylenu je znázorněn na Obrázku 4. [44, 47-49]



Obrázek 4 - Strukturální vzorce polyacetyleny (cis – nahoře; trans – dole) [49]

Jak již bylo zmíněno v kapitole o historii vodivých polymerů, polyacetylen nenašel žádné komerční využití. Dopomohl však k pozornosti, která se začala ubírat právě směrem k jiným vodivým polymerům, z kterých je možné vytvářet ultratenké filmy formováním z roztoku. Dnešní pokrokové technologie se tedy zaměřují spíše na aplikační využití polythiofenu a polyanilinu. Velmi zajímavá oblast dalšího vývoje je pak především obor molekulární elektroniky zabývající se zmenšováním elektronických součástek na velikosti pouhých molekul. Pokrok v této oblasti by znamenal obrovský skok na poli výpočetní techniky a zcela by rozšiřoval Moorův zákon za hranice předpokládaných limitů malých křemíkových integrovaných obvodů. [18]

Dalšími π -konjugovanými polymery jsou např.:

- Polyfluoreny, Polyfenyleny, Polypyreny, Polyazuleny, Polynaftaleny
- Polypyrroly, Polykarbazoly, Polyindoly, Polyazepiny
- Polythiofeny, PEDOT, PPS

2.2 σ -konjugované polymerní polovodiče

2.2.1 Polysilany

Polysilany jsou organokřemičité sloučeniny se vzorcem $(R_2Si)_n$. Jsou příbuznými tradičních organických polymerů, ale jejich hlavní řetězec je složen z atomů křemíku. Vykazují výrazné optické a elektrické vlastnosti. Průmyslově se používají především jako prekurzory karbidu křemíku. Nejjednodušší polysilan by byl $(SiH_2)_n$, který je ale spíše teoretický, nikoli praktický. Polysilany vykazují zajímavé optické vlastnosti a elektronické vlastnosti. Tyto polymery, které se skládají z nasycených křemíkových řetězců, vykazují silné optické absorpční pásy v blízkém ultrafialovém záření při podstatně nižších energiích než jejich polyalkanové analogy. Jejich absorpance se výrazně mění s délkou řetězce. Mají

rovněž zajímavé vlastnosti, které nejsou u běžně konjugovaných polymerů tak zjevné. Jsou velmi rozpustné v běžných nehydroxylových rozpouštědlech a vykazují účinnou fluorescenci. Jejich negativními jevy jsou snadná UV-degradace, což znesnadňuje zkoumání v této oblasti spektra. Další jejich vlastností je tvorba metastabilních stavů. Využití nalézají například při výrobě solárních článků, kde i jediná molekula dokáže přeměnit energii záření na energii elektrickou. Uplatnění nacházejí také v litografii. [50-52]

Polysilany bývají vyobrazovány jako systémy se soubory konjugovaných segmentů oddělených konformační poruchou v segmentovém modelu. Segmentová distribuce polysilanů souvisí s konformací polymerního řetězce. Například poly(di-n-hexylsilan) má v roztoku při pokojové teplotě konformaci náhodného klubka. To znamená, že v polymeru existují různé konjugované segmenty. Tyto konjugované segmenty mají různá absorpční spektra a maxima těchto spekter. S ohledem na tuto skutečnost mají širokou absorpci v blízké ultrafialové oblasti. Měření anizotropie fluorescence v ustáleném stavu a ve stavu časově závislém nepřímo naznačuje, že excitované stavy v konjugovaných segmentech migrují z kratších konjugovaných segmentů k delším. [53-54]

Polymethyfenylsilan je například využíván při tvorbě kapalných krystalů. Za zmínku stojí například jeden ze starších článků zabývajících se právě touto tematikou. [55]

2.2.2 Polysiliny

Polysiliny jsou organokřemičité sloučeniny s obecným vzorcem $(RSi)_n$. Ačkoliv je jejich název podobným k názvu alkynů, polysiliny jsou třídou náhodných síťových polymerů na bázi křemíku složených primárně z tetraedrických křemíkových center, z nichž každé je spojeno s jedním uhlíkovým a třemi křemíkovými atomy. Jsou známy methylové a hexylové deriváty. Kdy poly(methylsilin) je tmavě žlutý prášek tvořící koloidní suspenzi s tetrahydrofuranem, etherem a toluenem. Tato suspenze je čirá a málo viskózní a může být deponována ve formě tenkého filmu na různé substráty. Při termolytickém rozkladu se poly(methylsilin) rozkládá na karbid křemíku. Pozornost těchto materiálů přitahovaly zejména jejich optické vlastnosti, avšak jinak se do povědomí vědecké komunity příliš nevšítily. [56-57]

3 PŘÍŠADY DO TENKÝCH FILMŮ

Každý dopant může být aditivum, ale ne každé aditivum je dopant. O dopantech hovoříme v případě, kdy materiálu propůjčují specifické elektrické nebo optické vlastnosti.

Dopování je často používaná metoda ke změně materiálových vlastností, při které se jeden nebo více prvků nebo sloučenin dopuje do substrátu za účelem vytvoření specifických elektrických a/nebo optických vlastností. Mnoho studií ukázalo, že dopování TiO_2 prvky, jako je dusík, uhlík, fluor, jód a/nebo železo, může vést k nezbytnému úzkému zakázanému pásmu, který umožní větší odezvu na viditelné světlo, což může zvýšit celkovou fotokatalytickou aktivitu. [58]

Pokud jsou nízkomolekulární složky součástí tenkého filmu, tj. polymerní matrice, je pro jejich funkci důležité, aby byla zajištěna jejich stabilita a aby nedocházelo k difúzi a migraci dopantu či aditiva z filmu. Jak je demonstrováno v experimentální části, tak právě vliv teploty, který se projevuje relaxací řetězců polymerní matrice, přispívá k nestabilitě dopantů či aditiv ve filmu.

3.1 Základní typy a funkce aditiv a dopantů

3.1.1 Nanoplňiva

Nanoplňiva mohou nabývat různých tvarů a rozměrů. Pro splnění podmínky nanoplňiva však musí být jeden rozměr menší než 1 μm . Známá jsou například vrstevnatá 2D plňiva, která bývají tvořeny obvykle minerálními jíly (aluminosilikátové minerály) jejichž silikátové vrstvy jsou schopny se v polymerní matrici rozdělit na extrémně tenké krystalové struktury skládající se v některých případech až z monovrstvy. Takto vytvořené vrstvy mívají obvykle tloušťku po 1 nm. Zajišťují vysokou tuhost, skvělé bariérové vlastnosti a fungují také částečně jako retardéry hoření. [59-61]

Při zabudovávání 2D nanoplňiv do matrice polymeru rozlišujeme dva pojmy. A to interkalaci (zabudování molekul polymeru do vrstevnaté struktury jílu) a exfoliaci (úplné oddálení silikátových vrstev). [59-61]

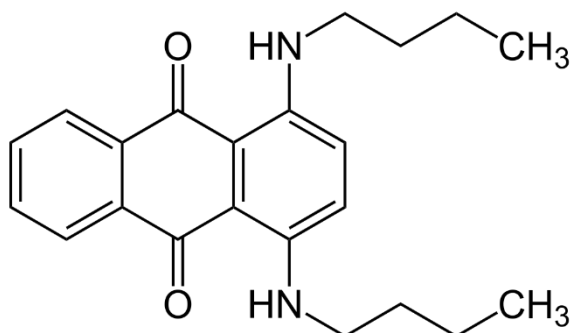
Jíly, jež se k těmto účelům používají, jsou skupiny kaolinitů, montmorillonit, slída nebo například chloritanová skupina jílu. Nejvýznamnějším a nejpoužívanějším je však montmorillonit. K jeho zakomponování do matrice polymeru je však zapotřebí interkalačních činidel, která bývají tvořena nejčastěji alkylamonnými ionty. Ty zajišťují

kompatibilitu hydrofilního montmorillonitu s hydrofobními polymery. Dalšími 2D plnivými, které určitě stojí za zmínku, jsou 2D struktury oxidu křemičitého a nitridu boritého nebo například fylosilikáty a vrstvené podvojně hydroxidy. [59, 62-66]

Dalšími typickými nanoplivými jsou nanovlákna, fullereny a nanotrubičky. Uhlíková nanopliviva se vyrábějí nejčastěji katalytickým rozkladem oxidů uhlíku nebo plynných uhlovodíků v přítomnosti kovových částic při teplotách okolo 800 °C. Fullereny se získávají z grafitu nebo organických sloučenin po vložení do výboje elektrického oblouku nebo za použití pyrolýzy laserem. Jejich neobvyklé prostorové uspořádání může být využito také k enkapsulaci heteroatomu pro jeho zavedení do polymerní matrice za účelem zlepšení vlastností. Výše zmíněná nanopliviva na bázi uhlíku je možné využít jako nosiče elektrického náboje nebo k výraznému posílení mechanických vlastností. [67-68]

3.1.2 Pigmenty a barviva

Pigmenty jsou materiály, které pomocí selektivního pohlcování určité části spektra způsobí, že je výsledná barva materiálu (polymeru) dána spektrem odražených vlnových délek světla. Oproti barvivům se liší tím, že nejsou v polymerní matrice rozpustné. Vytvářejí tedy separovanou fázi. Pigmenty mohou být jak přírodní, tak syntetické, ale lze je dělit i podle původu hmoty na anorganické a organické. Typickými zástupci pigmentů jsou například TiO_2 , saze, oxidy železa, azo-pigmenty nebo například chinakridony. Barviva oproti tomu bývají pouze organického původu. Klasické skupiny používaných barviv jsou například perinony nebo antrachinony. Při studiu modelového chování dopantu byl v této práci použit právě zástupce antrachinonů, přesněji: 1,4-bis(butylamino)antrachinon (SBII) jehož chemická struktura je znázorněna na Obrázku 5.



Obrázek 5 - Chemická struktura použitého barviva [69]

Dalšími nekonvenčními barvivy a pigmenty, které se však dají použít při studiu modelového chování aditiv, jsou fluorescentní barviva nebo kovové pigmenty (tenké vločky). [70-71]

3.1.3 Stabilizátory

Stabilizátory jsou široká skupina aditiv, které výrazně mění odolnost polymerní matrice vůči vnějším vlivům a zajišťují tak delší životnost.

První typickou skupinou stabilizátorů jsou UV-absorbéry. Jak z názvu vypovídá, jedná se o látky redukující množství UV-světla absorbovaného chromofory. Všechny UV-absorbéry jsou založeny na stejném principu, a to na principu tautomerie (zvláštní případ izomerie), kdy při absorpci UV-záření přechází látka ze své keto-formy na enol-formu. Takto získaná energie je poté disipována do okolí za přechodu zpět na keto-formu. Jako zástupce bych zde uvedl například 2-hydroxybenzofenon, hydroxyfenylbenzotriazol nebo 2-hydroxyfenyl-S-triazin. [70-71]

Další skupina stabilizátorů, která významně ovlivňuje vlastnosti polymerní matrice, jsou antioxidanty. Ty budou v kontextu s polymerními filmy hrát roli zejména při venkovních aplikacích. Antioxidanty efektivně zabraňují tvorbě volných radikálů a peroxy-sloučenin, které se nejvíce podílejí na zhoršení kvalitativních vlastností polymerní matrice. [70-71]

3.1.4 Vodivé přísady

Velmi důležitou skupinou aditiv vylepšující vlastnosti polymerní matrice jsou vodivé přísady. Nejjednodušší variantou, jak docílit vodivosti je přimíchání do taveniny nebo roztoku polymeru částice vodivých kovů. Toto řešení s sebou však přináší nemalé úskalí, a to často nežádoucí zvýšení hmotnosti, či možnost koroze. Z tohoto důvodu se vědecké snahy posledních let zaměřují na vývoj kompozitů obsahující vodivé plasty. Jejich malá tepelná stabilita a často nestálost na vzduchu, však tyto snahy komplikuje. [70-71]

Polymery, které mají dobrou tepelnou odolnost, a zároveň zajišťují elektrickou vodivost, jsou například „žebříkovité“ polymery. Ty se vyrábějí buď pyrolýzou polyakrylonitrilu, nebo polykondenzací tetrafunkčních monomerů. Typickými příklady takovýchto monomerů může být aromatický tetraamin nebo aromatický tetraketon. Negativem těchto polymerů je ale jejich velká tuhost řetězce, která zapříčiňuje nemožnost zpracování běžnými technologiemi kromě přípravy tenkých filmů z roztoků. [11]

3.2 Využití aditiv a dopantů

Výše uvedené kapitoly zahrnovaly pouze aditiva významně ovlivňující polymerní matici ve vztahu k polymerním filmům. Vliv nanoplniv na bázi uhlíku, jako jsou uhlíkové nanotrubičky, může výrazně ovlivnit elektrické vlastnosti vytvořených filmů. Velikou roli hraje také obsah plnění. A to jak u uhlíkatých struktur, tak u žebříkovitých polymerů a práškových plniv na bázi kovů. Vliv plnění je vyobrazen v následující Tabulce 1.

Tabulka 1 - Vliv množství aditiva na vodivost

Poloha částic	Vodivost
Částice nejsou v kontaktu	Vodivost se mění málo nebo vůbec, kompozit je izolant k náchylností k polarizaci
Částice jsou velmi blízko sebe	Vzdálenost do 10 nm může být elektronem přeskočena, kompozit může být vodivý
Částice jsou v kontaktu	Kompozit je vodivý díky vodivé síti

Další oblastí využití aditiv je zvýšení odolnosti vůči povětrnostním podmínkám. Toho může být efektivně využito například u solárních článků. Správná volba pigmentu může zaručit silnější nebo naopak slabší pohlcování elektromagnetického záření. Dalšími dopanty, jejichž aplikace by měla praktické využití, jsou donory a akceptory elektronů, které mohou posílit elektrické vlastnosti některých vodivých polymerů.

4 STUDIUM STRUKTURNÍCH VLASTNOSTÍ TENKÝCH POLYMERNÍCH FILMŮ

Tenké polymerní filmy jsou s výhodou studovány pomocí spektroskopických a mikroskopických metod. Existuje velké množství spektroskopických metod používaných ke studiu tenkých filmů, jako jsou např. infračervená (IČ), UV-Vis absorpční, fluorimetrie či rentgenová difrakce. Ty lze využít i pro studium strukturních jevů vyvolaných například zvýšením teploty. Samotné hodnocení regionu teploty skelného přechodu je u tenkých filmů specifickým problémem, který je zapříčiněn faktory popsány výše. Mimo to lze pro popis skelného přechodu a relaxací řetězců využít spektroskopickou elipsometrii.

