

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2017

Bc. Tomáš Čuboň



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**STUDIUM OPTICKÝCH VLASTNOSTÍ TENKÝCH
VRSTEV ORGANICKÝCH FOTOVOLTAICKÝCH
ČLÁNKŮ**

STUDY OF OPTICAL PROPERTIES OF THIN FILMS OF ORGANIC PHOTOVOLTAIC CELLS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Tomáš Čuboň

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP0973/2016
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student: **Bc. Tomáš Čuboň**
Studijní program: Chemie pro medicínské aplikace
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.**
Akademický rok: 2016/17

Název diplomové práce:

Studium optických vlastností tenkých vrstev organických fotovoltaických článků

Zadání diplomové práce:

1. Proveďte rešerši na téma optické vlastnosti tenkých vrstev a jejich měření
2. Seznamte se s metodami měření (IČ spektroskopie, elipsometrie)
3. Změřte spektra připravených vrstev a vytvořte elipsometrický model jejich závislostí.
4. Interpretujte naměřené výsledky a diskutujte je s ohledem na využití ve fotovoltaických člancích
5. Výsledky zpracujte do diplomové práce

Termín odevzdání diplomové práce: 5. 5. 2017

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Tomáš Čuboň
student(ka)

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá měřením optických vlastností tenkých vrstev organických materiálů využívaných v organických solárních článcích (OSC). Byly studovány oxidy grafenu a jeho redukované formy především se zaměřením na jejich potenciální využití ve vrstvách pro transport děr (HLT). V první části této práce jsou uvedeny teoretické podklady týkající se tenkých vrstev s ohledem na jejich optické vlastnosti. Je zde dále diskutována problematika depozice tenkých filmů GO a jejich následná redukce na redukované formy GO (rGO). Experimentální část této diplomové práce je zaměřena na optickou charakterizaci deponovaných tenkých vrstev rGO pomocí optické mikroskopie, UV-VIS spektroskopie, FT-IR spektroskopie a spektroskopické elipsometrie. Na závěr jsou naměřené výsledky diskutovány a porovnány s již publikovanou literaturou.

ABSTRACT

This master's thesis is focused on measurement of optical properties of thin layer of materials used in organic solar cells (OSC). The usage of graphene oxides and its reduced forms as parts of hole transport layer (HLT) in OSC were studied. At the beginning of the thesis, there is described basic theory necessary to understand the optical properties of thin layers. The thin layer deposition and reduction of GO are discussed too. The experimental part is aimed to the optical characterization of prepared thin films. The results from optical microscopy, UV-VIS spectroscopy, FT-IR spectroscopy and spectroscopic ellipsometry were obtained. At the end of the thesis, the results are concluded and compared with already published literature.

KLÍČOVÁ SLOVA

Tenké vrstvy, grafen oxid (GO), organické solární články (OSC), UV-VIS spektroskopie, FT-IR spektroskopie, spektroskopická elipsometrie,

KEYWORDS

Thin layer films, graphene oxide (GO), organic solar cells (OSC), UV-VIS spectroscopy, FT-IR spectroscopy, spectroscopic ellipsometry.

ČUBOŇ, T. *Studium optických vlastností tenkých vrstev organických fotovoltaických článků*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 62 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Oldřich Zmeškal, 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 bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

Poděkování:

Děkuji především vedoucímu diplomové práce prof. Ing. Oldřichu Zmeškalovi, CSc. za ochotu a vstřícnost při poskytování rad ohledně problémů vznikajících během sestavování této práce. Dále bych rád toto formou poděkoval Ing. Janu Pospíšilovi, Ph.D. za sdílení odborných informací, zejména pak v praktické části této diplomové práce.

OBSAH

OBSAH	5
1 ÚVOD.....	7
2 TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1 Tenká vrstva	9
2.1.1 Index lomu tenkých vrstev	11
2.1.2 Absorpce elektromagnetického záření tenkými vrstvami.....	13
2.2 Fotovoltaika.....	13
2.2.1 Princip organického solárního článku.....	13
2.3 Materiály používané v OSC	14
2.3.1 Donorové materiály – Materiály p-typu	15
2.3.2 Akceptorové materiály – Materiály n-typu.....	16
2.3.3 Grafit a grafen	16
2.3.4 Oxid grafitu a grafen oxid.....	17
2.3.5 Redukovaný grafen oxid.....	18
2.4 Metody přípravy tenkých vrstev.....	19
2.4.1 Metoda rotačního lití – <i>Spin-coating</i>	19
2.4.2 Tiskové metody pro přípravu tenkých vrstev	21
2.4.3 Chemická depozice z plynné fáze – <i>Chemical Vapour Deposition</i> – <i>CVD</i> ..	22
2.4.4 Fyzikální depozice tenkých vrstev – <i>Physical Vapour Deposition</i> – <i>PVD</i> ..	23
2.5 Metody charakterizace vlastností tenkých vrstev.....	25
2.5.1 Optická mikroskopie.....	25
2.5.2 UV-VIS spektroskopie.....	27
2.5.3 Infračervená spektroskopie	28
2.5.4 Mechanická profilometrie.....	30
2.5.5 Spektroskopická elipsometrie	32
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	38
3.1 Průběh a podmínky experimentů.....	38
4 DISKUZE EXPERIMENTÁLNÍCH VÝSLEDKŮ	40
4.1 Výsledky optické mikroskopie.....	40
4.2 Výsledky UV-VIS spektroskopie.....	41

