

Supramolekulární polymery pro vysoce efektivní zdroje světla

Martin Kapr

Bakalářská práce
2024



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav fyziky a mater. inženýrství

Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Martin Kapr**
Osobní číslo: **T21625**
Studijní program: **B0711A130009 Materiály a technologie**
Specializace: **Materiálové inženýrství**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Supramolekulární polymery pro vysoce efektivní zdroje světla**

Zásady pro vypracování

- Literární rešerše – polymerní elektronika, konjugované polymery, metalo-supramolekulární polymery a tenké vrstvy na jejich bázi, depozice tenkých vrstev s důrazem na metody využívané v polymerní elektronice, aplikace.
- Příprava tenkých vrstev na bázi metalo-supramolekulárních polymerů a jejich charakterizace dostupnými metodami instrumentální analýzy na UTB (UV-VIS, PL, ER-EIS).
- Sumarizace a vyhodnocení výsledků, diskuse.
- Formulace závěru.

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

1. Chong, C. T., Fan, Y. Van, Lee, C. T. & Klemeš, J. J. Post COVID-19 ENERGY sustainability and carbon emissions neutrality. *Energy* **241**, (2022).
2. Moghe, D. & Kabra, D. Polymer light-emitting diodes. in *Advanced Nanomaterials for Solar Cells and Light Emitting Diodes* 343–369 (Elsevier, 2019). doi:10.1016/B978-0-12-813647-8.00009-6.
3. Mauro, M., Bellemin-Laponnaz, S. & Cebrían, C. Metal-Containing Polymers as Light-Emitting and Light-Responsive Materials and Beyond. *Chem. – A Eur. J.* **23**, 17626–17636 (2017).

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jakub Ševčík, Ph.D.**
Centrum polymerních systémů

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2024**
Termín odevzdání bakalářské práce: **17. května 2024**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

Ing. Petr Smolka, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 20. února 2024

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – bakalářskou 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 bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považuji 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 bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zaměřuje na studium vlastností supramolekulárních polymerů a jejich potenciální využití v polymerní elektronice. Supramolekulární polymery jsou nové materiály s pozoruhodnými vlastnostmi, kterým se díky jejich anorganicko-organické povaze věnuje samostatný výzkumný směr v oblasti materiálových věd. Cílem této práce je blíže prozkoumat vlastnosti a aplikační potenciál metalo-supramolekulárních polymerů pro vytvoření zdrojů světla s velmi vysokou účinností, nízkou energetickou spotřebou a dobrou životností. Práce se zaměřuje na nanášení tenkých polymerních vrstev z roztoku na různé druhy substrátů a jejich následnou charakterizaci vhodnými instrumentálními metodami. Stěžejní byla optimalizace procesu přípravy tenkých vrstev pomocí technologie spin-coating a dosažení požadovaných tloušťek a vysoké reprodukovatelnosti výsledných filmů.

Klíčová slova: supramolekulární polymery, polymerní elektronika, spin coating, tenké vrstvy

ABSTRACT

This thesis focuses on the study of the properties of supramolecular polymers and their potential use in polymer electronics. Supramolecular polymers are new materials with remarkable properties, which, thanks to their inorganic-organic nature, are the subject of a separate research direction in the field of materials science. The aim of this work is to investigate more closely the properties and application potential of metallo-supramolecular polymers for the creation of light sources with very high efficiency, low energy consumption and good lifetime. The work focuses on the application of thin polymer layers from a solution on various types of substrates and their subsequent characterization by appropriate instrumental methods. Optimizing the process of preparing thin layers using spin-coating technology and achieving the required thickness and high reproducibility of the resulting films were crucial.

Keywords: supramolecular polymers, polymer electronics, spin coating, thin layers

Rád bych nyní poděkoval mému vedoucímu této práce panu Ing. Jakubu Ševčíkovi Ph.D. za odbornou pomoc při vypracování této práce a za užitečné a velice cenné rady, které mi pomohly během mé práce. Poděkování si rovněž zaslouží pan Ing. Pavel Urbánek Ph.D. a pan Ing. Jan Antoš Ph.D., kteří mně rovněž pomohli a vedli mě po technické a odborné stránce a také pan RNDr. Jiří Zedník, Ph.D, který mi poskytnul polymerní materiál, jež jsem v rámci této práce používal. A nakonec chci poděkovat za podporu i mé rodině, obzvláště mé přítelkyni, která mě vždycky podporuje a vždycky při mně stojí i v těch nejtěžších chvílích a za každých okolností.

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

OBSAH

ÚVOD.....	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 POLYMERY A JEJICH VYUŽITÍ V ELEKTRONICE.....	10
1.1 KONJUGOVANÉ POLYMERY	11
1.2 METALO-SUPRAMOLEKULÁRNÍ POLYMERY	12
2 SVĚTLO-EMITUJÍCÍ DIODY.....	14
2.1 ORGANICKÉ LED	14
2.2 POLYMERNÍ LED	15
3 METODY PŘÍPRAVY TENKÝCH POLYMERNÍCH VRSTEV.....	16
3.1 SPIN COATING.....	16
3.2 DROP CASTING	17
4 METODY CHARAKTERIZACE TENKÝCH POLYMERNÍCH VRSTEV.....	18
4.1 PROFILOMETRIE	18
4.2 UV-VIS SPEKTROSKOPIE	18
4.3 ELEKTROCHEMICKÁ IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE	22
5 CÍLE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE	24
II PRAKTICKÁ ČÁST	25
6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
6.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A PŘÍSLUŠENSTVÍ.....	26
6.2 PŘÍPRAVA SUBSTRÁTU A TENKÝCH POLYMERNÍCH VRSTEV.....	27
7 VÝSLEDKY A DISKUSE	31
ZÁVĚR	44
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	45
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	48
SEZNAM OBRÁZKŮ	49
SEZNAM TABULEK.....	50

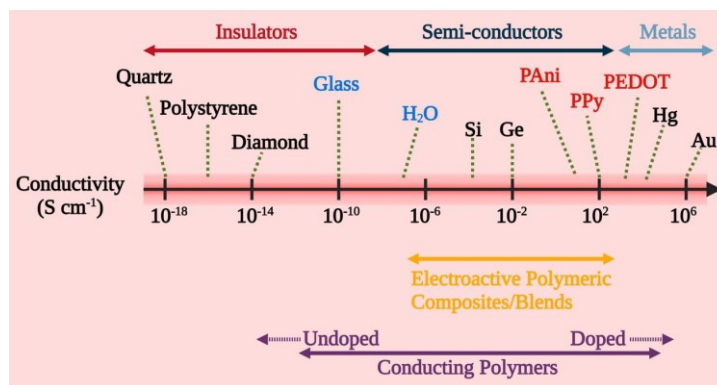
ÚVOD

Polymerní elektronika má v současnosti obrovský potenciál v oblasti zdrojů světla, zobrazovacích zařízení. V dnešní době jsou nejčastěji využívány LCD obrazovky (Liquid Crystal Display), které zcela nahradily staré CRT (Cathode Ray Tube) monitory. Využití kapalných krystalů do zobrazovacích zařízení umožnilo vytvořit mnohem tenčí displeje a mnohem vyšší rozlišení obrazovek. Později přišly LED (Light Emitting Diode) obrazovky, které disponovaly vyšším jasnem, vyšší efektivitou i kontrastem, a to z toho důvodu, že namísto fluorescenčních výbojek se studenou katodou jakožto zdroj světla pro obrazovku, byly využity LED. Novější zařízení využívají technologii organických světlo emitujících diod (OLED). OLED obrazovky mají mnoho výhod, zejména vyšší jas, nižší spotřebu elektřiny, ovšem jejich životnost je poměrně značný problém, organické molekuly zodpovědné za jejich funkčnost časem degradují. V posledních letech se proto vyvíjejí polymerní světlo emitující diody (PLED). Ty mají výhodu v lepší životnosti oproti OLED, jelikož v OLED degradují jednotlivé molekuly emisní vrstvy. Naproti tomu PLED mají emisní vrstvu tvořenou polymerním materiálem, který je tvořen polymerními řetězci různých délek, poškození řetězce sice může nastat, nicméně zpočátku dojde pouze ke zkrácení tohoto řetězce, avšak funkčnost emisní vrstvy PLED to výrazně nezmění. Polymerní elektronika je v posledních letech slibná technologie, která umožňuje výrobu vysoce efektivních zdrojů světla, s vysokou svítivostí i dlouhou životností, dokonce i flexibilní (ohybnou) elektroniku.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERY A JEJICH VYUŽITÍ V ELEKTRONICE

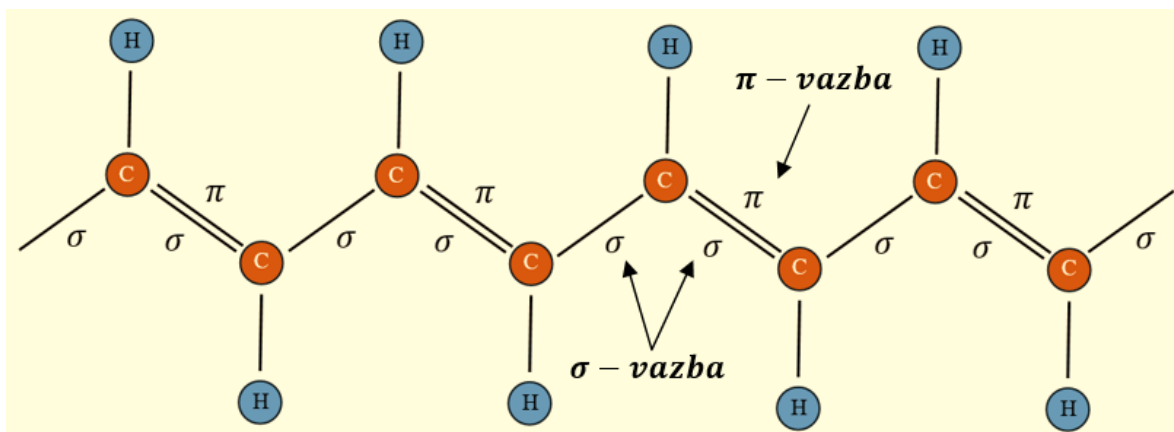
Tradičně byly polymery považovány za izolanty a jakékoliv vedení elektrického proudu v polymerech bylo obecně považováno za nežádoucí jev. V 70. letech 20. století byla poněkud překvapivě objevena nová třída polymerů s vysokou elektronovou vodivostí. [1] Dnes jsou polymery široce využívány jako aktivní materiály v různých elektronických a optoelektronických zařízeních díky jejich přizpůsobitelným elektrickým vlastnostem, mechanické flexibilitě, snadné zpracovatelnosti a nízké hmotnosti. Tradiční elektronická zařízení založená na polovodičových systémech jsou pevně integrována s tuhými deskami plošných spojů a tvrdými čipy z křemíku, které nemohou splnit požadavek na mechanickou flexibilitu v nadcházející éře flexibilní elektroniky. Flexibilní elektronika odkazuje na třídu tenkých elektronických zařízení, která mohou být ohýbána, skládána, stočena, stlačována, roztahována, a dokonce deformována do libovolných tvarů, ale stále udržují elektrický výkon, spolehlivost a integraci při deformaci. Díky lehkosti a mechanické flexibilitě získaly polymery rozsáhlou pozornost jak akademické, tak průmyslové komunity jako aktivní materiály ve flexibilní elektronice a energetických zařízeních. Polymery vykazují mimořádnou škálu elektrických vlastností (od izolantů po polovodiče), které výrazně závisí na chemické a fyzikální struktuře polymerních řetězců. Obr. 1 zobrazuje porovnání vodivosti některých polymerů a anorganických materiálů. Například vysoké dielektrické konstanty jsou nalezeny v polárních polymerech používaných ve filmových kondenzátorech, zatímco π -konjugované struktury způsobují elektricky vodivé vlastnosti polymerů, které hrají klíčovou roli jako flexibilní vodiče a elektrody. Kromě toho jsou díky klíčovým vlastnostem, nízkým nákladům a nízkoteplotní zpracovatelnosti polymery vhodné pro levné a vysokokapacitní výrobní procesy, aby uspokojily rostoucí poptávku po velkovýrobě elektroniky. [2]



Obr. 1 – Porovnání vodivosti anorganických a polymerních materiálů [3]

1.1 Konjugované polymery

Konjugované polymery představují významnou skupinu polymerních látek s vlastnostmi polovodičových materiálů. Objev těchto polymerů se datuje do 70. let minulého století a vedl k vývoji široké škály vodivých polymerních materiálů, jako jsou například polyacetylen, polykarbazol, polyanilin, polypyrrol a polythiofen. Konjugované polymery nabízejí výborné elektronické, optické, tepelné a další fyzikální vlastnosti. Tyto polymery nabízí široké uplatnění v různých oblastech, včetně senzorů, fotovoltaických zařízení, světelných diod a elektronických součástek. [4] Vodivé polymery jsou využívány i v oblasti bio-medicíny. V posledních desetiletích získaly značnou pozornost díky svému významnému potenciálu v organických elektronických zařízeních, jako jsou polymerní PLED nebo polymerní solární články. Jejich π -konjugované hlavní řetězce jim poskytují delokalizovanou elektronovou strukturu, která jim propůjčuje jedinečné optoelektronické vlastnosti odlišné od běžných polymerů. Rozsah vodivosti se může lišit od méně než 10^{-6} S/cm po 10^5 S/cm, přičemž právě dopování může významně zvyšuje vodivost polymerů. Konjugované polymery lze zpracovávat mokřými metodami, jako je spin-coating nebo inkoustový tisk, zatímco nízkomolekulární organické polovodiče jsou obvykle zpracovávány depozicí páry za vysokého vakua. [3][5] Obr. 2 znázorňuje strukturu těchto konjugovaných polymerů.