Elipsometrie je spektroskopická metoda vhodná pro zkoumání dielektrických vlastností (komplexní index lomu nebo dielektrické funkce) tenkých vrstev. Elipsometrie měří změnu polarizace při odrazu nebo přenosu a porovnává ji s modelem. [7, 72]

Může být použita k charakterizaci složení, drsnosti, tloušťky (hloubky), krystalické povahy, koncentrace dopantu, elektrické vodivosti a spousty dalších materiálových vlastností. Je velmi citlivá na změnu optické odezvy dopadajícího záření, které interaguje se zkoumaným materiálem. [7, 72]

Spektroskopický elipsometr lze nalézt ve většině analytických laboratoří zabývajících se studiem tenkých filmů. Elipsometrie se stává také čím dál zajímavější pro výzkumníky v jiných oborech, jako je biologie a medicína. Tyto oblasti představují nové výzvy pro techniku, jako jsou měření na nestabilních površích kapalin a mikroskopické zobrazovací techniky. [7, 72]

Další z metod využívaných ke studiu tenkých filmů je rentgenová krystalografie (XRD). Rentgenová krystalografie je experimentální vědní obor určující atomovou a molekulární strukturu krystalu, jehož krystalická struktura způsobuje difrakci dopadajících rentgenových paprsků do mnoha specifických směrů. Měřením úhlů a intenzit takto ohnutých paprsků může krystalograf vytvořit trojrozměrný obraz hustoty elektronů v krystalu. Z této elektronové hustoty lze určit střední polohy atomů v krystalu, jejich chemické vazby, jejich krystalografickou poruchu a různé další informace. [73-74]

4.1 Reflexně-absorpční infračervená spektroskopie

Přístroj, který určuje absorpční spektrum sloučeniny, se nazývá infračervený spektrometr. V organických laboratořích se běžně používá IČ spektrometr s Fourierovou transformací (FT), který poskytuje spektra v běžném rozsahu $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Spektra lze měřit ve dvou třech režimech, transmisním i reflexním, přičemž existuje řada metod pro analýzu, aby bylo možné změřit spektrum různých typů vzorků. Mezi tyto metody patří především, ATR, DRIFT, reflexní měření tenkých filmů či transmisní měření vzorku v tabletách. [75]

Reflexně-absorpční infračervená spektroskopie je specifická metoda vhodná pro analýzu tenkých a ultra tenkých filmů na odrazivých substrátech (většinou zlatých). Je to moderní nedestruktivní metoda, jejíž podstatou je zrcadlový odraz na substrátu, který je nosičem filmu (úhel dopadu je totožný s úhlem odrazu). Množství odraženého světla silně závisí na absorpčních vlastnostech vzorku, úhlu dopadu, kvalitě povrchu a indexu lomu vzorku. [76]

Metoda měření je spojena se studiem tenkých filmů na zrcadlicích plochách, jako jsou vrstvy a nátěry na kovových podložkách. Záření při tomto typu měření majoritně prochází povrchovým filmem. Poté se odráží od zrcadlicí podložky, znovu prochází filmem a je detekováno. Získané reflexně-absorpční spektrum je identické s transmisním spektrem. Obvykle je IČ na vzorek nasměrováno pod úhlem 30° , avšak jsou dostupné i přístroje, u kterých je možné nastavit různé úhly dopadu, a tak ovlivnit citlivost (se zvětšujícím se úhlem dopadu se zvětšuje část vzorku, nímž musí paprsek projít). Měření reflexně-absorpčních spekter monomolekulárních filmů je prováděno obvykle tzv. grazing úhlem ($70\text{--}85^\circ$). [76]

4.2 UV-Vis spektroskopie

U atomu, který absorbuje ultrafialové záření, se absorpční spektrum někdy skládá z velmi ostré čáry, jak by se dalo očekávat u kvantovaného procesu probíhajícího mezi dvěma hladinami energetické úrovně. U molekul však k absorpci UV záření obvykle dochází v širokém rozsahu vlnových délek, protože molekuly (na rozdíl od atomů) mají obvykle mnoho typů valenčních vibrací a rotací při pokojové teplotě. Ve skutečnosti nelze vibrace molekul úplně „zmrazit“ ani při velmi nízkých teplotách. V důsledku toho má soubor molekul obecně mnoho stavů vibračních a rotačních změn. Energetické hladiny pro tyto stavy jsou docela blízko sebe, což odpovídá energetickým rozdílům podstatně menším, než je tomu u elektronů. Rotační a vibrační úrovně se tak překrývají na elektronových úrovních. Molekula tedy může podléhat elektronické a vibračně-rotační excitaci současně.

Jelikož existuje velké množství možných přechodů, každý se od ostatních liší jen nepatrně. Každý elektronový přechod sestává z velkého počtu řádků rozmístěných tak blízko, že je spektrofotometr nedokáže zobrazit. Z těchto typů kombinovaných přechodů lze pozorovat, že UV spektrum molekul se obvykle skládá ze širokého pásu absorpce se středem blízko vlnové délky hlavního přechodu. [77]

4.3 Mikroskopie

Mikroskopie je souhrn aplikací optiky, které se využívají k zobrazení struktur, které nejsou viditelné pouhým okem. Oko (biofyzika) rozliší strukturu jednotlivých bodů (detailů), které jsou od sebe vzdáleny 0,2 mm a k tomu, aby bylo schopné rozlišit i menší struktury, je nutné zvětšit pozorovací úhel. Různé způsoby mikroskopického zobrazování se rozlišují na základě druhu záření přicházejícího do objektu (světlo, ultrafialové záření, polarizované světlo, infračervené záření apod.), nebo podle způsobu uspořádání optické soustavy (procházející světlo, odražené světlo, emitované fluorescencí apod.). Tam, kde nestačí rozlišovací schopnost světelné mikroskopie (rozliší 200 nm), se používá mikroskopie elektronová nebo mikroskopie atomárních sil, které rozliší detaily na úrovni 0,1 nm.

Existuje mnoho typů mikroskopů a mohou být seskupeny různými způsoby. Jedním ze způsobů je popsat metodu, kterou přístroj používá k interakci se vzorkem a vytváření obrázků, buď vysláním paprsku světla nebo elektronů skrz vzorek v jeho optické dráze, detekcí fotonových emisí ze vzorku nebo skenováním napříč a krátkou vzdálenost od povrchu vzorku pomocí sondy. Nejběžnějším mikroskopem (a prvním, který byl vynalezen) je optický mikroskop, který používá čočky k lomu viditelného světla, které prošlo vzorkem s tenkými řezy a vytvořilo pozorovatelný obraz. Tam, kde nestačí rozlišovací schopnost světelné mikroskopie (rozliší 200 nm), se používá mikroskopie elektronová nebo mikroskopie atomárních sil, které rozliší detaily na úrovni 0,1 nm. [78-79]

4.4 Profilometrie

Profilometrie je metoda, která zkoumá povrchové vlastnosti materiálů (např. drsnost, tloušťku atd). Při měření se využívá přístroj zvaný profilometr, jehož vertikální rozlišení je v jednotkách nanometrů. [80]

Profilometry je možné rozdělit dle způsobu snímání povrchu na:

- kontaktní (mechanické)
- bezkontaktní (optické)

Již z názvů je patrné, že rozdíl mezi těmito dvěma skupinami je založen pouze na přítomnosti (či absenci) kontaktu přístroje se zkoumaným předmětem. U kontaktní profilometrie, při níž se hrot profilometru přímo dotýká zkoumané oblasti je záznam vytvořen z jejího vertikálního vychylování při horizontálním pohybu po povrchu. Jehla bývá obvykle vyrobena z odolného materiálu. [80]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 CÍLE PRÁCE

- 1) Z vhodného polymeru a nízkomolekulárního aditiva (barviva) připravit tenké filmy o různé koncentraci polymeru a barviva metodou spin coating.
- 2) Vystavit připravené tenké polymerní filmy a filmy polymer-barvivo zvýšené teplotě (annealing).
- 3) Popsat změny v tloušťce a povrchové struktuře filmu pomocí mikroskopické a profilometrické analýzy.
- 4) Zhodnotit vliv koncentrace nízkomolekulárního barviva a zahřívání filmů (annealing) na infračervená a UV-Vis absorpční spektra tenkého filmu a stejnými metodami popsat změny ve struktuře filmu vyvolané zvýšením teploty, tj. popsat relaxaci makromolekul a migraci nízkomolekulární látky ve filmu.

6 MATERIÁLY PRO PŘÍPRAVU TENKÝCH FILMŮ

Pro přípravu tenkých filmů byl použit polystyren (PS192, Mw 192 000, Sigma Aldrich) a polystyren s nižší hmotností (PS35, Mw 35 000, Sigma Aldrich). Oba typy PS byly využity pro přípravu roztoků pro depozici tenkých filmů. Jako rozpouštědlo byl použit toluen (p.a., Sigma Aldrich). Mimo roztoků PS byly připraveny také roztoky PS spolu s 1,4-bis(butylamino)anthrachinonem (SBII, Sigma Aldrich), což je modré anthrachinonové barvivo používané k barvení uhlovodíkových a alkoholových rozpouštědel. Používá se také k barvení tuků, olejů a vosků a jako barvivo v některých lacích a inkoustech. Některé země jej využívají také pro barvení paliv k odlišení a k prevenci před neúmyslným požitím. Uplatnění nachází také v analytické chemii. [81]

Pro experimentální část byl zvolen PS s teplotou skelného přechodu okolo 100 °C o dvou rozdílných molekulových hmotnostech. PS je značně prozkoumaný materiál a je dobře ohodnocen i ve formě tenkých filmů pomocí spektroskopických metod, což z něho činí ideální volbu pro demonstraci experimentů. Získané poznatky týkající se struktury lze poté zobecnit a aplikovat i na další polymerní tenké filmy připravené např. z konjugovaných polymerů. Z pokusných barviv byla vybrána modrá Sudan Blue II z důvodu jeho dobré rozpustnosti v toluenu a poměrně silné barevnosti i při velice nízkých koncentracích, což napomáhalo přesnějšimu spektroskopickému a optickému měření. Roztoky připravené z výše uvedené kombinace polymer-barvivo byly využity pro přípravu tenkých filmů za účelem zkoumání vlivu Mw polymeru, koncentrace barviva a tepelného zpracování filmů (annealing) na teplotní doménu skelného přechodu filmu včetně α , a β relaxace. Stabilita tenkého filmu při zvýšené teplotě, a především při skelném přechodu byla demonstrována popisem migrace molekul barviva z filmu.

Pro dílčí přípravné operace byla použita následující rozpouštědla – toluen (p.a., Sigma Aldrich), isopropanol (Sigma Aldrich), aceton (p.a., VWR) a destilovaná voda

7 PŘÍPRAVA TENKÝCH FILMŮ

Příprava filmů probíhala v laboratorních prostorách Centra polymerních systému Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně při teplotě 25 °C. Při práci byl neustále kladen důraz na čistotu používaného laboratorního vybavení za současného používání ochranných rukavic.

7.1 Příprava roztoků polymeru s barvivem

Vážení probíhalo na analytických vahách, avšak z důvodu použití granulátu, nebyly poměry barviva vůči polymeru připravených vzorků dokonale přesné. Granulát byl spolu s barvivem vážen a po přidání rozpouštědla uchováván ve vialkách. Navážky PS se pohybovaly okolo 150 mg. Konkrétní navážky barviva pro PS35 a PS192 jsou uvedeny v Tabulkách 2 a 3.

Tabulka 2 - Navážky a koncentrace roztoků s PS35

Poměr polymer/barvivo v tenkém filmu	30:1	5:1	Čistý PS
Hmotnost barviva (mg)	5,1	31,1	0
Hmotnost PS (mg)	153	154	157
Objem toluenu (ml)	5	5	5
Koncentrace barviva (mmol/l)	3,339	17,74	0

K rozpouštění jednotlivých vzorků byl použit toluen o objemu 5 ml. Rozpouštění probíhalo při běžné laboratorní teplotě na magnetickém míchadle. Vzorky zde byly ponechány po dobu několika dnů, dokud nedošlo k jejich úplnému rozpuštění.

Pro přípravu filmů z annealovaného granulátu byly oba polymery o rozdílných M_w vloženy na Petriho miskách do vakuové sušárny na teplotu 130 °C, kde byly ponechány několik dní. Granulát byl rozprostřen tak, aby nedošlo k jeho případnému slepení. K tvorbě roztoků byl poté vybrán pouze PS192, jelikož PS35 se celý roztavil a rozprostřel po Petriho misce, a proto nebylo možné jej použít.

Nakonec bylo také zapotřebí annealovat i některé z již vytvořených filmů. Toho bylo opět dosaženo ve vakuové sušárně při teplotě 130 °C po dobu několika dní.

Tabulka 3 - Navážky a koncentrace roztoků s PS192

Poměr polymer/barvivo tenkém filmu	30:1	10:1	5:1	2:1	Čistý PS
Hmotnost barviva (mg)	5,2	15,4	29,9	75,1	0
Hmotnost PS (mg)	153	162	152	151	163
Objem toluenu (ml)	5	5	5	5	5
Koncentrace barviva (mmol/l)	2,967	10,08	17,06	42,85	0

7.2 Příprava substrátů

Křemíkové substráty o délce strany 1 x 1 cm byly připraveny z většího kusu vyrytím dělicí čáry pomocí nože s diamantovým hrotem a následně mechanicky odlomeny. Substráty s vrstvou zlata a z křemenného skla byly již předpřipraveny a rozměry byly 2 x 2,5 cm a 1 x 1,5 cm.

Křemíkové substráty byly následně čištěny za pomoci ultrazvukové lázně v kádince v prostředí běžných laboratorních čisticích a rozpouštědel. Nejprve byl použit roztok destilované vody a přípravku Hellmanex III, což je alkalický čisticí koncentrát pro čištění substrátů a kyvet. Následně byla použita čistá destilovaná voda, aceton a isopropanol laboratorní kvality ve zmíněném pořadí. Substráty v kádince s jednotlivými chemickými čistidly byly ponechány v ultrazvukové lázni po dobu 10 min a mezi jednotlivými kroky propláchnuty čistou destilovanou vodou. Pozlacené substráty a substráty z křemenného skla byly sonicky čištěny pouze v isopropanolu z důvodu jejich vyšší čistoty.

Zbylé rozpouštědlo bylo z povrchu substrátů odpařeno ve vakuové sušárně při teplotě okolo 70 °C a substráty byly následně uloženy v předem vyčištěných Petriho miskách v exsikátoru. Těsně před nanášením filmů byly substráty ošetřeny UV zářením v přístroji Ossila UV Ozone cleaner při laboratorní teplotě po dobu 10 min v ozonové čističce.

