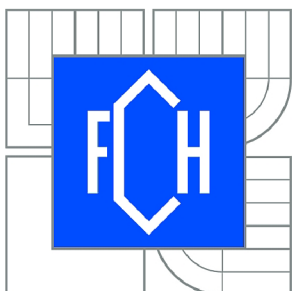




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

PŘÍPRAVA TENKÝCH VRSTEV ORGANICKÝCH POLOVODIČŮ VAKUOVÝM NAPAŘOVÁNÍM

PREPARATION OF ORGANIC SEMICONDUCTING THIN FILMS BY VACUUM EVAPORATION

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. MARTIN SCHÖN

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. OTA SALYK, CSc.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

| | | |
|------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| Číslo diplomové práce: | FCH-DIP0531/2010 | Akademický rok: 2010/2011 |
| Ústav: | Ústav fyzikální a spotřební chemie | |
| Student(ka): | Bc. Martin Schön | |
| Studijní program: | Spotřební chemie (N2806) | |
| Studijní obor: | Spotřební chemie (2806T002) | |
| Vedoucí práce | doc. Ing. Ota Salyk, CSc. | |
| Konzultanti: | | |

Název diplomové práce:

Příprava tenkých vrstev organických polovodičů vakuovým napařováním

Zadání diplomové práce:

1. Proveďte rešerši na dané téma.
2. Připravte sérii vzorků tenkých vrstev vybraných látek pro jejich charakterizaci
3. Proveďte základní charakterizaci - stanovení tloušťky a morfologie
4. Studujte vrstvy pomocí anfračervené spektroskopie

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2011

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Martin Schön
Student(ka)

doc. Ing. Ota Salyk, CSc.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 15.1.2011

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato práce pojednává o přípravě tenkých vrstev organických molekulárních látek a vlastnostech souvisejících, jako je morfologie a čistota. K přípravě tenkých vrstev byla použita metoda vakuového napařování, protože zkoumané materiály jsou velmi málo rozpustné. Vlastnosti připravených vrstev jsou zkoumány především za použití infračervené spektroskopie (FTIR) a skanovací elektronové mikroskopie. V teoretické části jsou popsány základy infračervené spektroskopie, měření spekter a jejich interpretace. Dále je zde popsán proces tvorby tenkých vrstev. V experimentální části je popsána použitá vakuová technika a měřicí přístroje, postup jednotlivých měření a uveden přehled zkoumaných materiálů. Bylo zkoumáno celkem 12 vybraných derivátů diketopyrrolopyrrolů (DPP). Diketopyrrolopyrroly (DPP) a jejich deriváty projevují zajímavé chemické i fyzikální vlastnosti a předpokládá se možnost jejich budoucího využití, především v elektronickém průmyslu.

ABSTRACT

This thesis deals with preparation of organic molecular thin film compounds and its properties like morphology and purity. The vapour deposition was used for thin films preparation, because used materials are very few soluble. Thin films properties were characterized with the infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscope. There are described basics of infrared spectroscopy, spectra measurement and interpretation in the theoretical part. Process of thin film preparation is also described in this part. In the experimental part are described used vacuum technology and measuring instruments, process of sample measurement and there is the list of studied materials. 12 derivates of diketopyrrolopyrrols (DPP) were studied in this thesis. Diketopyrrolopyrroles (DPP) and its derivates have interesting chemical and physical properties, expecting wide range of applications, especially in electronics industry.

KLÍČOVÁ SLOVA

tenké vrstvy, vakuové napařování, diketopyrrolopyrroly, infračervená spektroskopie

KEY WORDS

thin films, vacuum evaporation, diketopyrrolopyrroles, infrared spectroscopy

SCHÖN, M. Příprava tenkých vrstev organických polovodičů vakuovým napařováním. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 45 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Ota Salyk, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěl poděkovat doc. Ing. Otovi Salykovi, CSc. za jeho odborné vedení, cenné rady a připomínky. Potom také doc. Ing. Jiřímu Kučeríkovi, Ph.D. za provedené termogravimetrické analýzy. Dále bych chtěl poděkovat své rodině za pomoc při konečných úpravách a morální podporu. A také všem, kteří mi pomáhali při vypracování diplomové práce.

OBSAH

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Úvod | 6 |
| 2 | Teoretická část..... | 8 |
| 2.1 | Infračervená spektroskopie | 8 |
| 2.1.1 | Výběr techniky a příprava vzorku pro FTIR měření..... | 9 |
| 2.1.2 | Infračervené spektrum..... | 9 |
| 2.2 | Tenké organické vrstvy a metody jejich přípravy | 12 |
| 2.2.1 | Vakuové napařování..... | 13 |
| 2.2.2 | Růst tenkých vrstev | 13 |
| 2.2.3 | Vliv nečistot a aditiv na strukturní vývoj | 17 |
| 2.3 | Termogravimetrická analýza..... | 18 |
| 2.4 | Organické molekulární látky | 18 |
| 2.4.1 | Diketopyrrolopyrroly | 19 |
| 3 | Experimentální část..... | 20 |
| 3.1 | Přístroje a vybavení..... | 20 |
| 3.1.1 | Aparatura VUVET | 20 |
| 3.1.2 | Aparatura B 55.3 | 21 |
| 3.1.3 | Infračervený spektrometr | 23 |
| 3.1.4 | Senzorové platformy | 23 |
| 3.2 | Zkoumané látky..... | 24 |
| 3.3 | Experimenty | 28 |
| 3.3.1 | Materiál U14 | 28 |
| 3.3.2 | Materiál U35 | 28 |
| 3.3.3 | Materiál U34 | 30 |
| 3.3.4 | Materiál U57 | 30 |
| 3.3.5 | Pokusy při měření FTIR..... | 30 |
| 3.3.6 | Vliv teploty grafitového odpařovačla na senzor | 30 |
| 4 | Výsledky a diskuze..... | 32 |
| 4.1 | Výsledky termogravimetrické analýzy..... | 32 |
| 4.2 | Výsledky infračervené spektroskopie | 34 |
| 5 | Závěr..... | 42 |
| 6 | Seznam použitých zdrojů | 43 |
| 7 | Seznam použitých zkratk a symbolů | 45 |

1 ÚVOD

V rámci mé diplomové práce jsem navázal na svou bakalářskou práci [16], která se také zabývala tenkými vrstvami organických látek, jejich přípravou a měřením jejich vlastností. U těchto látek jde především o to, shromáždit a doplnit údaje z termogravimetrické analýzy. Poté vybrat látky vhodné pro napařování a u nich změřit jejich infračervené spektrum napřed v práškové podobě a poté nanesené na podložce jako tenká vrstva. Nakonec z vybraných látek vyrobit senzory a zjistit jejich odezvu na vodík.

V poslední době dochází k velkému rozvoji moderní elektroniky, založené na organických polovodivých materiálech. Tyto organické materiály můžeme dělit na dvě základní skupiny a sice na organické molekulární látky a polovodivé polymery. Tyto látky mají většinou základní společné vlastnosti jako konjugované dvojně vazby, heterostruktury (hlavně s atomy dusíku a kyslíku), jsou vodivé a polovodivé. Dále mají tyto látky nízký specifický odpor, což je dáno nízkou pohyblivostí nosičů náboje (2 – 4 krát nižší než u anorganických látek), jejich vodivost se pohybuje v řádech $10^{-10} - 10^{-13}$ S [9]. Ve spolupráci s VÚOS v Pardubicích jsou zkoumány především diketopyrrolopyrroly [1] (dále DPP) a jejich deriváty. U těchto látek dochází k výběrové absorpci světla a jeví se tedy jako barevné. Dochází u nich k excitaci elektronů z hladin HOMO (highest occupied molecular orbital) na LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), dochází k zářivé rekombinaci a ta se projevuje luminiscencí nebo může dojít až k přechodu do vodivostního pásu, transportu nosičů náboje a k fotovodivosti. Dusíkaté deriváty DPP mají dále schopnost měnit své vlastnosti na základě adice na ternárním dusíku a tak se nabízí jejich použití v senzorech.

DPP se používají především jako organické pigmenty a mají tak vysokou chemickou i tepelnou stabilitu. Hlavní výhoda použití DPP v elektronice spočívá v tom, že jsou to látky již poměrně dobře známé a protože jsou často využívány jako pigmenty, je jejich výroba levná a mohly by časem nahradit drahé tradiční anorganické polovodiče. Díky své schopnosti fotovodivosti by tak mohly být z DPP vyráběny nové generace fotodiod s nižším odběrem nebo fotočlánky s vyšší účinností. Zde se nabízí použití DPP v tenkých vrstvách. Na vytvoření tenké vrstvy je totiž třeba malé množství materiálu a na tenkých vrstvách nedochází k rozptylu záření. Tenké vrstvy se dají vytvářet různými metodami, např. lití z roztoku, tisk, vakuové napařování.

Některé z derivátů DPP jsou rozpustné a tak se nabízí myšlenka vytvořit z nich inkoust a za pomoci běžných tiskových technologií vyrábět levné tištěné obvody. Veškeré využití DPP v elektronice zkrátka směřuje především k výrobě levné elektroniky, jejíž produkce tolik nezatěžuje životní prostředí a zároveň má menší spotřebu energie než při použití tradičních anorganických materiálů. Již dnes jsou již vyráběny displeje za použití OLED (Organic light-emitting diode) nebo OLED (Organic Electroluminescent Device), které mají oproti starším displejům vynikající podání barev i pozorovací úhly a zároveň umožňují delší běh přenosných zařízení na baterie. V budoucnu by pak mohly být tisknuty levné RFID (Radio Frequency Identification) čipy, které by mohly nahradit dnes používané čárové kódy.

U nízkomolekulárních látek je z hlediska transportu náboje důležitá morfologie, přenos náboje uvnitř krystalu a mezi zrnky, tvorba vrstevnatých struktur s kontakty tak, aby nedocházelo k poruchám v transportu náboje, tedy ke zkratům a rekombinaci, pokud se nejedná o žádanou zářivou rekombinaci.

Zkoumané deriváty DPP jsou nerozpustné, proto byly vrstvy vytvářeny vakuovým napařováním. Použití vakuového napařování nám nabízí několik dalších výhod. Jednak při

nízkém tlaku dojde k desorpci plynů a par z povrchu určeného k potažení tenkou vrstvou, díky tomu může napařovaná látka lépe přilnout. Další výhodou je, že ve vakuu je střední volná dráha molekul plynu větší než charakteristické rozměry systému, nedochází tedy ke srážkám molekul odpařené látky s molekulami plynu v recipientu.

Při vakuovém napařování je také důležité zajistit, abychom na podložku nanášeli skutečně naši konkrétní látku a ne nečistoty. Při napařování organických látek totiž hrozí riziko rozkladu a pyrolýzy látky za vyšších teplot. Proto musí být syntetizované látky velmi důkladně přečištěny, aby byl případný podíl nečistot ve vzorku naprosto zanedbatelný. Pro ověření vlastností látek je vhodná metoda termogravimetrické analýzy. Při této metodě je malé množství vzorku kontrolovaně zahříváno na testovací pánvičce a zároveň po celou dobu váženo na velmi citlivých vahách, případně lze k přístroji připojit i spektrometr pro analýzu plynů odcházejících z testovací komory. Ze získaných dat potom snadno určíme, za jaké teploty se látka začíná odpařovat, jestli látka neobsahuje nečistoty, které se odpařují za jiné teploty a také jestli se látka odpaří beze zbytku nebo zda u ní dochází k pyrolýze a vytvoření uhlíkatého zbytku.

Infračervené spektrometrie je vhodná pro zjištění, jestli je na testovacích podložkách skutečně nanesená vrstva požadované látky. Před napařováním se napřed změří infračervené spektrum špetky látky metodou lisování tablet s KBr. Při napařování jsou potom do recipientu vloženy srovnávací podložky z čistého křemíku, který je v infračervené oblasti transparentní a umožňuje nám změřit tenkou vrstvu, která je na něm nanesena. Porovnáním spekter látky před napařením a po napaření můžeme zjistit, jestli zkondenzovaná tenká vrstva je chemicky identická s původní látkou, během napaření nedošlo k pyrolýze a také jestli díky zvýšené teplotě nedošlo k přechodu látky do jiné fáze nebo k jinému uspořádání vazeb mezi molekulami.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie [5] je analytická technika určená především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek. Tato technika měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem. Infračerveným zářením je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 70 – 1000 μm , což odpovídá rozsahu vlnočtů 12800 – 10 cm^{-1} . Celá oblast bývá rozdělena na blízkou (13000 – 4000 cm^{-1}), střední (4000 – 200 cm^{-1}) a vzdálenou infračervenou oblast (200 – 10 cm^{-1}), přičemž nejpoužívanější je střední oblast.

Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmitance (T) nebo jednotkách absorbance (A) na vlnové délce dopadajícího záření. Transmitance (propustnost) je definována jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem (I), k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje (I_0). Absorbance je definována jako dekadický logaritmus $1/T$. Závislost energie na vlnové délce je inverzní, proto se používá vlnočty, který je definován jako převrácená hodnota vlnové délky a tedy uvedená závislost energie na vlnočtu bude funkcí lineární.

Absorpční pásy mající vrcholy v intervalu 4000 – 1500 cm^{-1} [8] jsou vhodné pro identifikaci funkčních skupin (např. –OH, C=O, N-H, CH₃ aj.). Hodnoty těchto vibrací jsou ovlivněny strukturním okolím dané skupiny, např. přítomností konjugovaných násobných vazeb, pnutí cyklických systémů, přítomností jiných vibrujících skupin na stejném atomu, interakcemi typu vodíkových vazeb apod. Pásy v oblasti 1500 – 400 cm^{-1} jsou nazývané oblastí „otisku prstů“ (fingerprint region). Nacházíme zde pásy deformačních vibrací skupin, které jsou velmi silně ovlivněny okolními vazbami a celkovou strukturou molekuly. Přestože jsou tyto vibrace určeny vibračním chováním celého skeletu molekuly, nenajdeme dvě látky, které by měly svá spektra v oblasti otisků prstů shodná. Pomocí „Search programů“ a digitalizovaných knihoven infračervených spekter je možno identifikovat neznámou analyzovanou látku. V současné době se objevují software, které umožňují simulovat infračervené spektrum organických molekul.

Infračervená spektroskopie je používána k identifikaci chemické struktury látek již od 30. let 20. století. Avšak spektrometry pracující na principu rozkladu světla (disperzní spektrometry) neumožňovaly analýzu silně absorbujících matric. Analýza pevných vzorků byla většinou omezena na práškové materiály, které byly měřeny ve formě směsi s halogenidy alkalických kovů lisované do tenkých tablet, nebo metodou kapilární vrstvy, suspenze prášku v lehkém alifatickém oleji mezi okénky z monokrystalů halogenidů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin. Kapalné i plynné vzorky bylo možno měřit v zásadě bez omezení. S rozvojem výpočetní techniky v 80. letech 20. století dochází k praktickému rozšíření infračervených spektrometrů s Fourierovou transformací (FTIR spektrometry). Jedná se o přístroje pracující na principu interference spektra, které na rozdíl od disperzních přístrojů měří interferogram modulovaného svazku záření po průchodu vzorkem. Tyto přístroje vyžadují matematickou metodu Fourierovy transformace, abychom získali klasický spektrální záznam. FTIR spektrometry vykazují celou řadu výhod. Při měření dopadá na detektor vždy

celý svazek záření. Takové uspořádání umožňuje i experimenty, při nichž dochází k velkým energetickým ztrátám, tj. měření silně absorbujících vzorků nebo měření s nástavci pro analýzu pevných či kapalných vzorků v odraženém světle – reflektanční infračervená spektroskopie. Rozvoj FTIR spektrometrie umožnil i rozvoj infračervené mikroskopie.

2.1.1 Výběr techniky a příprava vzorku pro FTIR měření

2.1.1.1 Kapalné vzorky

Nejjednodušší cesta je měření vzorku v kyvetě o určité tloušťce mající okénka KBr nebo NaCl. Pokud je kapalný vzorek nerozpustný v tradičně používaných rozpouštědlech (CHCl_3 , CCl_4 , CS_2), může být ve velmi malém množství měřen transmittančně ve formě kapilární vrstvy mezi dvěma KBr (NaCl) okénky. V poslední době se velmi často uplatňuje technika zeslabené úplné reflektance [5] (ATR). Pro vodné roztoky je vhodná tzv. Circle Cell.

2.1.1.2 Pevné vzorky

Vzorky rozpustné v tradičně používaných rozpouštědlech (CHCl_3 , CCl_4) jsou měřeny ve formě v běžných kyvetách určených pro kapalné vzorky. Je možno též připravit tenký film vzorku jeho rozpuštěním v určitém rozpouštědle, které necháme odpařit a poté můžeme změřit infračervené spektrum vzorku. Pevné vzorky bývají mlety v malém vibračním mlýnku s KBr [5]. Tento výsledný homogenní prášek je potom slisován do tenké tablety, která je dále analyzována. Další variantou je tzv. nujolová technika, ve které je práškový vzorek homogenizován s malým množstvím parafinového oleje a výsledná suspenze je potom měřena mezi dvěma KBr nebo NaCl okénky ve formě tenké vrstvy. Vzhledem k tomu, že parafinový olej silně absorbuje v oblasti valenčních a deformačních vibrací C-H vazeb, je měření v Nujolu doplňováno měřením v oleji Fluorolube, který je polymerem $-(\text{CF}_2-\text{CFCl})-$. Nevýhodou této techniky je obtížné dosažení stejnoměrné tloušťky vrstvy a technika tudíž není vhodná pro kvantitativní analýzu.

Další možností je použití reflektančních technik. Průhledné tenké filmy, povrchové laky, folie na lesklém kovovém podkladu a rovné tenké výbrusy a leštěné vzorky lze měřit zrcadlovou odrazností, známou pod názvem zrcadlová (spekulární) reflektance. Oproti tomu pro vzorky s nerovným a nepravidelným povrchem nebo práškové látky je výhodné použití difúzní reflektance, která je známa jako diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT). Oproti spekulární reflektanci je měřena difúzně rozptýlená složka záření. Jestliže je analyzovaná látka nerozpustná v běžně používaných rozpouštědlech a není z ní možno připravit tenkou folii nebo práškový vzorek, je k dispozici zajímavá DRIFT technika, která spočívá v adjustaci vzorku na papírový kotouček obsahující na povrchu práškový karbidu křemíku. Vzorek je jednoduše „nabroušen“ na brusnou vrstvu a výsledná vrstva je měřena pomocí DRIFT techniky. Infračervené spektrum SiC je možno digitálně odečíst.