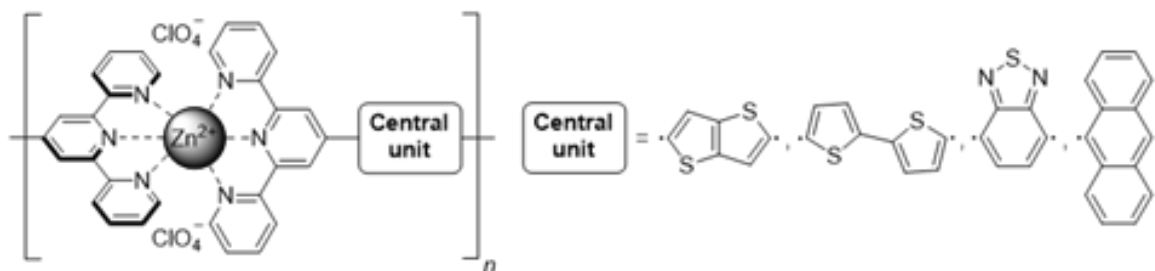
Obr. 2 – Struktura vodivých polymerů s konjugovaným systémem dvojných vazeb – překresleno z [3]

1.2 Metalo-supramolekulární polymery

Obecný pojem metalo-polymer je označení pro polymer, v jehož monomerní jednotce jsou obsaženy atomy kovů, ať už přímo v řetězci nebo jako boční skupina. Na rozdíl od klasických polymerů, vazby v řetězcích metalo-supramolekulárních polymerů (MSP) nezprostředkovávají pouze kovalentní vazby, ale využívají i nekovalentní interakce, například koordinační či iontové vazby, což vytváří statické systémy. Tyto systémy mají podobné vlastnosti jako klasické organické polymery z hlediska zpracovatelnosti a mechanických vlastností. V závislosti na kovovém iontu a jeho koordinační sféře ligandu může být stabilita a kinetika interakce kov-ligand silně variabilní. Jako kovové ionty v MSP mohou být použity například dvojmocné ionty železa, zinku, ruthenia, platiny, paladia, nicméně mohou být použity i jiné. Interakce, které jsou termodynamicky stabilní a zároveň kineticky labilní, mohou vést k tvorbě stabilních supramolekulárních polymerů při nízkých koncentracích díky vysoké asociační konstantě, ale současně jsou schopny reagovat na podněty, jako je samoopravitelnost, díky dynamické povaze vazby kov-ligand. [6][7][8]

1.2.1 Vybraný zástupce supramolekulárních metalo-polymerů

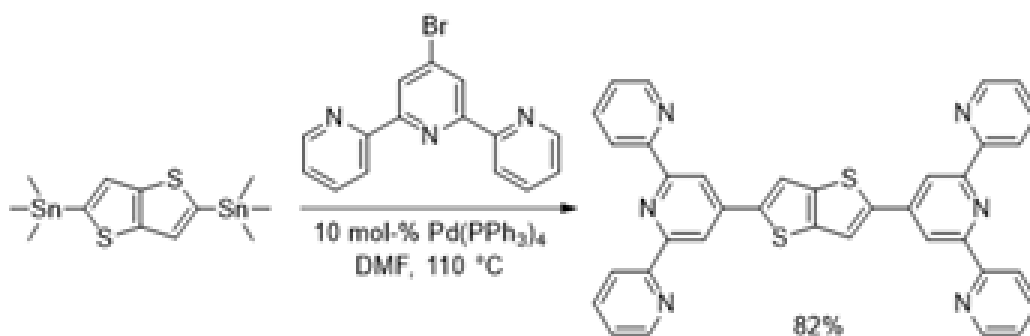
Makromolekula MSP je složena z malých molekul s chelátovými koncovými skupinami, tzv. unimery, které jsou reverzibilně spojeny do řetězců koordinačními interakcemi koncových skupin k iontům kovů a umožňují tak vytvoření řetězců. Kovové ionty, které usnadňují toto uspořádání, jsou obvykle označovány jako iontové spojky. V závislosti na síle interakcí mezi koncovými skupinami a iontovými spojkami a rozpustností molekul MSP projevují konstituční dynamiku buď při zvýšené teplotě, nebo v roztoku. Barva a vlastnosti MSP jsou upravovány skrze strukturu unimeru a výběr kovových iontů. Konjugované MSP obsahující ionty, které lze reverzibilně přepínat mezi různými oxidačními stavy, jsou známé jako elektrochromické materiály. [9][10] Schéma struktury MSP je zachyceno na Obr. 3.



Obr. 3 – Struktura metalo-supramolekulárního polymeru – obrázek použit se svolením autora (RNDr. Jiří Zedník, Ph.D.)

1.2.2 Syntéza Unimeru Tt – 2,5-bis(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)thieno[3,2-b]thiofenu

K měřenému množství (2 ekvivalenty) daného bromo-derivátu (4'-Brom-2,2':6',2''-terpyridin) byl přidán roztok 2,5-bis(trimethylstannyl)thieno[3,2-b]thiofenu (1 ekvivalent) v dimethylformamidu (7 ml) a vzniklý roztok byl probublán argonem po dobu 15 minut. Poté byl pod argonovým proudem přidán $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,1 ekvivalentu) a směs byla zahřívána a ponechána za míchání při teplotě 110 °C přes noc. Následně byla reakční směs ochlazena v mrazáku a získaný sediment byl přefiltrován, omyt destilovanou vodou (3 x 25 ml), n-hexanem (3 x 25 ml) a toluenem (3 x 25 ml) a nakonec byl sušen několik dní, aby byl získán požadovaný produkt (s označením Tt) ve formě zbarveného prášku s izolovaným výtěžkem 72 % - 82 %. Schéma syntézy unimeru je znázorněno na Obr. 4. [9]



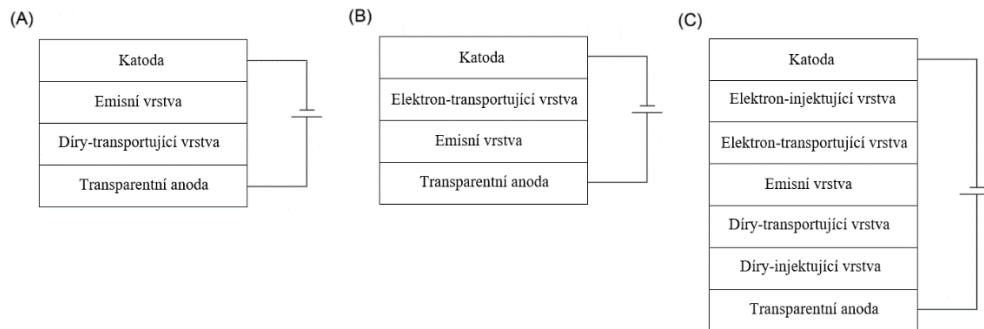
Obr. 4 – Syntéza Unimeru Tt – obrázek použit se svolením autora (RNDr. Jiří Zedník, Ph.D.)

2 SVĚTLO-EMITUJÍCÍ DIODY

Diody emitující světlo (LED) jsou optoelektronická zařízení založená na polovodičích, která vyzařují světlo při rekombinaci elektronů a děr za přítomnosti přiloženého napětí. Ve srovnání s běžnými žárovkovými (se žhaveným wolframovým vláknem) a fluorescenčními lampami, byly LED komerčně přijaty díky jejich, nízké spotřebě energie, vysoké světelné účinnosti, a dlouhé životnosti. [11][12] LED jsou široce využívána, zejména pro zobrazovací techniku, pouliční osvětlení, billboardy, nebo jako zdroje světla pro dopravní prostředky (auta, vlaky, letadla). [13]

2.1 Organické LED

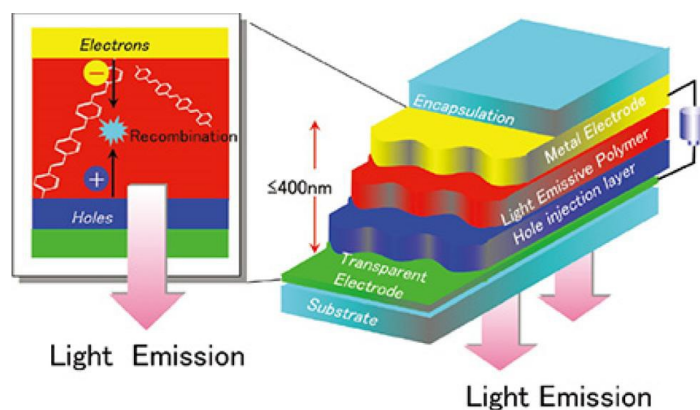
Organické LED (OLED) jsou druhy diod, ve kterých je elektroluminiscenční vrstva tvořena organickým materiálem. Tloušťka jedné vrstvy dosahuje typicky několika desítek nanometrů. OLED jsou v současnosti používány například pro výrobu displejů v mobilních telefonech, nebo obrazovkách televizorů a počítačů. [11] OLED jsou významnou technologií, protože jsou extrémně tenké a lehké a mohou být vyrobeny i na flexibilních substrátech. [14] Přeměna elektrické energie na energii světelnou v OLED probíhá prostřednictvím série vzájemně propojených kroků zahrnujících injekci a transport nábojových nosičů, vytváření těsně vázaných elektron-děrových párů známých jako excitony, a rekombinaci excitonů doprovázenou emisí fotonů. Jednovrstvá struktura je nejjednodušším typem OLED zařízení, je složena pouze z organické luminiscenční látky mezi anodou a katodou. Toto je také struktura zařízení používaná v raných OLED. Pod vlivem přiloženého napětí překonávají díry z anody a elektrony z katody bariéry vstupu a jsou rekombinovány poté, co jsou fázově přeneseny k vytvoření fotonů. I když má jednovrstvé zařízení výhody v jednoduchosti přípravy, existuje mnoho defektů, jež vedou k velkému množství nezářivých přechodů. Problém s nevyváženým přenosem proudu vede obvykle ke špatné účinnosti jednovrstvových zařízení, proto se používají i tzv. vícevrstvé OLED viz *Obr. 5*. [15][16]



Obr. 5 – Schéma dvouvrstevých (A), (B) a vícevrstevých (C) organických LED [16]

2.2 Polymerní LED

V roce 1990 bylo zjištěno, že u některých polymerů při průchodu elektrického proudu dochází k emisi fotonů, což se nazývá elektroluminiscence. [17] PLED jsou založeny na využití tohoto jevu, využívají vodivé polymery jako aktivní materiál v LED. PLED je světlo emitující dioda, ve které je emisní vrstva tvořená polymerním materiálem, který emituje světlo v důsledku průchodu elektrického proudu. Potenciální výhody PLED jsou zejména jejich nízká hmotnost, flexibilita a umožňuje vytvářet plnobarevné displeje s vysokou svítivostí při nízkém řídicím napětí. Struktura zahrnuje tenký vrstvený polovodičový polymer zasazený mezi dvě elektrody. [18] Když jsou elektrony a díry (tzv. excitony) [19] uvolňovány z elektrod vlivem elektrického pole, dochází v emisní vrstvě k rekombinaci těchto nosičů náboje, což vede k emisi světla, které je emitováno skrz transparentní elektrodu a skleněný substrát ven. Podrobné schéma je znázorněno na Obr. 6. Šířka zakázaného pásma, tedy energetický rozdíl mezi valenčním a vodivostním pásem, polovodičového polymeru určuje vlnovou délku emitovaného světla, a tedy barvu vyzařovaného světla. První PLED používaly polyfenylenvinylem jako emitující vrstvu. [17][18]



Obr. 6 – Schéma jednotlivých vrstev PLED [18]

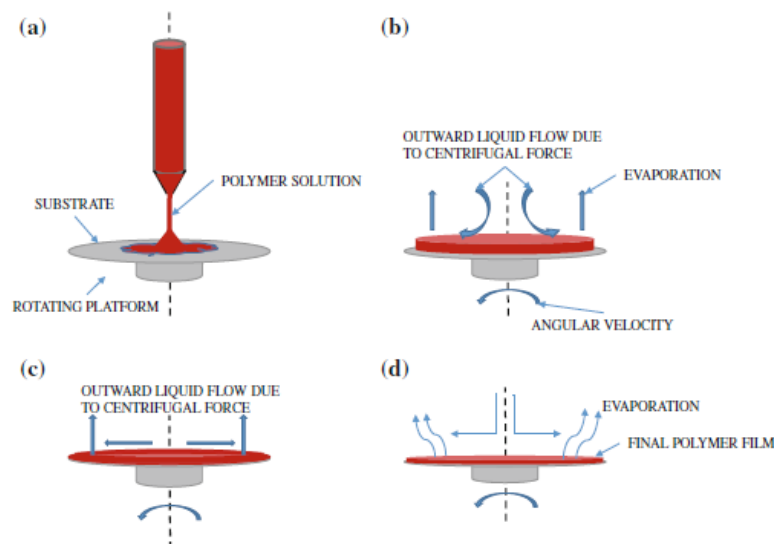
3 METODY PŘÍPRAVY TENKÝCH POLYMERNÍCH VRSTEV

Existuje mnoho způsobů nanášení tenkých vrstev. Mezi jednodušší metody patří například drop casting, což je prosté nakápnutí roztoku na substrát, po odpaření rozpouštědla zůstane na substrátu nanášený materiál. [20] Jednou z široce využívaných technik je spin coating, při kterém je roztok nanesen na substrát a ten se následně roztočí vysokou rychlostí, což způsobí, že se roztok rovnoměrně rozprostře. Výhoda této techniky spočívá v tom, že vytváří uniformní vrstvy a dobře funguje s širokou škálou materiálů. Dalším způsobem je dip coating, kdy je substrát ponořen do roztoku a při následném vytažení dojde k vytvoření vrstvy. Dále například slot die coating je technika, při níž je roztok protéká "hlavou" s určitou rychlostí, zatímco substrát je umístěn na pohyblivou desku. Tato metoda je ideální pro tuhé nebo flexibilní substráty používané ve výzkumu tenkých vrstev elektroniky, jako jsou fotovoltaické panely a LED diody. Porozumění rozdílu mezi technikami nanášení je zásadní pro volbu správné metody dle aplikace, každá technika je vhodná pro jiné technologie. [21][22]