7.3 Rotační odlévání (spin-coating)

Pro přípravu tenkých filmů byl použit přístroj Laurell WS-650-MZ-23NPP. Filmy byly nanášeny pomocí statické metody spin-coatingu, která pracuje na principu odstředivé síly. Substrát byl k držáku přichycen za pomoci podtlaku vytvořeného vývěvou a následně byl na jeho střed nanesen pipetou objem roztoku odpovídající 300 μ l. Do prostoru spin-coateru byl neustále dodáván plynný dusík z tlakové láhve. Nejednalo se však o inertní atmosféru.

Parametry rotace byly pro tvorbu tenkých filmů u všech vzorků totožné. Přístroj pracoval ve statickém režimu při 1000 RPM po dobu 30 s. Při procesu došlo vlivem odstředivé síly k rovnoměrnému rozprostření tenkého polymerního filmu za současného odpaření rozpouštědla. Po uvolnění podtlaku byl vzorek odebrán do Petriho misky a celý postup byl zopakován s novým substrátem.

Po dokončení celé série byly vzorky umístěny na neuzavřených Petriho miskách do vakuové sušárny, kde byly sušeny při pokojové teplotě za současného působení vakua. Vzorky nebyly sušeny při zvýšené teplotě, protože chování filmu při zvýšené teplotě po

jeho přípravě bylo předmětem spektroskopické analýzy. Takto připravené vzorky byly poté uchovávány v uzavřených Petriho miskách v exsikátoru. Odpaření rozpouštědla z filmu bylo ověřeno porovnáním naměřeného IČ spektra po vysušení filmu ve vakuové sušárně a IČ spektra naměřeného po jeho zahřátí v rámci spektroskopické analýzy. Žádné spektrální pásy, které by odpovídaly toluenu, nebyly ve spektrech nalezeny.

8 POUŽITÉ ANALYTICKÉ METODY

Ke studiu vytvořených vzorků filmů na substrátech bylo použito několik hodnotících metod běžně spojovaných, ale ne vždy rutinních, se zkoumáním tenkých polymerních filmů sloužících k určení různých materiálových vlastností. Velká část této práce je zaměřena převážně na spektroskopické vlastnosti vytvořených filmů a SBII při zvýšených teplotách a koncentracích. Jako doprovodné metody byly použity optická mikroskopie, jejímž cílem bylo zhodnotit kvalitu povrchu a kontaktní mechanická profilometrie, jež slouží k získání informací o tloušťkách jednotlivých filmů.

8.1 Kontaktní mechanická profilometrie

Kontaktní profilometrie se využívá k měření morfologie povrchu ve smyslu členitosti zkoumaného vzorku. To umožňuje měřit a stanovit jak nerovnosti či drsnost povrchu, tak v některých případech i tloušťku daných vzorků. Jelikož vytvořené filmy byly povrchově uniformní, byl profilometr využit právě k měření tlouštěk připravených filmů.

Za účelem měření tloušťky filmů bylo nejprve nutné odstranit tenký proužek filmu za pomoci běžné jehly, čímž došlo k vytvoření rýhy. Ta slouží jako referenční hodnota (výška zkoumaného vzorku, na úrovni povrchu substrátu, tedy výška filmu rovna nule) nutná k porovnání s hodnotami naměřenými. Z tohoto důvodu byly pro stanovení tloušťky použity filmy připravené na křemíkovém substrátu, aby nedošlo k poškození povrchu filmů na křemenných a zlatých substrátech připravených pro UV-Vis a IR-RAS spektroskopické analýzy.

Pro stanovení tloušťky filmu by použit profilometr Dektak XT-E (Bruker, USA). Délka kroku, se kterým se hrot pohyboval po filmu, byla nastavena na 600 μm při rychlosti 30 $\mu\text{m/s}$ a rozlišení tloušťky 1 nm. Stanovení tloušťky proběhlo pro každý připravený tenký film ze dvou vzorků na křemíkových substrátech. Na každém z nich proběhla tři měření a jedno měření orientační z okraje filmu. Hodnoty byly použity pro výpočet průměrné hodnoty tloušťky a směrodatné odchylky.

8.2 Optická mikroskopie

K pozorování povrchu byl použit mikroskop Leica DVM2500 Digital Camera s možností fotografického záznamu o rozlišení 1600 x 1200 pixelů. Substráty s filmy byly umístěny na pracovní podložku a pomocí světla směřujícího ze strany byly požadovaně osvětleny. U pozlacených substrátů s filmy o rozdílných koncentracích byl vytvořen jeden snímek se

zvětšením 100x. U křemíkových byly pořízeny u každé koncentrace snímky se zvětšením 50x a 100x.

8.3 Reflexně-absorpční infračervená spektroskopie

Infračervená spektra byla změřena FTIR spektrometrem Nicolet iN10/iZ10 (Thermo Scientific, USA) reflexně-absorpční metodou (IRRAS). Tento přístroj je vybaven vyměnitelnými moduly, a proto je jeho využití flexibilní, od standardních transmisních měření, přes ATR až po nestandardní měření typu IRRAS se současným ohřevem vzorku či IČ mikroskopickou analýzu. Tenké filmy PS a PS/SBII na zlatých substrátech připravené ke studiu spektroskopických vlastností byly měřeny ve vyhřívané komoře Refractor-Reactor (Harrick, USA), která je vybavena okénky ze ZnSe, které umožňují měření velmi tenkých filmů při vysokém úhlu dopadu záření (75 °). Pro měření byl použit také KRS-5 polarizátor, který byl nastaven na 90°, což umožňuje maximalizovat signál vzorku zaznamenáváním p-polarizované složky záření. Na vzorek, umístěný v komoře s běžnou atmosférou, dopadal tenký svazek infračerveného záření, který procházel tenkým filmem. Poté se odrazil od pozlaceného substrátu a opět procházel filmem. Tento paprsek byl poté zachycen DTGS detektorem a následně zpracován softwarem Omnic, který porovnal odchylky v absorpci záření oproti pozadí. Pozadí bylo změřeno bez vzorku filmu pouze s vyčištěným zlatým substrátem.

IRRAS spektra byla měřena na 16 skenů s rozlišením 4 cm⁻¹. Jednotlivé vzorky filmů byly měřeny v rozsahu teplot 25–130 °C. Substrát s filmem byl zahříván s rychlostí ohřevu 2,6 °C/min. Rychlost ohřevu byla zvolena s ohledem na dobu měření jednoho spektra tak, aby odpovídala změření jednoho spektra na 1 °C ohřevu. Spektrum bylo zaznamenáváno při všech teplotách.

8.4 UV-Vis spektroskopie

Pro měření UV-Vis spekter byl použit spektrometr Lambda 1050 (Perkin Elmer), který měří spektra v ultrafialové, viditelné a blízké infračervené oblasti záření. Rozsah vlnových délek, při kterých měření probíhalo, byl 250–800 nm. Ten byl vybrán po pečlivém prostudování UV-Vis spekter SBII jako i související vědecké literatury.

8.5 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Diferenciální skenovací kalorimetr (DSC) je přístroj, který zkoumá tepelné vlastnosti materiálů. Metoda, s níž přístroj pracuje, se využívá pro určení teplot krystalizace, tání, skelných přechodů a celé řady jiných termodynamických přechodů a změn. V praxi se tedy využívá zejména pro studium polymerů, emulzí, ale také při výzkumu tepelné vodivosti a kinetiky chemických reakcí. Přístroje jsou schopné pracovat v relativně širokém teplotním intervalu -100 – 600 °C. Velice nízkých teplot se dosahuje použitím kapalného dusíku. Vysoké teploty jsou naproti tomu zajišťovány tepelným vyhříváním.

Samotné měření spočívá v konstantní rychlosti ohřívání (popř. chlazení) dvou oddělených nádob. Jedna nádoba je prázdná, a tedy referenční a druhé obsahuje předem zvážený vzorek. Počítač obsahující přiložený software zajišťuje správné chování zařízení po celou dobu experimentu a současně zaznamenává naměřená data. Sledovanou fyzikální veličinou při této metodě je tepelný tok. Naměřený tepelný tok je poté srovnán s tepelným tokem v referenční nádobě. Rozdíl těchto dvou tepelných toků bývá poté většinou vyneseno v grafu proti teplotě. [82-83]

DSC křivky byly změřeny pomocí diferenčního skenovacího kalorimetru DSC 1 Star[®] System (Mettler Toledo). Měření probíhalo v rozsahu teplot 25 – 230 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min. Pro odstranění teplotní historie polymeru byly provedeny dva ohřívací cykly. Teplota skelného přechodu byla odečtena z křivky druhého ohřevu.

9 DISKUZE VÝSLEDKŮ

Tenké filmy byly podrobeny spektroskopické analýze, kde byl sledován vliv ohřevu filmu na odezvu v IČ a UV-Vis spektrech. Experiment byl založen na předpokladu, že změny ve struktuře tenkého filmu vyvolané zvýšenou teplotou se odehrávají na molekulární úrovni, tj. na úrovni, kterou lze zaznamenat vibrační spektroskopií. Tyto změny předchází teplotě skelného přechodu ($T_g \sim T_a$) a jsou projevem tzv. β relaxace, kdy se uvolňují pohyby bočních skupin řetězců vázaných na hlavní polymerní řetězec. Jelikož se při zvyšování teploty zvyšuje volný objem systému (PS a PS/SBII), jehož součástí je i vibrační volný objem, jsou změny spektroskopicky detekovatelné. [3]

Další jevem, který je spojen s nárůstem volného objemu systému, je migrace nízkomolekulární látky, zde SBII, ve filmu, směrem k povrchu a ven. Z předběžné studie vyplývá, že je uvolnění nízkomolekulární látky spojeno s překročením T_β , což je doloženo jak IRRAS, tak UV-Vis spektry.

9.1 Tloušťka a povrchová struktura připravených filmů

Tloušťka filmů byla měřena profilometricky. Každý vzorek byl změřen na třech místech ve dvou opakováních. Průměry z těchto šesti měření tloušťky spolu s jejich směrodatnými odchylkami jsou uvedeny v Tabulce 4. Tloušťky naměřené na okrajích vzorků nebyly do výpočtu průměru zahrnuty, protože vlivem spin coatingu je vrstva u okraje tlustší než ve středu. Spektroskopické měření probíhalo ze středu vzorku, a proto je tloušťka na okraji irelevantní.

Tabulka 4 - Průměrné tloušťky filmů

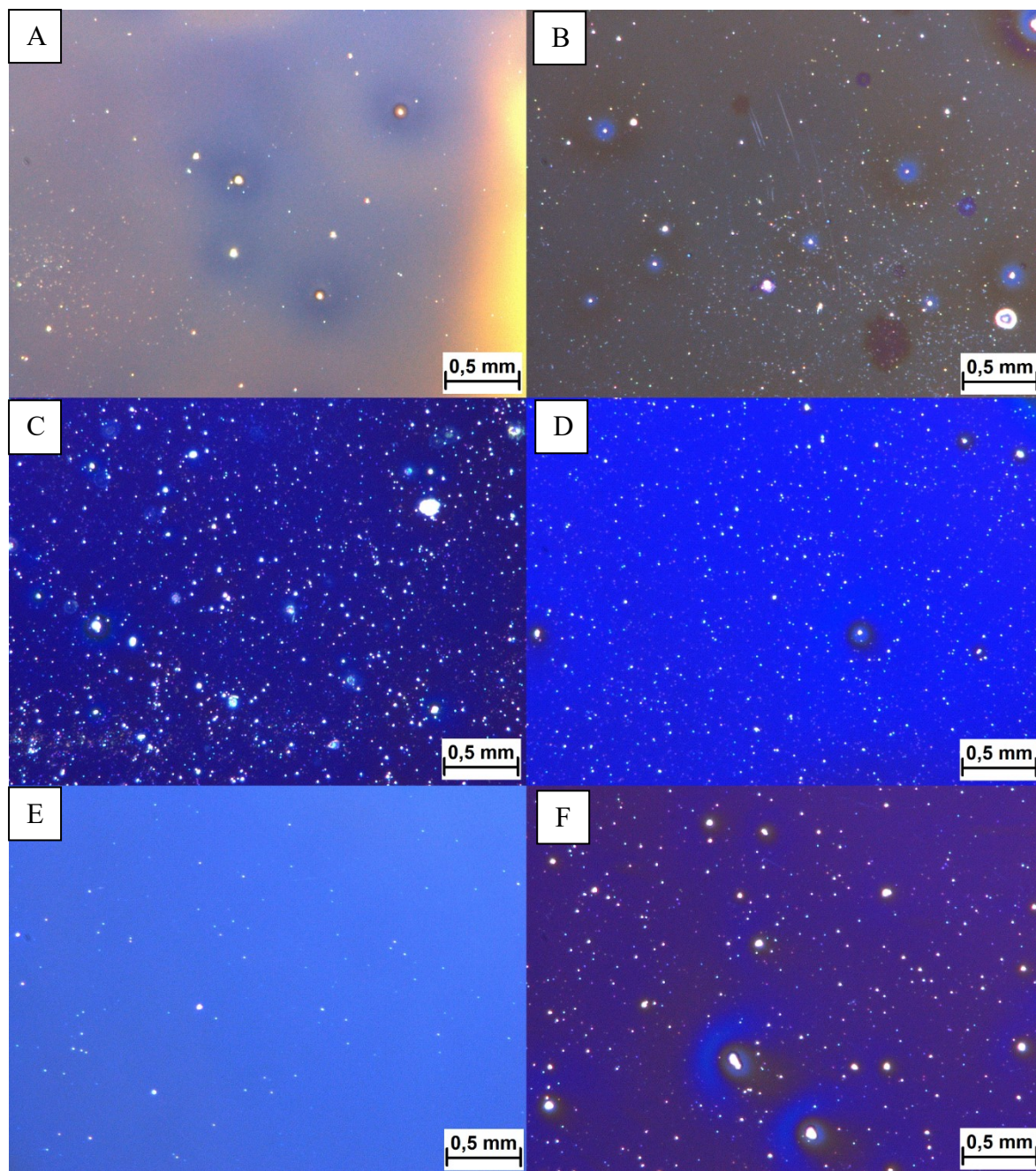
Poměr PS/SBII v tenkém filmu	d_{35}^* (nm)	d_{192}^* (nm)
30:1	150 ± 6	222 ± 4
10:1	-	212 ± 7
5:1	227 ± 9	240 ± 0
2:1	-	288 ± 20
PS film	122 ± 4	180 ± 0
PS _A * film	-	175 ± 5

* d_{35} – tloušťka filmů připravených s PS 35, d_{192} – tloušťka filmů připravených z PS192, PS_A – PS192, jehož granulát byl zahříván nad T_g