2.1.2 Infračervené spektrum

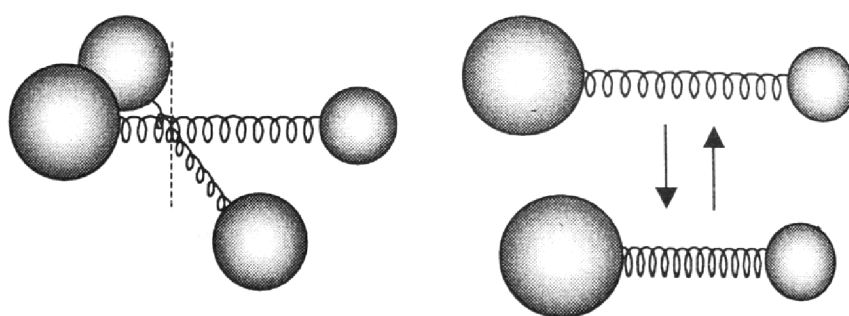
V infračervených spektrech [6] sledujeme závislost transmitance nebo absorbance na vlnočtu absorbovaného záření. Spektrum je pásové. Pásy ve spektru odpovídají různým typům vibračních přechodů.

2.1.2.1 Rotace

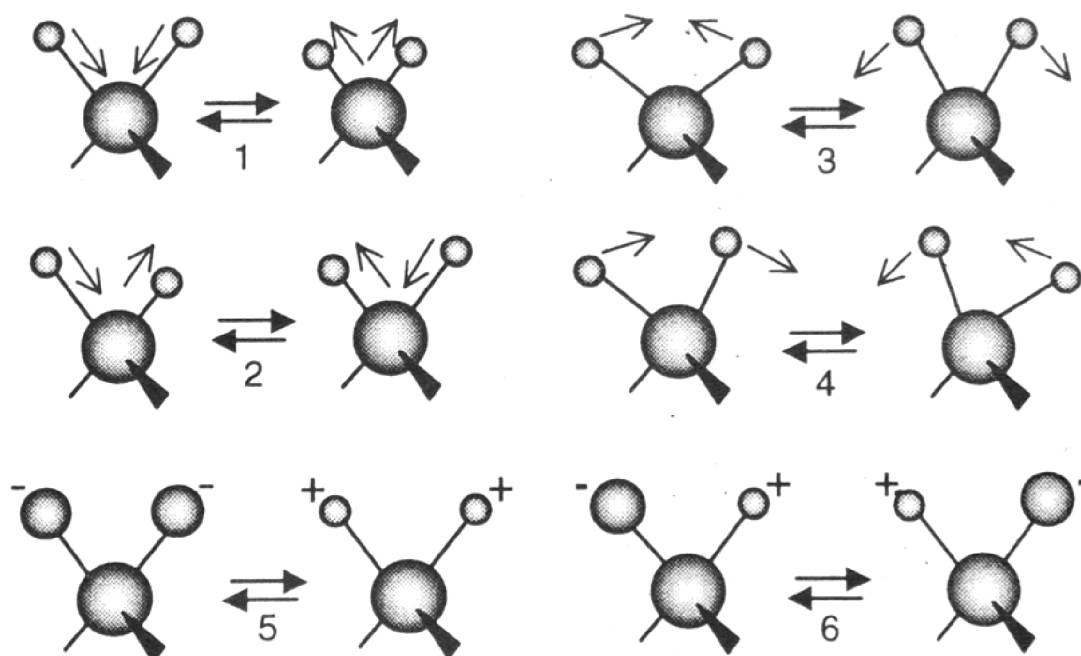
Molekula rotuje kolem svého těžiště. Energie rotace závisí na hmotnosti vázaných atomů a na délce vazby. Rotační přechody mají pro analýzu malý význam. V plynech je lze měřit, v kapalinách a tuhých látkách však splývají v kontinuum v důsledku srážek molekul a dalších interakcí.

2.1.2.2 Vibrace

Vazba mezi atomy se chová jako pružina, na které vázané atomy vibrují. Energie vibrací závisí na hmotnosti vázaných atomů a na pevnosti vazby. Vibrace při kterých se mění délka vazby se nazývají valenční vibrace, označují se řeckým písmenem ν . Vibrace při kterých se mění vazebný úhel se nazývají deformační vibrace, označují se řeckými písmeny podle druhu vibrace.



Obr. 1: Rotace a vibrace dvouatomové molekuly [6]



Obr. 2: Různé druhy vibrací [6] skupiny $-CH_2$: Rovinné vibrace: 1 - valenční symetrická ν_s ; 2 - valenční antisymetrická ν_{as} ; 3 - deformační nůžková δ ; 4 - deformační kolébavá ρ Mimorovinné vibrace: 5 - deformační kývavá ω ; 6 - deformační krouživá τ .

Absorbovat se může jen to záření, jehož energie odpovídá příslušným vibračním a rotačním přechodům. Ty jsou u různých skupin atomů různé. Proto z vlnočtů absorbovaného záření získáváme informace pro kvalitativní analýzu. Z kvantové chemie nám vyplývá podmínka, že změna vibračně rotačního stavu molekuly absorpcí infračerveného záření může nastat jen tehdy, když tím dojde ke změně dipólového momentu molekuly. Dipólový moment je součinem velikosti náboje jednoho z pólů dipólu a vzdálenosti obou pólů. Frekvence valenčních vibrací se přibližně řídí Hookovým zákonem pro harmonický oscilátor:

$$\nu = \frac{1}{2} \cdot \pi \cdot c \cdot \sqrt{\frac{f}{\left(\frac{M_x \cdot M_y}{M_x + M_y}\right)}} \quad (1)$$

Kde: ν = vibrační frekvence (cm^{-1}); c = rychlost světla ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$); f = silová konstanta vazby ($\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$). U jednoduchých vazeb je silová konstanta f malá a je velký rozdíl mezi hmotnostmi M_x a M_y . Dvojně a trojně vazby mají konstantu f velkou a je zde malý rozdíl hmotností M_x a M_y .

2.1.2.3 Vybrané skupinové vibrace

V rozsahu $4000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ nalezneme valenční vibrace vazeb vodíku. Pro organické látky připadají v úvahu především vazby O–H, N–H a C–H. V rozsah vlnočtů $2500 - 1900 \text{ cm}^{-1}$ je oblastí absorpce trojných vazeb, v oblasti $1900 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ absorbují dvojně vazby, nejintenzivnější pásy zde poskytují karbonylové skupiny, které nalezneme v rozsahu $1800 - 1600 \text{ cm}^{-1}$. V oblasti $1500 - 500 \text{ cm}^{-1}$ nacházíme projevy deformačních vibrací. Tuto oblast lze pro danou sloučeninu jen stěží přesně interpretovat, neboť zde dochází ke spřáhování vibrací. Malá změna ve struktuře sloučeniny se silně odrazí v souboru frekvencí této oblasti.

Tabulka 1: Vybrané skupinové vibrace

| Absorbující vazba | Přibližný vlnočt (cm ⁻¹) | Intenzita píku a vzhled |
|---------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| N-H (aminy sekundární) | 3500 - 3000 | Střední |
| N-H (aminy sekundární, laktamy) | 3450 - 3300 | Střední |
| C-H (alkany) | 2980 - 2850 | Slabá, zdvojený pás |
| C-H (alkeny) | 3100 - 3000 | Slabá |
| C-H (aromatické) | 3050 - 2950 | Velmi slabá |
| C≡N | 2270 - 2200 | Silná, velmi ostrý |
| C=O (aldehydy, ketony) | 1740 - 1650 | Silná |
| C=C (alkeny) | 1680 - 1640 | Slabá |
| C=C (aromáty) | 1600 - 1500 | Střední, zdvojený až ztrojený pás |
| C=N | 1700 - 1620 | Střední až silná |
| N-H (sek. aminy) | 1580 - 1480 | Slabá |
| C-H (alkany) | 1470 - 1460 | Střední |
| C-H (alkany) | 790 - 700 | Silná |
| C=C (alkeny) | 890 - 990 | Silná |
| C-H (arom.) | 850 - 730 | Silná |

2.2 Tenké organické vrstvy a metody jejich přípravy

Molekuly organického materiálu [3][16] jsou mezi sebou vázány slabými intermolekulárními vazebnými silami označovanými souborně jako van der Waalsovy vazebné síly. Určitou výjimku z uvedeného schématu tvoří technicky důležitá skupina materiálů, jejichž struktura se vyznačuje dvoj- nebo trojrozměrnou prostorově neohraničenou sítí kovalentních vazeb - jedná se o tzv. síťované polymery, které se vyznačují vyšší chemickou a tepelnou stabilitou a jsou široce využívány v průmyslu (typickým příkladem jsou různé povrchové nátěry a ochranné vrstvy).

Obecně nižší odolnost organických materiálů vůči expozici vnější energií (například tepelná odolnost, chemická odolnost, radiální stabilita) je důsledkem charakteru chemických vazeb. Tepelná stabilita organických materiálů bývá obvykle charakterizována dvěma teplotami: teplotou tání (uvolnění intermolekulárních vazeb) a teplotou chemické dekompozice (uvolnění vazeb intramolekulárních). V případě polymerních materiálů bývá uváděna ještě tzv. teplota skelného přechodu, za které dochází k přechodu ze stavu sklovitého do stavu kaučukovitého, vyznačujícího se zvýšenou volností molekulárních pohybů.

Z hlediska prostorové strukturní periodicity můžeme organické materiály klasifikovat v závislosti na stupni uspořádanosti škálou, vymezenou na jedné straně materiály monokrystalickými (se strukturou popsatelnou některou z trojrozměrných translačních mřížek) a na straně druhé materiály amorfními, jejichž struktura je translačně chaotická a vykazuje pouze jeden charakteristický parametr rovný střední vzdálenosti nejbližších sousedů. Mezi těmito extrémami existuje celá řada struktur více či méně uspořádaných. V porovnání s anorganickými materiály obsahují organické obvykle vyšší procento příměsí, například atomů kyslíku. To má velmi podstatný vliv například na elektrické vlastnosti organických polovodičů, které za normálních podmínek nelze připravit v čistém, nedopovaném stavu.

Tenké organické filmy [3][16] lze podle typu vazby k pevné podložce rozdělit na vrstvy připravené fyzikální adsorpcí a na vrstvy chemisorbované. V prvním případě působí mezi filmem a podložkou slabé interakce (například van der Waalsovy síly). V případě druhém je film vázán k substrátu kovalentními chemickými vazbami.

Postupy přípravy tenkých organických filmů se ve valné většině podstatně odlišují od postupů využívaných u vrstev anorganických. Velmi častým výchozím krokem je rozpuštění materiálu ve vhodném rozpouštědle a depozice vrstvy z tohoto roztoku na vhodnou podložku. Takový jednoduchý postup přípravy je jednou z hlavních technologických výhod tenkých organických filmů. Kromě použité metody je charakter výsledného filmu pochopitelně ovlivněn především chemickou stavbou deponovaných molekul.

Mezi metody nejčastěji využívané k fyzikální adsorpci tenkých organických vrstev na pevnou podložku patří metoda rotačního lití, metoda tisku a metoda Langmuira a Blodgettové spočívající v ulpívání monomolekulární vrstvy z hladiny kapaliny na vytahované podložce. Chemisorpce filmů je realizována především metodou spontánní adsorpce z roztoku. K přípravě obou typů filmů mohou sloužit metody depozice ve vakuu. Samostatnou vědní problematiku představují metody elektrochemické a metody zahrnující proces in-situ polymerace (např. metoda plazmové polymerace nebo polymerace na mezifázovém rozhraní voda – vzduch).

2.2.1 Vakuové napařování

Principy vakuové depozice [3][16] filmů organických materiálů z par („napařování“) na pevnou podložku jsou v základních rysech obdobné jako u materiálů anorganických. Materiál určený k depozici je umístěn ve vhodně zvoleném kontejneru (obvykle lodička či spirála z *W*, *Mo*, grafitu, Ta aj. tepelně odolné a vodivé materiály). Tento vypařovací zdroj je zahříván průchodem elektrického proudu na teplotu tání či sublimace zdrojového materiálu nepřevyšující obvykle 300 – 400 °C. Teplotu ohřevu je třeba regulovat tak, aby nepřesáhla teplotu dekompozice materiálu, pokud napařujeme sloučeniny. V případě látek s vysokým bodem tání a varu hrozí přetavení lodičky nebo její reakce s odpařovanou látkou.

Na stranu protilehlou, obvykle nad vypařovacím zdrojem je v recipientu umístěn substrát, na který bude film deponován. Držák obvykle umožňuje temperování substrátu na zvolenou teplotu a případně jeho rotaci zvyšující homogenitu rostoucí vrstvy. Mezi vypařovacím zdrojem a substrátem se nacházejí dálkově ovládané clony umožňující regulovat začátek a konec depozice, případně přepínat mezi několika napařovacími zdroji či substráty.

Před započítím vakuové depozice je komora recipientu vyčerpána obvykle na úroveň vysokého vakua ($10^{-3} - 10^{-5}$ Pa) [2][16]. Po evakuaci systému je zapojeno vyhřívání napařovacího zdroje, jsou odsunuty clony a páry deponovaného materiálu kondenzují na substrátu. V případě chemisorpce může docházet k vytváření chemických vazeb mezi podložkou a deponovanou substancí. Tloušťka rostoucího filmu je monitorována krystalovým monitorem. Jeho princip je založen na změně frekvence vlastních kmitů křemenného monokrystalu v důsledku přítomnosti dodatečné hmoty na jeho povrchu. Monitor [2][16] se skládá ze dvou částí – vlastní sondy umístěné v recipientu vakuového systému a vyhodnocovací elektronické jednotky. Podmínkou určení správné tloušťky filmu je zadání přesné hustoty rostoucího materiálu.

Důležitým parametrem vakuové depozice je rychlost růstu filmu. Pro dosažení vysoké homogenity filmu (případně dokonalosti krystalické struktury) jsou obvykle voleny nízké depoziční rychlosti (0,01 – 1 nm/s). Příprava vakuově deponovaných filmů je jiným způsobem, jak obejít nerozpustnost základních látek v organických rozpouštědlech.

2.2.2 Růst tenkých vrstev

K popsání strukturního vývoje polykrystalických tenkých vrstev [4][16] jsou využity růst a spojování krystalů. Tyto procesy jsou unikátní pro každý stupeň strukturního vývoje vrstvy. Je to způsobeno tím, že strukturní podmínky kontrolující tyto procesy, jsou unikátní v každém stádiu růstu. Vývoj specifických struktur v polykrystalických tenkých vrstvách je diskutován vzhledem k přirozené kodepozici nečistot a aditiv a k jejich akumulaci na povrchu rostoucích krystalů.

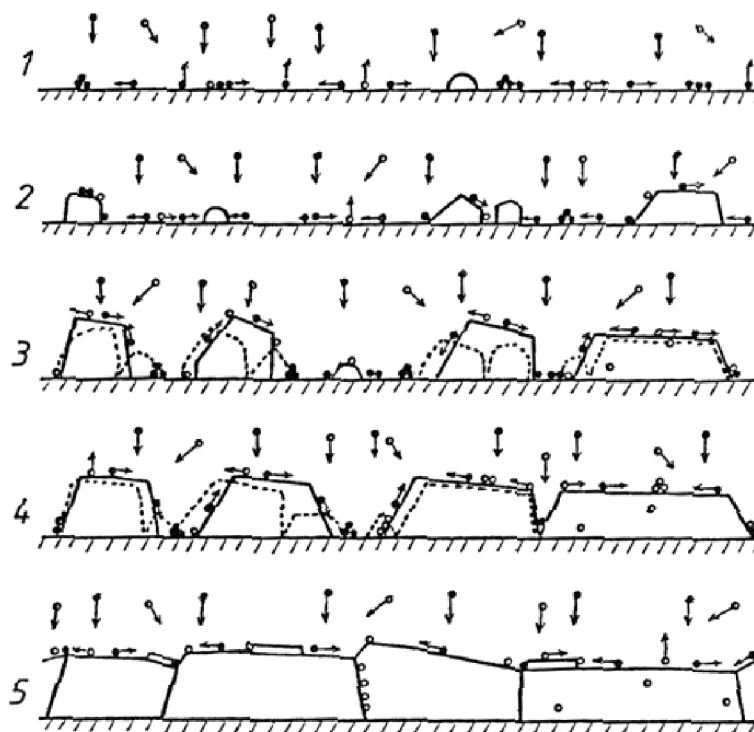
2.2.2.1 Růstová stadia a procesy strukturního vývoje tenkých vrstev

Následně popsaný mechanismus růstu tenkých vrstev metodou PVD (physical vapour deposition) je idealizovaný případ, kdy růstu vrstvy nepřekáží vázané nečistoty na podložkách, především voda, a adsorpce zbytkových plynů během depozice, nejčastěji uhlovodíků.

Atomární procesy, které tvoří polykrystalickou tenkou vrstvou jsou identické s procesy růstu krystalu. Jsou unikátní pro každou etapu strukturního vývoje, protože růstové podmínky každé fáze jsou unikátní a jsou ovlivněny strukturními podmínkami během předchozího stupně.

Rozlišujeme 5 základních stupňů procesu růstu vrstvy:

- nukleace
- růst krystalů
- koalescence
- vyplňování kanálků
- růst souvislé vrstvy



Obr. 3: Stadia strukturního vývoje [4] tenkých vrstev: 1 – nukleace, 2 – růst (zrn) krystalů, koalescence, 4 – vyplňování kanálků, 5 – růst souvislé vrstvy

Nukleace

Kondenzace začíná nukleací [4][16], která vytváří shluky pevných nebo kapalných fází. Jádra jsou v mnoha případech propojena do aktivních center přítomných na povrchu substrátu. Na homogenním povrchu sustrátu bez defektů je kinetika statistické nukleace určena vývojem souboru adatomů*. Tato změna je kontrolována teplotou substrátu, počtem dopadajících adatomů a adsorpcí s difúzní energií mezi povrchem a adatomy. Fázový stav jader je

* Adatom – zkratka slov adsorbovaný atom, jde o atom nacházející se na povrchu krystalu.

ovlivňován bodem tání kondenzujícího materiálu, teplotou substrátu, adhezní energií a přítomností nečistot. Nehomogenita struktury a chemická kompozice povrchu substrátu vytváří změny v lokálních nukleačních podmínkách a projevuje se jako dekorační vzory jak na povrchu jednotlivých krystalů, tak na amorfním substrátu.