3.1 Spin coating

Tato metoda spočívá v nanášení kapalného materiálu, který je nejprve rozpuštěn ve vhodném rozpouštědle, na substrát, který se poté roztočí na vysoké otáčky a vzniklé odstředivé síly způsobí, že se deponovaný materiál rovnoměrně rozprostře po povrchu substrátu. Tím vznikne tenký film a přebytečný materiál v důsledku odstředivých sil odteče. Zároveň dochází k odpařování těkavé látky, ve které byl materiál rozpuštěný a tím roste i jeho viskozita. Metodu lze rozdělit do čtyř fází nebo procesů: depozice, spin-up, spin-off a odpaření. [22] Substrát je umístěn na rotující platformě, na které drží díky podtlaku generovaném vývěvou, přičemž do komory spin coateru je přiváděn dusík. [23] Přebytečný polymerní roztok je nejprve aplikován na střed povrchu substrátu, který je umístěn ve spin coateru. Poté je substrát uveden do otáček pomocí zařízení velmi vysokou rychlostí (stovky až tisíce otáček za minutu), což způsobuje, že kapalina (polymerní roztok) proudí radikálně ven díky odstředivým silám (fáze spin-up). Ve třetí fázi dochází k odtoku přebytečného polymerového roztoku směrem k obvodu, kde dochází k hromadění a následně jsou vytlačeny (fáze spin-off). Poslední fáze zahrnuje další ztenčování polymerní vrstvy v důsledku odpařování reziduálního rozpouštědla. První tři procesy probíhají postupně, zatímco odpařování probíhá kontinuálně během celého procesu. Tloušťka finálního polymerního filmu je ovlivněna procesem depozice, zrychlením otáček viskozitou i

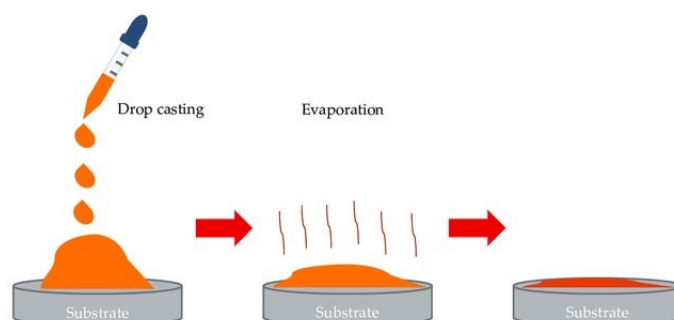
koncentrací materiálu. Viskóznější materiály budou tvořit vrstvy o větší tloušťce. Vyšší koncentrace materiálu rovněž přispívá k tvorbě silnějších vrstev. Dále záleží na počtu otáček za minutu a na mnoha dalších faktorech. Tato metoda tvoří uniformní vrstvy řádově od několika nanometrů, do několika mikrometrů. [22][24] Na Obr. 7 jsou zobrazeny jednotlivé fáze spin coatingu.



Obr. 7 - Ilustrace procesu spin coating, obrázek (a) označuje fázi nanášení, (b) znázorňuje fázi spin-up, (c) demonstruje fázi spin-off a (d) zobrazuje fázi odpařování [22]

3.2 Drop casting

Drop casting jedna z nejjednodušších metod pro výrobu tenkých vrstev. Spočívá v nakápnutí roztoku na substrát. Rozpuštědlo se poté nechá vypařit, čímž zanechává rozpuštěnou látku na povrchu substrátu viz Obr. 8. Metoda není široce používána, protože vzniklé tenké vrstvy jsou nehomogenní, rozpuštěný materiál má tendenci hromadit se na hranicích kapky. Nicméně drop casting je velmi užitečný pro předběžné testy nebo pokud není homogenita tenkého depozitu potřebná. [25]



Obr. 8 – Ilustrace procesu drop casting [20]

4 METODY CHARAKTERIZACE TENKÝCH POLYMERNÍCH VRSTEV

4.1 Profilometrie

Profilometrie je instrumentální metoda charakterizace sloužící k analýze topografie povrchů. Slouží k analýze drsnosti povrchu. Princip profilometrie spočívá v použití sondy. V kontaktním profilometru je diamantový stylus přiveden na povrch vzorku a pohybuje se bočně přes vzorek na určitou vzdálenost při určité konstantní síle. Detaily povrchu vzorku jsou detekovány měřením posunu stylu ve svislém směru v závislosti na pozici. Výška pozice stylu produkuje analogový signál, který je pak převeden na digitální a výsledný profil povrchu je zaznamenáván do grafu. Výhody kontaktního profilometru spočívají v jeho jednoduchosti a cenové dostupnosti přístrojového vybavení, při analýze měkkých vzorků však může docházet ke zkreslení profilu povrchu. U bezkontaktního (optického) profilometru je stylus nahrazen paprskem světla nebo laserem a není fyzicky v kontaktu s povrchem vzorku, profil povrchu je měřen využitím principu interference světla. Výhodou bezkontaktního profilometru je jeho rozlišení ve svislém směru. Dalším omezením je, že povrch vzorku musí poskytovat alespoň nějakou míru odrazivosti pro charakterizaci pomocí bezkontaktního profilometru. [26][27][28]

4.2 UV-VIS Spektroskopie

Tradičně se oblast světla v rozmezí od 185 nm do 800 nm obecně označuje jako UV-VIS (z anglického ultraviolet-visible). [29] Spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti (UV-VIS) patří mezi nejběžnější spektroskopické techniky. Tuto techniku využívající záření v UV-VIS rozsahu lze rozdělit do dvou obecných kategorií, absorpční a fluorescenční spektroskopie, v závislosti na typu interakce záření s látkou, která je sledována. Každý z těchto dvou typů spektroskopie lze dále rozdělit na kvalitativní a kvantitativní techniky. Obecně je kvantitativní absorpční spektroskopie nejběžnějším dílčím oborem UV-VIS spektroskopie. [30][31]

4.2.1 Absorpční spektroskopie

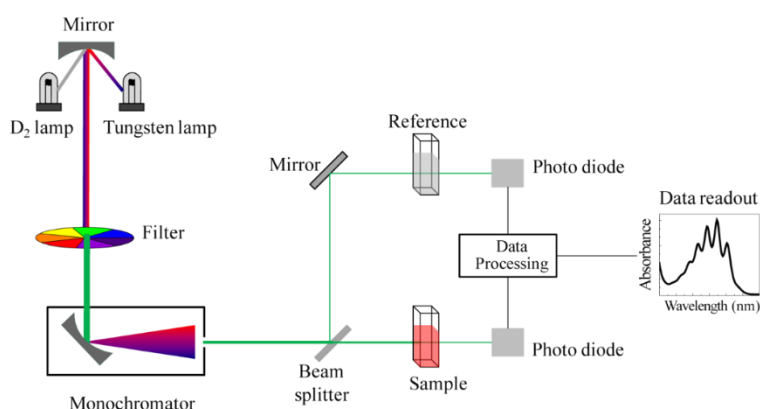
V absorpční spektroskopii je elektromagnetické záření poskytnuté přístrojem absorbováno analytem, a je měřena velikost absorbance (nebo transmitance). Při průchodu vzorkem klesá intenzita záření. Velikost poklesu intenzity je přímo úměrná koncentraci analyzované látky. Jinými slovy, množství absorbovaného záření se zvyšuje s koncentrací analytu a se vzdáleností, kterou záření musí projít přes analyt. [32] Lineární závislost absorbance na koncentraci analytu popisuje Lambert - Beerův zákon viz rovnice (1) [33]:

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (1)$$

kde:

A	- je absorbance [-]
ϵ	- molární extinkční koeficient (absorptivita) [$\text{cm} \cdot \text{mol}^{-1}$]
b	- délka dráhy [cm]
c	- koncentrace absorbované látky [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$]
P_0	- intenzita záření před vzorkem [$\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$]
P	- intenzita záření prošlého skrz vzorek [$\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$]

Vlnové délky, při kterých jsou ve spektrech pozorovány vrcholy (maximální absorbance), se používají k identifikaci složek analytu. Protože každá látka absorbuje při různých vlnových délkách, musí být přístroje schopny ovládat vlnovou délku dopadajícího elektromagnetického záření. Většinou se to děje pomocí monochromátoru. Absorpční spektroskopie se tedy používá jak pro kvantitativní, tak pro kvalitativní analýzu. Existuje mnoho variant spektrofotometrů dostupných pro UV-VIS spektrofotometrii. Některé přístroje jsou navrženy pro provoz pouze v oblasti viditelného spektra, zatímco jiné zahrnují jak oblast UV, tak i VIS. Základní spektrofotometr se skládá z několika základních komponent: zdroje světla, monochromátoru, držáku vzorku/referenčního vzorku, detektoru záření a zobrazovacího zařízení. [30][34][35] Zjednodušené schéma spektrofotometru je znázorněno viz *Obr. 9*.



Obr. 9 – Schéma spektrofotometru

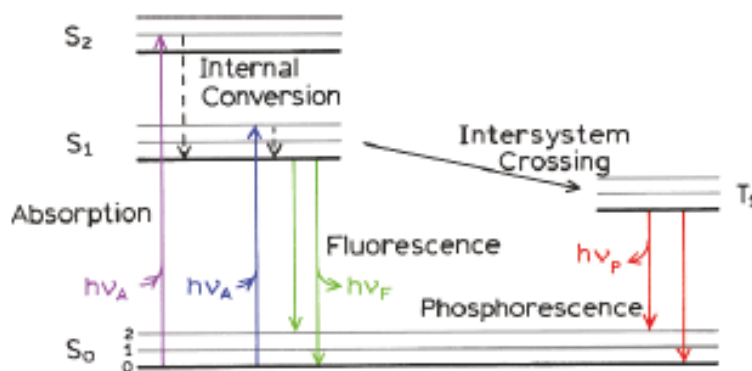
4.2.2 Fluorescenční spektroskopie

Při fluorescenční spektroskopii se měří elektromagnetické záření, které je emitováno z analyzované látky při přechodu z excitovaného energetického stavu do svého základního stavu. Po absorpci excitačního záření se molekula nachází ve vyšším energetickém stavu a při relaxaci, kdy látka přechází zpět do základního stavu, dojde k emisi záření o vlnové délce odpovídající energii, jež byla uvolněna. Jevu, při kterém dochází k vyzařování fotonů z látky, říkáme luminiscence. Luminiscenci můžeme rozdělit podle způsobu dodání budící energie na:

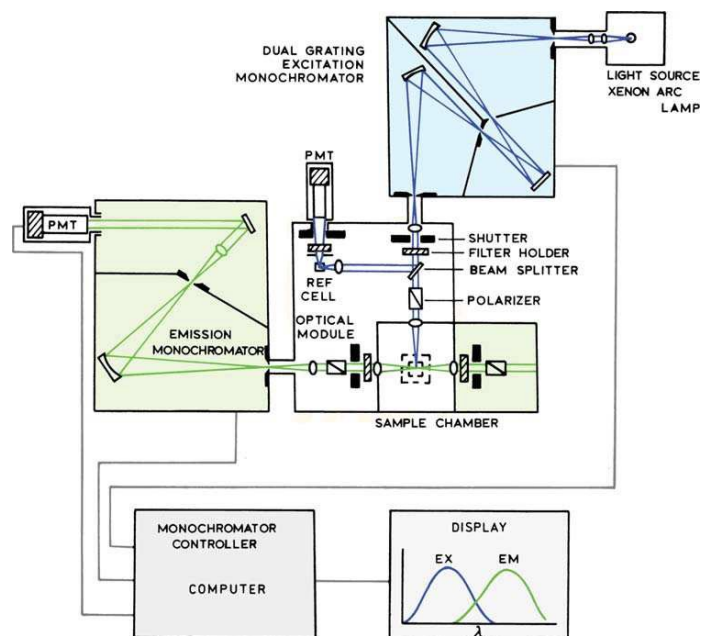
- **Fotoluminiscence** – vzniká excitací zářením, jehož vlnová délka je obvykle kratší než vlnová délka emise
- **Elektroluminiscence** – vzniká v důsledku elektrického pole a proudem procházejícím látkou
- **Chemiluminiscence** – při některých exotermických reakcích je část energie vyzářena ve formě světla
- **Bioluminiscence** – je způsobena některými biologickými pochody
- a další druhy luminiscencí (katodoluminiscence, termoluminiscence, sonoluminiscence) [36]

Luminiscence se dále dělí do dvou kategorií v závislosti na povaze excitovaného stavu na fluorescenci a fosforescenci. V excitovaných singletových stavech je elektron v excitovaném orbitalu spárován (opačným spinem) s druhým elektronem v orbitalu základního stavu. V důsledku toho probíhá návrat do základního stavu rychle (řádově v nanosekundách).