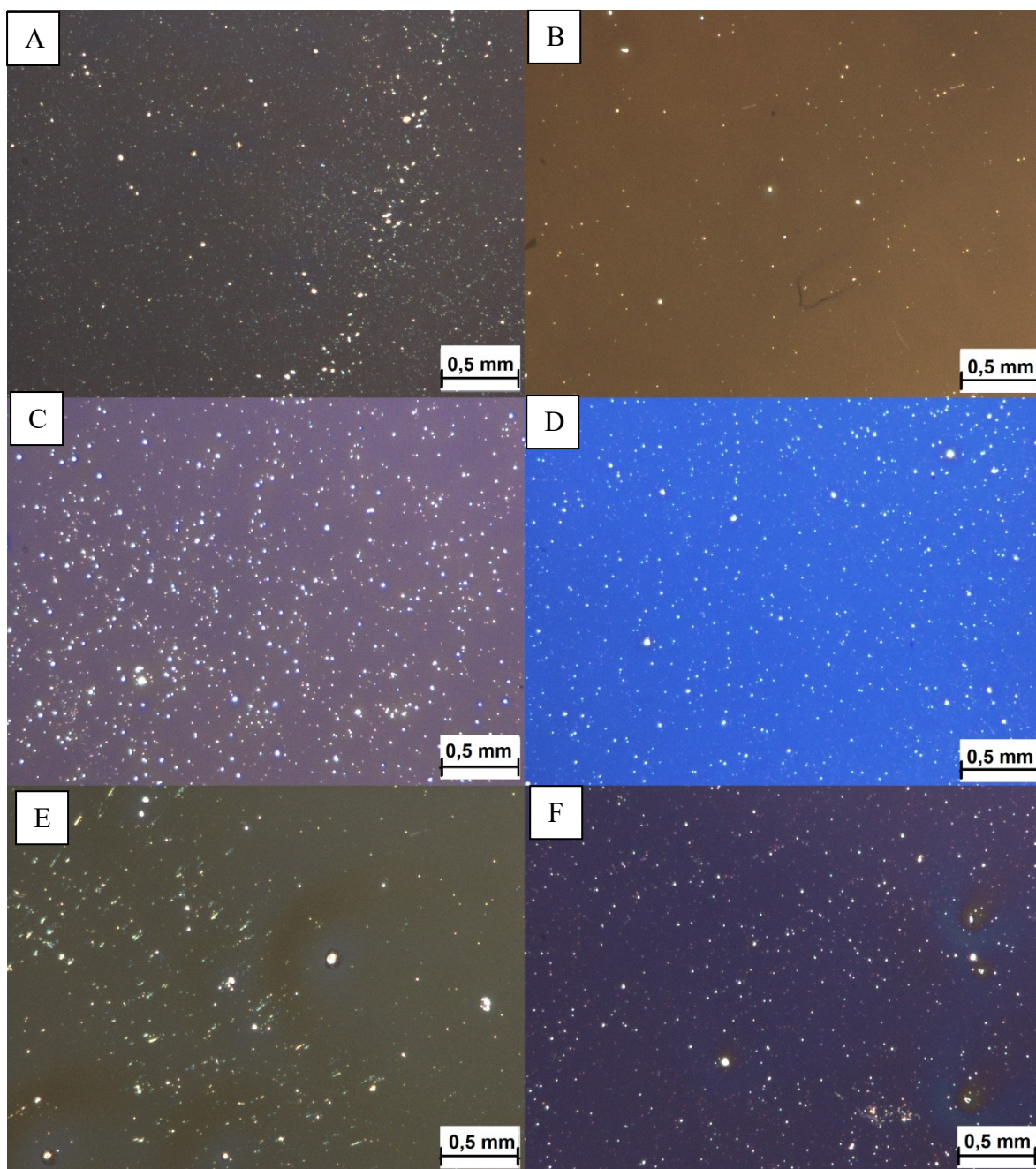
Z naměřených hodnot vyplývá, že se zvyšující se Mw PS a koncentrací SBII roste také tloušťka filmu. Annealing (při 135 °C) granulátu PS192 před přípravou filmu neměl dle očekávání na tloušťku filmů výrazný vliv. Tloušťka všech filmů se pohybuje nad 100 nm,

a proto nejsou očekávány jevy ovlivňující termodynamické vlastnosti spojené s ultratenkými filmy, jako je snižování T_g filmu oproti T_g polymeru v granulátu se snižující se tloušťkou. [3]

Povrch připravených filmů byl nasnímán pod optickým mikroskopem. Jak lze vidět na Obrázcích 6 a 7, se zvyšující se M_w a koncentrací SBII, docházelo k častějším povrchovým defektům. Snímky byly provedeny pouze u neannealovaných filmů, a to při zvětšení 100x. Řetězce PS192 (s vyšší M_w) jsou při spin coatingu vystaveny napětí jako řetězce PS35 a při stejných podmínkách depozice a sušení filmu mají kratší čas na to, aby se uspořádaly do termodynamicky výhodné struktury. Z tohoto důvodu dochází při rychlém sušení k zamrznutí delších řetězců ve struktuře filmu rychleji, což se projevuje i na struktuře povrchu filmu.



Obrázek 6 - Snímky tenkých filmů (A) PS35; (B) PS192; (C) PS35/SBII 5:1; (D) PS192/SBII 5:1; (E) PS35/SBII 30:1; (F) PS192/SBII 30:1 na křemíkových substrátech, zvětšení 100x

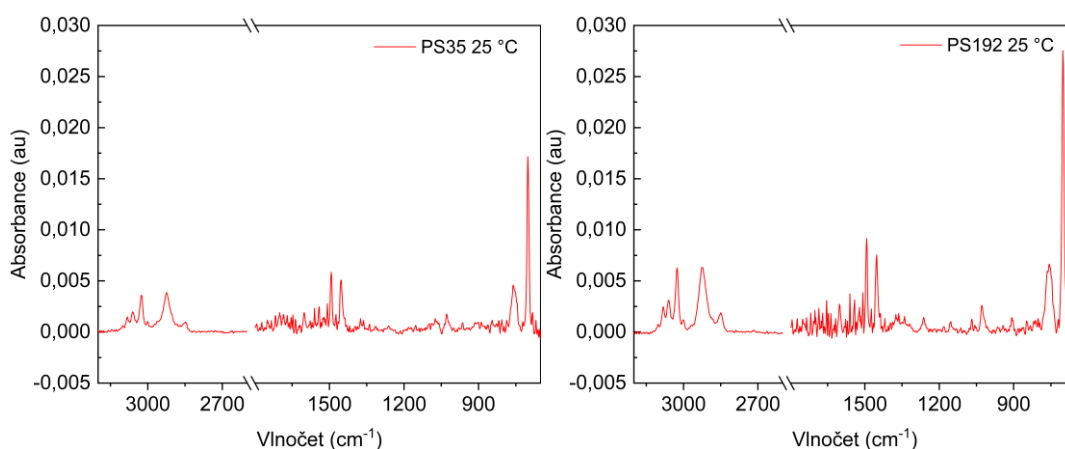


Obrázek 7 - Snímky tenkých filmů (A) PS35; (B) PS192; (C) PS35/SBII 5:1; (D) PS192/SBII 5:1; (E) PS35/SBII 30:1; (F) PS192/SBII 30:1 na pozlacených substrátech, zvětšení 100x

Filmy připravené s různým poměrem PS:SBII byly podrobeny analýze pomocí IRRAS a UV-Vis spektroskopie. Byl sledován především vliv Mw PS, koncentrace SBII a annealingu na změnu v intenzitě absorpčního pásu v UV-Vis spektru v oblasti 450–750 nm a teplotu, při které se mění intenzita charakteristických pásů 1640–1530 cm^{-1} a 1210–1100 cm^{-1} v IRRAS spektrech.

9.2 Vliv změny teploty na IRRAS spektra tenkých PS filmů

Na Obrázku 8 jsou vidět IRRAS spektra tenkých filmů připravených z PS35 a PS192. Vzhledem k tomu, že se jedná o spektra stejného polymeru s rozdílnou Mw, tak si lze všimnout, že jsou téměř totožná. Intervalů vlnočtů odpovídající vibračním vazeb, které jsou typické pro PS (uvedeny v cm^{-1}); 3100–3000 $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ valenční vibrace; 3000–2800 C-H valenční vibrace; 1600 a 1500 $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$ valenční vibrace kruhu; 1490–1350 C-H deformační vibrace a 750–650 $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ mimo rovinné deformační vibrace. Z grafů byly vystříženy oblasti 4000–3300 cm^{-1} a 2600–1800 cm^{-1} zachycující vzdušnou vlhkost a molekuly CO_2 .



Obrázek 8 - IRRAS spektra čistého PS35 (vlevo) a PS192 (vpravo) při 25 °C

Při studiu maximálních hodnot jednotlivých typických intervalů vlnočtů byly zvoleny pásy, jejichž změny byly poté detailněji studovány při zvyšující se teplotě. Konkrétně se jednalo o oblasti uvedené v Tabulce 5 a Obrázku 9.

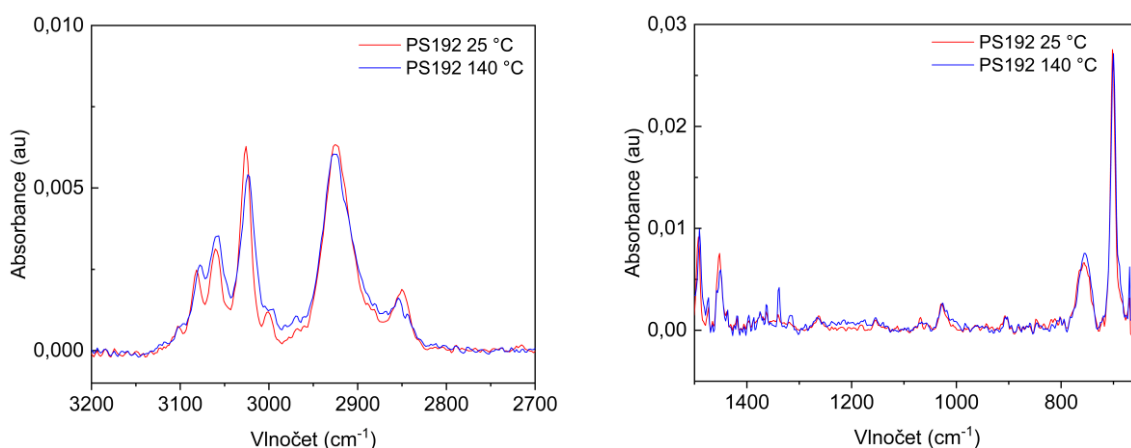
Tabulka 5 - Přehled vlnočtů charakteristických skupin pro IČ spektra

Interval vlnočtů (cm^{-1})	Funkční skupiny	Typ vibrace
3120–2985	$\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$	Valenční symetrická
2980–2825	C–H	Valenční symetrická
1470–1430	$\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$; C–H	Valenční symetrická; Deformační nůžková
810–675	$\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$	Deformační mimo rovinná

Spektrální oblast 3120–2985 cm^{-1} představuje valenční symetrickou vibraci aromatického uhlíku s vodíkem, oblast 2980–2825 cm^{-1} znázorňuje vibrace vazeb mezi uhlíkem a vodíkem na hlavním řetězci. Další spektrální oblast zájmu je v intervalu 1470–1430 cm^{-1} , který odpovídá současně vibračním benzenového jádra a deformačním vibračním uhlíku s vodíkem hlavního řetězce. Posledním sledovanou oblastí vlnočtů je interval

810–675 cm^{-1} , který je připisován deformační mimo rovinné vibraci aromatického kruhu s vodíky.

U všech filmů PS35 a PS192 byl pozorován posun maxim pásů v regionu 3120–2985 cm^{-1} v závislosti na teplotě k nižším hodnotám vlnočtu, což dokazuje, že jsou tyto vibrační pohyby při vyšších teplotách energeticky méně náročné. Podobné trendy byly zaznamenány ve spektrální oblasti 2980–2825 cm^{-1} , u které docházelo také ke zjevnému posunu maxim.



Obrázek 9 - Srovnání vybraných oblastí spekter PS192 při 25 a 140 °C

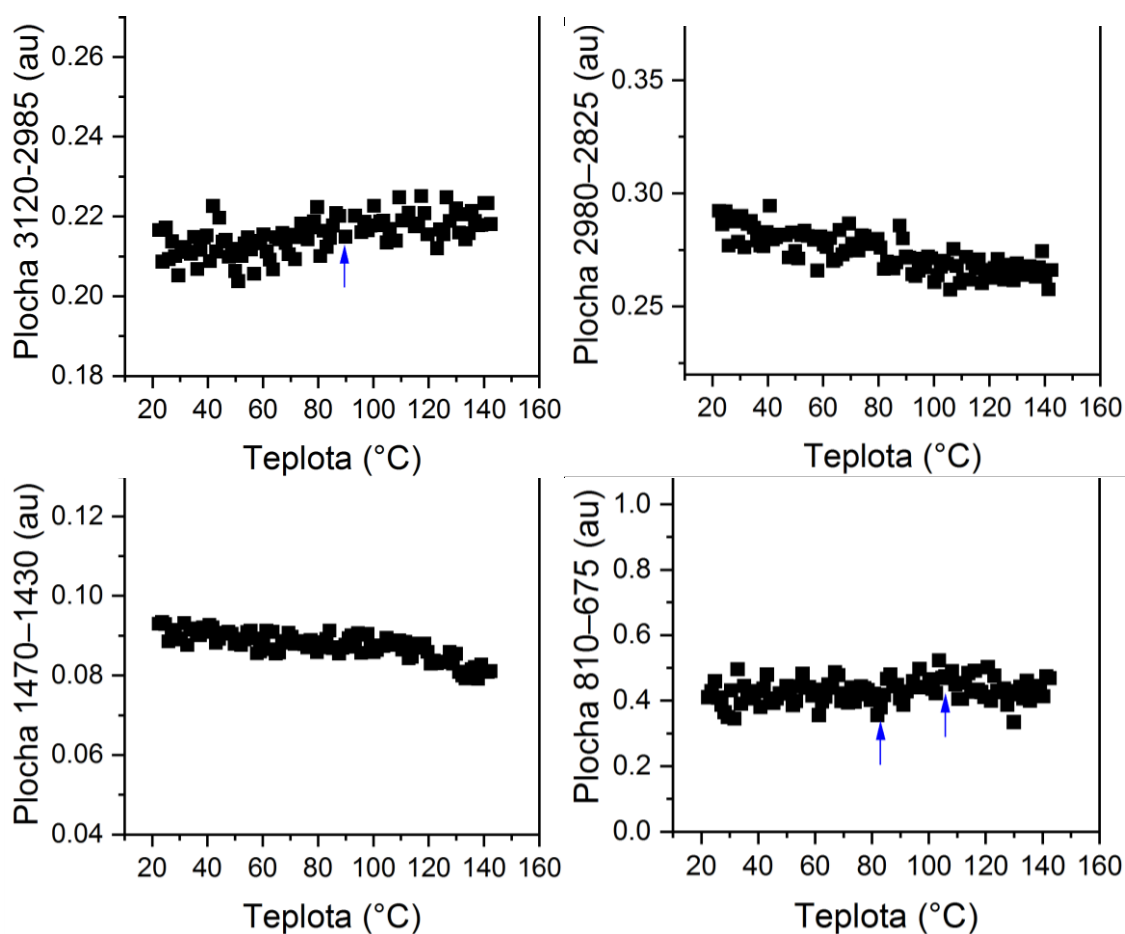
Pro uvedené spektrální oblasti byly poté spočítány plochy pod křivkou spektra matematickou integrací v celém rozsahu teplot. Tyto hodnoty ploch byly poté vyneseny v závislosti na korigované teplotě a pro PS192 a PS35 jsou vyobrazeny na Obrázku 10 a 11.