Fáze růstu krystalů

Po nukleaci následuje růst jednotlivých krystalů rozptýlených po povrchu substrátu. Nebereme-li v úvahu fakt, že se soubor adatomů může překrývat, tak „primární krystaly“ rostou navzájem nezávisle. Orientace a defektní struktura krystalů i to, jak jsou uspořádány na substrátu, ovlivňuje proces růstu krystalu. Růst jednotlivých krystalů probíhá připojováním adatomů dopadajících z par na substrát a povrchovou difúzí adatomů adsorbovaných na povrchu substrátu, které migrují do krystalů. Předpokladem pro růst těchto krystalů je, že jsou umístěny na substrátu. Příchozí atomy nejsou isotropní, ale obvykle následují definované proudy par.

Přítomnost proudů par ovlivňuje počet dopadajících adatomů na stranách krystalů a může ovlivňovat rychlost růstu. Samotné šíření adatomů po povrchu může být redukováno snížením teploty nebo přítomností nečistot na povrchu krystalu. Za takových okolností bude směr proudů par výrazně ovlivňovat strukturální vývoj vrstvy.

Fáze koalescence

Jde o velmi specifickou fázi růstu ve strukturním vývoji tenké vrstvy [4][16]. Srůstání nastává, když se rostoucí sousední zrna začnou navzájem dotýkat, během tohoto procesu se předtím izolovaná zrna propojují a vzniká nový strukturní element. K popsání koalescence jsou použity jevy slinutí. Hlavní procesy koalescence jsou tedy formování krků, vyplňování povrchu krků, formování mezizrnové struktury (okrajů zrn), pohyb ven z okrajů zrn pomocí difúze (rekrytalizace). Koalescence může být rozdělena na kompletní, kdy se uplatní všechny zmíněné procesy a nekompletní, kdy nenastává rekrytalizace. Během kompletní koalescence se struktura všech krystalů přeorganizuje a zformují se nové jednotlivé krystaly. Nekompletní koalescence produkuje některé druhy mezizrnových prostor, obsahujících defekty, malé nebo velké rohy krystalů, které jsou někdy kontaminovány.

Pod elektronovým mikroskopem můžeme pozorovat dva druhy koalescence. Typ I. je velmi rychlý jev a je nazýván „liquid-like“, protože připomíná spojování kapiček. Tento jev je typický v případě malých krystalů a v případě kompletní koalescence vyúsťuje ve vývoj třídimenzionálních, rovnoosých krystalů. Je to doprovázeno silným smrštěním krystalů opouštějících nepokrytý povrch substrátu. Na tomto povrchu kondenzace vyúsťuje v sekundární nukleaci a růst nových zrn neboli sekundárních krystalů. U Typu II. koalescence probíhá spíše pomalu, může být opět kompletní nebo nekompletní, každopádně utváří dvourozměrné ostrůvky s nepravidelným tvarem. Dochází ke spojování okrajů zrn.

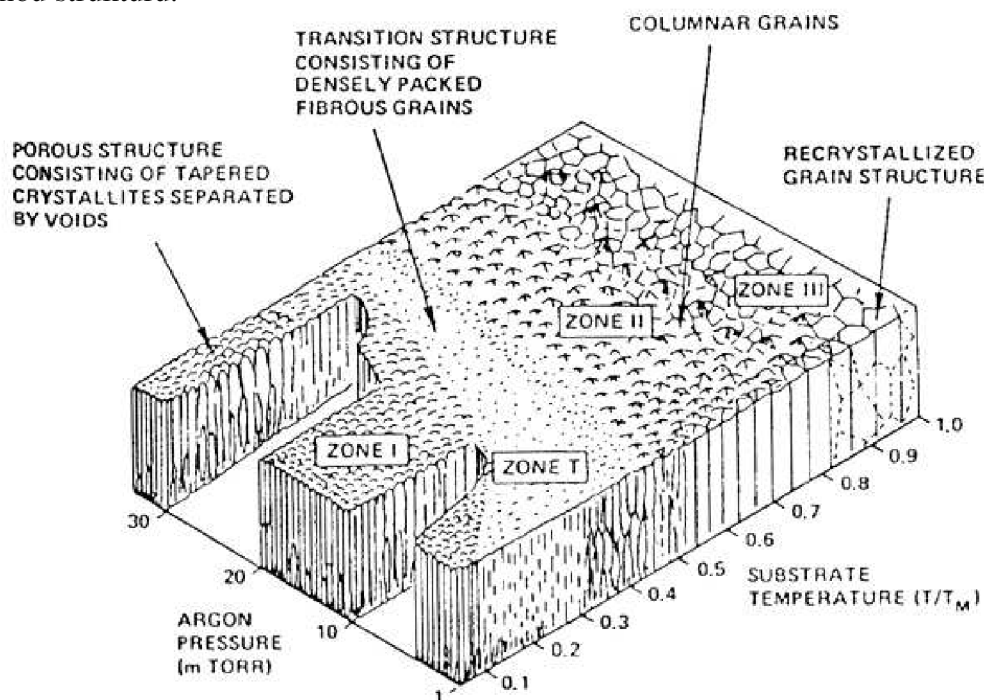
Za ideálních podmínek probíhá přeorientování ve směru snížené volné energie, která je určena částečně energií na rozhraní mezi krystaly a substrátem a částečně rozměry krystalů. V růstové fázi kdy začíná koalescence primárních krystalů mají zrna téměř stejný rozměr. Tato první koalescence a následná koalescence primárních krystalů přispívají k usměrnění orientace krystalu a k vývoji textur. Nicméně krystaly rostoucí při sekundární nukleaci v okolí velkých primárních krystalů budou mít malou velikost, jestliže se přiblíží k primárním a splynou s nimi. Tato koalescence může ovlivnit orientaci primárních krystalů jen velmi málo. Materiál sekundárních krystalů zvětší objem a mírně i velikost těch velkých primárních.

Koalescence sekundárních krystalů opustí holé plochy substrátu a proces sekundární nukleace a růstu zrn se opakuje. Díky tomu mohou kanálky mezi ostrůvky primárních krystalů existovat poměrně dlouhou dobu růstu vrstvy a proto mohou primární krystaly nashromáždit více materiálu, než dopadá přímo na jejich povrch z toku par. Při analýze se potom může ukázat koexistence textur a náhodné orientace způsobené sekundárními krystaly v kanálcích.

Výše zmíněné jevy charakterizující kompletní koalescenci mají silný vliv na strukturní vývoj, hlavně když kompletní koalescence probíhá po dlouhou dobu. V tom případě má nukleace menší vliv na vývoj struktury.

2.2.2.2 Růst krystalů v polykrystalických ostrůvcích a v souvislých polykrystalických vrstvách

Struktura vrstvy [4][16] v těchto růstových stádiích je charakterizována přítomností ohraničení zrn různých typů a různou orientací krystalů. Okraje zrn vyčnívají nad povrch filmu a mohou tak představovat přednostní místa pro monovrstevnou nukleaci. Může tedy vzniknout rozdílná rychlost růstu mezi různě orientovanými krystaly a ty tak mohou růst i přes sebe navzájem. Touto teorií lze vysvětlit morfologii růstu tenkých vrstev kdy jsou četné krystaly natlačeny k povrchu substrátu. Okraje zrn se tedy mohou posunovat což může vyústit ve zhrubnutí zrn a rekystalizaci během depozice. Tyto předpoklady jsou vztaheny pro ideální jednosložkové systémy. V tom případě jsou elementární procesy a vývoj struktury určeny vlastnostmi substrátu a materiálem vrstvy a také teplotou substrátu. Takto vzniklé tenké vrstvy tedy budou mít malé množství defektů, okraje zrn budou mobilní a struktura bude moci být modifikována pomocí úpravy ohřevu. Povrchová topografie bude odrážet velikost a vztahy mezi orientací krystalů. U většiny reálných tenkých vrstev je ale struktura velmi odlišná od té ideální. Je to způsobeno hlavně vlivem nečistot přítomných v prostředí, v odpařovaném materiálu. Je patrný výrazný vliv teploty podložek na mechanismus růstu a výslednou strukturu.



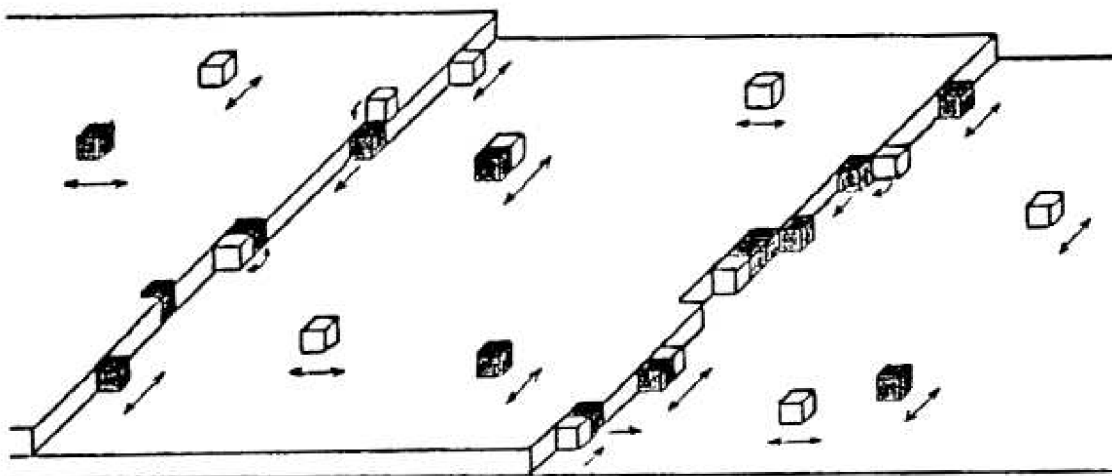
Obr. 4: Závislost morfologie výsledné vrstvy na tlaku a teplotě kondenzace [4]

2.2.3 Vliv nečistot a aditiv na strukturní vývoj

Analýza experimentálních výsledků na tenkých vrstvách a procesů formování tenkých vrstev naznačuje, že strukturní, fyzikální a chemické vlastnosti reálné tenké vrstvy mohou být lépe pochopeny, jestliže budeme na vývoj struktury vrstev pohlížet jako formování vícesložkových systémů [4][16]. Především můžeme předpokládat kódepozici nevyhnutelných nečistot. Efekt nečistot, příměsí nebo ostatních komponent je velmi důležitý, jestliže jejich koncentrace překročí jejich limit rozpustnosti v hlavní komponentě za dané teploty. Za těchto podmínek dojde k jejich segregaci během procesu budování atomické struktury a při kompletní koalescenci krystalů. Vývoj struktury je tedy velmi citlivý vůči nečistotám a aditivům, dokonce i když je jejich koncentrace extrémně nízká. Je to hlavně proto, že aktivní místa na rostoucím krystalu, jejichž adatomy budující strukturu jsou propojeny do mřížky, jsou nejaktivnější při přitahování nečistot a při katalýze povrchovým chemických reakcí. Druh nečistot má také silný vliv na fyzikální procesy povrchů, například blokováním povrchové difúze a měněním volné povrchové energie.

Proces způsobující segregaci některých druhů nečistot je shromažďuje v některých místech povrchu rostoucího krystalu a vytváří zde tak novou pevnou fázi. V závislosti na koeficientu povrchové difúze mohou nashromážděné složky vytvářet třídímenzionální nebo dvoudímenzionální oddělené vrstvy pokrývající stále větší a větší oblast na povrchu rostoucích krystalů. Tyto segregace silně ovlivní růst krystalu a mohou vést až k zaoblení tvaru krystalů. Jestliže jsou větší oblasti povrchů krystalu překryty těmito vrstvami nečistot, při kondenzaci dochází k opakované nukleaci.

Proces indukované segregace nečistot a formování nových pevných fází na površích rostoucích krystalů vytvoří specifické povrchové předpoklady pro růst krystalů. Tyto modifikované podmínky mohou kompletně změnit růst jednotlivých krystalů a jejich koalescenci, stejně jako růst souvislé vrstvy v kontrastu oproti případu přípravy ideální vrstvy.



Obr. 5: Model segregace nečistot [4] během jednotlivých kroků růstu, černé kostky jsou nečistoty, bílé kostky jsou adatomy.

Růst krystalů v polykrystalických ostrůvcích a v souvislých tenkých vrstvách je řízen hlavně typem a čistotou okrajů zrn. Model byl navrhován analýzu jevu růstu krystalů vztažených k okrajům zrn při různých podmínkách.

Rozhraní čistých okrajů zrn a volného povrchu představuje aktivní místa pro nukleaci dvoudimenzionálních monovrstev. V tom případě růst začíná na hranicích zrn a rozšiřuje se do center ploch sousedních krystalů. Proces indukované segregace nečistot na propagačních krocích bude shromažďovat nečistoty v centrech ploch krystalů. Okraje zrn a přiléhající povrchové oblasti zůstanou čisté.

Při vyšší koncentraci nečistot může jejich vrstva nakonec překrýt celý povrch krystalů. Jejich růst bude blokován a kondenzace nastane opakovanou nukleací krystalů. Tyto procesy se během depozice mnohokrát zopakují. Vytvoří se globulární struktury a rozhraní mezi krystaly bude překryto fází nečistot. Velikost krystalů bude záviset na koncentraci nečistot. Stejně tak může dojít i k tvorbě mikrokrystalických struktur.

Na vzduchu může ještě docházet k samovolné rekrytalizaci materiálu a tím ke změně jeho morfologie. Ten to jev je většinou nežádoucí. K rekrytalizaci dochází hlavně na různých defektech, ať už v podložce nebo vrstvě samotné a postupně se šíří do okolí.

2.3 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza [6] (TGA) patří mezi termické analytické metody. TGA měří změny hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě. Pokud se složení vzorku nemění, je závislostí vodorovná přímka. Jakmile začne nastávat úbytek hmotnosti, dochází ke změnám složení. Na křivce se objeví sestupný schod. Teploty, při kterých se tyto změny dějí, souvisí se složením, velikost těchto změn s obsahem složky zodpovědné za úbytek hmotnosti. Celá křivka lze vynášet také jako derivační a potom má tvar píků. Zařízení pro TGA vyžaduje pícku, ve které je kelímek se vzorkem napojený na citlivé váhy. Atmosféra v okolí vzorku je inertní. Přístroji říkáme termováhy. Metodu TGA lze v moderních zařízeních výhodně kombinovat s diferenční termickou analýzou. Při tepelných rozkladech lze analyzovat i unikající plyny infračervenou spektrometrií FTIR nebo hmotnostní spektrometrií. Na rozlišovací schopnost zařízení má vliv velikost vzorku, rychlost zahřívání nebo chlazení a inertní plyn. Obecně platí, že čím je menší velikost vzorku, nižší rychlost ohřevu (chlazení) a vyšší tepelná vodivost inertní atmosféry (výhodné je helium), tím je rozlišovací schopnost lepší. U klasických přístrojů se používala pouze konstantní rychlost zahřívání. U moderních přístrojů je možné pracovat v různých automaticky prováděných módech, například s rychlým zahříváním, pokud nenastávají změny hmotnosti a zpomalením, jakmile se začnou tyto změny projevovat.

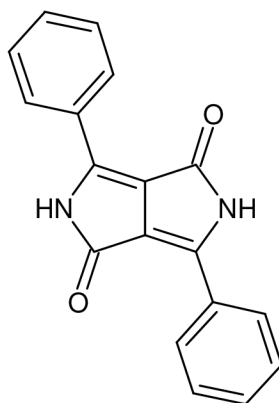
2.4 Organické molekulární látky

Organické molekuly [11], u kterých se střídá jednoduchá a dvojná vazba mezi atomy uhlíku jsou molekuly s konjugovanými vazbami, v případě makromolekul je nazýváme konjugované polymery. Konjugace jednoduché a dvojně vazby umožňuje delokalizaci elektronů mimo planární rovinu molekuly. V konjugovaném systému dvojných vazeb dochází k interakci π orbitalů, což má za následek delokalizaci, kdy dochází k rozprostření π elektronů podél uhlíkového skeletu. To usnadňuje pohyb π elektronů po konjugované části molekuly a ty se tak mohou stát potenciálním zdrojem volných nosičů náboje. Uspořádání organických molekul v pevném stavu je určováno hlavně prostorovým uspořádáním jednotlivých molekul

a také silovými interakcemi mezi nimi působícími. Hlavními typy silových interakcí [11] jsou vodíkové vazby, van der Waalesovy síly a dipólové interakce. Na intermolekulárních vzdálenostech jednotlivých molekul v krystalové mřížce je silně závislý transport nosičů náboje. Díky tomu projevují látky malou tepelnou a elektrickou vodivost, proto byly dlouhou dobu organické pevné látky považovány za izolanty.

2.4.1 Diketopyrrolopyrroly

Diketopyrrolopyrroly [1] a jejich deriváty jsou průmyslově vyráběné pigmenty, většina derivátů má různé odstíny červené barvy. Jsou využívány v nátěrech, ale také v jiných technologických odvětvích, jako jsou barevné filtry či látky teoreticky vhodné k tvorbě vodíkových senzorů založených na vysoké protonové afinitě. Diketopyrrolopyrroly se skládají z oktatetranu a dvou párů elektron-donorových N–H a elektron-akceptorových C=O skupin. V infračerveném spektru se nejvýrazněji projevuje právě vazba C=O, která absorbuje v oblasti okolo 1640 cm^{-1} . DPP byly k pokusům vybrány proto, že senzor vodíku potřebuje pyridilový dusík, který je schopen tvořit vodíkové můstky. Jestliže dusík naváže proton, uvolní elektron, dojde ke změně vodivosti v systému a tato změna je zaznamenána měřicí elektronikou senzoru.



Obr. 6: *Strukturní vzorec základního DPP derivátu:
1,4 diketo-3,6-bis phenyl-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol*

Pigmenty [12] jsou práškové látky, které po rozptýlení ve vhodném prostředí mají krycí a vybarvovací schopnost, či jiné speciální vlastnosti (antikoroziční aj.). V prostředích, ve kterých se pigmenty aplikují, jsou nerozpustné. Pigmenty se v pojivu jemně dispergují. Pojivo s pigmentem tedy představuje heterogenní směs. Kvalita pigmentů závisí na jejich fyzikálně-optických (krycí schopnost, barevnost), fyzikálních (struktura), chemických (obsah nečistot, reaktivita) a technologických (dispergovatelnost, velikost a tvar částic) vlastnostech. Jednou z funkcí nátěru, resp. barevné vrstvy, je zakrýt podklad a esteticky upravit povrch objektu. Nátěr působí na lidské oko odraženým světlem. Barva odraženého světla je určena spektrálním složením dopadajícího světla a odrazivostí nátěru. Barevnost látek je určena absorpcí a odrazem záření ve viditelné části spektra. Je vyvolána přítomností chromoforů, mezi které patří v případě anorganických pigmentů zejména ionty přechodných kovů (Mn, Co, Ni, Fe, Cu, Cr) a v případě organických barviv násobné vazby (konjugované systémy). V obou případech dochází k přenosu elektronů mezi sousedními atomy a molekulami.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Přístroje a vybavení

V této části jsou popsány použité přístroje pro přípravu a měření vzorků. Při přípravě vzorků byly používány dvě vakuové aparatury. Převážně byla používána aparatura VUVET, na část pokusů byla využita také aparatura B 55.3. Pro měření infračervených spekter vzorků byl použit infračervený spektrometr Nicolet iS10 FT-IR Spectrometer od firmy Thermo Scientific.