Fosforescence je jev, při kterém dochází k emisi světla z tripletových excitovaných stavů, ve kterých má elektron v excitovaném orbitalu stejnou orientaci spinu jako elektron v základním stavu. Přechody do základního stavu jsou zakázány a rychlosti emise jsou pomalé, poněvadž musí dojít ke změně spinu elektronu, takže doby života fosforescence jsou obvykle v milisekundách až sekundách. Podrobnější schéma dějů probíhajících ve fosforescenci a fluorescenci poskytují tzv. Jablonského diagramy viz *Obr. 10*. [37] Fluorescenční spektroskopie měří intenzitu luminiscenčního záření pomocí přístrojů známých jako fluorimetry. Běžný fluorimetr má většinou dva monochromátory, emisní a excitační. Ty umožňují nastavení vlnové délky budícího (excitačního) záření a také slouží k analýze spektra luminiscenčního záření. Při měření emisního spektra je tedy excitační monochromátor nastaven na konstantní hodnotu vlnové délky a mění se hodnota vlnové délky na emisním monochromátoru, naopak měření excitačního spektra probíhá tak, že se mění vlnová délka na excitačním monochromátoru a měří se intenzita luminiscenčního záření o konstantní vlnové délce, vlnová délka emisního monochromátoru je tedy nastavena na konstantní hodnotu. Dalšími součástmi fluorimetru jsou zdroj světla, filtry světla, vzorkový prostor, detektor atd. [33][37] Detailní schéma fluorimetru je znázorněno na *Obr. 11*.



Obr. 10 – Jablonského diagram popisující luminiscenční jevy [37]



Obr. 11 – Schéma fluorimetru [37]

4.3 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) je všestranná nedestruktivní technika pro studium elektrodových materiálů významných pro energetické aplikace, jako jsou solární články, lithiové iontové baterie a elektro/fotokatalýza. [38] Kromě toho také slouží ke stanovení hustoty stavů v organických polovodičích. [39] Metoda spočívá v měření odezvy elektrody na sinusoidální modulaci napětí při různých frekvencích. Často jsou tyto modulace přidávány buď k anodickému nebo katodickému potenciálu, nebo k potenciálu na otevřeném obvodu. Matematický přístup k datům elektrochemické impedanční spektroskopie je založen na Ohmově zákoně, tedy na lineární závislosti mezi perturbací napětí a proudovou reakcí, nebo naopak. Nicméně závislosti mezi napětím a proudem elektrochemických systémů obecně nejsou lineární. Na druhou stranu je možné extrahovat malý zlomek této závislosti, kde zmíněná závislost může být aproximována jako lineární. Měření impedance se proto provádí pod sinusoidální modulací potenciálu s amplitudou 5–10 mV. Sinusoidální perturbace potenciálu $E(t)$ indukuje sinusoidální proud $I(t)$ stejné frekvence (ω), který je přidán ke stacionárnímu proudu s fázovým posunem ϕ vzhledem k potenciálu. [40][41] Tato spektroskopická metoda se dá využít například k mapování elektronické struktury organické pevné látky v kontaktu s elektrolytem prostřednictvím redoxní reakce. Pro měření se používá 3-elektrodový elektrochemický článek. Měření probíhá následovně, vrstva organické pevné látky je pokryta kapalným elektrolytem uzavřeným v izolačním kalíšku. Do elektrolytu jsou vloženy elektrody, referenční (Ag/AgCl) a pomocná drátová (Pt), substrát (ITO sklo nebo

dopované Si) společně s měřeným vzorkem slouží jako pracovní elektroda. Mezi referenční a pracovní elektrodu je aplikováno střídavé napětí vhodné frekvence a je zaznamenán naměřený proud. Naměřená impedance je výsledkem Helmholtzovy vrstvy, která se tvoří na rozhraní mezi elektrolytem a organickou pevnou látkou při aplikaci napětí. Reversibilní přenos náboje z iontů elektrolytu na protináboje v organické pevné látce v blízkosti rozhraní nastane, jakmile aplikované napětí kompenzuje rozdíl mezi energiemi příslušných stavů, a to dává vzniknout reálné složce impedance. Za podmínek ustáleného stavu musí být tento reakční proud vyrovnán proudem tekoucím skrze organickou pevnou látku, která nese výstupní kontakt. [42]

5 CÍLE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Podstatou této bakalářské práce je příprava a následná charakterizace tenkých vrstev na bázi metalo-supramolekulárních polymerů, s důrazem na splnění následujících cílů:

- vypracování literární rešerše
- výběr vhodné metody přípravy tenkých polymerních vrstev a její „mastering“
- Výběr vhodných charakterizačních metod s ohledem na zamýšlenou aplikaci metalo-supramolekulárních polymerů
- interpretace získaných dat a sestavení závěru

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1 Použité chemikálie a příslušenství

Chemikálie:

Čistící přípravek Hellmanex, destilovaná voda, aceton, isopropylalkohol, kyselina dusičná

Substráty:

- ITO sklo – vrstva oxidu (Indium Tin Oxide) na borosilikátovém skle
- QG – křemíkové sklo (Quartz Glass)

Pomůcky:

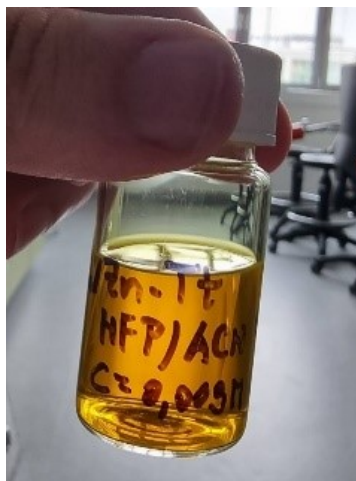
K přípravě a čištění substrátů byly využity následující pomůcky: pravítko, karbidová řezačka skla, lihové psací pero, nitrilové rukavice, alobal, kádinka (800 ml), pinzeta, nechlupatící ubrousky Kim-tech, Petriho misky, mikropipeta, plastové držáky na čištění substrátů.

Přístroje:

Potenciostat Biologic SP-200, spin coater Laurell WS-650Mz-23NPP, spektrofotometr Cary 300, mechanický profilometr Bruker Dekta XT-E, optický profilometr Bruker CONTOUR GT-K, fluorimetr Chronos DFD, Glove box Jacomex.

Použitý metalo-supramolekulární polymer

V rámci této práce byl použit roztok polymeru s označením Zn-Tt. Tento polymer připravil a poskytl RNDr. Jiří Zedník, Ph.D. Jedná se o polymerní roztok viz *Obr. 12*, jehož unimerní jednotka je 2,5-bis(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)thieno[3,2-b]thiofen, jako komplexotvorný kovový iont byl použit zinečnatý kationt Zn^{2+} . Polymer byl rozpuštěn ve směsi 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-olu (HFP) a acetonitrilu (ACN) v poměru 4:1. Podrobněji o tomto polymeru, se kterým bylo v rámci této práce experimentováno, je v článku [9], s tím rozdílem, že namísto iontů Zn^{2+} byl použit v článku použit polymer Fe-Tt (unimer Tt se železnatými kationty Fe^{2+}).



*Obr. 12 – Lahvička
roztoku polymeru Zn-Tt*

6.2 Příprava substrátu a tenkých polymerních vrstev

6.2.1 Řezání substrátu

Nejprve je třeba připravit substráty, na které budou nanášeny vrstvy polymeru. ITO skla byla nejprve nařezána na požadované rozměry, jelikož každá charakterizační metoda má určité požadavky na velikost vzorků. Pro měření tloušťek a spekter byl zvolen rozměr 1,2 cm na 2,5 cm, pro měření impedance metodou EIS byl substrát nařezán na rozměr 2,5 cm na 2,5 cm, QG substráty již měly rozměr 1 cm na 2 cm, nebylo třeba je řezat.

6.2.2 Čištění substrátu

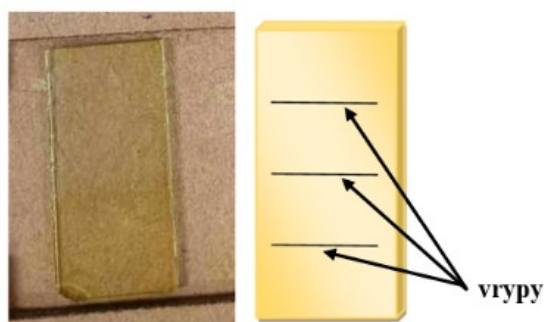
Dalším krokem po nařezání substrátů bylo čištění. Čistota substrátů je velmi důležitá. Sebelepší nečistota jako například prachové částice nebo mastnota mohou významně ovlivnit naměřené vlastnosti polymerního materiálu a tím i samotnou reprodukovatelnost vzorků. Všechny substráty byly proto čištěny čtyř krokovým postupem. V prvním kroku byly vzorky vloženy do kádinky s vodou, bylo přidáno malé množství přípravku Helmanex a kádinka se vzorky byla poté vložena do ultrazvukové čističky na 10 minut. Po ukončení byla kádinka vyjmuta, vzorky byly opláchnuty demineralizovanou vodou a do kádinky se nalila čistá destilovaná voda bez Helmanexu. Opět byla kádinka vložena do ultrazvukové čističky na 10 minut. Postup byl opakován, avšak místo čisté vody byl nejprve použit aceton a poté isopropylalkoholu. Nakonec byly vyčištěné substráty osušeny a uschovány v Petriho miskách v bezprašném prostředí (např. exsikátor nebo glove box). Vzorky s vrstvami, které již byly změřené byly zbaveny těchto vrstev ponořením do kyseliny dusičné a následně opět vyčištěny pomocí čtyř krokového postupu.

6.2.3 Příprava tenkých vrstev

Tenké vrstvy byly připraveny metodou spin coating, minoritně (během prvních pokusů) byla použita metoda drop cast. Před začátkem depozice tenkého filmu byly substráty vloženy na 10 minut do ozonové čističky, díky které byl substrát téměř dokonale vyčištěn, rovněž dohází ke zlepšení adheze. Takto připravené substráty byly vloženy do glove boxu a umístěny do spin coateru. Spin coating probíhal vždy po dobu 30 s.

6.3 Charakterizace tenkých polymerních vrstev

Tloušťky byly změřeny na třech místech pomocí mechanického profilometru viz *Obr. 13*, poněvadž vrstva má jinou tloušťku na okrajích a jinou ve středu substrátu. Pomocí ostrého předmětu byly vytvořeny vryp. Následně byl změřen profil napříč vrypem, vzhledem k výšce povrchu polymerní vrstvy byla změřena hloubka vrypu, tím byla stanovena její tloušťka. Naměřené hodnoty byly zprůměrovány a byla vypočtena chyba měření. Vzorky byly rovněž použity na měření absorpčního a fotoluminiscenčního spektra, aby bylo zjištěno, jak se bude polymerní materiál chovat při aplikaci v PLED zařízení.



Obr. 13 – Názorná ukázka vzorku a pozice vrypů pro měření tloušťky vrstvy pomocí profilometru

6.3.1 Měření tloušťky polymerních vrstev

Byl hledán způsob a podmínky přípravy vrstvy o požadované tloušťce. Tloušťka emisní vrstvy totiž ovlivňuje účinnost LED [43], proto je při tvorbě PLED potřeba znát její hodnotu. Pokud by vrstva byla příliš tenká, mohlo by dojít k průrazu proudem a nedocházelo by k emisi, naopak pokud by byla vrstva příliš tlustá, mohlo by dojít k jevům, jako je absorpce, či jiné nezářivé přechody a z emisní vrstvy by nebyly emitovány fotony. Tloušťka vrstvy je tedy jedním z klíčových parametrů, také z toho důvodu byly vytvořeny tloušťkové série, dokud nebyl stanoven přesný postup vytvoření polymerní vrstvy o vhodné tloušťce.

6.3.2 Měření absorpčních a fotoluminiscenčních spekter

Vzorky polymerních vrstev byly charakterizovány pomocí absorpčního spektrofotometru a následně pomocí fluorimetru. Na spektrofotometru byla naměřena absorpční charakteristiky polymeru Zn-Tt, z nichž byla sestrojena absorpční spektra. Jako referenční vzorek byl použit čistý substrát, tím se zajistí měření spektra pouze polymeru a spektrum substrátu je tímto odečteno. Měření bylo provedeno v rozsahu vlnových délek 200 až 800 nm. Dalším krokem bylo měření emisních a excitačních spekter na fluorimetru, emisní spektra byla měřena v rozsahu vlnových délek 450 až 750 nm, excitační vlnová délka byla nastavena na 440 nm. Z emisního spektra bylo zjištěno maximum intenzity při 510 nm, v závislosti na této hodnotě pak byl nastaven rozsah pro měření excitačního spektra. To bylo měřeno v rozsahu od 300 do 500 nm.