4.2.1	Absorbance v závislosti na okolních podmínkách redukce GO	41
4.2.2	Absorbance v závislosti na času redukce.....	44
4.3	Výsledky infračervené spektroskopie	46
4.4	Výsledky mechanické profilometrie	47
4.5	Výsledky spektroskopické elipsometrie.....	48
5	ZÁVĚR.....	52
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	54
7	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	57

1 ÚVOD

S rozvojem lidské společnosti začala, ruku v ruce, narůstat i spotřeba energie ve všech jejích formách. Společnost se naučila tyto formy nejen hojně a efektivně využívat, ale i mnohdy zneužívat. Rozvoj lidské populace si plně žádá energetickou dotaci, jež nacházíme v současné době nejvíce ve spalování fosilních paliv, tedy ropných produktů. Je obecně známo, že tyto energetické zdroje nejsou nevyčerpatelné a zároveň že se blíží jejich brzké úplné vyčerpání. Vystává tedy první otázka. Je možné kompenzovat energetické požadavky lidstva jinými – alternativními zdroji? A pokud ano, do jaké míry je tato kompenzace možná pomocí současných materiálů a používaných metod?

Využívání energie ze Slunce, jakožto primárního zdroje veškeré energie na Zemi, je v povědomí již delší dobu. Slunce produkuje každým okamžikem tak velké množství sluneční energie, že by bylo schopno plně uspokojit narůstající potřebu lidstva. Jeden z problémů využívání slunečního záření je při jeho konverzi na jinou, pro lidstvo lépe využitelnou, formu energie, nejčastěji elektrickou. V současné době nejsme schopni využívat sluneční energii do takové míry, abychom mohli konkurovat zisku energie při konverzi fosilních paliv. Účinnost konverze světelné energie na elektrickou je, v porovnání s fosilními palivy, daleko nižší. Je tedy na místě snaha o setření tohoto téměř propastného rozdílu. Vynaložené úsilí by mělo být, dle mého názoru, směřováno na vývoj a výzkum nových materiálů, ať už anorganických či organických a jejich následná inkorporace do průmyslového měřítka. Organické materiály nabízejí široké možnosti modifikací, a proto budou právě ony hrát ústřední roli ve snaze konstruovat zařízení s vyšší účinností konverze sluneční energie, která by mohla alternovat míru energetického zisku z fosilních paliv.

Další otázkou, a zároveň častým předmětem sporu, je pak pohled na environmentální stránku zisku energie z fosilních paliv. Samotné spalování ropných produktů, a to jak dokonalé, či nedokonalé, spolu nese spoustu otazníků. V ideálním případě je na konci dokonalého spalování CO_2 a H_2O , avšak mnohdy dochází nedokonalému spalování, přičemž vznikají i další produkty jako například CO, karcinogenní nebo mutagenní organické uhlovodíky, kyanovodík atd. Nejenže uvedené organické sloučeniny jsou lidskému organismu toxické, ale i koncentrace oxidu uhličitého, jakožto skleníkového plynu, je pozorně sledována v souvislosti s globálním oteplováním planety. Z výše uvedených důvodů je proto na místě vyvinout úsilí o vyhnutí se používání fosilních paliv jako energetických zdrojů pro lidstvo a snaha přejít k získávání energie, například ze Slunce.

Předmětem této práce je snaha o poskytnutí bližších informací o optických vlastnostech nejen stávajících, ale i potenciálně nových materiálů z oblasti organické fotovoltaiky, které by mohly v současné době nebo blízké budoucnosti plně konkurovat fosilním palivům, a tudíž zbavit se závislosti na jejich používání.

Práce je rozdělena do třech základních celků, kde v prvním z nich budou základní informace o používaných materiálech ve fotovoltaice a jejich aplikace na tenké vrstvy. Následně jsou detailněji popsány vlastnosti studovaných materiálů (zejména GO). Součástí tohoto bloku jsou i teoretické informace o používaných metodách spolu s konkrétními výstupy a naměřenými daty.