Vzhledem k tomu, že termočlánek sledující teplotu vzorku při IRRAS měření je umístěn na okraji tenkého filmu na substrátu, jehož rozměry jsou 2 x 2,5 cm, byla druhým externím čidlem změřena teplota ve středu filmu při stejného režimu ohřívání filmu v komoře Refractor-Reactor. Takto získané hodnoty teploty byly vyneseny graficky proti sobě a proloženy lineární přímkou. Tím byl získán vzorec pro přepočtení teploty, která se měří na okraji vzorku filmu (T_0), na korigovanou teplotu (T), která je reálně ve středu vzorku. Korigovaná teplota je uváděna na ose x a v popiscích všech obrázků v textu. Pro výpočet korigované teploty byl použit tento vztah (1):

$$T = \frac{T_0 - 5,3696}{0,8748} \quad (1)$$

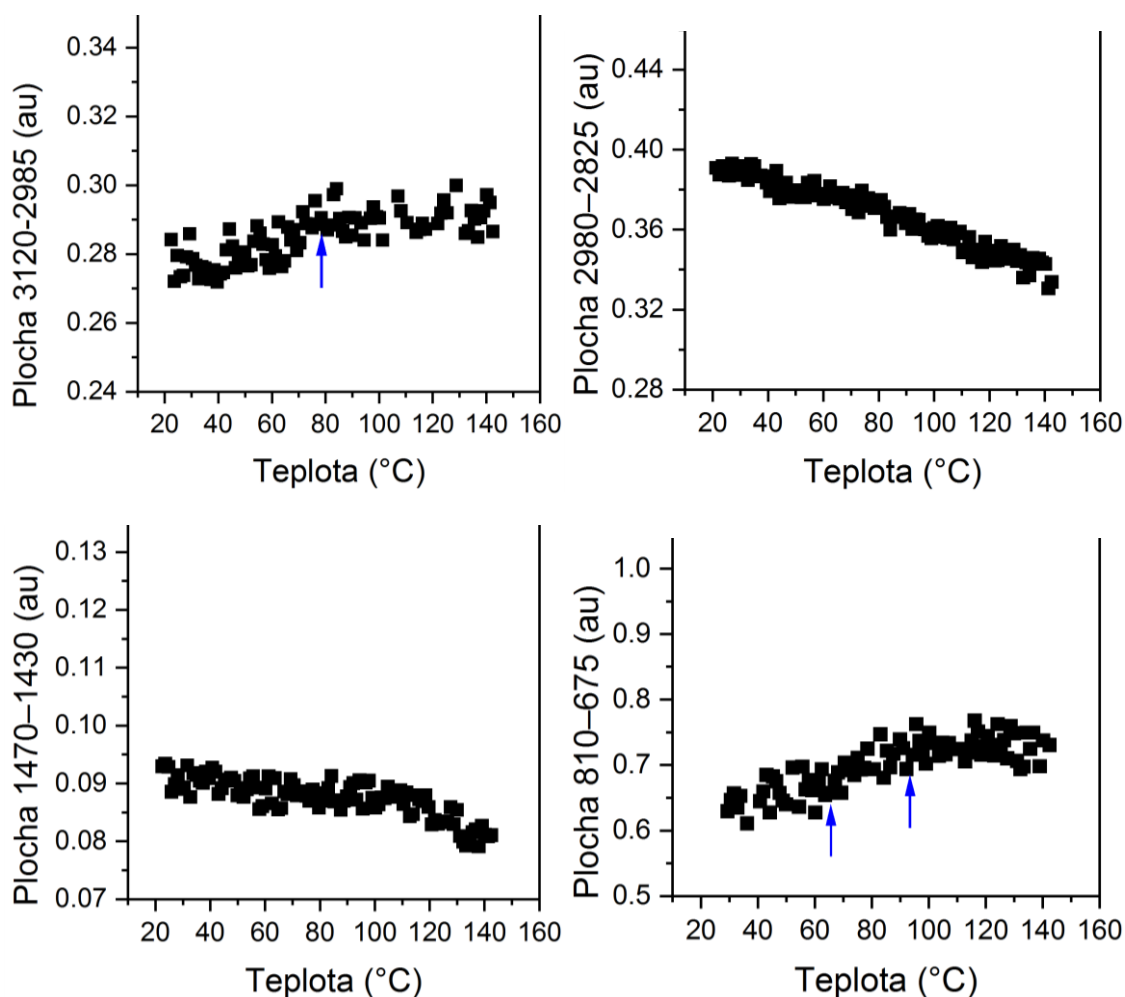
Z grafů obsažených v Obrázku 10 pro PS192 a Obrázku 11 pro film PS35 můžeme pozorovat změny ploch spektrálních regionů při dosažení určité teploty. To je zapříčiněno změnami volného vibračního objemu s rostoucí teplotou a ovlivněním okolních vibrujících skupin. Jelikož jsou změny v těchto trendech pozorovány při teplotě nižší, než je T_g PS (bylo stanoveno na 103 °C u PS192 a 63 °C u PS35, jak je uvedeno níže) odpovídají teplotní doméně β -přechodu, který je charakterizován lokálními molekulární pohyby.

Dále bylo zjištěno, že při ohřevu tenkých filmů jak z PS192, tak z PS35, dochází k specifickým odezvám spektrálních regionů. Jednalo se buď o náhlou změnu hodnoty (v krátkém teplotním rozsahu cca do 5 °C) následovanou stálým, mírným růstem či poklesem (oblast 3120–2985 cm^{-1}), téměř lineární pokles následovaný strmějším poklesem při vyšších teplotách (oblast 2980–2825 cm^{-1} a oblast 1470–1430 cm^{-1}), anebo o skokovou změnu (v rámci delšího teplotního intervalu, cca 30 °C), které předcházela a po které také zároveň následovala závislost konstantní (oblast 810–675 cm^{-1}).



Obrázek 10 - Změna plochy spektrálních oblastí s teplotou u filmu PS192

Ke skokovým změnám docházelo v regionu mimo rovinných vibrací $C_{ar}-H$ mezi teplotami 84–107 °C pro film PS192 a 65–95 °C pro film PS35. K náhlým změnám v regionu $C_{ar}-H$ valenčních vibrací při teplotě 90 °C pro PS192 a 78 °C pro PS35. Z tohoto vyplývá, že objemné fenylové skupiny a ovlivnění jejich vibrací je s rostoucí teplotou výraznější než u méně objemných C-H skupin polystyrenové makromolekuly. Dále je zřejmý vliv M_w na tyto teplotní domény, a to takový, že s rostoucí M_w PS se posunuje hodnota teploty β -přechodu tenkého filmu k vyšší hodnotě.

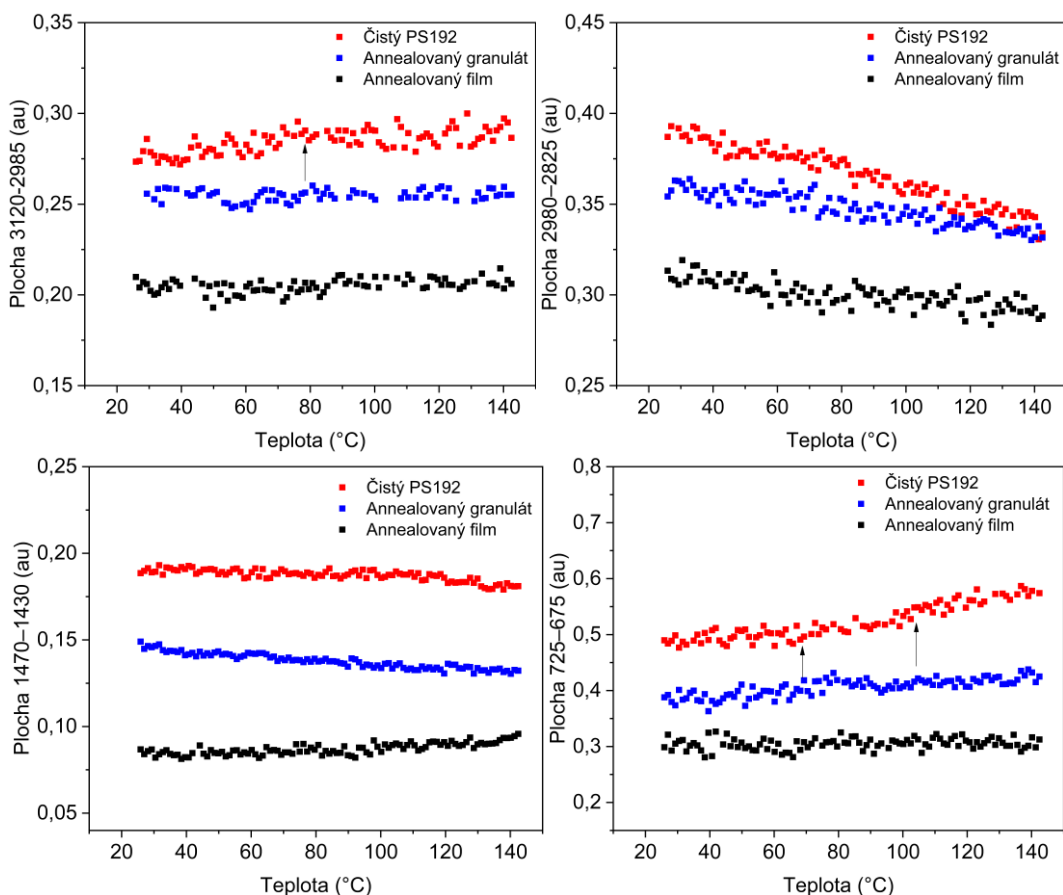


Obrázek 11 - Změna plochy spektrálních oblastí s teplotou u filmu PS35

9.3 Vliv teplotní historie na IRRAS spektra tenkých PS filmů

Při studiu teplotní historie byl použit annealovaný granulát (PS192A), který byl několik dní temperován při 130 °C a také vytvořené filmy PS192, které byly temperovány stejným způsobem. V případě granulátu a z něho vytvořených filmů nebyly očekávány zásadní změny v IRRAS spektrech a závislosti plochy spektrálních pásů na teplotě, protože při

procesu rozpouštění PS a během depozice filmu jsou makromolekulární řetězce silně ovlivněny těmito procesy – solvatovány rozpouštědlem, a při spin-coatingu zásadně ovlivněny silami působícími v rovině substrátu. Naopak, pro PS192 filmy, které byly vystaveny zvýšené teplotě nad T_g před měřením, byl očekáván zásadní vliv na průběh trendu plochy pásu vůči teplotě, a to z důvodu smazání teplotní a procesní historie filmu. Výsledky jsou znázorněny na Obrázku 12.



Obrázek 12 - Změna plochy spektrálních oblastí s teplotou u filmu PS192, PS192A, a PS192 po temperaci a odstranění teplotní historie

Obrázek 12 znázorňuje hodnoty obsahů ploch pod předem vytipovanými intervaly vlnočtů, jak jsou popsány v předchozí kapitole. Graf vlevo nahoře pak detailně popisuje oblast spektra náležející symetrické valenční vibraci $C_{ar}-H$. Změna trendu v průběhu závislosti plochy regionu na teplotě u neannealovaných PS192 filmů zde nastává již při zhruba 80 °C, zatímco u annealovaných nelze žádný zlom v trendu detekovat. To je dáno tím, že během ohřívání filmu na T_g PS došlo k odstranění teplotní a procesní historie a boční skupiny polymeru zrelaxovaly. To se projevilo opět především v trendech ploch patřících vibracím fenylových skupin, jak valenčních, tak mimo rovinných deformačních

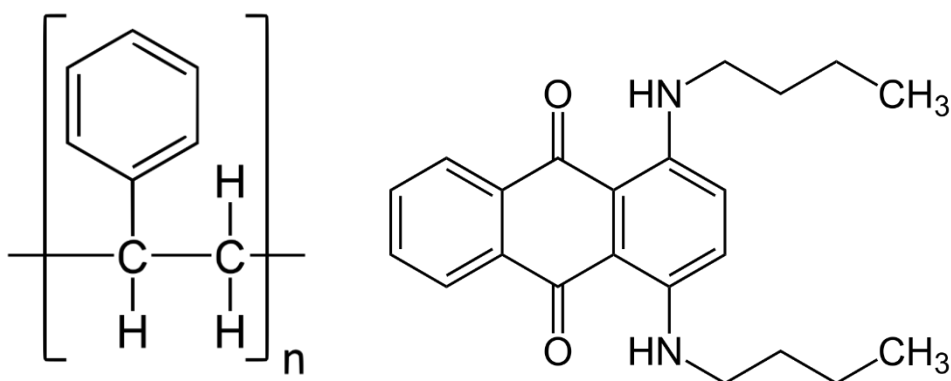
(v Obrázku 12 reprezentovány oblastí $725\text{--}675\text{ cm}^{-1}$). Navíc, mimo rovinné vibrace vyžadují nejméně energie potřebné k vibračním pohybům je zde patrný rozdíl mezi annealovanými a neannealovanými vzorky. U neannealovaných filmů dochází ke změnám při teplotách okolo $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ a tyto změny ustávají při přibližně $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. U annealovaných k žádným změnám nedochází, tudíž je obsah ploch pod touto oblastí téměř konstantní napříč všemi teplotami.

Další oblast, kterou Obrázek 12 zobrazuje je oblast symetrické valenční vibrace alifatického řetězce, přesněji vazby mezi uhlíkem a vodíkem. Zde můžeme pozorovat téměř lineární pokles se zvyšující se teplotou, a to jak u neannealovaných, tak i annealovaných vzorků. Jediné, co stojí za zmínku je strmější pokles čistého neannealovaného PS192 filmu.