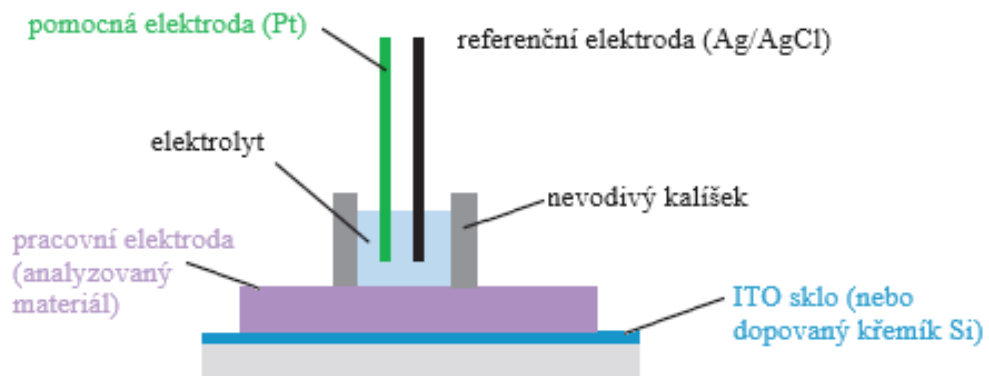
6.3.3 Měření impedance metodou EIS

Měření bylo provedeno metodou ER-EIS (Energy Resolved Electrochemical Impedance Spectroscopy) viz článek [39] pomocí potenciostatu Biologic SP-200 za použití ULC kabelu (z anglického: Ultra Low Current), data byla zaznamenána pomocí softwaru EC-Lab. K měření byly použity tyto elektrody: referenční elektroda z Ag/AgCl s elektrochemickým potenciálem -4.66 eV, pomocná elektroda z platinového drátu a pracovní elektrodu tvořil polymer Zn-Tt na skleněném substrátu s vrstvou ITO viz *Obr. 14*. K tomuto měření byl připraven jeden vzorek, metodou drop cast byla vytvořena vrstva polymeru na ITO skle, na takto připravený substrát bylo pomocí epoxidové pryskyřice připevněno 5 kalíšků. Pro stanovení hustoty stavů a následného sestavení grafu byly potřeba minimálně dva kalíšky. Data byla změřena metodou SPEIS (Staircase Potential Electrochemical Impedance Spectroscopy), kdy byl změřen „charge transfer resistance“ R_{ct} (sériový odpor R_s byl změřen pomocí PEIS a odečten) a hustota stavů se poté vypočítá dle (2) [39]:

$$g(E_F) = \frac{1}{ek_{et}[A]SR_{ct}} \quad (2)$$

kde:

$g(E_F)$ - funkce hustoty stavů $[A]$ - koncentrace redoxních párů v elektrolytu
 e - elementární náboj S - plocha vzorku
 k_{et} - charge transfer koeficient R_{ct} - charge transfer resistance



Obr. 14 – Schéma měření elektrochemické impedanční spektroskopie – překresleno podle [42]

7 VÝSLEDKY A DISKUSE

Byly vytvořeny série vzorků. Počet vzorků byl limitován procesem čištění i přípravy. Jednak držáky na substráty použité při čištění pojmu jen omezené množství substrátů, a navíc samotná příprava vzorků vyžaduje čas, např. po vyjmutí substrátů z ozonové čističky bylo potřeba na ně nadeponovat polymerní vrstvu bezprostředně po vyčištění. Po určitém čase substrát ztrácí hydrofilitu, které získal během čištění ozonem a také je potřeba zvážit fakt, že bylo pracováno v glove boxu, což proces přípravy vzorků prodlužuje. Jelikož je tento materiál relativně nový, nejsou známé jeho detailní vlastnosti jako je hustota nebo viskozita a nejsou o něm žádné publikace. Z toho důvodu bylo třeba provést několik experimentů a připravit první vzorky a na základě výsledků těchto experimentů, tj. na základě dat získaných během charakterizace vzorků bylo možné upravit budoucí postup přípravy.

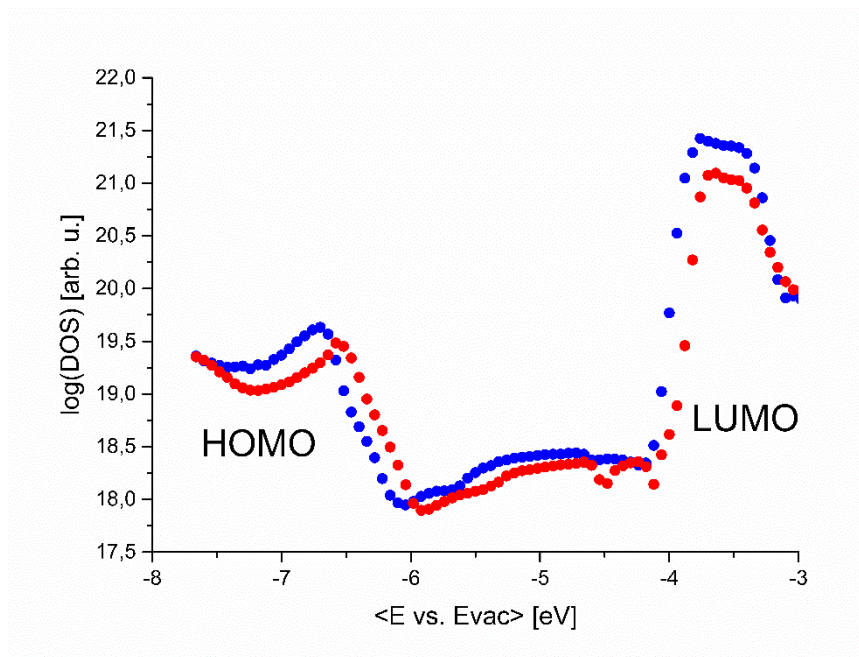
7.1 Tloušťková série 1

Nejprve bylo provedeno nanesení vrstvy metodou drop cast. Naměřené tloušťky byly zapsány v tabulce 1.

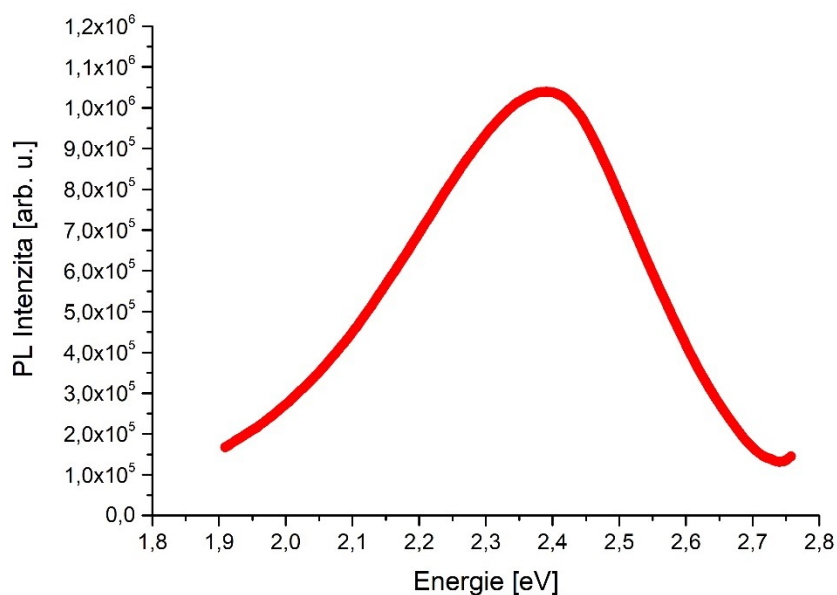
Tab. 1 – Naměřené hodnoty tloušťky polymerní vrstvy – Tloušťková série 1

ID	Průměrná tloušťka [nm]	Chyba měření [nm]
1	235	22
2	484	87
3	584	79
4	403	60

V *Tab. 1* vidíme, že vrstvy metodou drop cast dosahují tloušťky řádově stovek nm. Pro naše účely jsou požadovány vrstvy o tloušťce řádově desítek nm, to jsou běžně používané tloušťky emisních vrstev PLED zařízení. Nicméně tyto tloušťky byly vhodné pro měření impedance.



Obr. 15 – graf závislosti hustoty stavů (DOS – Density Of States) na energii vztahované k referenční elektrodě – materiál ZnTt na borosilikátovém skle s vrstvou ITO



Obr. 16 – emisní spektrum polymeru Zn-Tt

Na Obr. 15 můžeme vidět graf závislosti hustoty stavů (DOS – Density Of States) na energii vztahované k referenční elektrodě. Můžeme zde vidět pásovou strukturu polymeru ZnTt, v grafu je vidět pás HOMO – nejvyšší obsazený molekulový orbital (Highest Occupied Molecular Orbital), následuje transportní pás zakázaných energií, jehož hodnota je přibližně 2,5 eV a za ním je pás LUMO – nejnižší neobsazený molekulový orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Pro porovnání je zde uvedeno i emisní spektrum stejného

materiálu (Zn-Tt) viz *Obr. 16*, jehož energie emisního maxima odpovídá 2,4 eV, což koresponduje se šíří optického pásu zakázaných energií. Optický pás zakázaných energií je bariéra pro absorpci fotonů, zatímco transportní pás zakázaných energií je bariéra pro vytvoření elektronu a díry, které nejsou vázány společně. Optická šířka je na nižší energii než transportní šířka. V téměř všech anorganických polovodičích, jako je například křemík, gallium arsenid, atd., je velmi malá interakce mezi elektrony a dírami (velmi malá vazebná energie excitonu) a proto je optická a transportní pás v podstatě identický a rozdíl mezi nimi se ignoruje. Nicméně v některých systémech, včetně organických polovodičů, může být tento rozdíl významný.

7.2 Tloušťková série 2

Bylo připraveno 6 vzorků při různých otáčkách za minutu (RPM – Revolutions Per Minute) RPM, a to konkrétně 800, 1000, 1500, 2000, 3000. Pomocí profilometru bylo zjištěno, že vrstvy byly pro naše účely příliš tenké. Roztok měl velmi nízkou koncentraci i viskozitu, což vedlo k malým tloušťkám a jejich hodnotu to změnou RPM příliš neměnilo. Z tohoto důvodu bylo uvažováno o aplikaci dvou vrstev na jeden substrát.

7.3 Tloušťková série 3

Tato série obsahovala celkem 9 typů vzorků, každý typ po dvou kusech. První pokusy vytvořily velmi tenkou vrstvu, jež by nebyla vhodná pro tvorbu PLED, proto byly nyní nanášeny dvě vrstvy. Po úvaze byla nastavena hodnota 2000 RPM, což by mohla být hodnota, při které jsou vrstvy stále homogenní. Aby vzniklé vrstvy nebyly příliš tenké, před samotným spin coatingem se počkalo určitou dobu, což by v důsledku odpařování rozpouštědla mohlo podpořit tvorbu silnějších vrstev. Parametry přípravy vzorků byly vytvořeny následujícím způsobem viz *Tab. 2*:

Tab. 2 – Časové parametry přípravy vzorků
Tloušťkové série 3

	čekání po nakápnutí	aplikace druhé vrstvy
1	0 s	5 min
2	30 s	5 min
3	60 s	5 min
4	0 s	30 min
5	30 s	30 min
6	60 s	30 min
7	0 s	24 h
8	30 s	24 h
9	60 s	24 h

Tab. 3 - Naměřené hodnoty tloušťky polymerní
vrstvy – Tloušťková série 3

	Průměrná tloušťka [nm]	Chyba měření [nm]
1	7	1
2	6	2
3	5	1
4	5	2
5	6	2
6	6	1
7	5	2
8	4	1
9	7	3

Z naměřených dat zapsaných v Tab. 3 je zřejmé, že vrstvy vytvořené při těchto podmínkách dosahovaly tloušťky v řádu jednotek nm, z čehož vyplývá, že při 2000 RPM není tímto způsobem možné získat vrstvy požadované tloušťky vhodné pro tvorbu LED ani při aplikaci dvou vrstev.

7.4 Tloušťková série 4

Protože v předchozí sérii byly vzniklé vrstvy příliš tenké, byly upraveny parametry přípravy. Byla zvolena delší doba čekání, při níž by mohlo dojít ke zformování silnějších vrstev v důsledku postupného odpařování rozpouštědla z roztoku. V této tloušťkové sérii byly

vzorky připraveny následujícím způsobem viz *Tab. 4*, tentokrát byla aplikována pouze jedna vrstva, jelikož nebylo jisté, zda aplikace druhé vrstvy podporuje tvorbu silnějších vrstev.

Tab. 4 - Časové parametry vzorků Tloušťkové série 4

	čekání po nakápnutí	otáčky za minutu
1	5 min	1000
2	5 min	1000
3	10 min	1000
4	10 min	1000

Tab. 5 – Naměřené hodnoty tloušťky polymerní vrstvy – Tloušťková série 4

	Průměrná tloušťka [nm]	Chyba měření [nm]
1	14	3
2	14	3
3	519	134
4	580	183

V *Tab. 5* je možné vidět, že vrstvy vzorků 1 a 2, byly stále příliš tenké a naopak vzorky 3 a 4 byly příliš silné, poněvadž než uplynula zvolená doba (10 minut), došlo k odpaření většiny rozpouštědla z roztoku, což vedlo k vytvoření silné vrstvy stejně jako u drop castingu.

7.5 Tloušťková série 5

V předchozí tloušťkové sérii bylo zjištěno, že 1000 RPM byly stále příliš vysoké a rovněž, že do 10 minut dochází k odpaření rozpouštědla, což vedlo k vytvoření příliš silné vrstvy. Proto byly zvoleny nižší RPM, konkrétní parametry přípravy vzorků jsou v *Tab. 6*. Bylo pozorováno, zda při dostatečně dlouhé době čekání po nakápnutí polymerního roztoku vznikne po spin coatingu vrstva o vhodné tloušťce, tedy několik desítek nm.