3.1.1 Aparatura VUVET

Aparatura VUVET [15] byla použita pro většinu experimentů, komora byla vyrobena ve VUVET Praha, čerpací systém byl sestaven na FCH. Zařízení slouží pro napařování tenkých vrstev v čistém vakuu bez olejových par. Ventily jsou ovládány elektromechanicky. Aparatura je vybavena turbomolekulární vývěvou s Holveckovým stupněm, která je předčerpávána membránovou vývěvou. K recipientu je připojena i iontová vývěva, ta ale při mých experimentech nebyla využívána. Tlak je měřen kompaktní celorozsahovou měrkou. Ve stěně vakuové komory je 7 elektrických průchodků, na které je možné připojit měřicí techniku nebo přívod proudu pro topení na ohřev podložek. Přes průchodky je připojen měřič tloušťek, který pracuje na principu snímání změny frekvence křemenného krystalu vlivem rostoucí tenké vrstvy na jeho povrchu. Uvnitř komory jsou 2 elektricky vyhřívaná odpařovadla: molybdenová lodička a grafitový trámek. Lodička je zavěšena na wolframovém drátu, který se při průchodu elektrického proudu rozžhaví a zahřívá materiál. Tvar lodičky způsobuje fokusaci sálání na tabletu odpařovaného materiálu a brání sálání na substráty, takže odpařování způsobuje minimální nežádoucí ohřev podložek s rostoucími vrstvami. Díky tomu, že materiál není zahříván kontaktně, ale sáláním, nedochází ve větší míře k pyrolýze a materiál se taví a postupně odpařuje, nebo obvykleji sublimuje z pevné fáze. Nedochází tak k prskání kapiček nebo tuhých klastrů, které mohou narušovat homogenitu kondenzující tenké vrstvy. Grafitová tyčka je využívá k napařování palladia. V trámku je malá prohlubeň, do které se umístí zhruba 1 mm kousek palladiového drátku průměru 0,5 mm. Při krátkém impulsu proudem 83 A se grafit rozžhaví a dojde k odpaření části palladia.

Změna frekvence Δf je měřena krystalovým měřičem tloušťek (měří rozdíl mezi frekvencí laditelného oscilátoru a krystalu křemíku v sondě) a pokud známe i hustotu napařované látky, je možno spočítat tloušťku připravené vrstvy, Tloušťka vrstvy umístěné ve stejné vzdálenosti jako měřič tloušťek, se vypočítá následujícím způsobem:

$$d = \frac{\Delta f}{c \cdot \rho} \quad (2)$$

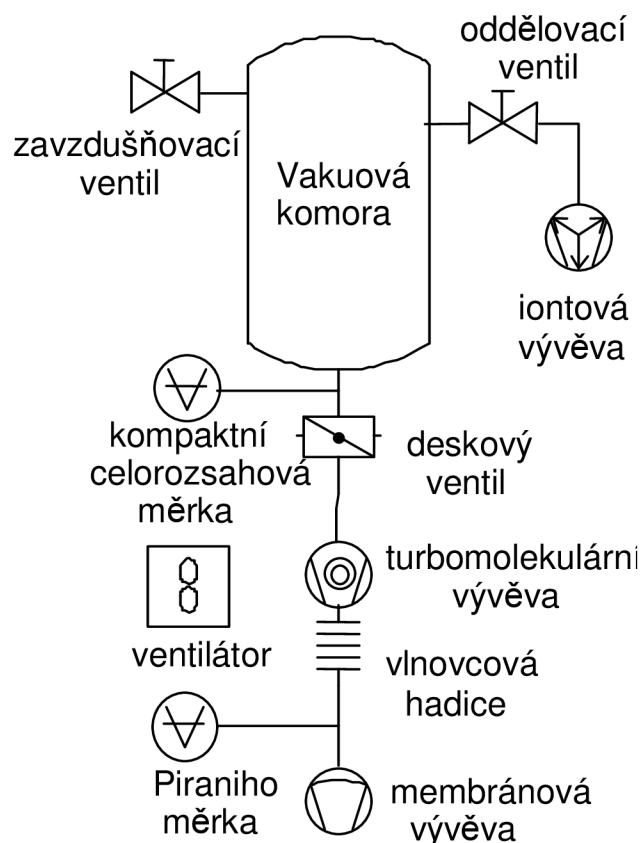
d – tloušťka vrstvy (nm); Δf – změna frekvence (Hz) ; c – konstanta přístroje (5,56);

ρ – hustota napařované látky ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

Tloušťka dalších vrstev v jiné vzdálenosti se určí přepočtem podle poměru vzdálenosti od sondy.

Tabulka 2: parametry aparatury VUVET

| | |
|--|-----------------------------------|
| Rozměry vakuové komory | 150 x 260 mm |
| Objem | 0,047 m ³ |
| Celková hmotnost | 200 kg |
| Proud odpařovadel | 100 A |
| Čerpací rychlost membránové vývěvy | 3 m ³ ·h ⁻¹ |
| Čerpací rychlost turbomolekulární vývěvy | 140 l·s ⁻¹ |
| Dosažitelný tlak | 1,5·10 ⁻⁵ Pa |

**Obr. 7:** Schéma vakuové napařovací aparatury VUVET

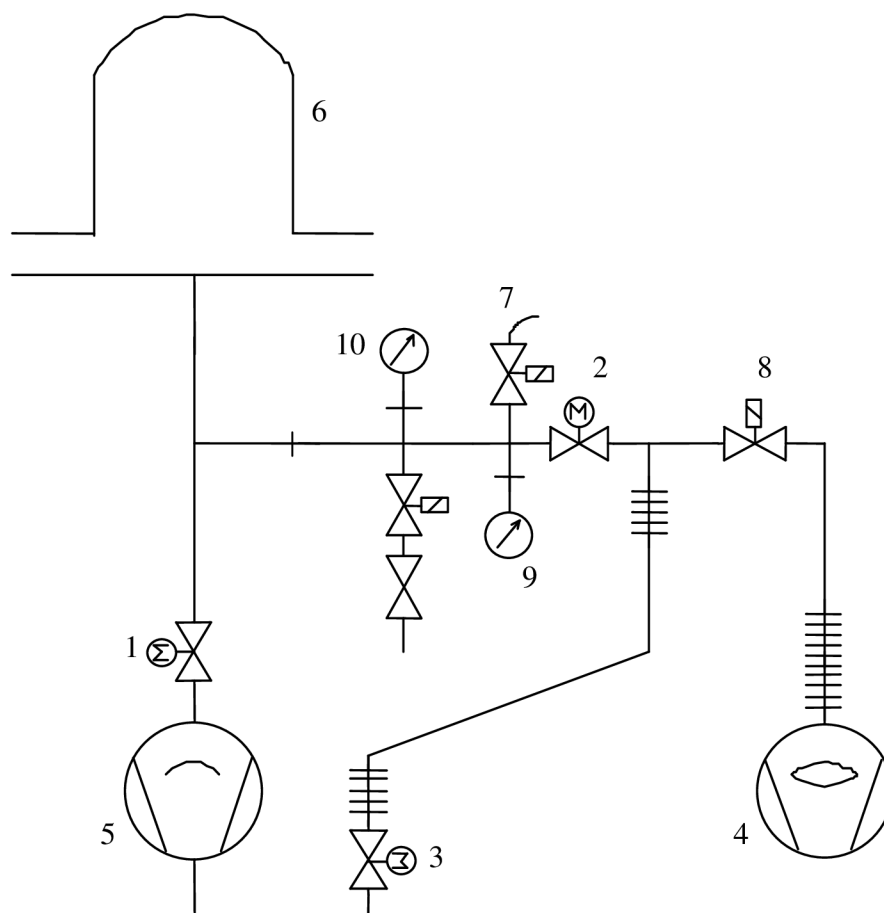
3.1.2 Aparatura B 55.3

Část experimentů byla prováděna na vakuové aparatuře B 55.3 od firmy HochVakuum Dresden [10][16]. Recipient je zvedán hydraulicky, ventily 1, 2, 3 jsou ovládány elektromechanicky. K recipientu jsou dále připojeny měřiče tlaku: Piraniho a Penningův vakuometr. Dále je přes stěnu recipientu vyveden kontakt pro měřič tloušťek. Aparatura je čerpána difúzní vývěvou, která je předčerpávána rotační olejovou vývěvou. Díky možnosti úniku par do prostoru recipientu nebo získané vakuum tolik čisté, jako u aparatury VUVET. Uvnitř recipientu je několik držáků, které umožňují přichytit vzorky v libovolných pozicích.

Dále je uvnitř otočný karusel, ovladatelný i z venku, přes otočnou průchodku, s možností umístění až 24 různých elektricky vyhřívaných odpařovadel, do kterých se umísťují látky určené k odpaření.

Tabulka 3: parametry aparatury B 55.3

| | |
|---------------------------------|------------------------------------|
| Rozměry vakuové komory | 550 x 600 mm |
| Napařovací plocha | 0,22 m ² |
| Celková hmotnost | 1 200 kg |
| Výkon odpařovadel | 2,5 kVA |
| Proud odpařovadel | 200 A |
| Čerpací rychlost rotační vývěvy | 30 m ³ ·h ⁻¹ |
| Čerpací rychlost difúzní vývěvy | 3 000 l·s ⁻¹ |
| Dosažitelný tlak | 2,6·10 ⁻⁴ Pa |



Obr. 8: Schéma vakuové napařovací aparatury B55.3: 1 – ventil 1; 2 – ventil 2; 3 – ventil 3; 4 – rotační olejová vývěva; 5 – difúzní olejová vývěva; 6 – recipient; 7 – zavzdušňovací ventil; 8 – oddělovací ventil rotační vývěvy; 9 – Pirani vakuometr; 10 – Penningův vakuometr

3.1.3 Infračervený spektrometr

Infračervená spektra tenkých vrstev i práškových materiálů v KBr tabletách byla naměřena pomocí přístroje Nicolet iS10 FT-IR Spectrometer [13] od firmy Thermo Scientific. Tento FT-IR spektrometr je určený pro střední infračervenou oblast $7800\text{-}350\text{ cm}^{-1}$. Je schopen měřit molekulární spektroskopickou detekci prášků, kapalin a plynů. Spektrální rozlišení je až $0,4\text{ cm}^{-1}$, rychlost scanu 1 scan za sekundu, nabízí i možnost ATR (zeslabená totální reflektance), má i nástavec pro měření vzorků silně absorbujících infračervené záření. V průběhu měření byla komora se vzorkem proplachována mírným proudem suchého vzduchu, aby se vyloučila přítomnost vodních par v cestě paprsku. Nastavení pokusů a export spekter byl prováděn pomocí ovládacího software Omnic. Při měření vzorků byly používány dva speciální držáky. Jeden přímý kruhový pro vkládání KBr tablet. Druhý držák byl použit pro měření tenkých vrstev na křemíkových podložkách. Tento držák je šikmý, vzorek je v něm upevněn pod úhlem zhruba 30° . Toto uspořádání je zvoleno proto, že při přímém průchodu paprsku by mohlo docházet k nežádoucím interferencím na tenké vrstvě a výsledný signál by byl značně zkreslený a zašuměný. Pokud ovšem paprsek prochází pod větším úhlem, interference jsou téměř potlačeny a spektrum je čistší.

3.1.3.1 Výroba tablety KBr

Pro měření na FTIR se měřený materiál promíchá s čistým KBr (který je v infračervené oblasti transparentní) a směs se vylisuje do tablet o průměru 12 mm a výšce přibližně 0,5 mm, k tomuto účelu se používá ruční mechanický lis. KBr se napřed 15 minut žihá v misce na elektrickém vařiči, aby se zbavil vzdušné vlhkosti, potom se malé množství KBr rozetře v třetí misce spolu se špetkou měřeného materiálu. Do kovového válce se vloží spodní píst, potom se dovnitř nasypou 4 špachtličky směsi a válec se uzavře horním pístem. Pak je celý válec vložen do lisu. Lis je napřed natlakován do poloviny stupnice (40 kN) na 30 sekund, aby se směs uvnitř mohla trochu rozptýlit, potom je dotlakován na maximum (80 kN) po dobu jedné minuty. Poté je lis uvolněn a tableta vyjmuta.

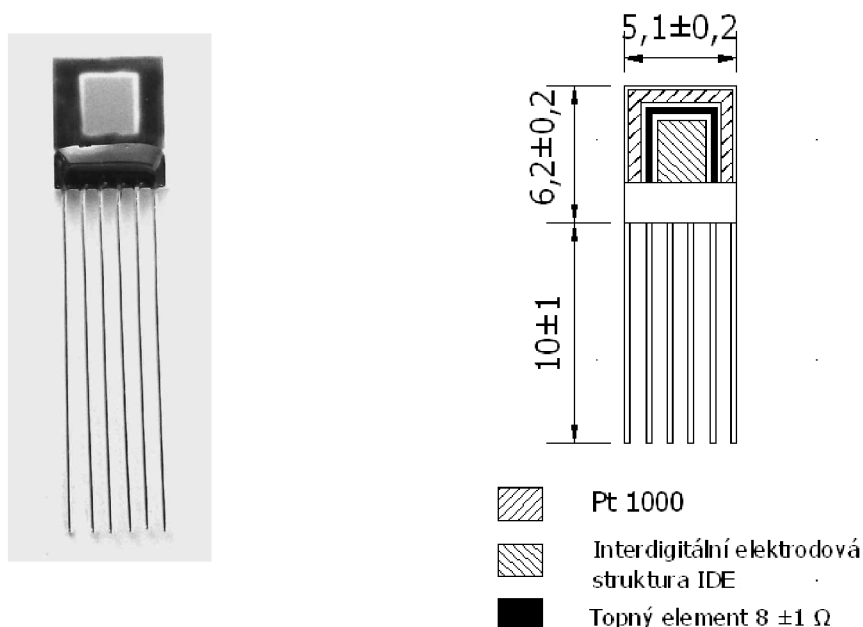
3.1.4 Senzorové platformy

Pro samotné měření volt ampérových charakteristik připravených tenkých vrstev byly používány kombinované senzorové platformy z Tesly Blatná, a.s. - KBI2 [14]. Do napařovací aparatury byla vždy vložena kromě senzoru a křemíková podložka pro pozdější změření infračerveného spektra napařené vrstvy. Připravené senzory byly dále měřeny Pavlem Saskou v rámci jeho bakalářské práce [18]. Sensorová platforma je navržena pro aplikace vyhřívaných senzorů. Pomocí topného elementu je možno udržovat konstantní teplotu nebo mohou být aplikovány teplotní cykly. Tento typ senzoru integruje teplotní senzor (Pt 1000), topný element a strukturu interdigitálních elektrod (IDE) vytvořené v tenké vrstvě platiny naprášené na keramický substrát. Topný element a teplotní senzor jsou kryty izolační skelnou vrstvou. Na nepasivovanou elektrodovou strukturu mohou být nanášeny citlivé vrstvy metodou sítotisku nebo ponořením. Typické oblasti aplikace pro tento typ jsou různé typy senzorů plynů a měření relativní vlhkosti a kvality vzduchu.

Připravené vzorky senzorů i Si destiček byly pro lepší orientaci číslovány ve formátu Ukód sloučeniny mezera, datum ve formátu DDMMYY, například U35_050210 znamená: sloučenina U35, vzorek připraven 5. února 2010.