Oblast připadající symetrickým valenčním vibracím uhlíků benzenového jádra a deformačním nůžkovým vibracím vazeb uhlík-vodík hlavního řetězce vykazuje nezvyklé anomálie oproti původnímu předpokladu. Ačkoliv by měla plocha pod spektrální oblastí u všech vzorků klesat, u annealovaného filmu naopak s teplotou roste. Měření bylo provedeno 2x a stejná závislost byla zaznamenána u obou měření.

9.4 Vliv koncentrace SBII na IRRAS a UV-Vis spektra tenkých filmů

Dalším předmětem výzkumu byly PS filmy s podílem SBII, jejichž strukturní vzorce jsou uvedeny na Obrázcích 13.

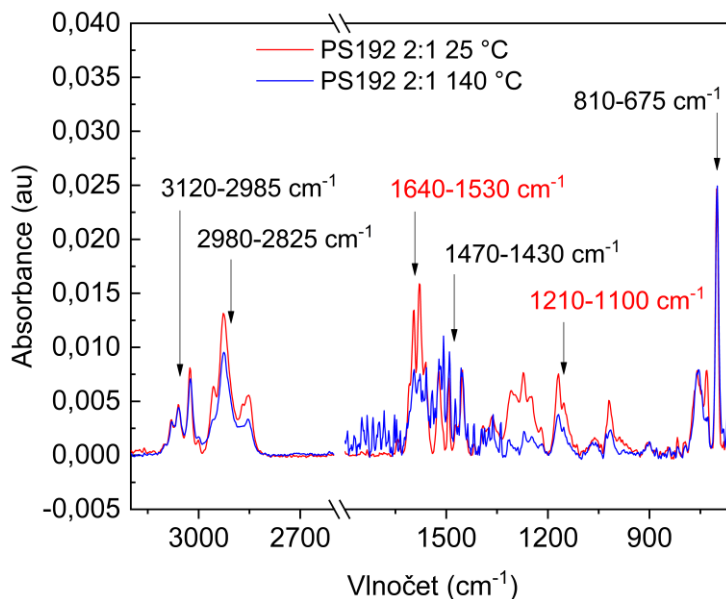


Obrázek 13 - Strukturní vzorec PS (vlevo) [84] a SBII (vpravo)

U těch se předpokládala migrace nízkomolekulárního barviva při teplotě blízké T_{β} a/nebo T_{α} použitého polystyrenu, který tvořil matici.

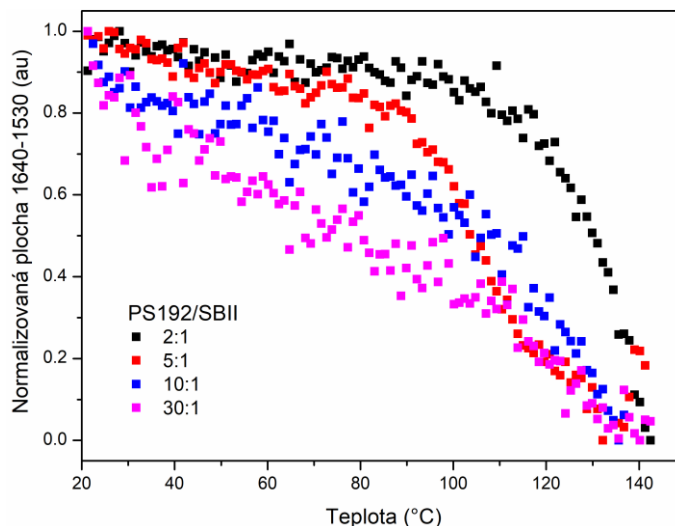
9.4.1 IRRAS spektra

Spektra byla opět změřena v intervalu 25–140 °C. Přídavek SBII se v IČ spektrech projevil vznikem nových pásů patřících C=O, N-H a N-C skupinám. Tyto pásy měly maxima v oblastech 1640–1530 cm^{-1} a 1210–1100 cm^{-1} (červeně), jak můžeme pozorovat na Obrázku 14. V obrázku jsou vyobrazeny také čtyři oblasti (černě), které patří PS matrici a byly popsány výše.



Obrázek 14 - Srovnání spekter PS192/SBII 2:1 při 25 a 140 °C

Pro oblast spekter 1640–1530 cm^{-1} odpovídající vibracím C=O z SBII byly taktéž spočítány plochy, které byly poté vyneseny v závislosti na teplotě. Tyto hodnoty jsou vyobrazeny v Obrázku 15.

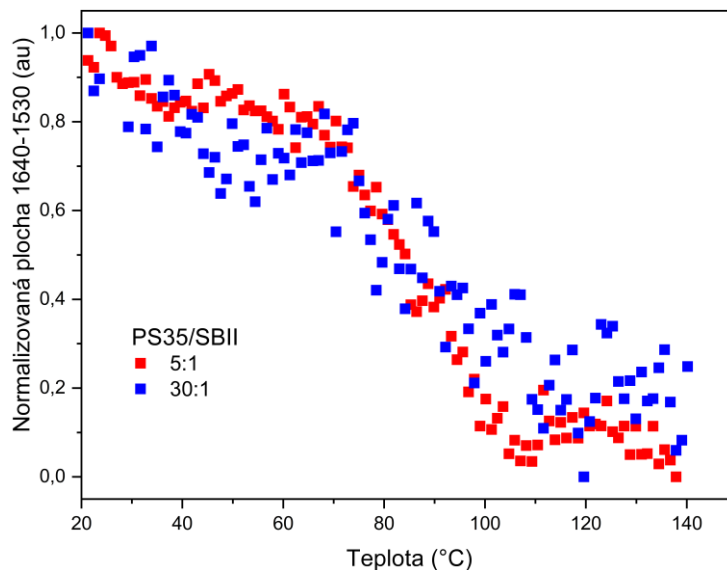


Obrázek 15 - Plocha regionu C=O pro filmy PS192/SBII vs. teplota pro rozdílné složení filmů (2:1, 5:1, 10:1 a 30:1)

Obrázek zachycuje pokles plochy regionu 1640–1530 cm^{-1} , což reprezentuje i pokles absorbance tohoto pásu charakteristického pro SBII ve spektru. Tento úbytek představuje migraci SBII mimo tenký film. Zlom, při kterém dochází k výraznému poklesu plochy, přichází pro film PS/SBII 2:1 okolo 110 °C s výrazným poklesem při 120 °C, zatímco u filmu PS/SBII 5:1 se tento zlom posunul na 90–100 °C.

Při nižších koncentracích SBII ve filmu (10:1 a 30:1) není změna plochy dobře viditelná, ale je jasné, že dochází k úbytku SBII z tenkého filmu hned od počátku ohřevu. Z tohoto důvodu bylo kromě dvou koncentrací PS192/SBII (30:1 a 5:1) doměřena také spektra o koncentraci PS192/SBII (10:1 a 2:1) pro lepší pochopení trendu závislosti koncentrace barviva na IČ spektrech filmů.

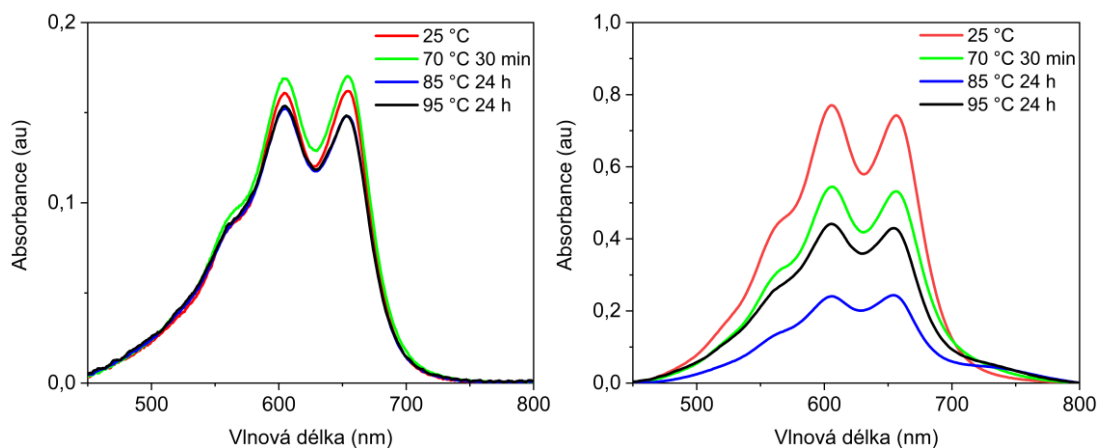
Podobné závěry konstatovat pro filmy PS35/SBII 30:1 a 5:1, jak je uvedeno na Obrázku 16.



Obrázek 16 - Plocha regionu C=O pro filmy PS35/SBII vs. teplota pro rozdílné složení filmů (5:1 a 30:1)

9.4.2 UV-Vis spektra

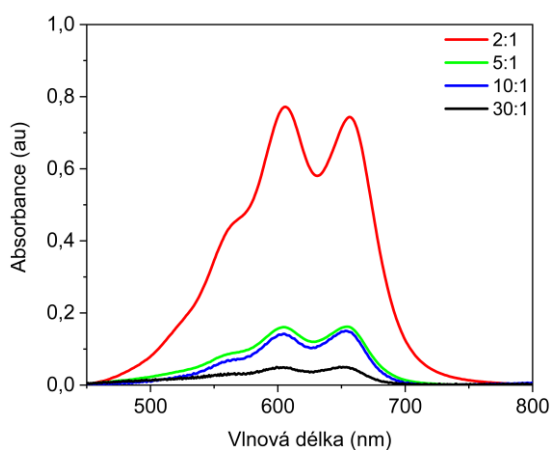
Změny v absorbanci UV-Vis spekter v závislosti na změnu teploty byly demonstrovány na filmech PS192/SBII 5:1 a 2:1 a jsou znázorněny v Obrázku 18. Měřilo se v oblasti vlnové délky odpovídající 250–800 nm. Jelikož SBII vykazovalo maximum absorpce v intervalu 450–800 nm, byly pro graf použity pouze hodnoty v tomto rozsahu. Celkově vykazovaly substráty z křemenného skla větší přitažlivé interakce s SBII oproti substrátům zlatým. Zatímco u zlatých substrátů došlo k uvolnění a migraci téměř veškerého SBII již při krátkém vystavení vysokým teplotám, u substrátů z křemenného skla nedošlo k jeho vymizení ani po temperaci po dobu 24 h při 95 °C. Nutno poznamenat, že ohřev těchto vrstev byl prováděn pouze v laboratorní sušárně, nikoliv v komoře či cele na měření spekter. Zprvu byla tato skutečnost přisuzována reziduím na nedeponované straně, avšak ani po otočení všech vzorků nedošlo k úplnému vymizení absorpčních pásů náležejících SBII.



Obrázek 17 – Pokles absorbance s rostoucí teplotou pro PS192 5:1 (vlevo) a PS192 2:1 (vpravo)

Z grafů je patrné, že při působení zvýšené teploty docházelo k uvolňování SBII z matrice polymeru. Velikost absorbance je nepřímo úměrná zvyšující se teplotě. K demonstraci byly vybrány vzorky s koncentracemi 2:1 a 5:1 z důvodu viditelné změny. Při nižších koncentracích nebyly změny závislé na teplotě tak výrazné. Velký vliv měla také poloha substrátu umístěného v držáku používaného při měření. Jelikož se jednalo o křemenné sklo, byly výsledky ovlivněny také nežádoucí tvorbou polymerních skvrn na nedeponované straně.

Obdobný trend můžeme pozorovat na Obrázku 18, kdy absorbance klesá se snižující se koncentrací SBII. Vliv koncentrace pozorované látky je popsán Lambert-Beerovým zákonem a připravené filmy ukazují jeho platnost, tzn., se snižující se koncentrací sledované látky se snižuje hodnota absorbance spektrálního pásu, který odpovídá dané látce – v tomto případě SBII.

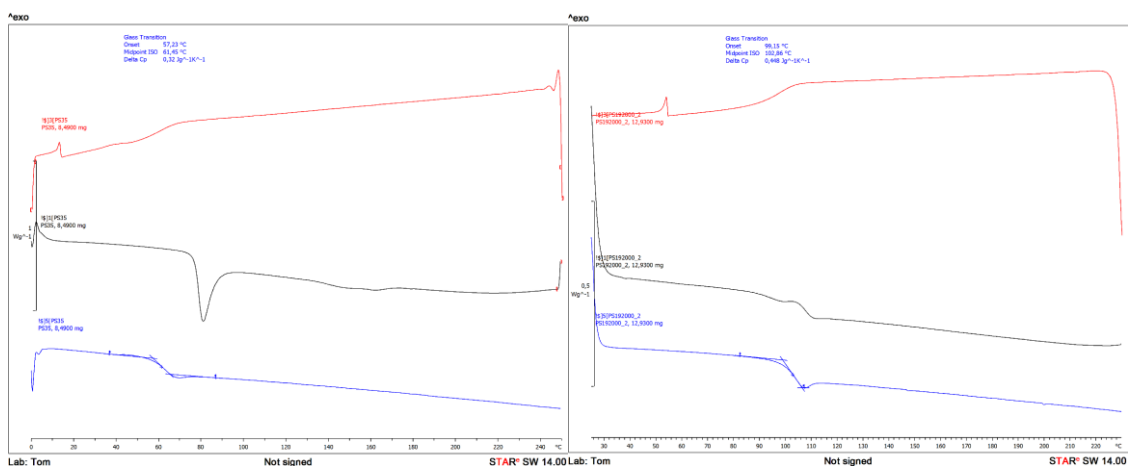


Obrázek 18 - Pokles absorbance s klesající koncentrací SBII při 25 °C

Koncentrace barviva tedy UV-Vis spektra velmi ovlivňovala. Největších hodnot absorbance dosáhl film PS192/SBII v poměru 2:1. Filmy připravené v poměru 5:1 a 10:1 vykazují téměř totožné hodnoty maxim. To mohlo být opět zapříčiněno polohou substrátu v držáku nebo výskytem polymerních skvrn.

9.5 Záznam z DSC

Oba typy polystyrenu (PS35 a PS192) byly podrobeny kalorimetrickému měření k určení teploty skelného přechodu z granulátu, která sloužila pro porovnání s tenkými filmy. Záznamy pro PS35 a PS192 jsou vyobrazeny na Obrázku 19. T_g byla stanovena na 62 °C pro PS35 a 103 °C pro PS192. Tento výsledek také dokládá vliv Mw polymeru na jeho skelný přechod.