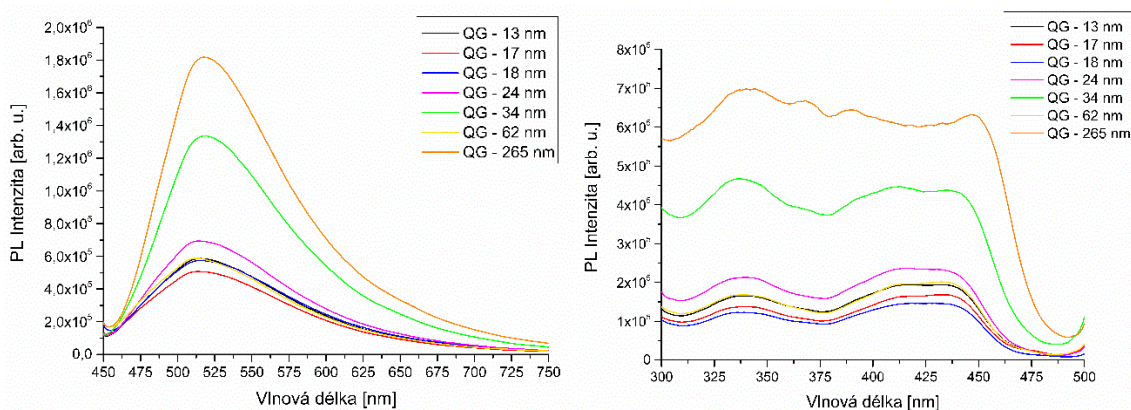
Tab. 6 – Parametry příprava vzorků Tloušťkové série 5

	čekání po nakápnutí	otáčky za minutu
1	1 min	500 RPM
2	1 min	500 RPM
3	2 min	500 RPM
4	2 min	500 RPM
5	3 min	500 RPM
6	3 min	500 RPM
7	4 min	500 RPM
8	4 min	500 RPM
9	5 min	500 RPM
10	5 min	500 RPM
11	6 min	500 RPM
12	6 min	500 RPM

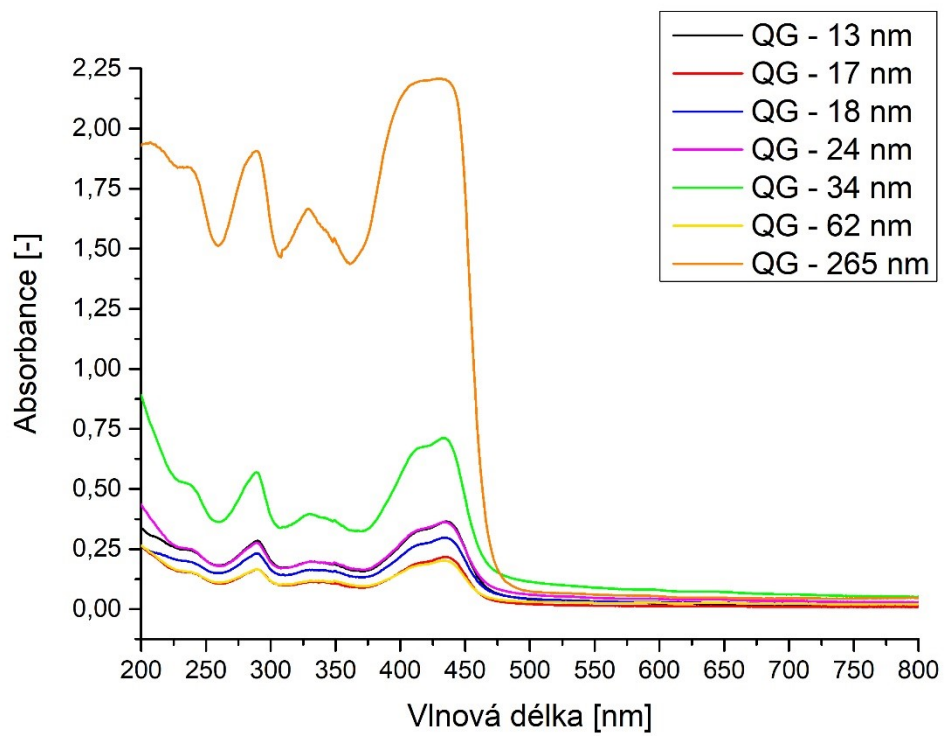
Tab. 7 – Naměřené hodnoty tloušťky polymerní vrstvy – Tloušťková série 5

	Průměrná tloušťka [nm]	Chyba měření [nm]
1	11	5
2	17	2
3	13	4
4	11	2
5	18	1
6	19	2
7	24	2
8	27	2
9	34	2
10	418	28
11	62	13
12	265	42

Z naměřených dat v Tab. 7 je zřejmé, že při čekání do 4 minut vznikají vrstvy o tloušťce cca 10–30 nm, zatímco pokud se počká 5 až 6 minut, mohou sice vzniknout vrstvy požadované délky, ovšem rovněž dochází k odpaření rozpouštědla, čímž často vznikají vzorky o tloušťce řádově stovky nm. Bylo třeba tedy stanovit postup, při kterém vznikne vrstva požadované tloušťky, tak jak tomu je u vzorků 9 a 11, a při kterém zároveň nedojde k odpaření většiny rozpouštědla, což se stalo u vzorků 10 a 12. Reprezentativní vzorky byly změřeny pomocí fluorimetru a spektrofotometru pro získání fotoluminiscenčních a absorpčních spekter. Výsledná spektra jsou zachycena viz Obr. 17, Obr. 18.

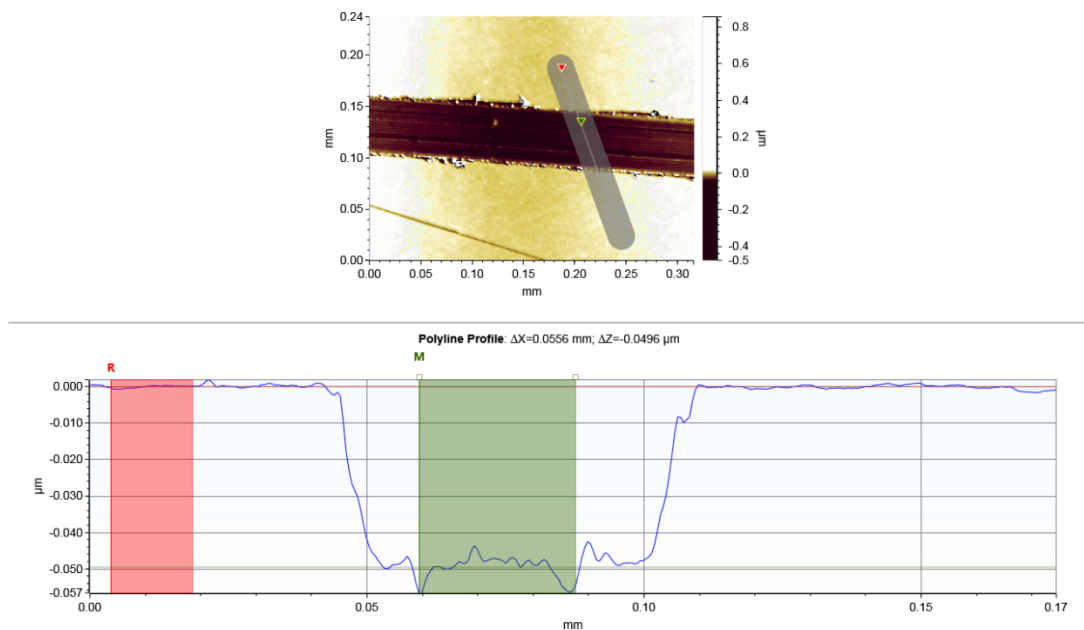


Obr. 17 – Emisní (vlevo) a excitační spektrum (vpravo) polymeru Zn-Tl – vybrané konkrétní vzorky 2, 3, 6, 8, 9, 11 a 12 z tloušťkové série 5

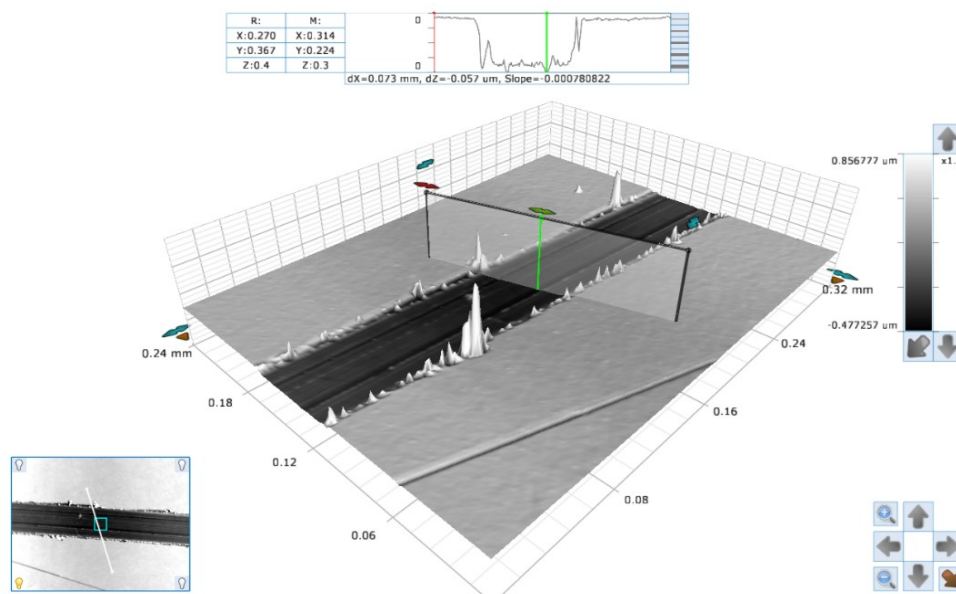


Obr. 18 – Absorpční spektrum polymeru ZnTt – Tloušťková série 5

Tyto vzorky byly také změřeny pomocí optického profilometru pro ověření homogenity a kompaktnosti těchto vrstev.



Obr. 19 – 2D profil vrstvy polymeru Zn-Tt – reprezentativní vzorek 11



Obr. 20 – 3D profil vrstvy polymeru Zn-Tt – reprezentativní vzorek 11

Na obrázcích (viz Obr. 19, Obr. 20) můžeme vidět topografii povrchu polymerní vrstvy včetně vrypu, jehož hloubka byla změřena. Zde je možné si všimnout, že kromě pár míst v okolí vrypu, kde mohlo dojít k lokálnímu nahromadění materiálu při jeho vytvoření je vrstva poměrně homogenní.

7.6 Tloušťková série 6

V předchozí sérii bylo zjištěno, že pokud je roztok ponechán na substrátu po dobu 4 minuty, dojde k formaci vrstvy o tloušťce cca 10 – 30 nm (viz Tab. 7), což je stále malá hodnota. Pokud tato doba přesáhne 4 minuty, dochází k odpaření většiny rozpouštědla, což vede ke vzniku vrstev o tloušťce stovek nm. V rámci této série vzorků, byla tedy zvolena doba čekání 4 minuty a zároveň byl substrát zahřátý na teplotu 50 °C, což by za zvýšené rychlosti odpařování rozpouštědla mohlo podpořit tvorbu silnějších vrstev. Bylo potřeba zvolit teplotu opatrně, aby nedošlo k degradaci polymerního materiálu. Při předchozích pokusech byly otáčky nastaveny na hodnotu 500 RPM, toto nastavení zůstává nezměněno, jelikož při této rychlosti bylo dosaženo vrstev o tloušťce řádově desítek nm. V této sérii byly také použity 2 druhy substrátu a sice z toho důvodu, že při tvorbě LED zařízení bude použito borosilikátové sklo s tenkou vrstvou ITO (z angličtiny: Indium Tin Oxide), tím by mohlo být zjištěno, zda použití jiného substrátu neovlivní výslednou tloušťku polymerní vrstvy. Navíc byly opět aplikovány 2 vrstvy. Podrobné parametry přípravy vzorků jsou zapsány viz Tab. 8.

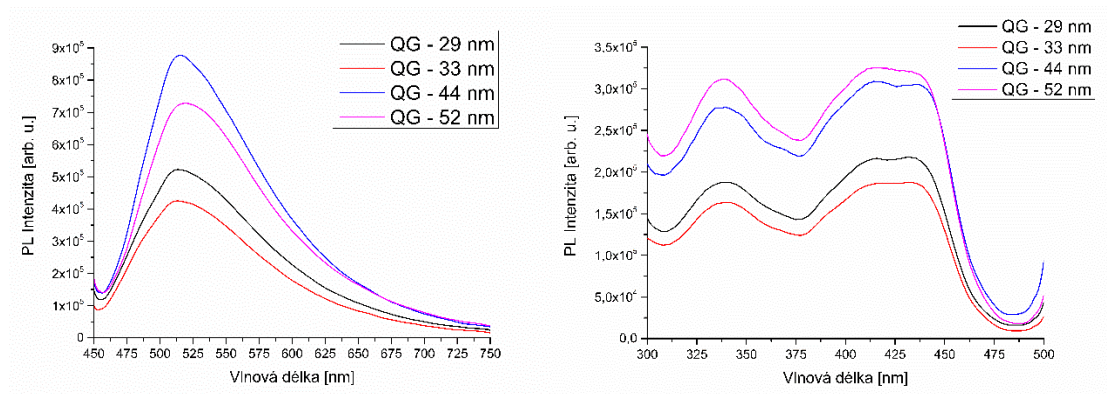
Tab. 8 - Parametry vzorků Tloušťkové série 6

	typ substrátu	čekání po nakápnutí	počet vrstev
1	QG	4 min	1
2	QG	4 min	1
3	QG	4 min	2
4	QG	4 min	2
5	ITO	4 min	2
6	ITO	4 min	2

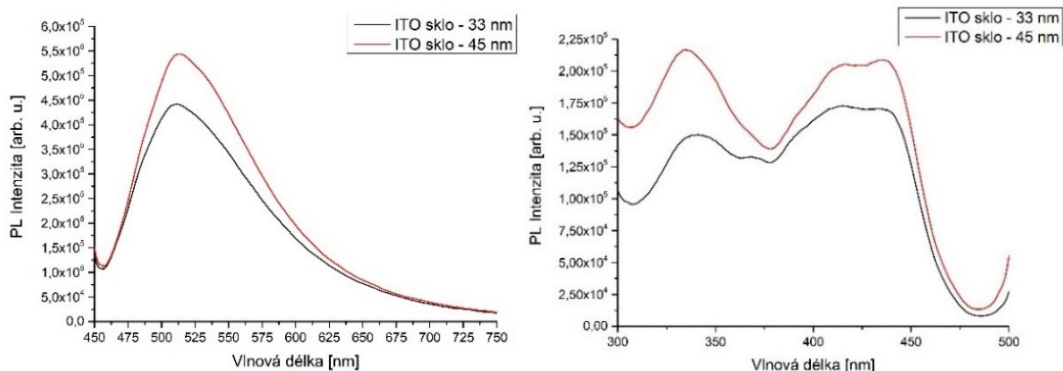
Tab. 9 – Naměřené hodnoty tloušťky polymerní vrstvy – Tloušťková série 6