Tabulka 4: Parametry kombinovaného senzoru KBI2

| | |
|------------------|--|
| Teplotní senzor: | 1000 Ohm při 0°C, tolerance: třída 2B podle ČSN IEC 751 max. měřící proud 0,3 mA |
| Topný element: | 8 ±1 Ω při 0°C výstupní výkon 3 W při 450°C |
| IDE elektrody: | Šířka/mezera : 15 μm/15 μm |
| Teplotní rozsah: | -50°C až + 450°C |
| Přívody: | Ag drát Ø 0,25 mm |
| Délka přívodů: | 15 ±1 mm (zákaznická specifikace) |
| Počet mezer: | 79 |
| Délka prstu: | 2 mm |
| Šířka mezery: | 15 μm |
| Počet čtverců: | 10533 |

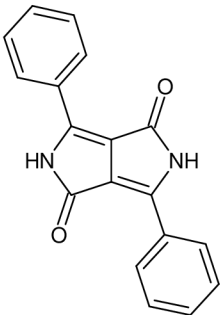
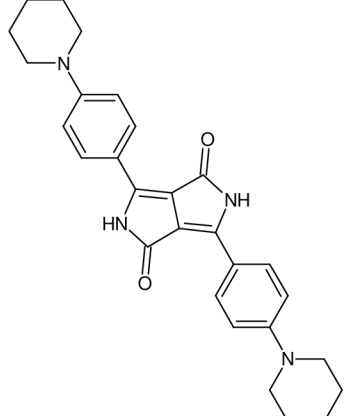
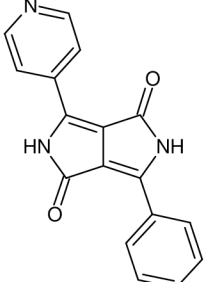
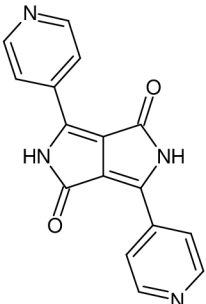
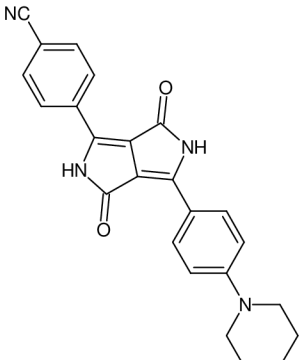


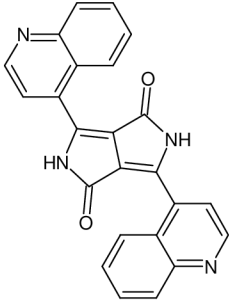
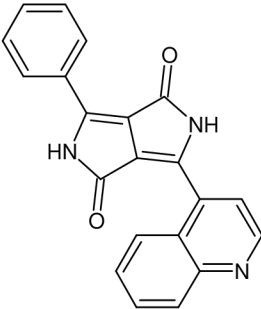
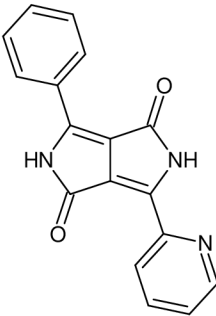
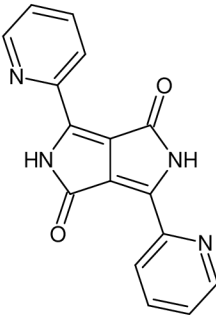
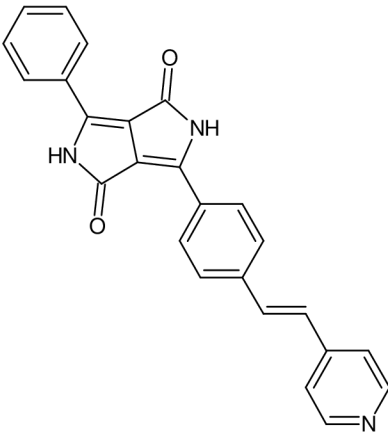
Obr. 9: Kombinovaný senzor KBI2 [14]

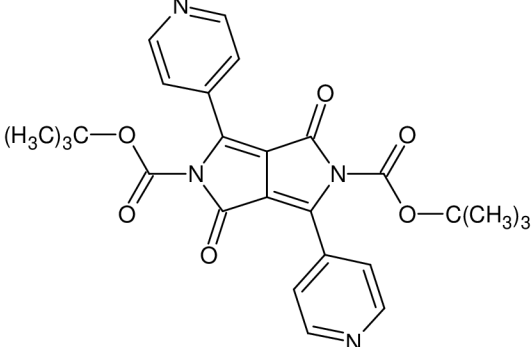
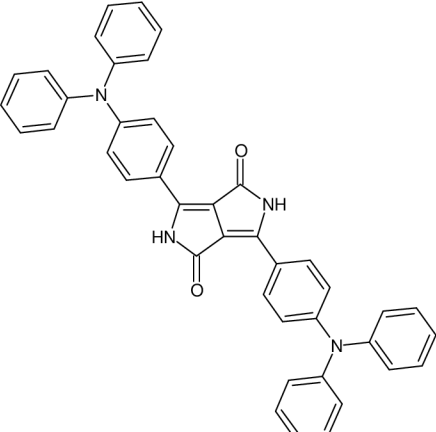
3.2 Zkoumané látky

V Tabulce 5 je uveden seznam materiálů, které byly zkoumány v rámci experimentální části této diplomové práce. V levém sloupci tabulky je vždy uveden strukturní vzorec dané sloučeniny. V pravém sloupci tabulky vždy uvedeno několik interních pojmenování sloučeniny z laboratoře, potom její U kód (toto číslování značí jako kolikátá v pořadí, byla daná sloučenina připravena v rámci spolupráce s VUOS Pardubice), nakonec je zde uveden systematický název sloučeniny dle IUPAC. Pro účely napařování se práškové materiály vždy lisovaly do malých tabletek o průměru 5 mm a výšce zhruba 2 mm, průměrná hmotnost tablet se pohybovala kolem 35 mg. Díky tomu se s materiálem daleko lépe manipulovalo a nehrozilo jeho rozsypání.

Tabulka 5: Seznam zkoumaných DPP a jejich derivátů

| | |
|---|---|
|  | <p>1061/361 U04 3,6-diphenyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione</p> |
|  | <p>1090/1 U14 3,6-bis(4-piperidin-1-ylphenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione</p> |
|  | <p>357,358 U34 3-phenyl-6-pyridin-4-yl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione</p> |
|  | <p>1093/356 1109/59 1111/140A 1111/140B 1111/140C U35 3,6-dipyridin-4-yl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione</p> |
|  | <p>„Push-Pull“ U36 4-[3,6-dioxo-4-(4-piperidin-1-ylphenyl)-2,3,5,6-tetrahydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1-yl]benzonitrile</p> |

| | |
|---|--|
|  | <p>1111/41 1109/108 U38 3,6-diquinolin-4-yl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione</p> |
|  | <p>1109/95 U42 3-phenyl-6-quinolin-4-yl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione</p> |
|  | <p>1109/105 U52 3-phenyl-6-pyridin-2-yl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione</p> |
|  | <p>1109/104 U53 3,6-dipyridin-2-yl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione</p> |
|  | <p>1109/109 U54 3-phenyl-6-{4-[(E)-2-pyridin-4-ylethenyl]phenyl}-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione</p> |

| | |
|---|--|
|  | <p>1111/181 1109/94 U56</p> <p>Pozn.: jedná se o latentní formu pigmentu U35, při zahřátí se skupiny $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ z dusíku odštěpí a vznikne běžný U35. S touto látkou jsem nepracoval, bylo provedeno pouze srovnání IR spekter normálně připraveného materiálu U35 a U35 vzniklého rozkladem z latentní formy U56.</p> |
|  | <p>1118/11 U57</p> <p>3,6-bis[4-(diphenylamino)phenyl]-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione</p> |

Tabulka 6: Přehled získaných dat jednotlivých látek

| Látka | TGA | IR - prášek | IR - vrstva | Senzor |
|-------|-----|-------------|-------------|--------|
| U04 | ano | ano | ano | ne |
| U14 | ano | ano | ano | ano |
| U34 | ano | ano | ano | ano |
| U35 | ano | ano | ano | ano |
| U36 | ano | ano | ano | ne |
| U38 | ano | ano | ano | ne |
| U42 | ano | ne | ne | ne |
| U52 | ano | ne | ne | ne |
| U53 | ano | ne | ne | ne |
| U54 | ano | ano | ano | ano |
| U56 | ne | ano | ano | ne |
| U57 | ano | ano | ano | ano |

3.3 Experimenty

3.3.1 Materiál U14

Vzorek U14_250310. Při tomto pokusu byly do aparatury VUVET vloženy 2 šestipinové senzory KBI2 a kontrolní Si destička 10x10 mm pro FTIR. Byl připraven vzorek se sendvičovou strukturou (U14 50 nm | Pd 0,3 nm | U14 48 nm). Vakuová aparatura byla vyčerpána na tlak $2,5 \cdot 10^{-4}$ Pa, poté bylo zahájeno napařování z tablety U14 a kousku Pd drátu. Tloušťky jednotlivých vrstev byly měřeny krystalovým měřičem tloušťek. Ze změny frekvence Δf a hustoty napařované látky je možno spočítat tloušťku připravené vrstvy. Lodička byla vyhřívána proudem 40 A, grafitový trámek byl šokově zahřán proudem 85 A.

3.3.2 Materiál U35

3.3.2.1 Vzorek U35_050210

Připraveny 1 senzor a 1 Si destička. Tlak $5 \cdot 10^{-5}$ Pa. Sendvičová struktura (U35 60 nm | Pd 2 nm | U35 45 nm).

3.3.2.2 Vzorek U35_120210

Připraveny 2 Si destičky, 1 senzor. Tlak $1,5 \cdot 10^{-5}$ Pa. Sendvičová struktura (U35 60 nm | Pd 2 nm | U35 45 nm). Dodatečně bylo na vzorek připraveno 0,9 nm Pd.

3.3.2.3 Vzorek U35_230210

Připraveny 2 senzory, tlak $1,6 \cdot 10^{-5}$ Pa, Sendvičová struktura (U35 50 nm | Pd 0,4 nm | U35 36 nm).

3.3.2.4 Vzorek U35_220410

Připraveny 2 Si destičky a 2 senzory, tlak $2,5 \cdot 10^{-4}$ Pa. Sendvičová struktura senzoru (U35 35 nm | Pd 0,3 nm | U35 48 nm). Si destičky byly umístěny v poloviční vzdálenosti, proto je na nich vrstva dvojnásobné tloušťky.

3.3.2.5 Vzorek U35_151010 Hot a Cold

Pokus s napařováním na horkou podložku probíhal v aparatuře B55.3, protože má větší komoru a je zde více prostoru pro umístění přídavného topení. Připraveny 2 Si podložky, jedna podložka byla vyhřívána, druhá byla umístěna mimo topné těleso a byla tak jen mírně ohřívána sálavým teplem z napařovačla. Vyhřívání probíhalo za pomoci stejnosměrného zdroje nastaveného na 27 V a 0,75 A, teplota byla kontrolována přes platinový odpor umístěný vedle vzorku. Pomocí multimetru METEX byl udržován odpor na hodnotě 148 Ω , což odpovídá tabelované hodnotě 142 °C. Byla napařena vrstva o tloušťce 400 nm.

3.3.2.6 Vzorek U35C_181110 Hot a Cold

Druhý pokus s napařováním na horkou podložku probíhal v aparatuře VUVET. Připraveny byly 2 senzory, jedna podložka byla vyhřívána, druhá ne. Byl dosažen tlak $2 \cdot 10^{-4}$ Pa. K vyhřívání nebylo použito externí topné těleso, ale bylo využito toho, že senzor KBI2 v sobě zabudovaný topný okruh (viz. kapitola 3.1.4 Sensorové platformy). Vyhřívání probíhalo za pomoci zdroje stejnosměrného proudu nastaveného na 1,5 V, který zároveň kontroloval

i teplotu přes platinový odpor umístěný taktéž na ploše senzoru, teplota byla udržována na hodnotě 129 °C. Byla napařena sendvičová struktura senzoru (U35C 51 nm | Pd 1,3 nm | U35C 60 nm).

3.3.2.7 Vzorek U35C_071210

Vytvořen pokusný senzor bez palladia, při tlaku $2,2 \cdot 10^{-4}$ Pa bylo napařeno 100 nm U35C.

3.3.2.8 Vzorek U35C_080211

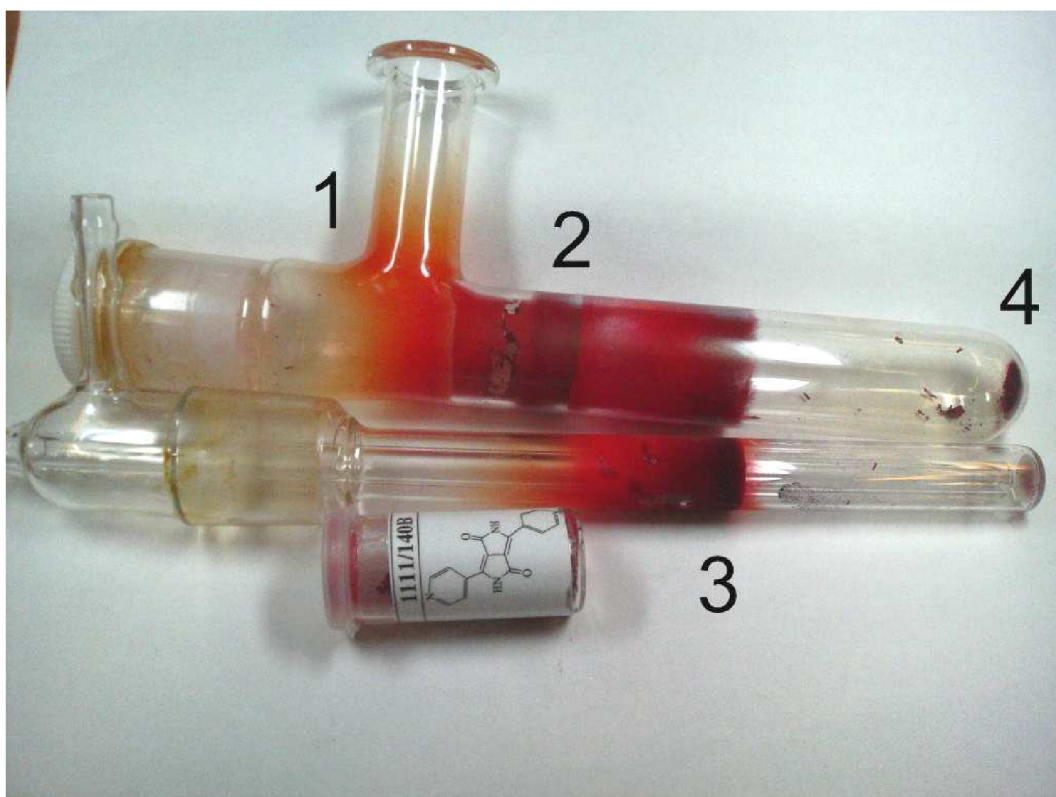
Připraveny 2 senzory a Si destička, tlak $3 \cdot 10^{-4}$ Pa, Sendvičová struktura (U35C 57 nm | Pd 1,7 nm | U35C 52 nm).

3.3.2.9 Vzorek U35B_100211

Připraveny 2 senzory, tlak $1,6 \cdot 10^{-5}$ Pa, Sendvičová struktura (U35B 52 nm | Pd 0,5 nm | U35B 50 nm).

3.3.2.10 Vakuová sublimace

Dále byl ještě proveden pokus s přečištěním látky U35C za pomoci vakuové sublimace. Během tohoto pokusu došlo k vykrystalizování čtyř frakcí na stěně baňky, kde vytvořily oddělené zóny. Tyto frakce byly opatrně seškrábány a změřeny v KBr tabletách, aby se zjistilo, jestli se od sebe jednotlivé fáze po chemické stránce nějak liší.



Obr. 10: Baňka po vakuové sublimaci materiálu U35. Můžeme pozorovat oddělené frakce č. 1,2,3 na stěnách baňky, na jejím dně je potom zbytek č. 4.

3.3.3 Materiál U34

Vzorek U34A_190310. Připraveny senzor, Si destička a kontrolní sklíčko. Tlak $1,8 \cdot 10^{-4}$ Pa. Sendvičová struktura (U34A 35 nm | Pd 0,66 nm | U34A 36 nm).

3.3.4 Materiál U57

Vzorek U57_051110. Připravena jedna Si destička pro FTIR. Tlak $8,4 \cdot 10^{-5}$ Pa. Napařeno přibližně 300 nm vrstva.

3.3.5 Pokusy při měření FTIR

U některých připravených vzorků KBr tablet a vrstev na Si destičkách bylo kromě porovnání změřených FTIR spekter za pokojové teploty provedeno také několik pokusů se žháním vzorků nebo s mírou jejich degradace v různých prostředích.

3.3.5.1 Vzorek U_35051109

Tento vzorek byl připraven již dříve a nějakou dobou byl už tedy vystaven působení vnějších vlivů. Nyní bylo cílem zjistit, jestli žháním vzorku za různé teploty dojde k nějakým změnám ve vrstvě a tím i změnám v IR spektru. Vzorek byl postupně změřen za teploty 20 °C, 100 °C, 150 °C a 200 °C. Vždy byl po dobu 10 minut zahříván v sušárně za zvolené teploty, potom byl vyjmut, změřen a opět zahříván za vyšší teploty. Měření probíhalo na FTIR spektrometru Nicolet iS10. Měřicí komora byla proplachována suchým vzduchem. Měření probíhalo v režimu absorpance, bylo nastaveno 256 měření s rozlišením 4.

3.3.5.2 KBr tablety

Byly připraveny 2 KBr tablety, jedna obsahovala materiál U54, druhá obsahovala materiál U35, který byl ovšem připraven termickým rozkladem z latentní formy pigmentu s označením U56. Obě tablety byly společně po dobu 10 minut zahřívány na teplotu 270 °C a poté byly změřeny. Cílem zjistit, jestli jsou spektra látek stejná, jestli se látka U54 teplem nemění a jestli je nativní materiál U35 a materiál U35 vzniklý rozkladem z latentního pigmentu stejný.

3.3.5.3 Vliv vodíku

Byly použity 2 vzorky Si destiček U35_220410. Aby se zjistil vliv vodíku na tenkou vrstvu DPP, byl jeden vzorek týden ponechán v uzavřené nádobce s vodíkem, druhý byl týden ponechán normálně na vzduchu. Oba vzorky byly změřeny a jejich spektrum porovnáno.

3.3.6 Vliv teploty grafitového odpařovače na senzor

Palladium je odpařováno z grafitového trámku, který se na několik sekund vyhřeje na velmi vysokou teplotu. Je kolem něj sice umístěn plechový kryt, který odráží teplo, ale je třeba zjistit, nakolik grafit ohřívá vzorek umístěný nad ním a jestli tedy nedochází k napařování na horkou podložku. Byl použit běžný senzor, který byl připájen na kontakty a jeho teplotu přes

platinový odpor snímal METEX. Při pokusu byl plechový kryt trámku odmontován, aby se případný efekt více projevil. Zahřátí proběhlo vždy na 10 sekund, tlak v komoře se pohyboval v rozmezí 10^{-2} až 10^{-4} Pa. Grafit byl postupně vyhříván proudem 30 A, 40 A, 50 A a 60 A. Potom byl vyzkoušen i vliv ohřevu plechové lodičky, která byla po dobu 15 minut zahřívána proudem 40 A. Po vyhodnocení všech výsledků ale vyšlo najevo, že i při nejsilnějším ohřevu se teplota v místě uchycení senzoru zvýšila pouze o $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a vzorek tak není nijak podstatně ovlivňován.



Obr. 11: Snímek z příručního USB mikroskopu. Je zde vidět grafitový trámek s vloženým a částečně roztaveným kouskem palladiového drátku. Trámek je položený na milimetrovém papíře pro lepší srovnání měřítka velikosti.