Obrázek 19 - Záznamy z DSC pro PS35 (vlevo) a PS192 (vpravo)

ZÁVĚR

Tato diplomová práce byla zaměřená na vliv teplotní historie a koncentrace nízkomolekulárního barviva na spektroskopické a jiné vlastnosti tenkých polymerních filmů. Filmy byly připraveny jedním z nejtýpčtějších způsobů přípravy filmů, a to konkrétně rotačním odléváním z roztoku. Polymer, který byl vybrán jako modelový, díky svým, širokou vědeckou komunitou, probádaným vlastnostem a chování při termodynamických přechodech, byl polystyren. Právě on totiž může být klíčem k lepšímu pochopení mezimolekulárních interakcí mezi polymerními maticemi a aditivami sloužícími ke zdokonalení již tak pokrokových vlastností některých high-tech polymerů a filmů z nich vytvořených. Modelovým aditivem zde bylo barvivo, jehož koncentrace a postupný úbytek ve filmu byl dobře měřitelný. To bylo zapříčiněno poměrně silnými absorpčními spektry, která se navíc lišila od těch polymerních.

Metody použité při této práci se soustředily na měření IČ a UV-Vis spekter a vyhodnocování charakteristických intervalů vlnočtů, jejichž poloha a výsledná absorbance v daném spektru může sloužit jako metoda určení teploty skelného přechodu a méně zaznamenaných termodynamických přechodů, které hrají důležitou roli při studiu aditiv. Právě jejich někdy obtížná fixace je předmětem zájmu moderních vědních oborů, které se problematikou tenkých polymerních filmů a jejich aplikacemi zabývají. Studovány byly také vlivy koncentrace aditiva a teplotní historie na projevy v IČ a UV-Vis spektrech.

Dále byla zhodnocena tloušťka připravených tenkých filmů profilometricky a optickou mikroskopií byl zanalyzován povrch filmu, kde byly pozorovány větší heterogenity u filmů připravených z PS o vyšší molární hmotnosti a vyšší koncentraci barviva.

Teploty, kdy dochází ke změnám pozorovatelným pomocí vibračních pohybů, byly u filmu PS192 a PS35 stanoveny na

Další typy analytických metod, které by přispěly k pochopení tohoto fenoménu, by mohly být například XRD nebo fluorimetrická měření.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ECKERTO VÁ, Ludmila, Tenké vrstvy. Pokroky matematiky, fyziky a astronomie. Vydání 6. Svazek 17. Praha: Jednota českých matematiků a fyziků, 1972. s. 323-330 [cit. 2022-05-05]. ISSN: 00322423
- [2] WU, Ningjing, Meichun DING, Chenwei LI, Yuan YUAN a Jianming ZHANG. Lamellar Orientation and Crystallization Dynamics of Poly (1-Lactic Acid) Thin Films Investigated by In-Situ Reflection Absorption Infrared Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2011, 115(40), 11548-11553 [cit. 2022-05-13]. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp203110u
- [3] HANULIKOVA, Barbora, Tereza CAPKOVA, Jan ANTOS, Michal URBANEK, Pavel URBANEK, Jakub SEVCIK a Ivo KURITKA. Temperature dependence of vibrational motions of thin polystyrene films by infrared reflection-absorption spectroscopy: A single measurement tool for monitoring of glass transition and temperature history. *Polymer Testing* [online]. 2021, 101 [cit. 2022-05-13]. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2021.107305
- [4] KEDDIE, Joseph L., Richard A. L. JONES a Rachel A. CORY. Interface and surface effects on the glass-transition temperature in thin polymer films. *Faraday Discussions* [online]. 1994, 98 [cit. 2022-05-13]. ISSN 1359-6640. Dostupné z: doi:10.1039/fd9949800219
- [5] GLOR, Ethan C., Gabriel V. ANGRAND a Zahra FAKHRAAI. Exploring the broadening and the existence of two glass transitions due to competing interfacial effects in thin, supported polymer films. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 2017, 146(20) [cit. 2022-05-13]. ISSN 0021-9606. Dostupné z: doi:10.1063/1.4979944
- [6] ZHANG, Ying, Shota MUKOYAMA, Yun HU, Chao YAN, Yukihiro OZAKI a Isao TAKAHASHI. Thermal Behavior and Molecular Orientation of Poly(ethylene 2,6-naphthalate) in Thin Films. *Macromolecules* [online]. 2007, 40(11), 4009-4015 [cit. 2022-05-13]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma070021e
- [7] HAJDUK, Barbara, Henryk BEDNARSKI a Barbara TRZEBICKA. Temperature-Dependent Spectroscopic Ellipsometry of Thin Polymer Films. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2020, 124(16), 3229-3251 [cit. 2022-05-13]. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcc.9b11863

- [8] MÜLLER-BUSCHBAUM, P., J. S. GUTMANN, M. WOLKENHAUER, J. KRAUS, M. STAMM, D. SMILGIES a W. PETRY. Solvent-Induced Surface Morphology of Thin Polymer Films. *Macromolecules* [online]. 2001, **34**(5), 1369-1375 [cit. 2022-05-13]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma0009193
- [9] YEE LOW, Joo, Zulkifli MERICAN ALJUNID MERICAN a Mohammed FALALU HAMZA. Polymer light emitting diodes (PLEDs): An update review on current innovation and performance of material properties. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2019, **16**, 1909-1918 [cit. 2022-05-13]. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2019.06.068
- [10] AMOLED vs OLED vs LED vs QLED: Which is Better and What are the Main Differences Between these Screens? [online]. [cit. 2022-05-1]. Dostupné z: <https://www.sourceht.com/amoled-vs-oled-vs-led-vs-qled-which-is-better-and-what-are-the-main-differences-between-these-screens/>
- [11] SEDLÁČEK, Tomáš, Pokročilé materiály a technologie – 6. Polymery se strukturou kapalných krystalů, kompozity
- [12] SZENDIUCH Ivan. 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-hybridniintegrovane-obvody-hio.html>
- [13] INZELT, György (2008). "Chapter 8: Historical Background (Or: There Is Nothing New Under the Sun)". In Scholz, F. (ed.). *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry*. Monographs in Electrochemistry. Springer. 265–267. ISBN 978-3-540-75929-4.
- [14] BOLTO, BA, R MCNEILL a DE WEISS. Electronic Conduction in Polymers. III. Electronic Properties of Polypyrrole. *Australian Journal of Chemistry* [online]. 1963, **16**(6) [cit. 2022-05-13]. ISSN 0004-9425. Dostupné z: doi:10.1071/CH9631090
- [15] DE SURVILLE, R., M. JOZEFOWICZ, L.T. YU, J. PEPICHON a R. BUVET. Electrochemical chains using protolytic organic semiconductors. *Electrochimica Acta* [online]. 1968, **13**(6), 1451-1458 [cit. 2022-05-13]. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/0013-4686(68)80071-4

- [16] DIAZ, A.F. a J.A. LOGAN. Electroactive polyaniline films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* [online]. 1980, **111**(1), 111-114 [cit. 2022-05-13]. ISSN 00220728. Dostupné z: doi:10.1016/S0022-0728(80)80081-7
- [17] SHIRAKAWA, Hideki, Edwin J. LOUIS, Alan G. MACDIARMID, Chwan K. CHIANG a Alan J. HEEGER. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x . *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* [online]. 1977, (16) [cit. 2022-05-13]. ISSN 0022-4936. Dostupné z: doi:10.1039/c39770000578
- [18] "The Nobel Prize in Chemistry 2000". [cit. 2022-03-19]
- [19] BURROUGHES, J. H., D. D. C. BRADLEY, A. R. BROWN, R. N. MARKS, K. MACKAY, R. H. FRIEND, P. L. BURNS a A. B. HOLMES. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* [online]. 1990, **347**(6293), 539-541 [cit. 2022-05-13]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/347539a0
- [20] FRIEND, R. H., R. W. GYMER, A. B. HOLMES, et al. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature* [online]. 1999, **397**(6715), 121-128 [cit. 2022-05-13]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/16393
- [21] KUWABARA, Junpei a Takaki KANBARA. Green synthetic approaches to π -conjugated polymers for thin-film transistors and photovoltaic application. *Sustainable Strategies in Organic Electronics* [online]. Elsevier, 2022, 2022, s. 75-94 [cit. 2022-05-13]. ISBN 9780128231470. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-823147-0.00002-1
- [22] CHO, Mi Yeon, Han Saem KANG, Kihyun KIM, Su Jin KIM, Jinsoo JOO, Kyung Hwan KIM, Min Ju CHO a Dong Hoon CHOI. Fabrication and electrical characteristics of organic thin film transistor using π -conjugated dendrimer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2008, **313-314**, 431-434 [cit. 2022-05-13]. ISSN 09277757. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfa.2007.05.063
- [23] BRINKMANN, Martin, Lucia HARTMANN, Laure BINIEK, Kim TREMEL a Navaphun KAYUNKID. Orienting Semi-Conducting π -Conjugated Polymers. *Macromolecular Rapid Communications* [online]. 2014, **35**(1), 9-26 [cit. 2022-05-13]. ISSN 10221336. Dostupné z: doi:10.1002/marc.201300712

- [24] Pi Conjugation. [online]. [cit. 2022-2-1]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Courses/Purdue/Purdue%3A_Chem_26505%3A_Organic_Chemistry_I_\(Lipton\)/Chapter_1._Electronic_Structure_and_Chemical_Bonding/1.10%3A_Pi_Conjugation](https://chem.libretexts.org/Courses/Purdue/Purdue%3A_Chem_26505%3A_Organic_Chemistry_I_(Lipton)/Chapter_1._Electronic_Structure_and_Chemical_Bonding/1.10%3A_Pi_Conjugation)
- [25] HEEGER, Alan J. Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers. *Reviews of Modern Physics* [online]. 2001, **73**(3), 681-700 [cit. 2022-05-13]. ISSN 0034-6861. Dostupné z: doi:10.1103/RevModPhys.73.681
- [26] KALEDOVÁ, Andrea, Irina SAPURINA, Jaroslav STEJSKAL a David VESELÝ. Anticorrosion properties of polyaniline-coated pigments in organic coatings. *Corrosion Science* [online]. 2008, **50**(12), 3549-3560 [cit. 2022-05-13]. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2008.08.044
- [27] WESSLING, Bernhard. New Insight into Organic Metal Polyaniline Morphology and Structure. *Polymers* [online]. 2010, **2**(4), 786-798 [cit. 2022-05-13]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym2040786
- [28] YIN, Xi, Hoon T. CHUNG, Ulises MARTINEZ, Ling LIN, Kateryna ARTYUSHKOVA a Piotr ZELENAY. PGM-Free ORR Catalysts Designed by Templating PANI-Type Polymers Containing Functional Groups with High Affinity to Iron. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2019, **166**(7), F3240-F3245 [cit. 2022-05-13]. ISSN 0013-4651. Dostupné z: doi:10.1149/2.0301907jes
- [29] CROWLEY, K, A MORRIN, A HERNANDEZ, E OMALLEY, P WHITTEN, G WALLACE, M SMYTH a A KILLARD. Fabrication of an ammonia gas sensor using inkjet-printed polyaniline nanoparticles. *Talanta* [online]. 2008, **77**(2), 710-717 [cit. 2022-05-13]. ISSN 00399140. Dostupné z: doi:10.1016/j.talanta.2008.07.022
- [30] FISHER, Christine, Bruce J. WARMACK, Yongchao YU, Lydia N. SKOLROOD, Kai LI, Pooran C. JOSHI, Tomonori SAITO a Tolga AYTUG. All-aerosol-jet-printed highly sensitive and selective polyaniline-based ammonia sensors: a route toward low-cost, low-power gas detection. *Journal of Materials Science* [online]. 2021, **56**(22), 12596-12606 [cit. 2022-05-13]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-021-06080-0
- [31] TAMADA, Masao, Hideki OMICHI a Norimasa OKUI. Preparation of polyvinylcarbazole thin film with vapor deposition polymerization. *Thin Solid*

- Films* [online]. 1995, **268**(1-2), 18-21 [cit. 2022-05-13]. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/0040-6090(95)06815-5
- [32] LI, G.Z. a N. MINAMI. Photoluminescence from fullerene-doped polyvinylcarbazole (PVK) prepared by solution casting under laser irradiation. *Chemical Physics Letters* [online]. 2000, **331**(1), 26-30 [cit. 2022-05-13]. ISSN 00092614. Dostupné z: doi:10.1016/S0009-2614(00)01151-9
- [33] Polyvinylcarbazole. Wikipedia [online]. [cit. 2022-04-21]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinylcarbazole>
- [34] WANG, Zhen, Shi CHEN a Xingyu GAO. PTB7 as additive in Anti-solvent to enhance perovskite film surface crystallinity for solar cells with efficiency over 21%. *Applied Surface Science* [online]. 2022, **575** [cit. 2022-05-13]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2021.151737
- [35] MANSER, Joseph S., Jeffrey A. CHRISTIANS a Prashant V. KAMAT. Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites. *Chemical Reviews* [online]. 2016, **116**(21), 12956-13008 [cit. 2022-05-13]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.6b00136
- [36] MIN, Hanul, Do Yoon LEE, Junu KIM, et al. Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO₂ electrodes. *Nature* [online]. 2021, **598**(7881), 444-450 [cit. 2022-05-13]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/s41586-021-03964-8
- [37] BUSH, Kevin A., Axel F. PALMSTROM, Zhengshan J. YU, et al. 23.6%-efficient monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with improved stability. *Nature Energy* [online]. 2017, **2**(4) [cit. 2022-05-13]. ISSN 2058-7546. Dostupné z: doi:10.1038/nenergy.2017.9
- [38] KOJIMA, Akihiro, Kenjiro TESHIMA, Yasuo SHIRAI a Tsutomu MIYASAKA. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2009, **131**(17), 6050-6051 [cit. 2022-05-13]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja809598r
- [39] MCMEEKIN, David P., Golnaz SADOUGHI, Waqaas REHMAN, et al. A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells. *Science* [online]. 2016, **351**(6269), 151-155 [cit. 2022-05-13]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.aad5845