	Průměrná tloušťka [nm]	Chyba měření [nm]
1	33	5
2	29	2
3	44	4
4	52	3
5	45	2
6	33	1

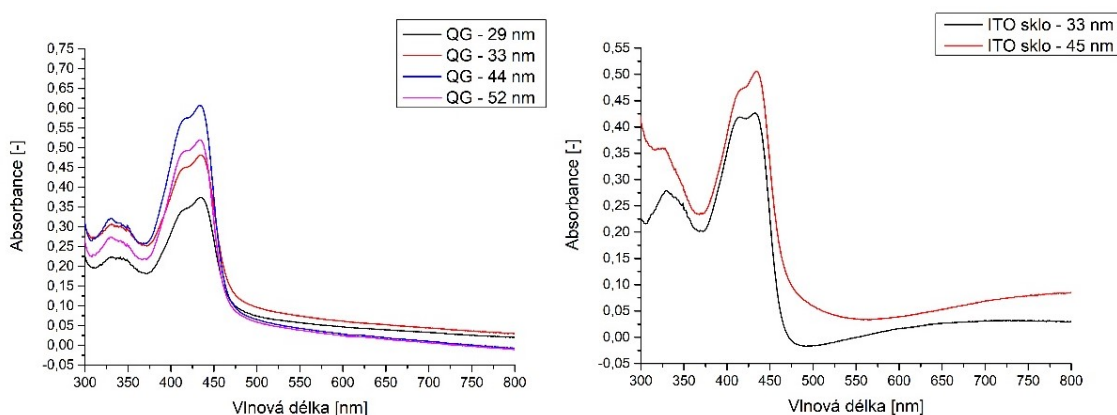
Z Tab. 9 je patrné, že díky aplikaci druhé vrstvy stejným způsobem jako vrstvy první bylo dosaženo tloušťky zhruba 40 – 50 nm, což se již dá považovat za požadovanou tloušťku. Opět byly změřeny absorpční a fotoluminiscenční spektra těchto vzorků viz Obr. 21 – Obr. 23.



Obr. 21 – Emisní (vlevo) a excitační spektrum (vpravo) polymeru Zn-Tt (substrát – QG) – Tloušťková série 6



Obr. 22 – Emisní (vlevo) a excitační spektrum (vpravo) polymeru Zn-Tt (substrát – ITO sklo) – Tloušťková série 6



Obr. 23 – Absorpční spektrum polymeru ZnTt – Tloušťková série 6

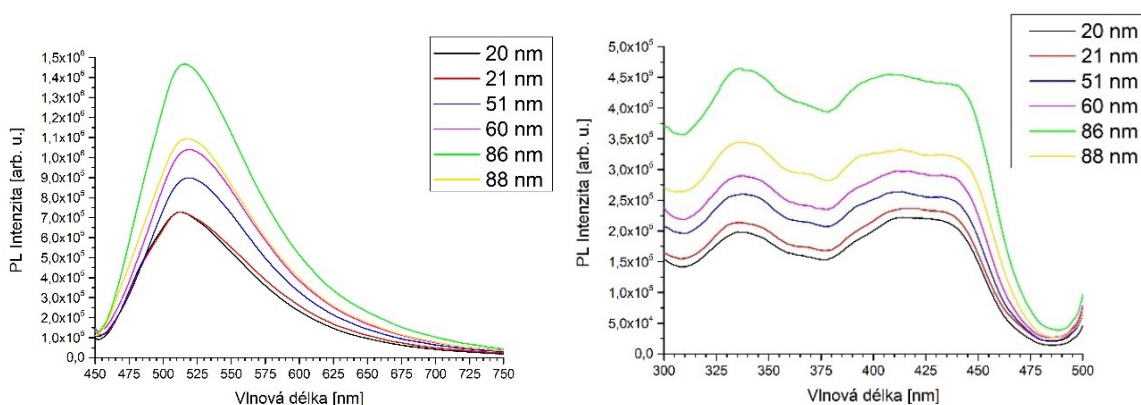
7.7 Tloušťková série 7

Cílem této tloušťkové série bylo vyzkoušet aplikaci více vrstev. Při předchozích pokusech již bylo dosaženo požadované tloušťky, nyní je třeba ověřit, zda tento postup umožňuje reprodukovatelnost vrstev, jinými slovy, zda je možné při stejných podmínkách a stejném postupu připravit vrstvy o konkrétní tloušťce. Bylo připraveno 6 vzorků stejným způsobem jako u předchozí série, a to aplikovat roztok na substrát zahřátý na 50 °C, počkat 4 minuty a poté zahájit spin-coating. Na první 2 vzorky byla aplikována jedna vrstva, na další dva vzorky dvě vrstvy a na poslední dva vzorky tři vrstvy polymerního roztoku.

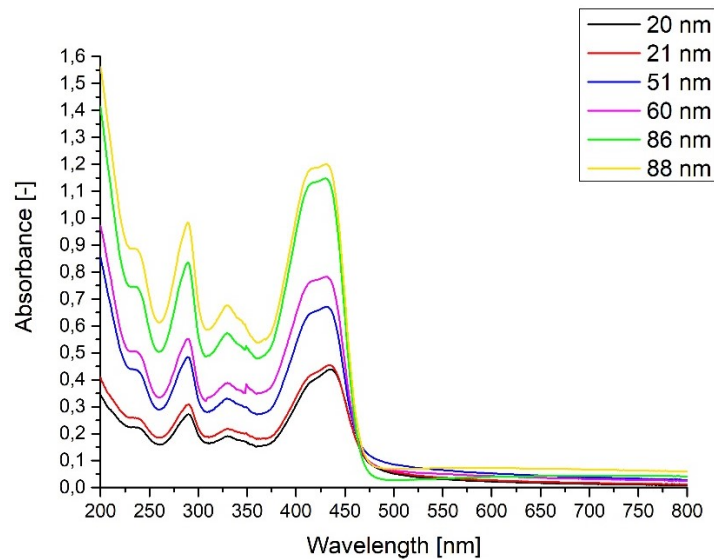
Tab. 10 – Naměřené hodnoty tloušťky polymerní vrstvy – Tloušťková série 6

ID	Průměrná tloušťka [nm]	Chyba měření [nm]
1	21	3
2	20	2
3	60	8
4	51	7
5	88	3
6	86	3

V Tab. 10 je zřetelně vidět, jak počet deponovaných vrstev ovlivňuje výslednou tloušťku. Rovněž bylo pozorováno, že není potřeba čekat přesně 4 minuty po depozici. Při pozorování deponovaného roztoku začíná k odpařování a vytváření vrstvy dochází nejprve na okrajích substrátu, a to poté postupuje směrem ke středu substrátu. Tyto tloušťky byly získány tím způsobem, že jakmile byl zpozorován počátek vysychání roztoku na okrajích substrátu, byl spuštěn spin-coating. Pokud je tedy doba čekání příliš krátká, vytvoří se tenčí vrstvy, pokud je naopak příliš dlouhá, může dojít k vytvoření příliš silné, a navíc nehomogenní vrstvy stejně, jak tomu bylo při drop castingu. Získaná spektra jsou zobrazena viz Obr. 24, Obr. 25.

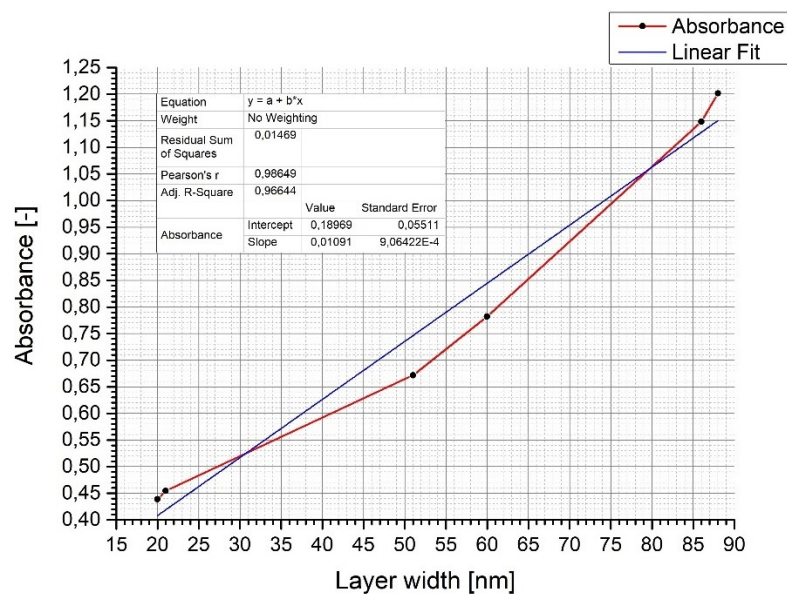


Obr. 24 – Emisní (vlevo) a excitační spektrum (vpravo) polymeru ZnTt – Tloušťková série 7



Obr. 25 – Absorpční spektrum polymeru ZnTt – vzorky z tloušťkové série 7

V grafu (viz Obr. 25) je možné vidět (v oblasti vlnových délek 200 až 450 nm), že s rostoucí tloušťkou vrstvy roste i hodnota absorbance. Tato linearita nebyla u předchozích vzorků pozorována, což mohlo být způsobeno tím, že na druhé straně substrátu mohlo být malé množství polymeru, který ulpěl na substrátu během spin coatingu. Z absorpčního pásu v oblasti 400 až 450 nm byly vybrány maxima absorbance, které byly následně použity pro sestavení grafu závislosti absorbance na tloušťce vrstvy viz Obr. 26. Tento graf může orientačně sloužit k odhadu tloušťky vrstvy na základě jeho absorbance, což by v budoucích experimentech mohlo pomoci při práci s tímto materiálem.



Obr. 26 – Závislost absorbance polymeru Zn-Tt na tloušťce vrstvy

ZÁVĚR

Tato práce byla zaměřena na přípravu tenkých vrstev metalo-supramolekulárního polymeru o tloušťce, která by byla vhodná pro výrobu PLED, a jeho následnou charakterizaci, během níž byly studovány optoelektronické a topografické vlastnosti tohoto polymeru. Tyto vrstvy byly připravovány metodou drop casting a spin coating. Jelikož však tento materiál dosud nebyl předmětem výzkumu ve vědeckých publikacích, nebyly známy klíčové vlastnosti (např. viskozita, hustota atd.), které významně ovlivňují přípravu těchto vrstev. Cílem práce tedy bylo nalézt postup přípravy vrstev o požadované tloušťce, tj. několik desítek nm a stanovit faktory, které ji ovlivňují. Tloušťky byly stanoveny profilometricky a to převážně mechanickým profilometrem a u některých vzorků i profilometrem optickým. Následně byly zkoumány optické vlastnosti tohoto materiálu pomocí UV-VIS spektroskopie, fluorimetrie a pomocí ER-EIS. Těmito metodami byla získána absorpční a fotoluminiscenční spektra a také pásová struktura polymeru Zn-Tt, respektive jeho hustota stavů.

V rámci této práce byl objeven funkční a reprodukovatelný postup přípravy tenkých vrstev požadované tloušťky z metalo-supramolekulárního polymeru Zn-Tt, přičemž stěžejními faktory pro dosažení požadovaných tlouštěk byla kombinace zahřátí substrátu, časová prodleva před depozicí, aplikace více vrstev a počet otáček za minutu.