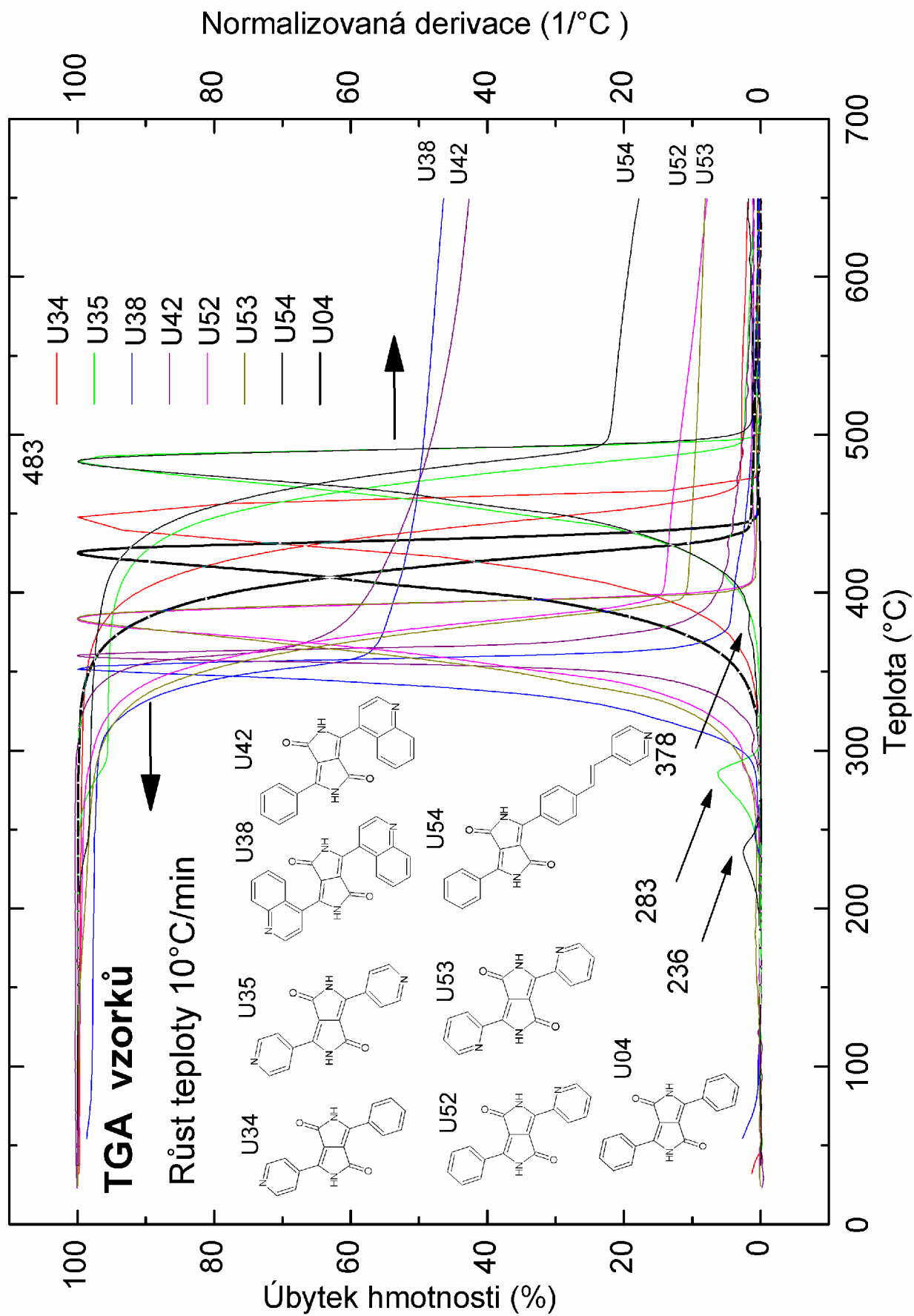
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Výsledky termogravimetrické analýzy

Výsledky byly čerpány od z interní zprávy grantu GAČR 203/08/1594, měření byla provedena doc. Ing. Jiřím Kučeríkem, Ph.D.. Byla provedena termogravimetrická analýza 11 látek. Byly zjištěny jejich následující vlastnosti:

- Odpařování látky U04 probíhá při teplotě 425 °C, odpaří se beze zbytku.
- Odpařování látky U14 probíhá při teplotě 467 °C, u látky dochází k pyrolýze a 18 % vzorku zůstává jako uhlíkatý zbytek.
- Odpařování látky U34 probíhá při teplotě 448 °C, odpaří se téměř úplně, zůstávají 2 % uhlíkatého zbytku.
- Odpařování látky U35 probíhá v několika fázích, při teplotách 300 °C a 436 °C odcházejí nečistoty, při teplotě 467 °C se odpařuje samotný U35, u látky dochází k pyrolýze a 21 % vzorku zůstává jako uhlíkatý zbytek.
- Odpařování látky U36 probíhá při teplotě 485 °C, u látky dochází k pyrolýze a 19 % vzorku zůstává jako uhlíkatý zbytek.
- Odpařování látky U38 probíhá při teplotě 351 °C, navíc se při teplotách 248 °C a 280 °C uvolňují zbytky nečistot, u látky dochází k pyrolýze a 45 % vzorku zůstává jako uhlíkatý zbytek.
- Odpařování látky U42 probíhá při teplotě 360 °C, při teplotě 301 °C se uvolňují zbytky nečistot, u látky dochází k pyrolýze a 42 % vzorku zůstává jako uhlíkatý zbytek.
- Odpařování látky U52 probíhá při teplotě 383 °C, při teplotě 292 °C se uvolňují zbytky nečistot, u látky dochází k pyrolýze a 9 % vzorku zůstává jako uhlíkatý zbytek.
- Odpařování látky U53 probíhá při teplotě 384 °C, při teplotě 173 °C se uvolňují zbytky nečistot. u látky dochází k pyrolýze a 9 % vzorku zůstává jako uhlíkatý zbytek.
- Odpařování látky U54 probíhá při teplotě 483 °C, při teplotách 236 °C a 378 °C se uvolňují zbytky nečistot., u látky dochází k pyrolýze a 19 % vzorku zůstává jako uhlíkatý zbytek.
- Odpařování látky U57 probíhá při teplotě 427 °C, v rozmezí teplot 70 °C až 370 °C se uvolňují různé zbytky nečistot, u látky dochází k pyrolýze a 50 % vzorku zůstává jako uhlíkatý zbytek.

Grafické znázornění výsledků termogravimetrické analýzy vybraných látek je vyneseno na obrázku Obr. 12. U látek U42, U52 a U53 bylo zjištěno, že rozkládají a nejdou proto vhodné pro napařování. Na základě výsledků TGA byly vzhledem ke svým vlastnostem vybrány k napařování látky U04, U14, U34, U35, U36, U38, U54 a U57. Nejlépe se při zahřívání choval základní DPP derivát U04, který neobsahoval žádné nečistoty, nedocházelo u něj k pyrolýze a tak se odpařilo celé množství vzorku, žádné uhlíkové zbytky nebyly zaznamenány.



Obr. 12: Výsledky TGA analýzy vybraných látek

4.2 Výsledky infračervené spektroskopie

U všech materiálů se porovnáním infračerveného spektra prášku a tenké vrstvy ukázalo, že výsledná vrstva je identická a nedochází ke kondenzaci produktů pyrolýzy na podložce. U látek U 04, U14, U34, U36, U38 a U57 bylo provedeno pouze srovnání infračervených spekter původního práškového materiálu a napařené tenké vrstvy.

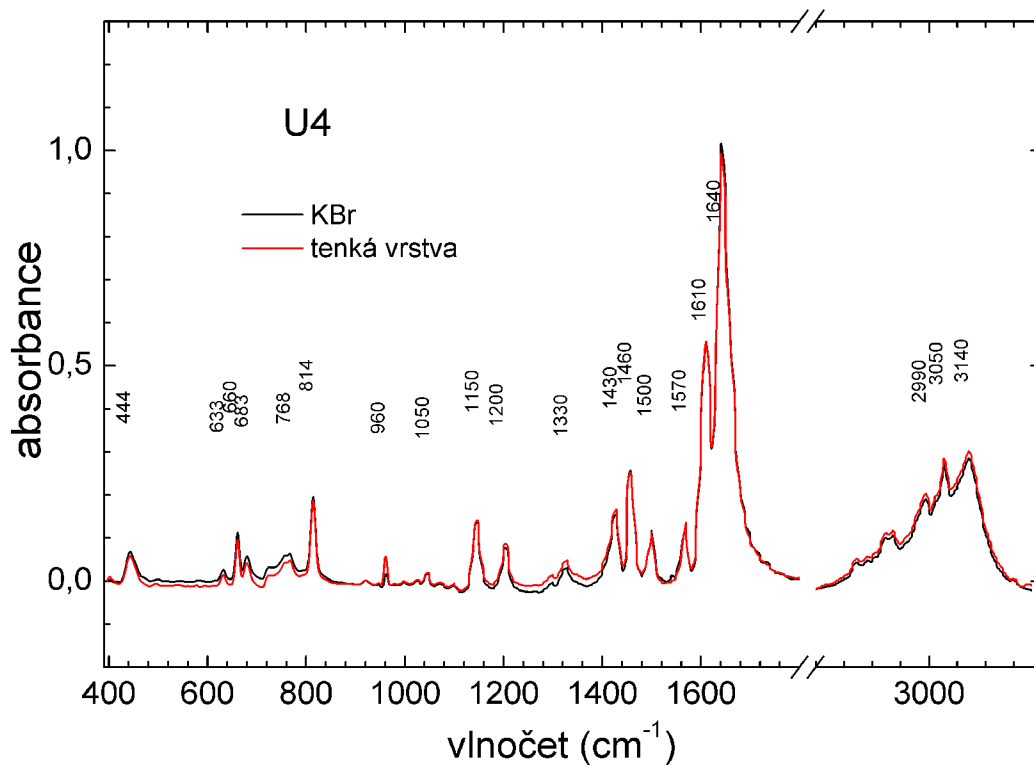
Ukázalo se, že i když s se látka U57 podle TGA rozkládá, při napařování nedochází ke kondenzaci produktů pyrolýzy na podložku. U látky U54 bylo navíc provedeno měření KBr tablety, žíhané na 270 °C. Pík tenké vrstvy na hodnotě 1105 cm⁻¹ je pravděpodobně nějaký artefakt, vzniklý chybou při měření.

Nejvíce měření bylo provedeno s materiálem U35. Bylo provedeno srovnání nativního a kondiciovaného prášku s tenkou vrstvou. Dále srovnání kondiciovaného prášku, tenké vrstvy a tenkých vrstev z latentu U56, které byly zahřívány na 170 °C a 200 °C. Dále byl proveden annealing tenké vrstvy U35, při annealingu nastal posun píků.

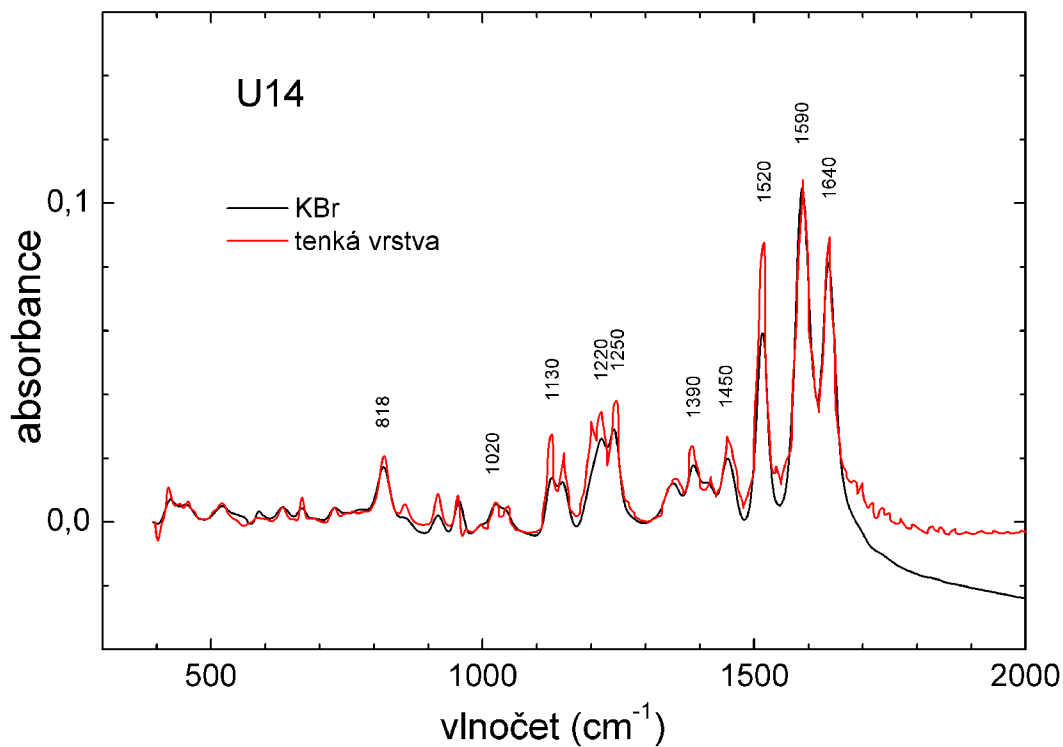
Byl také proveden pokus s napařováním na horkou a studenou podložku, došlo pouze k mírnému posunu píků. Píky u horké podložky jsou ostřejší a lépe uspořádané, vrstva zřejmě obsahuje více amorfní fáze a vykazuje větší krystalinitu.

Při týdenní degradaci vzorku U35_220410 vodíkem, byly oproti srovnávacímu vzorku zaznamenány pouze malé změny. Byly také porovnány 4 frakce z vakuové sublimace, jejich spektra byla téměř identická.

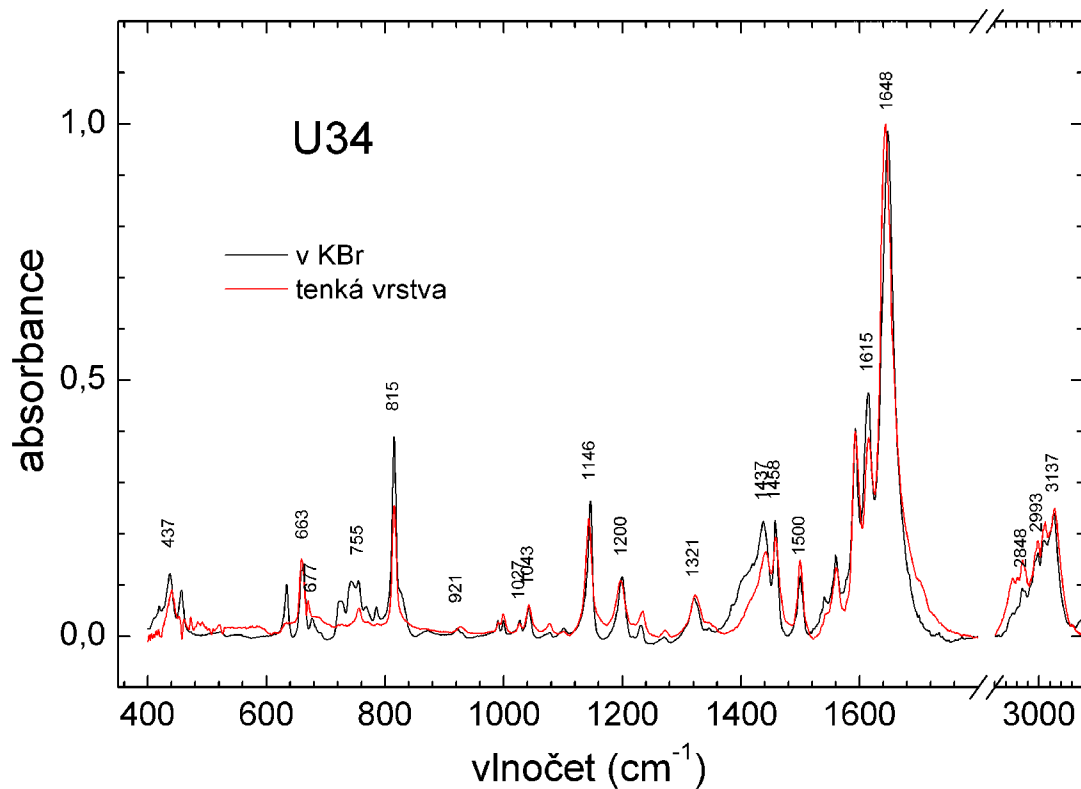
Nakonec bylo provedeno srovnání přečištěného U35C, dvou napařených vrstev U35B, spektra triazinu a spektra nečistoty, které vzniklo odečtením první a druhé depozice U35B. Triazin je v materiálu U35 zřejmě skutečně ze začátku přítomen, odpařuje se však při daleko nižší teplotě, při napařování uniká z tablety dříve než samotná látka a postupným používáním tablety téměř všechny vyprchá.



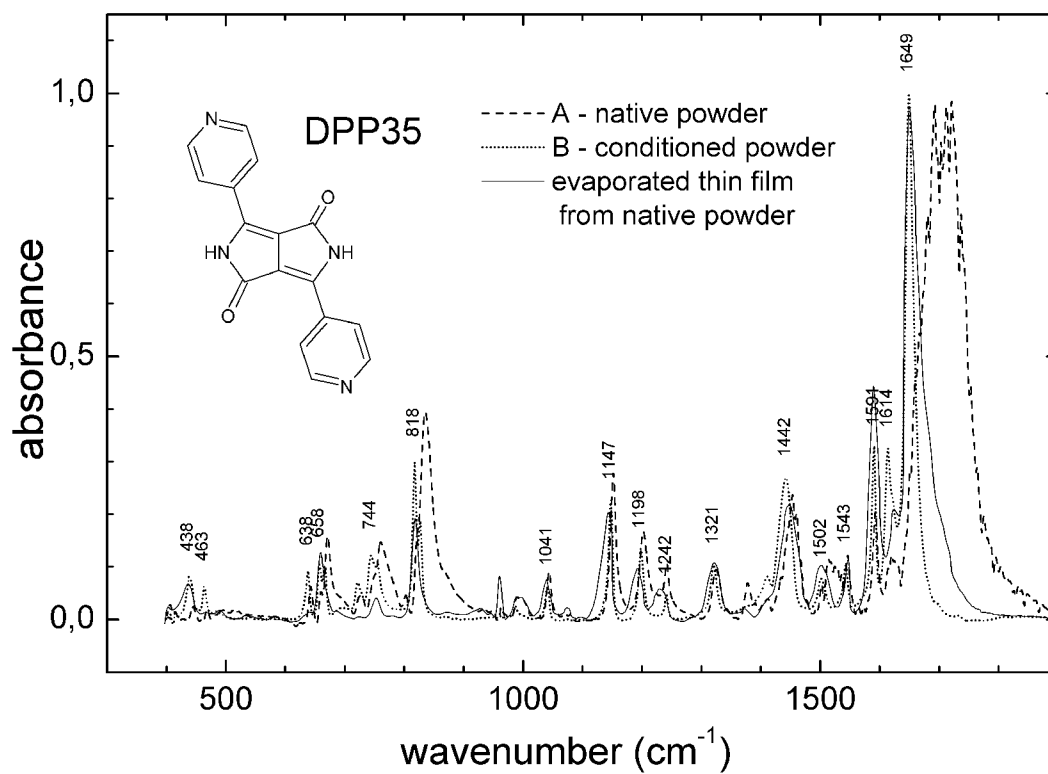
Obr. 13: IR spektrum materiálu U04, srovnání prášku v KBr a tenké vrstvy.