- [40] TSAI, Hsinhan, Wanyi NIE, Jean-Christophe BLANCON, et al. High-efficiency two-dimensional Ruddlesden–Popper perovskite solar cells. *Nature* [online]. 2016, **536**(7616), 312-316 [cit. 2022-05-13]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/nature18306
- [41] GRÄTZEL, Michael. The Rise of Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Accounts of Chemical Research* [online]. 2017, **50**(3), 487-491 [cit. 2022-05-13]. ISSN 0001-4842. Dostupné z: doi:10.1021/acs.accounts.6b00492
- [42] PBT7 [online]. [cit. 2022-04-21]. Dostupné z: <https://solarischem.com/ko/product/ptb7>
- [43] GORMAN, Christopher B., Eric J. GINSBURG a Robert H. GRUBBS. Soluble, highly conjugated derivatives of polyacetylene from the ring-opening metathesis polymerization of monosubstituted cyclooctatetraenes: synthesis and the relationship between polymer structure and physical properties. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1993, **115**(4), 1397-1409 [cit. 2022-05-13]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja00057a024
- [44] MACDIARMID, Alan G. a Alan J. HEEGER. Organic metals and semiconductors: The chemistry of polyacetylene, (CH)_x, and its derivatives. *Synthetic Metals* [online]. 1980, **1**(2), 101-118 [cit. 2022-05-13]. ISSN 03796779. Dostupné z: doi:10.1016/0379-6779(80)90002-8
- [45] SHIRAKAWA, Hideki a Sakuji IKEDA. Infrared Spectra of Poly(acetylene). *Polymer Journal* [online]. 1971, **2**(2), 231-244 [cit. 2022-05-13]. ISSN 0032-3896. Dostupné z: doi:10.1295/polymj.2.231
- [46] SHIRAKAWA, Hideki, Takeo ITO a Sakuji IKEDA. Raman Scattering and Electronic Spectra of Poly(acetylene). *Polymer Journal* [online]. 1973, **4**(4), 460-462 [cit. 2022-05-13]. ISSN 0032-3896. Dostupné z: doi:10.1295/polymj.4.460
- [47] SAXMAN, A.M., R. LIEPINS a M. ALDISSI. Polyacetylene: Its synthesis, doping and structure. *Progress in Polymer Science* [online]. 1985, **11**(1-2), 57-89 [cit. 2022-05-13]. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/0079-6700(85)90008-5
- [48] WILL, Fritz G. a Douglas W. MCKEE. Thermal oxidation of polyacetylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*

- Edition* [online]. **21**(12), 3479-3492 [cit. 2022-05-13]. ISSN 03606376. Dostupné z: doi:10.1002/pol.1983.170211210
- [49] Polyacetylene. Wikipedia [online]. [cit. 2022-04-26]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyacetylene>
- [50] URBÁNEK, P., Příprava a vlastnosti tenkých vrstev polysilanů. Zlín, 2008. Bakalářská práce. UTB
- [51] MILLER, Robert D. a Josef MICHL. Polysilane high polymers. *Chemical Reviews* [online]. 1989, **89**(6), 1359-1410 [cit. 2022-05-13]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr00096a006
- [52] WEST, Robert. The polysilane high polymers. *Journal of Organometallic Chemistry* [online]. 1986, **300**(1-2), 327-346 [cit. 2022-05-13]. ISSN 0022328X. Dostupné z: doi:10.1016/0022-328X(86)84068-2
- [53] MATSUI, Yoshinori, Shu SEKI a Seiichi TAGAWA. Direct observation of intramolecular energy migration in σ -conjugated polymer by femto-second laser flash photolysis. *Chemical Physics Letters* [online]. 2002, **357**(5-6), 346-350 [cit. 2022-05-13]. ISSN 00092614. Dostupné z: doi:10.1016/S0009-2614(02)00581-X
- [54] ABKOWITZ, M. A. a M. STOLKA. Electronic transport in sigma conjugated polymers. *Macromolecular Symposia* [online]. 1996, **101**(1), 325-332 [cit. 2022-05-13]. ISSN 10221360. Dostupné z: doi:10.1002/masy.19961010137
- [55] YAROSHCHUK, O a A KADASHCHUK. Liquid crystal photoalignment properties of polymethylphenylsilane. *Applied Surface Science* [online]. 2000, **158**(3-4), 357-361 [cit. 2022-05-13]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/S0169-4332(00)00037-4
- [56] BIANCONI, Patricia A. a Timothy W. WEIDMAN. Poly(n-hexylsilylene): synthesis and properties of the first alkyl silicon [RSi]_n network polymer. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1988, **110**(7), 2342-2344 [cit. 2022-05-13]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja00215a077
- [57] BRUS, Louis. Luminescence of Silicon Materials: Chains, Sheets, Nanocrystals, Nanowires, Microcrystals, and Porous Silicon. *The Journal of Physical Chemistry* [online]. 1994, **98**(14), 3575-3581 [cit. 2022-05-13]. ISSN 0022-3654. Dostupné z: doi:10.1021/j100065a007

- [58] ZHOU, Qingxiang, Zhi FANG, Jing LI a Mengyun WANG. Applications of TiO₂ nanotube arrays in environmental and energy fields: A review. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. 2015, 202, 22-35 [cit. 2022-05-13]. ISSN 13871811. Dostupné z: doi:10.1016/j.micromeso.2014.09.040
- [59] Nanokompozity na bázi polymer/jíl. [online]. [cit. 2022-04-13]. Dostupné z: <http://ufmi.ft.utb.cz/texty/nano/nano6.pdf>
- [60] VOLLATH, D. *Nanomaterials: an introduction to synthesis, properties and application*. Weinheim, Wiley-VCH, 2013. ISBN 978-3-527-33379-0
- [61] CAO, Guozhong a Ying WANG. *Nanostructures and Nanomaterials* [online]. New Jersey: WORLD SCIENTIFIC, 2011 [cit. 2022-05-13]. World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology. ISBN 978-981-4322-50-8. Dostupné z: doi:10.1142/7885
- [62] BAYAN, Rajarshi a Niranjan KARAK. Polymer nanocomposites based on two-dimensional nanomaterials. *Two-Dimensional Nanostructures for Biomedical Technology* [online]. Elsevier, 2020, 2020, s. 249-279 [cit. 2022-05-13]. ISBN 9780128176504. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-817650-4.00008-5
- [63] LIU, Wei, Bakhtar ULLAH, Ching-Ching KUO a Xingke CAI. Two-Dimensional Nanomaterials-Based Polymer Composites: Fabrication and Energy Storage Applications. *Advances in Polymer Technology* [online]. 2019, 2019, 1-15 [cit. 2022-05-13]. ISSN 0730-6679. Dostupné z: doi:10.1155/2019/4294306
- [64] MURALI, Aparna, Giriraj LOKHANDE, Kaivalya A. DEO, Anna BROKESH a Akhilesh K. GAHARWAR. Emerging 2D nanomaterials for biomedical applications. *Materials Today* [online]. 2021, 50, 276-302 [cit. 2022-05-13]. ISSN 13697021. Dostupné z: doi:10.1016/j.matod.2021.04.020
- [65] PRASHANTH, K.S. a V. REVATHI. Antimicrobial and antifungal studies of polymer nanocomposites with 2D nanomaterials. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2022, 49, 593-596 [cit. 2022-05-13]. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2021.04.510
- [66] HU, Jin, Shufen ZHANG a Bingtao TANG. 2D filler-reinforced polymer nanocomposite dielectrics for high-k dielectric and energy storage applications. *Energy*

- Storage Materials* [online]. 2021, **34**, 260-281 [cit. 2022-05-13]. ISSN 24058297.
Dostupné z: doi:10.1016/j.ensm.2020.10.001
- [67] NAVRÁTILOVÁ, Jana, Příklady do plastů
- [68] KUŘITKA, Ivo, Nanomateriály a nanotechnologie v pol. aplikacích
- [69] Oil Blue 35. Wikipedia [online]. [cit. 2022-04-26]. Dostupné z:
https://en.wikipedia.org/wiki/Oil_Blue_35
- [70] *Additives for Plastics Handbook* [online]. Elsevier, 2001 [cit. 2022-05-13]. ISBN 9781856173704. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-85617-370-4.X5000-3
- [71] PRITCHARD, Geoffrey, ed. *Plastics Additives* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1998 [cit. 2022-05-13]. Polymer Science and Technology Series. ISBN 978-94-010-6477-4. Dostupné z: doi:10.1007/978-94-011-5862-6
- [72] ROTHEN, Alexandre. The Ellipsometer, an Apparatus to Measure Thicknesses of Thin Surface Films. *Review of Scientific Instruments* [online]. 1945, **16**(2), 26-30 [cit. 2022-05-13]. ISSN 0034-6748. Dostupné z: doi:10.1063/1.1770315
- [73] FINK, J, E SCHIERLE, E WESCHKE a J GECK. Resonant elastic soft x-ray scattering. *Reports on Progress in Physics* [online]. 2013, **76**(5) [cit. 2022-05-13]. ISSN 0034-4885. Dostupné z: doi:10.1088/0034-4885/76/5/056502
- [74] MÜLLER-BUSCHBAUM, P., J. S. GUTMANN, M. WOLKENHAUER, J. KRAUS, M. STAMM, D. SMILGIES a W. PETRY. Solvent-Induced Surface Morphology of Thin Polymer Films. *Macromolecules* [online]. 2001, **34**(5), 1369-1375 [cit. 2022-05-13]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma0009193
- [75] PAVIA D.L., LAMPMAN G.M., KRIZ G.S. aj. Introduction to Spectroscopy. USA:Brooks/Cole. 2009,2001. ISBN-13: 978-0-495-11478-9
- [76] Infračervená spektroskopie. [online]. [cit. 2022-03-14]. Dostupné z:
<https://docplayer.cz/16543655-Infracervena-spektroskopie.html>;
<https://docplayer.cz/17802505-Infracervena-spektroskopie.html>
- [77] SKOOG, Douglas A., F. James HOLLER a Stanley R. CROUCH. *Principles of instrumental analysis*. Seventh edition. Boston: Cengage Learning, 2018. ISBN 978-1-305-57721-3.

- [78] *Characterization analysis of polymers*. Hoboken: Wiley-Interscience, 2008. ISBN 978-0-470-23300-9.
- [79] ERNI, Rolf, Marta D. ROSSELL, Christian KISIELOWSKI a Ulrich DAHMEN. Atomic-Resolution Imaging with a Sub-50-pm Electron Probe. *Physical Review Letters* [online]. 2009, **102**(9) [cit. 2022-05-13]. ISSN 0031-9007. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.102.096101
- [80] HAVELKA, J., Strukturní analýza vodivé vrstvy naprášené na křemíkovou desku. Brno, 2010. Bakalářská práce. MUNI
- [81] UNSAL, Yunus Emre, Mustafa TUZEN a Mustafa SOYLAK. SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF SUDAN BLUE II IN ENVIRONMENTAL SAMPLES AFTER DISPERSIVE LIQUID-LIQUID MICROEXTRACTION. *Química Nova* [online]. [cit. 2022-05-13]. ISSN 0100-4042. Dostupné z: doi:10.5935/0100-4042.20140192
- [82] SPINK, Charles H. Differential Scanning Calorimetry. *Biophysical Tools for Biologists, Volume One: In Vitro Techniques* [online]. Elsevier, 2008, 2008, s. 115-141 [cit. 2022-05-13]. Methods in Cell Biology. ISBN 9780123725202. Dostupné z: doi:10.1016/S0091-679X(07)84005-2
- [83] RICHARDSON, Michael J. Thermal Analysis. *Comprehensive Polymer Science and Supplements* [online]. Elsevier, 1989, 1989, s. 867-901 [cit. 2022-05-13]. ISBN 9780080967011. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-096701-1.00036-7
- [84] Polystyren. Wikipedia [online]. [cit. 2022-05-05]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Polystyren>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AMOLED	Active matrix organic light-emitting diode
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
FT	Fourierova transformace
IČ	Infračervená
IRRAS	Reflexně-absorpční infračervená spektroskopie
LED	Light-emitting diode
OLED	Organic light-emitting diode
PBT7	Poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]]
PEDOT	Poly(3,4-ethylenedioxythiofen)
PEO	Poly(ethylenoxid)
PPS	Polyfenylsulfid
PS	Polystyren
PS192	Polystyren s molekulovou hmotností 192 000 g/mol
PS35	Polystyren s molekulovou hmotností 35 000 g/mol
QLED	Quantum dot light-emitting diode
SBII	Sudan Blue II
XRD	Rentgenová krystalografie

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 - Formy polyanilinu a přechody mezi nimi [26]	15
Obrázek 2 - Strukturní vzorec polyvinylkarbazolu [33].....	16
Obrázek 3 - Strukturní vzorec PBT7 [40].....	16
Obrázek 4 - Strukturní vzorce polyacetyleny (cis – nahore; trans – dole) [49].....	18
Obrázek 5 - Chemická struktura použitého barviva [69].....	21
Obrázek 6 - Snímky tenkých filmů (A) PS35; (B) PS192; (C) PS35/SBII 5:1; (D) PS192/SBII 5:1; (E) PS35/SBII 30:1; (F) PS192/SBII 30:1 na křemíkových substrátech, zvětšení 100x	39
Obrázek 7 - Snímky tenkých filmů (A) PS35; (B) PS192; (C) PS35/SBII 5:1; (D) PS192/SBII 5:1; (E) PS35/SBII 30:1; (F) PS192/SBII 30:1 na pozlacených substrátech, zvětšení 100x	40
Obrázek 8 - IRRAS spektra čistého PS35 (vlevo) a PS192 (vpravo) při 25 °C	41
Obrázek 9 - Srovnání vybraných oblastí spekter PS192 při 25 a 140 °C	42
Obrázek 10 - Změna plochy spektrálních oblastí s teplotou u filmu PS192.....	43
Obrázek 11 - Změna plochy spektrálních oblastí s teplotou u filmu PS35.....	44
Obrázek 12 - Změna plochy spektrálních oblastí s teplotou u filmu PS192, PS192A, a PS192 po temperaci a odstranění teplotní historie.....	45
Obrázek 13 - Strukturní vzorec PS (vlevo) [84] a SBII (vpravo).....	46
Obrázek 14 - Srovnání spekter PS192/SBII 2:1 při 25 a 140 °C	47
Obrázek 15 - Plocha regionu C=O pro filmy PS192/SBII vs. teplota pro rozdílné složení filmů (2:1, 5:1, 10:1 a 30:1).....	48
Obrázek 16 - Plocha regionu C=O pro filmy PS35/SBII vs. teplota pro rozdílné složení filmů (5:1 a 30:1)	49
Obrázek 17 – Pokles absorbance s rostoucí teplotou pro PS192 5:1 (vlevo) a PS192 2:1 (vpravo).....	50
Obrázek 18 - Pokles absorbance s klesající koncentrací SBII při 25 °C	50
Obrázek 19 - Záznamy z DSC pro PS35 (vlevo) a PS192 (vpravo).....	51

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 - Vliv množství aditiva na vodivost.....	23
Tabulka 2 - Navážky a koncentrace roztoků s PS35	31
Tabulka 3 - Navážky a koncentrace roztoků s PS192	31
Tabulka 4 - Průměrné tloušťky filmů	37
Tabulka 5 - Přehled vlnočtů charakteristických skupin pro IČ spektra	41