Závěrem byla analyzována pásová struktura polymeru Zn-Tt jakožto klíčového parametru pro využití v polymerní elektronice. Byla zjištěna poloha pásů HOMO, LUMO a šíře zakázaného pásu. Výsledky této práce by mohly usnadnit a urychlit vývoj nových generací světelných zařízení s vysokou účinností a nízkou spotřebou energie. Supramolekulární polymery nabízejí potenciál pro vytvoření světelných zdrojů, které jsou nejen energeticky efektivní, ale také flexibilní a snadno upravitelné pro různé aplikace v oblasti osvětlení a displejů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] G. Inzelt, M. Pineri, J.W. Schultze, M.A. Vorotyntsev, Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects, *Electrochim Acta* 45 (2000) 2403–2421. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00329-7](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00329-7).
- [2] Y. Zhou, L. Li, Z. Han, Q. Li, J. He, Q. Wang, Self-Healing Polymers for Electronics and Energy Devices, *Chem Rev* 123 (2023) 558–612. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00231>.
- [3] S. Paramshetti, M. Angolkar, A. Al Fatease, S.M. Alshahrani, U. Hani, A. Garg, G. Ravi, R.A.M. Osmani, Revolutionizing Drug Delivery and Therapeutics: The Biomedical Applications of Conductive Polymers and Composites-Based Systems, *Pharmaceutics* 15 (2023). <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15041204>.
- [4] A. Kausar, Conjugated polymer/graphene oxide nanocomposites— state-of-the-art, *Journal of Composites Science* 5 (2021). <https://doi.org/10.3390/jcs5110292>.
- [5] F. Huang, H. Wu, Y. Cao, Water/alcohol soluble conjugated polymers as highly efficient electron transporting/injection layer in optoelectronic devices, *Chem Soc Rev* 39 (2010) 2500–2521. <https://doi.org/10.1039/b907991m>.
- [6] A. Winter, C. Friebe, M. Chiper, M.D. Hager, U.S. Schubert, Self-assembly of π -conjugated bis(terpyridine) ligands with zinc(II) ions: New metallosupramolecular materials for optoelectronic applications, *J Polym Sci A Polym Chem* 47 (2009) 4083–4098. <https://doi.org/10.1002/pola.23469>.
- [7] M. Mauro, S. Bellemin-Laponnaz, C. Cebrián, Metal-Containing Polymers as Light-Emitting and Light-Responsive Materials and Beyond, *Chemistry - A European Journal* 23 (2017) 17626–17636. <https://doi.org/10.1002/chem.201702936>.
- [8] A. Winter, C. Friebe, M. Chiper, U.S. Schubert, M. Presselt, B. Dietzek, M. Schmitt, J. Popp, Synthesis, characterization, and electro-optical properties of Zn II complexes with π -conjugated terpyridine ligands, *ChemPhysChem* 10 (2009) 787–798. <https://doi.org/10.1002/cphc.200800714>.
- [9] A. Chernyshev, U. Acharya, J. Pflieger, O. Trhlíková, J. Zedník, J. Vohlídal, Iron (II) metallo-supramolecular polymers based on thieno[3,2-b]thiophene for electrochromic applications, *Polymers (Basel)* 13 (2021) 1–16. <https://doi.org/10.3390/polym13030362>.
- [10] P. Štenclová-Bláhová, J. Svoboda, I. Šloufová, J. Vohlídal, Alcohol-soluble bis(tpy)thiophenes: New building units for constitutional dynamic conjugated polyelectrolytes, *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (2015) 13743–13756. <https://doi.org/10.1039/c5cp01000d>.
- [11] S. Ma, Y. Qi, G. Mu, M. Chen, X. Tang, Multi-Color Light-Emitting Diodes, *Coatings* 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/coatings13010182>.
- [12] A. Liu, C. Bi, R. Guo, M. Zhang, X. Qu, J. Tian, Electroluminescence Principle and Performance Improvement of Metal Halide Perovskite Light-Emitting Diodes, *Adv Opt Mater* 9 (2021). <https://doi.org/10.1002/adom.202002167>.
- [13] M.H. Chang, D. Das, P. V. Varde, M. Pecht, Light emitting diodes reliability review, *Microelectronics Reliability* 52 (2012) 762–782. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2011.07.063>.
- [14] Z.B. Wang, M.G. Helander, J. Qiu, D.P. Puzzo, M.T. Greiner, Z.M. Hudson, S. Wang, Z.W. Liu, Z.H. Lu, Unlocking the full potential of organic light-emitting diodes on flexible plastic, *Nat Photonics* 5 (2011) 753–757. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.259>.

- [15] G.L. Ingram, Z.-H. Lu, Design principles for highly efficient organic light-emitting diodes, *J Photonics Energy* 4 (2014) 040993. <https://doi.org/10.1117/1.jpe.4.040993>.
- [16] L. Duan, LEDs based on small molecules, in: *Advanced Nanomaterials for Solar Cells and Light Emitting Diodes*, Elsevier, 2019: pp. 215–304. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813647-8.00007-2>.
- [17] J. Morgado, A. Charas, N. Barbagallo, L. Alcácer, Polymer light-emitting diodes based on a soluble poly(p-phenylene vinylene) with interfaces modified by self-assembly, in: *European Solid-State Device Research Conference*, IEEE Computer Society, 2003: pp. 175–178. <https://doi.org/10.1109/ESSDERC.2003.1256839>.
- [18] K.P. Bhuvana, R. Joseph Bensingh, M. Abdul Kader, S.K. Nayak, Polymer light emitting diodes: Materials, technology and device, *Polymer - Plastics Technology and Engineering* 57 (2018) 1784–1800. <https://doi.org/10.1080/03602559.2017.1422269>.
- [19] M. Fahlman, W.R. Salaneck, Surfaces and interfaces in polymer-based electronics, n.d. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01554-0](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01554-0).
- [20] E. Bormashenko, Y. Bormashenko, M. Frenkel, Formation of hierarchical porous films with breath-figures self-assembly performed on oil-lubricated substrates, *Materials* 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12183051>.
- [21] Christopher Passmore, Jack Atkinson, Emma Spooner, *Thin Film Deposition: Comparing Coating Methods*, (n.d.). <https://www.ossila.com/pages/solution-processing-techniques-comparison>.
- [22] R. Das, A. Chanda, Fabrication and properties of spin-coated polymer films, in: *Nano-Size Polymers: Preparation, Properties, Applications*, Springer International Publishing, 2016: pp. 283–306. https://doi.org/10.1007/978-3-319-39715-3_10.
- [23] Laurell Technologies Operations Manual WS-650-Lite Series WS-650 LITE SERIES SPIN PROCESSOR OPERATION MANUAL, 2007.
- [24] M.A. Butt, Thin-Film Coating Methods: A Successful Marriage of High-Quality and Cost-Effectiveness—A Brief Exploration, *Coatings* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/coatings12081115>.
- [25] M. Cavallini, Status and perspectives in thin films and patterning of spin crossover compounds, *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012) 11867–11876. <https://doi.org/10.1039/c2cp40879a>.
- [26] N. Sanjeeva Murthy, Techniques for analyzing biomaterial surface structure, morphology and topography, in: *Surface Modification of Biomaterials: Methods Analysis and Applications*, Elsevier Inc., 2011: pp. 232–255. <https://doi.org/10.1533/9780857090768.2.232>.
- [27] G. Mani, Surface properties and characterization of metallic biomaterials, in: *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials*, Elsevier Inc., 2015: pp. 61–77. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-303-4.00002-8>.
- [28] J. Yun, X. Yang, T. Xie, S. Chang, A contact and non-contact hybrid profilometer with large range, *Wuhan University Journal of Natural Sciences* 12 (2007) 1066–1072. <https://doi.org/10.1007/s11859-007-0112-y>.
- [29] C.W. Brown, Ultraviolet, visible, and near-infrared spectrophotometers, *Appl Spectrosc Rev* 35 (2000) 151–173. <https://doi.org/10.1081/ASR-100101223>.
- [30] S.S. Nielsen, *Food Science Text Series Food Analysis*, n.d. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1478-1>.
- [31] B.P. Kafle, Theory and instrumentation of absorption spectroscopy, in: *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry*, Elsevier, 2020: pp. 17–38. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814866-2.00002-6>.
- [32] L. Chen, Z. Gao, Q. Li, C. Yan, H. Zhang, Y. Li, C. Liu, A review: Comprehensive investigation on bandgap engineering under high pressure utilizing microscopic UV-

- Vis absorption spectroscopy, *APL Mater* 12 (2024).
<https://doi.org/10.1063/5.0196152>.
- [33] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch, *Principles of instrumental analysis*, Seventh Edition, Cengage Learning, Boston, 2018.
- [34] *The Basics of UV-Vis Spectrophotometry A primer*, n.d.
- [35] J. Meija, T.B. Coplen, M. Berglund, W.A. Brand, P. De Bièvre, M. Gröning, N.E. Holden, J. Irrgeher, R.D. Loss, T. Walczyk, T. Prohaska, *Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report)*, *Pure and Applied Chemistry* 88 (2016) 265–291. <https://doi.org/10.1515/pac-2015-0305>.
- [36] Ivan Pelant, Jan Valenta, *Luminiscenční spektroskopie. I, Objemové krystalické polovodiče*, 1. vydání, Academia, Praha, 2006.
- [37] J.R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer, 2006.
- [38] A.R.C. Bredar, A.L. Chown, A.R. Burton, B.H. Farnum, *Electrochemical Impedance Spectroscopy of Metal Oxide Electrodes for Energy Applications*, *ACS Appl Energy Mater* 3 (2020) 66–98. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01965>.
- [39] V. Nádaždy, F. Schauer, K. Gmucová, *Energy resolved electrochemical impedance spectroscopy for electronic structure mapping in organic semiconductors*, *Appl Phys Lett* 105 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4898068>.
- [40] H. Cesiulis, N. Tsyntsaru, A. Ramanavicius, G. Ragoisha, *The Study of Thin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy*, in: *NanoScience and Technology*, Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 2016: pp. 3–42. https://doi.org/10.1007/978-3-319-30198-3_1.
- [41] Q. Wang, J.E. Moser, M. Grätzel, *Electrochemical impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells*, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 14945–14953. <https://doi.org/10.1021/jp052768h>.
- [42] H. Bässler, D. Kroh, F. Schauer, V. Nádaždy, A. Köhler, *Mapping the Density of States Distribution of Organic Semiconductors by Employing Energy Resolved–Electrochemical Impedance Spectroscopy*, *Adv Funct Mater* 31 (2021). <https://doi.org/10.1002/adfm.202007738>.
- [43] M.R. Fadavieslam, *The effect of thickness of light emitting layer on physical properties of OLED devices*, *Optik (Stuttg)* 182 (2019) 452–457. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.01.055>.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

CRT	Cathode Ray Tube
LCD	Liquid Crystal Display
LED	Light Emitting Diode
OLED	Organic Light Emitting Diode
PLED	Polymer Light Emitting Diode
MSP	metallo-supramolecular polymer
UV-VIS	Ultraviolet-Visible
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
ITO	Indium Tin Oxide
QG	Quartz Qlass
ER-EIS	Energy Resolved Electrochemical Impedance Spectroscopy
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
DOS	Density Of States
RPM	Revolutions Per Minute
PL	Photoluminiscence

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 – Porovnání vodivosti anorganických a polymerních materiálů [3].....</i>	10
<i>Obr. 2 – Struktura vodivých polymerů s konjugovaným systémem dvojných vazeb – překresleno z [3]</i>	11
<i>Obr. 3 – Struktura metalo-supramolekulárního polymeru – obrázek použit se svolením autora (RNDr. Jiří Zedník, Ph.D.).....</i>	12
<i>Obr. 4 – Syntéza Unimeru Tt – obrázek použit se svolením autora (RNDr. Jiří Zedník, Ph.D.)</i>	13
<i>Obr. 5 – Schéma dvouvrstevých (A), (B) a vícevrstevých (C) organických LED [16]</i>	15
<i>Obr. 6 – Schéma jednotlivých vrstev PLED [18].....</i>	15
<i>Obr. 7 - Ilustrace procesu spin coating, obrázek (a) označuje fázi nanášení, (b) znázorňuje fázi spin-up, (c) demonstruje fázi spin-off a (d) zobrazuje fázi odpařování [22]</i>	17
<i>Obr. 8 – Ilustrace procesu drop casting [20]</i>	17
<i>Obr. 9 – Schéma spektrofotometru</i>	20
<i>Obr. 10 – Jablonského diagram popisující luminiscenční jevy [37]</i>	21
<i>Obr. 11 – Schéma fluorimetru [37].....</i>	22
<i>Obr. 12 – Lahvička roztoku polymeru Zn-Tt</i>	27
<i>Obr. 13 – Názorná ukázka vzorku a pozice vrypů pro měření tloušťky vrstvy pomocí profilometru</i>	28
<i>Obr. 14 – Schéma měření elektrochemické impedanční spektroskopie – překresleno podle [42].....</i>	30
<i>Obr. 15 – graf závislosti hustoty stavů (DOS – Density Of States) na energii vztahené k referenční elektrodě – materiál ZnTt na borosilikátovém skle s vrstvou ITO</i>	32
<i>Obr. 16 – emisní spektrum polymeru Zn-Tt.....</i>	32
<i>Obr. 17 – Emisní (vlevo) a excitační spektrum (vpravo) polymeru Zn-Tt – vybrané konkrétní vzorky 2, 3, 6, 8, 9, 11 a 12 z tloušťkové série 5</i>	37
<i>Obr. 18 – Absorpční spektrum polymeru ZnTt – Tloušťková série 5.....</i>	38
<i>Obr. 19 – 2D profil vrstvy polymeru Zn-Tt – reprezentativní vzorek 11</i>	38
<i>Obr. 20 – 3D profil vrstvy polymeru Zn-Tt – reprezentativní vzorek 11</i>	39
<i>Obr. 21 – Emisní (vlevo) a excitační spektrum (vpravo) polymeru Zn-Tt (substrát – QG) – Tloušťková série 6.....</i>	40
<i>Obr. 22 – Emisní (vlevo) a excitační spektrum (vpravo) polymeru Zn-Tt (substrát – ITO sklo) – Tloušťková série 6.....</i>	41
<i>Obr. 23 – Absorpční spektrum polymeru ZnTt – Tloušťková série 6.....</i>	41
<i>Obr. 24 – Emisní (vlevo) a excitační spektrum (vpravo) polymeru ZnTt – Tloušťková série 7</i>	42
<i>Obr. 25 – Absorpční spektrum polymeru ZnTt – vzorky z tloušťkové série 7</i>	43
<i>Obr. 26 – Závislost absorbance polymeru Zn-Tt na tloušťce vrstvy.....</i>	43

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 – Naměřené hodnoty tloušťky polymerní vrstvy – Tloušťková série 1</i>	31
<i>Tab. 2 – Časové parametry přípravy vzorků Tloušťkové série 3</i>	34
<i>Tab. 3 - Naměřené hodnoty tloušťky polymerní vrstvy – Tloušťková série 3</i>	34
<i>Tab. 4 - Časové parametry vzorků Tloušťkové série 4</i>	35
<i>Tab. 5 – Naměřené hodnoty tloušťky polymerní vrstvy – Tloušťková série 4</i>	35
<i>Tab. 6 – Parametry příprava vzorků Tloušťkové série 5</i>	36
<i>Tab. 7 – Naměřené hodnoty tloušťky polymerní vrstvy – Tloušťková série 5</i>	37
<i>Tab. 8 - Parametry vzorků Tloušťkové série 6</i>	40
<i>Tab. 9 – Naměřené hodnoty tloušťky polymerní vrstvy – Tloušťková série 6</i>	40
<i>Tab. 10 – Naměřené hodnoty tloušťky polymerní vrstvy – Tloušťková série 6</i>	42