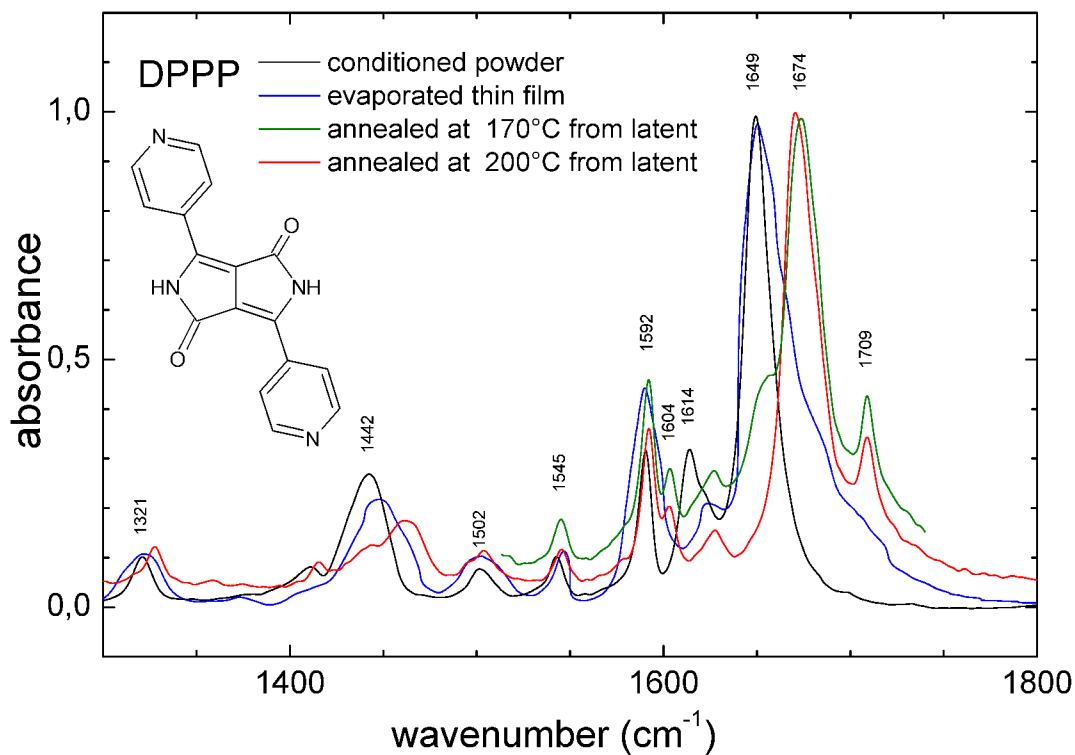
Obr. 14 IR spektrum materiálu U14, srovnání prášku v KBr a tenké vrstvy.



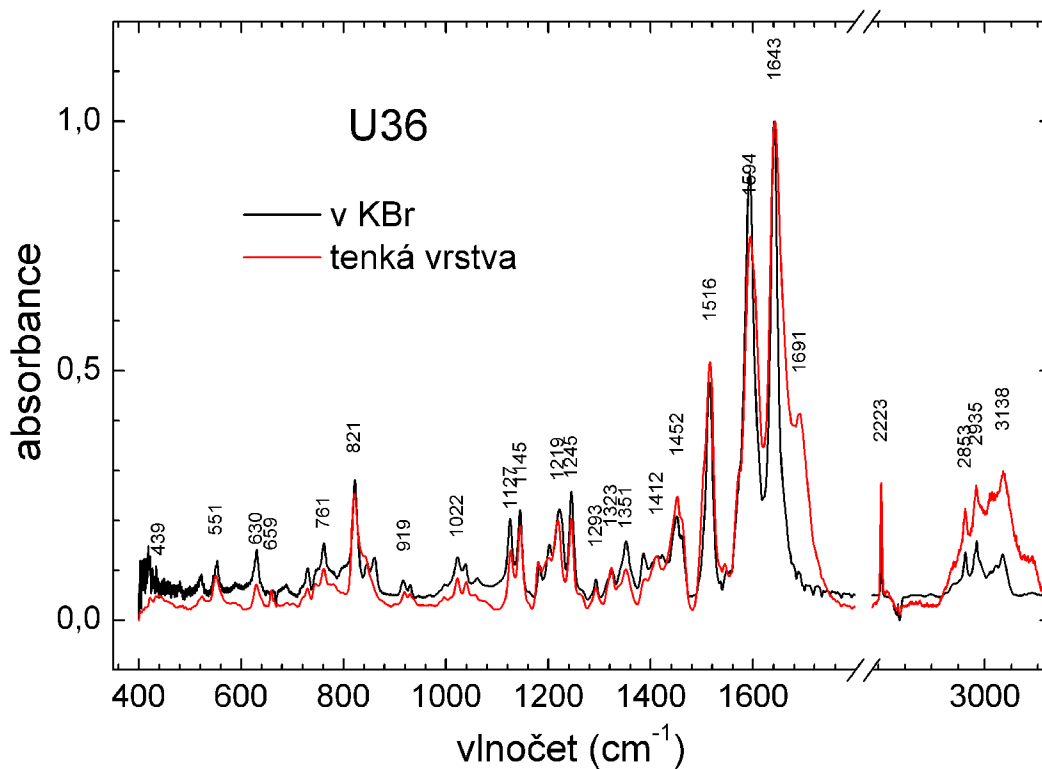
Obr. 15 IR spektrum materiálu U34, srovnání prášku v KBr a tenké vrstvy.



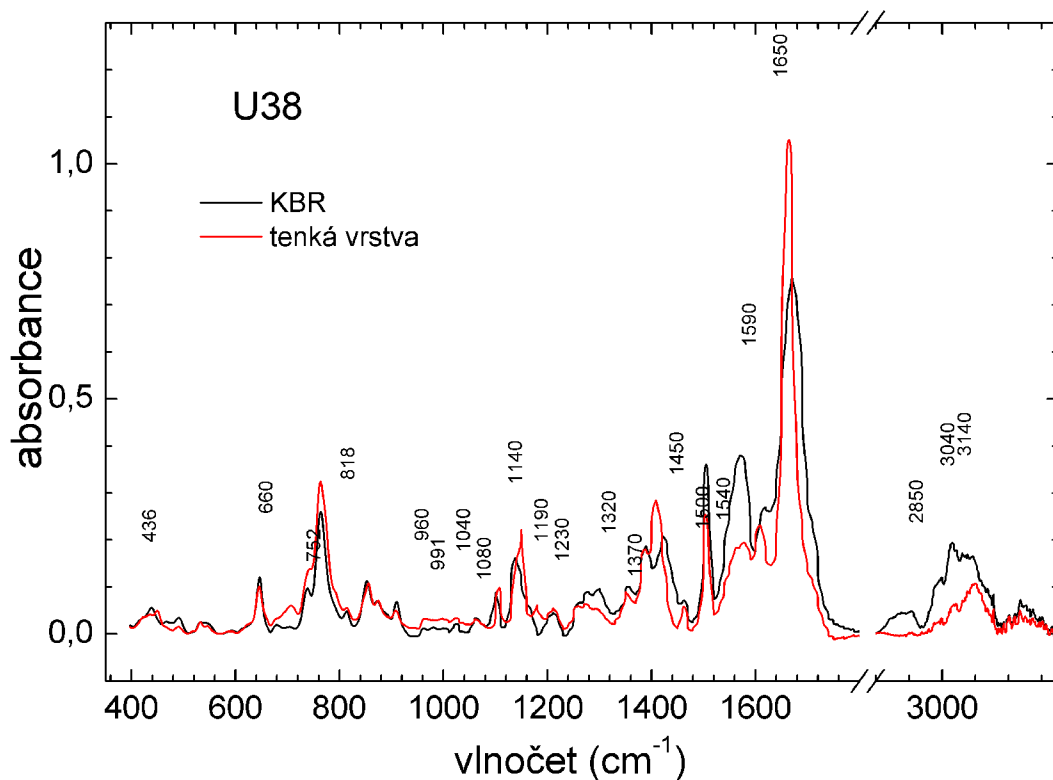
Obr. 16 IR spektrum materiálu U35, srovnání nativního a kondiciovaného prášku s tenkou vrstvou



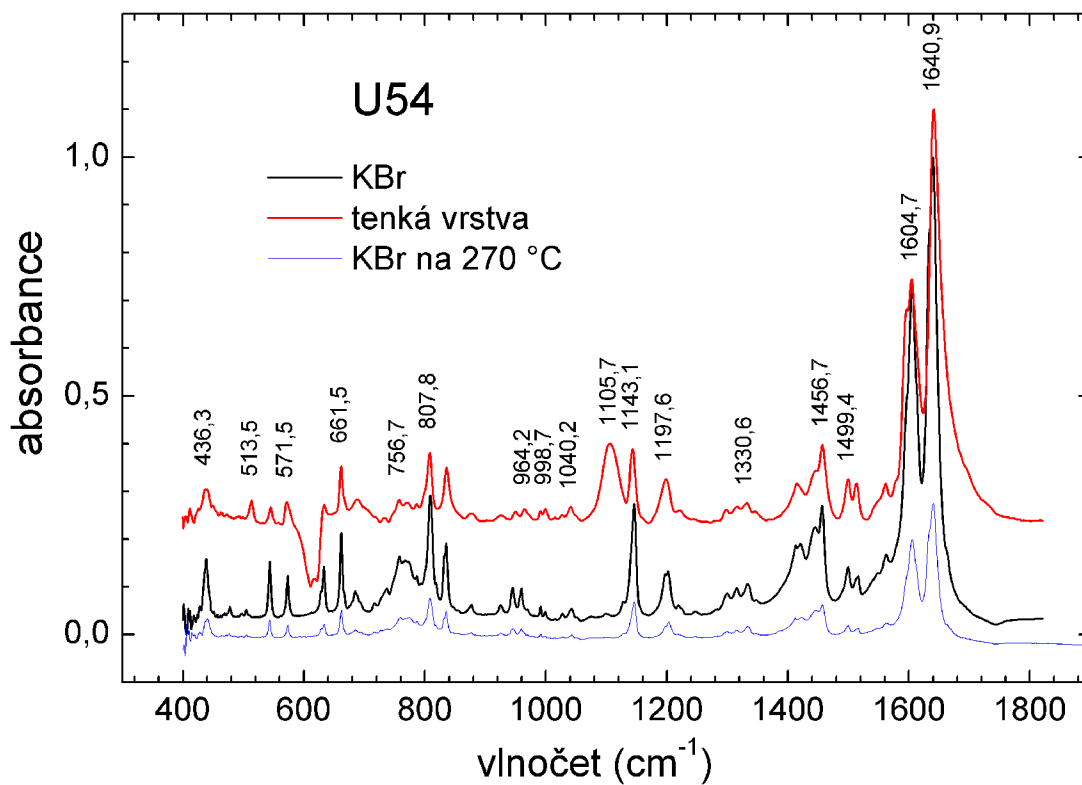
Obr. 17 IR spektrum materiálu U35, srovnání kondiciovaného prášku, tenké vrstvy a tenkých vrstev z latentního pigmentu U56, které byly zahřívány na 170 °C a 200 °C.



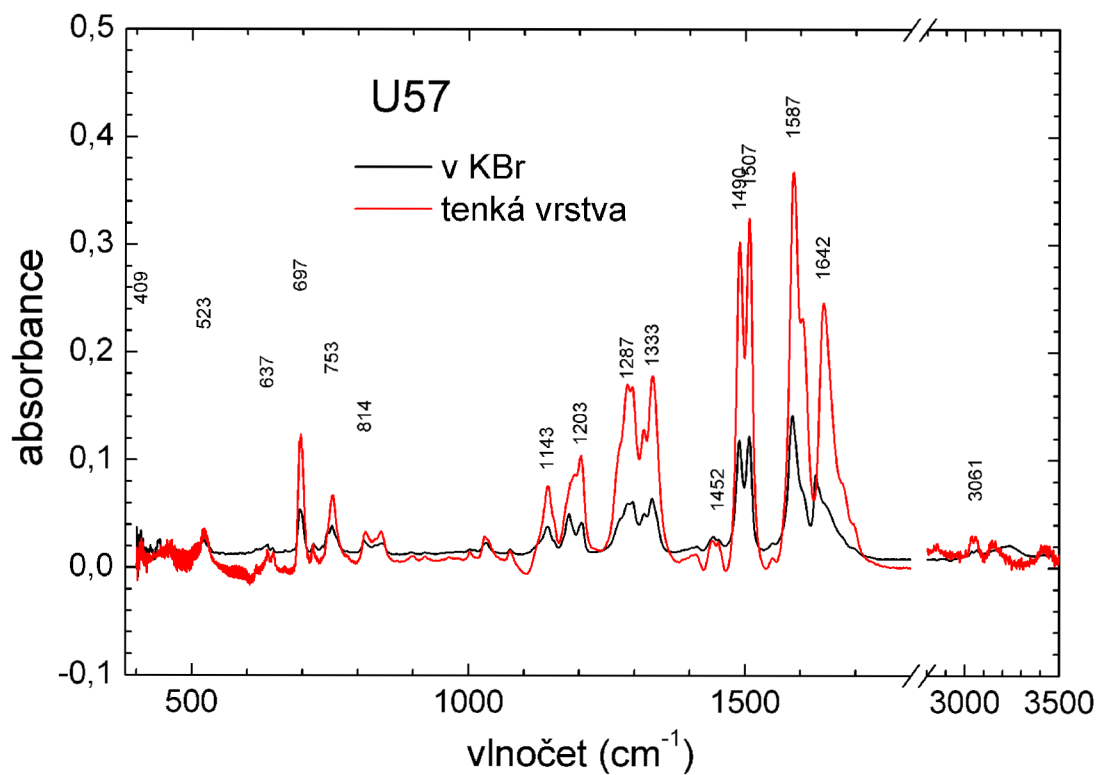
Obr. 18 IR spektrum materiálu U36, srovnání prášku v KBr a tenké vrstvy.



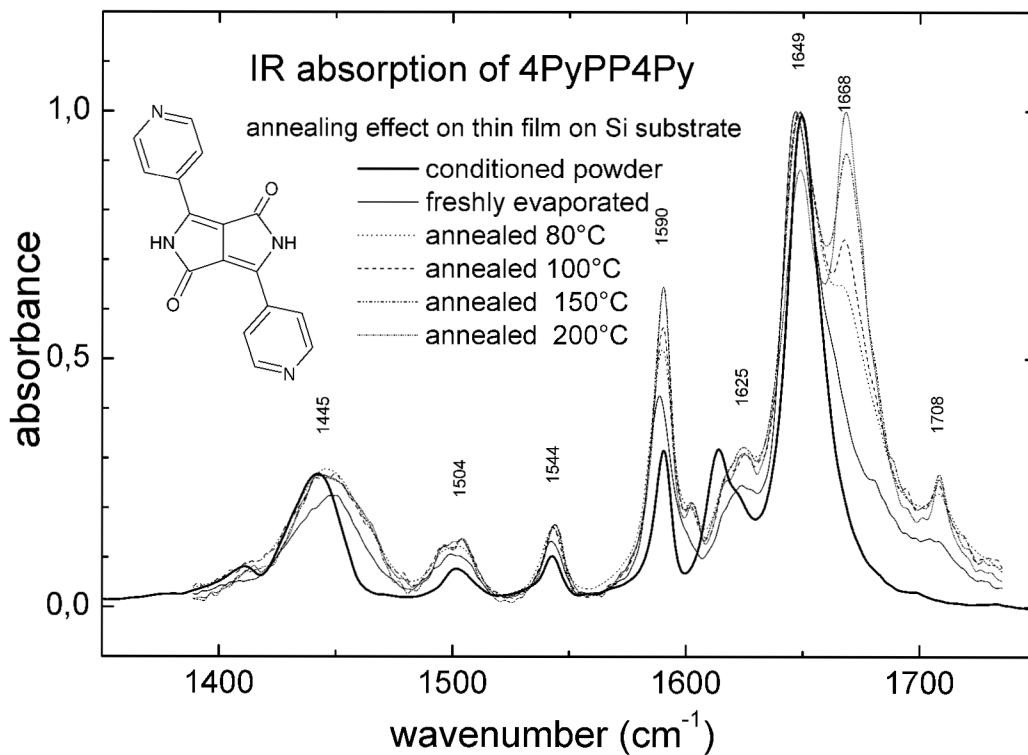
Obr. 19 IR spektrum materiálu U38, srovnání prášku v KBr a tenké vrstvy.



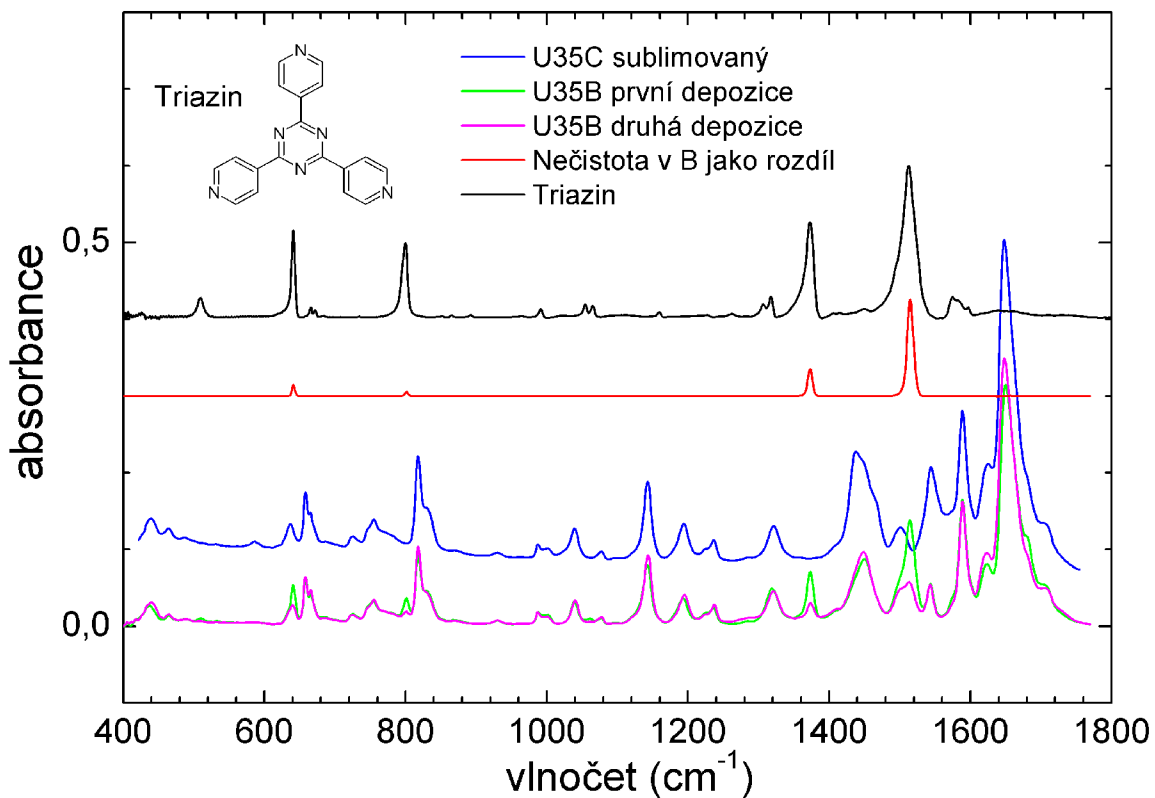
Obr. 20: IR spektrum materiálu U54, srovnání prášku v KBr, tenké vrstvy a KBr tablety žíhané na 270 °C. Pík tenké vrstvy na hodnotě 1105 cm^{-1} je pravděpodobně nějaký artefakt, vzniklý chybou při měření.



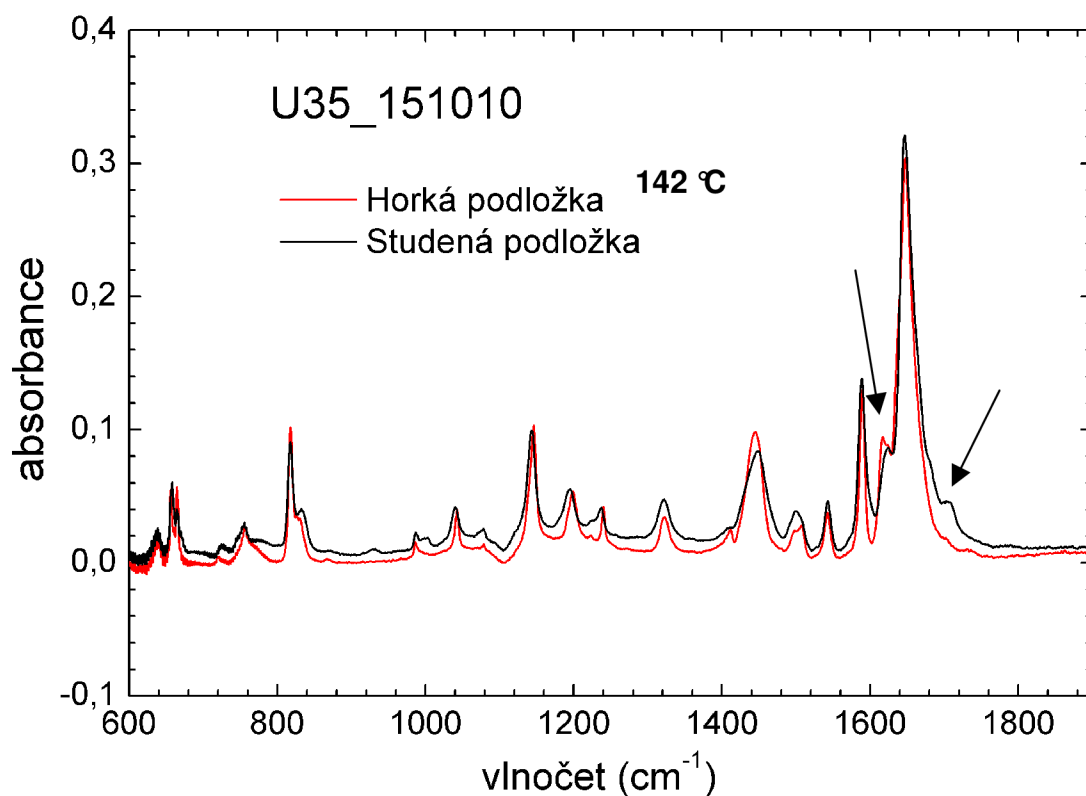
Obr. 21: IR spektrum materiálu U57, srovnání prášku v KBr a tenké vrstvy.



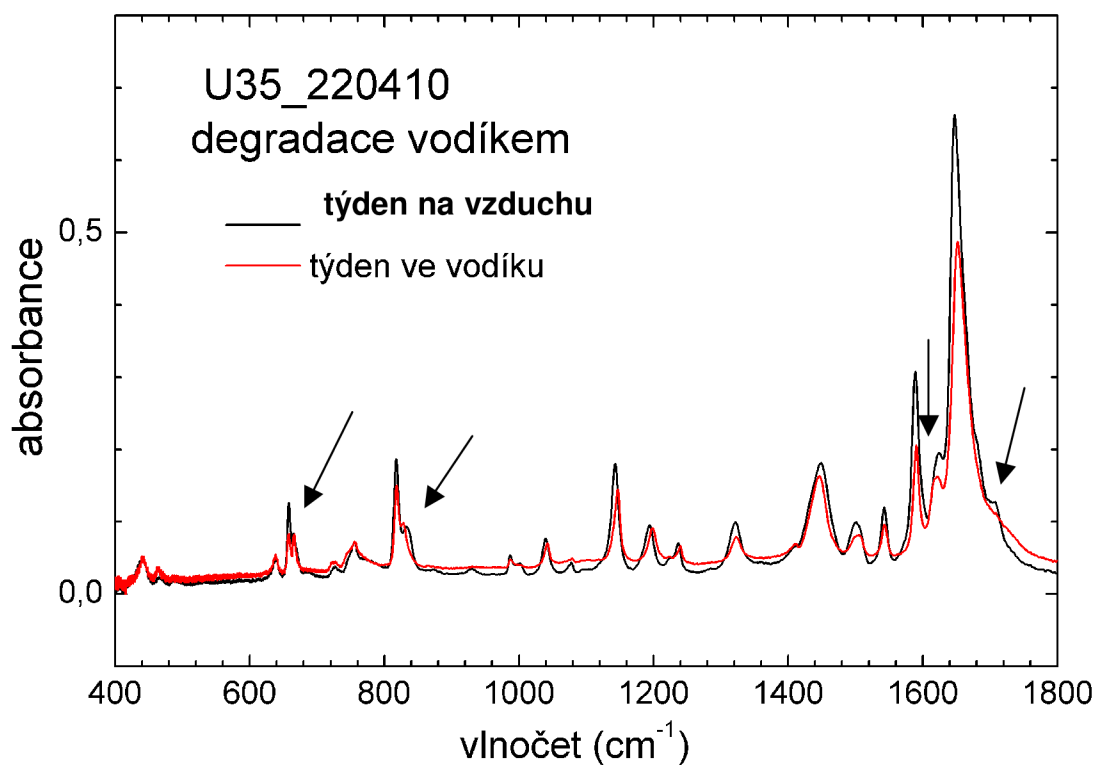
Obr. 22: IR spektrum materiálu U35, při annealingu nastal posun píků.



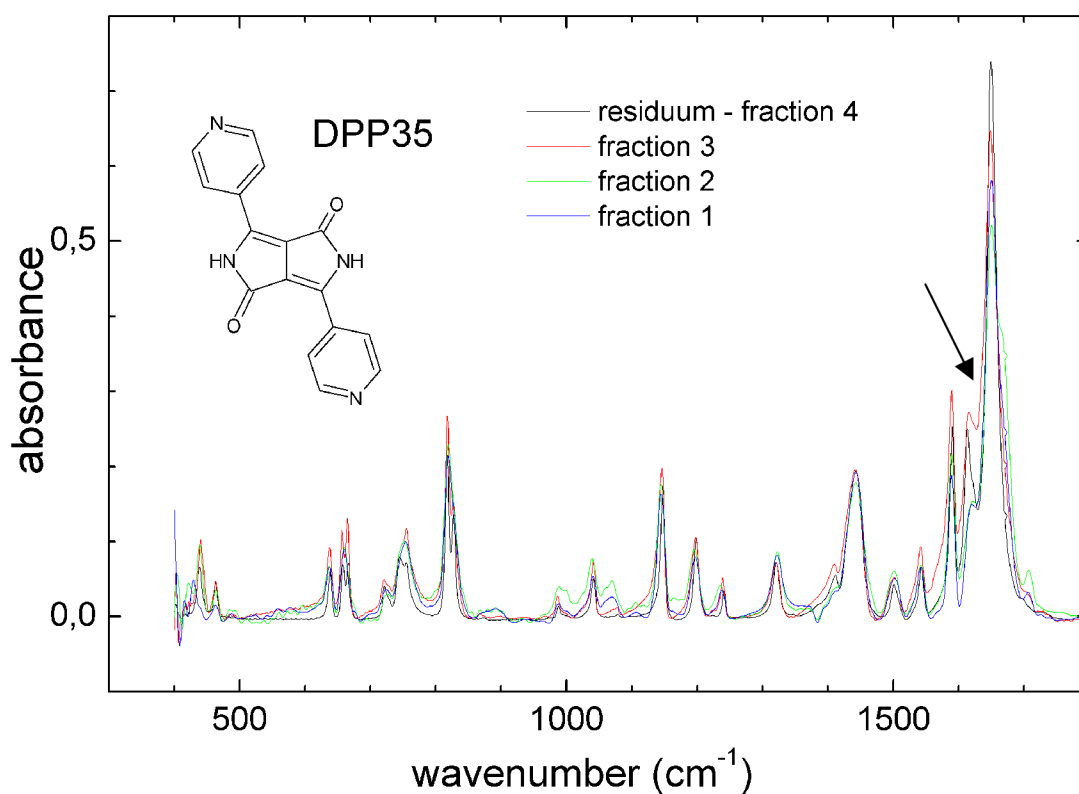
Obr. 23: IR spektr, srovnání přečištěného U35C, dvou napařených vrstev U35B, spektra triazinu a spektra nečistoty, které vzniklo odečtením první a druhé depozice U35B.



Obr. 24: IR spektrum materiálu U35, pokus s napařováním na horkou a studenou podložku.



Obr. 25: IR spektrum materiálu U35, pokus s degradací vodíkem. Asgrown týden ponechán na vzduchu, druhý vzorek týden uzavřen v nádobce s vodíkem.



Obr. 26: IR spektrum materiálu U35, srovnání výsledku měření 4 frakcí z vakuové sublimace.

5 ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce byly zkoumány tenké vrstvy organických polovodičů, konkrétně derivátů diketopyrrolopyrrolů (DPP). Tyto látky jsou díky svým konjugovaným dvojným vazbám vodivé. DPP jsou už dlouho používány jako organické pigmenty, mají tak vysokou chemickou i tepelnou stabilitu, jsou to látky již poměrně dobře známé, jejich výroba je levná a mohly by časem nahradit drahé tradiční anorganické polovodiče. Deriváty DPP jsou téměř nerozpustné, proto byly vrstvy vytvářeny za pomoci metody vakuového napařování. Byly zjištěny následující údaje.

Látky U42, U52 a U53 se pro vakuové napařování nehodí, protože termogravimetrická analýza ukázala, že se při zahřívání rozkládají. Porovnáním infračerveného spektra prášku a tenké vrstvy u všech materiálů se ukázalo, že výsledná vrstva je identická a nedochází ke kondenzaci produktů pyrolýzy na podložce.

Jako potenciálně nejvíce zajímavé do budoucna se ukázaly látky U35, U54 a U57. U látky U35 došlo k několika zajímavým jevům. Při zahřívání a následné rekrystalizaci došlo k posunu hlavních píků z 1649 cm^{-1} na 1668 cm^{-1} . Tato změna je pravděpodobně způsobena přechodem z fáze 1 do fáze 2, kdy dochází k jinému uspořádání vodíkových můstků mezi molekulami. Píky u horké podložky jsou ostřejší a lépe uspořádané, vrstva zřejmě obsahuje více amorfni fáze a vykazuje větší krystalinitu

Dále byla u látky U35 zjištěna přítomnost nečistoty – triazinu. Spekuluje se, že triazin působí příznivě na odezvu vodíkového senzoru. Triazin je v materiálu U35 zřejmě skutečně ze začátku přítomen, odpařuje se však při daleko nižší teplotě, při napařování uniká z tablety dříve než samotná látka a postupným používáním tablety téměř všechn vyprchá. Pro senzor to znamená, že příkontaktovej vrstva je tvořená triazinem, který ovlivňuje výstupní práci Pt a tím i tvorbu kontaktní bariéry. To může ovlivňovat i celkový proud senzorem a tím i pozorované rozdílné citlivosti jinak shodně připravovaných senzorů.

. Dalším zajímavým jevem bylo rozdělení látky U35 do čtyř jasně oddělených fází během vakuové sublimace. Všechny frakce byly změřeny na FTIR spektrometru metodou lisování tablet KBr, ale jejich spektra se ukázala být téměř identická.

U látky U57 bylo ověřeno, že ji lze deponovat pomocí napařování. I když podle termogravimetrické analýzy dochází při zahřívání k jejímu rozkladu, porovnáním výsledků FTIR práškového materiálu a tenké vrstvy bylo zjištěno, že produkty pyrolýzy na podložce nekondenzují a je deponována pouze požadovaná látka. Materiál U57 má také unikátní vlastnost oproti ostatním zkoumaným látkám. Má totiž opačný typ vodivosti P, navíc silně absorbuje světlo.

U látky U54 bylo také prokázáno, že ji lze deponovat. I když se při zahřívání rozkládá, stejně jako u látky U57 nedochází ke kondenzaci produktů pyrolýzy na podložku.

Dále bylo u aparatury VUVET ověřeno, že ohřívání podložky teplem z odpařovadla je zanedbatelné a napařujeme tedy opravdu na studenou, nikoliv horkou podložku.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] YANAGISAWA, H. MIZUGUCHI, J. ARAMAKI, S. SAKAI, Y.. *Organic FET Devices Based upon Latent Pigments of Unsubstituted Diketopyrrolopyrrole and Quinacridone*. In INTERNATIONAL CONFERENCE ON DIGITAL PRINTING TECHNOLOGIES, 2007 EDIT 23, p. 696-699.
- [2] DUBRAVCOVÁ, Viera. *Vákuová a ultravákuová technika*. 1. vyd. Bratislava : Alfa, 1992. 232 s. ISBN 80-05-01090-7.
- [3] KALVODA, L., PARSHIN, A.S.. *Vybraná témata z fyziky povrchů: Vícevrstevné systémy a tenké organické filmy* [online]. 2009 [cit. 2011-03-25]. Dostupný z WWW: <<http://kipl.fjfi.cvut.cz/cz/FYPO/FYPO.pdf>>.
- [4] BARNA, P.B. *Crystal growth and recrystallization during structure evolution of thin films*. In ECKERTOVÁ, L., RŮŽIČKA, T. *Diagnostics and application of thin films : Proceedings of the International Summer School 27th May - 5th June 1991, Chlum u Třeboně, Czechoslovakia*. London : IOP Publishing Ltd, 1992. s. 295-310. ISBN 0-7503-0165-1.
- [5] *VŠCHT Praha* [online]. 2008 [cit. 2011-04-27]. Laboratoř molekulové spektroskopie. Dostupné z WWW: <<http://lms.vscht.cz/>>.
- [6] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2. dopl. vyd. Ostrava : Pavel Klouda, 2003. 132 s. ISBN 80-86369-07-2.
- [7] MIERTUŠ, Stanislav, et al. *Atómová a molekulová spektroskopie*. Bratislava : Alfa, 1992. 352 s. ISBN 80-05-00946-1.
- [8] STUART, Barbara; GEORGE, William; MCINTYPE, Peter. *Modern Infrared Spectroscopy*. Chichester : John Wiley & Sons, 1998. 180 s. ISBN 0-471-95917-0.
- [9] MINDL, Jaromír. *Základy elektroorganické chemie*. Praha : Academia, 2000. 258 s. ISBN 80-200-0769-5.
- [10] Průvodní technická dokumentace aparatura B 55.3 Veb Hochvakuum Dresden (DDR): Veb Hochvakuum Dresden, 1975.
- [11] NEŠPŮREK, Stanislav. *Vysoké učení technické v Brně* [online]. 2009 [cit. 2011-05-01]. *Struktura a vlastnosti nekovových materiálů*. Dostupné z WWW: <<https://www.vutbr.cz/elearning/mod/resource/view.php?id=108106>>.
- [12] *VŠCHT* [online]. 2000 [cit. 2011-05-01]. *Vlastnosti pigmentů – teoretická část*. Dostupné z WWW: <http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/res_vlastnosti_pigmentu/teorie.htm>.

- [13] *Thermo Scientific* [online]. 2009 [cit. 2011-05-04]. FT-IR Spectrometers. Dostupné z WWW: <http://www.thermoscientific.com/ecom/servlet/productsdetail_11152_L10719_82243_11961709_-1>.
- [14] Průvodní technická dokumentace kombinovaný senzor KBI2 TESLA Blatná (CZ): TESLA Blatná, a.s., 2009.
- [15] Průvodní technická dokumentace aparatura VUVET Praha (CZ): VUVET, 2009.
- [16] SCHÖN, M. *Studium morfologie tenkých vrstev organických molekulárních látek*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 39 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Ota Salyk, CSc..
- [17] *Katedra fyzikální chemie, UP Olomouc* [online]. 2005 [cit. 2011-05-06]. Infračervená spektroskopie. Dostupné z WWW: <<http://fch.upol.cz/skripta/zfcm/ir/ir.pdf>>.
- [18] SASKA, P. *Studium senzorických vlastností organických polovodivých látek*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 35 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Ota Salyk, CSc..

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

| | |
|-------|---|
| BUT | Brno university of Technology |
| DPP | diketopyrrolopyrrol |
| FCH | Fakulta chemická |
| HOMO | highest occupied molecular orbital |
| LUMO | lowest unoccupied molecular orbital |
| OELD | organic electroluminescent device |
| OLED | organic light-emitting diode |
| RFID | radio frequency identification |
| TGA | termogravimetrická analýza |
| VUOS | Výzkumný ústav organických syntéz |
| VUT | Vysoké učení technické v Brně |
| VUVET | Výzkumný Ústav Vakuové Elektrotechniky |
| FTIR | Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací |
| Pd | Palladium |
| Si | Křemík, křemíková destička 10x10 mm |