Závěr práce se zabývá diskuzí získaných výsledků a jejich porovnání s již dosud publikovanou literaturou na téma organické fotovoltaické články a jejich optické vlastnosti.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Tenká vrstva

Termín tenká vrstva [1] definuje vrstvu materiálu o tloušťce v rozmezí několika nanometrů až po několik mikrometrů, která je obvykle nanесena na substrát, a pro kterou současně platí, že dva plošné rozměry řádově převyšují ten třetí – tloušťku. Substrátem pro přípravu tenkých vrstev mohou být různé druhy skel (např. křemenná) či plastů (PET, PTFE). Také substráty jsou rozměrově o několik řádů větší než samotný tenký film. Nejtěnější případ tenké vrstvy je *de facto* monoatomární vrstva daného materiálu. Připravené tenké vrstvy mohou, a také často mají, zcela rozdílné vlastnosti oproti substrátu, na který jsou nanесeny. Z tohoto důvodu se záměrně tenké vrstvy nanášejí na jejich povrch, aby cíleně měnily např. mechanické, elektrické a dielektrické, optické i tepelné vlastnosti materiálů [2]. Tabulka 1 uvádí příklady využití tenkých vrstev v praxi.

Tabulka 1: Příklady využití tenkých vrstev v praxi [3]

Vlastnosti	Příklady
Mechanické	Povrchové úpravy řezných a brusných nástrojů
Elektrické a dielektrické	Technologie LED a OLED, solární články, kovové úpravy povrchů konektorů sluchátek, elektronika
Optické	Antireflexní povrchy brýlových čoček, povrchová úprava kovové fólie zrcadla

Mechanické vlastnosti tenkých vrstev

Studované mechanické vlastnosti tenkých vrstev jsou do značné míry podobné těm, které jsou měřeny na makroskopických materiálech. Nejčastěji studované mechanické vlastnosti jsou tvrdost, pružnost a pevnost, tedy visko-elastické vlastnosti. Připravené tenké vrstvy by měly být homogenní, což souvisí s morfologií povrchu, a v ideálním případě by jejich příčný řez měl mít tvar obdélníku. Mechanické vlastnosti tenkých vrstev by měly být sledovány i za účelem kontroly vnitřního pnutí ve vrstvě, aby nedocházelo k jejímu poškození vnějšími či vnitřními silami. Obr. 1 zobrazuje mikroskopický pohled na nehomogenitu vzorku. Vzhledem k rozměrům tenkých vrstev, je nutné ke studiu používat sofistikovanější metody měření než u makroskopických vzorků. Povrchové vlastnosti tenkých vrstev lze studovat pomocí optické či elektronové mikroskopie, spektroskopické elipsometrie, infračervené spektroskopie, a dalších.



Obr. 1: Příklad nehomogenity tenké vrstvy GO

Elektrické a dielektrické vlastnosti tenkých vrstev

Další oblastí studia tenkých vrstev jsou jejich elektrické a dielektrické vlastnosti. Jak již bylo zmíněno, viz Tabulka 1, tyto vlastnosti jsou hlavním předmětem zájmu zejména v zobrazovacích technikách či v mikroelektronice. Elektrická a dielektrická měření jsou z velké části ovlivněna, mimo jiné, také mechanickými vlastnostmi tenkých vrstev, zejména pak homogenitou. Ve fotovoltaických článcích hraje homogenita vzorku jednu z ústředních rolí. Špatně připravená tenká vrstva může v článku vést až k jeho zkratu.

Velmi účinným nástrojem sloužícím ke studiu vlastností tenkých vrstev v této oblasti je impedanční spektroskopie [4], pomocí níž jsme schopni získat komplexní pohled na řadu fyzikálních veličin nutných k pochopení problematiky elektrických a dielektrických vlastností tenkých vrstev. Touto metodou lze stanovit např. elektrickou kapacitu, vodivost, permitivitu aj.

Optické vlastnosti tenkých vrstev

Základními parametry při studiu optických vlastností tenkých vrstev je, podobně jako u mechanických vlastností, tloušťka a homogenita povrchu, které ovlivňují míru a charakter interakce fotonu se vzorkem. Ke studiu morfologie povrchu slouží mikroskopické techniky – optická či elektronová mikroskopie. Alternativní metody můžeme najít v oblasti spektroskopických metod, zejména infračervená a Ramanova spektroskopie. Další informace o struktuře povrchu poskytují například povrchová plazmová rezonance (SPR) či mechanická profilometrie.

Fyzikální veličiny sloužící k popisu optických vlastností tenkých vrstev jsou zejména komplexní index lomu, absorpční koeficient, index absorpce, transmitance, reflektance aj. Spektroskopická elipsometrie umožňuje měřit většinu z výše uvedených veličin.

2.1.1 Index lomu tenkých vrstev

Jedná se o optickou fyzikální bezrozměrnou veličinu, která se skládá ze dvou částí – reálné a imaginární, přičemž se běžně setkáváme pouze s reálnou částí. Index lomu n je definován jako poměr rychlosti světla ve vakuu ku rychlosti světla ve studovaném prostředí. Komplexní index lomu je definován takto

$$N = n + i\kappa, \quad (1)$$

kde N je komplexní index lomu, n je index lomu, který je charakteristický pro dané prostředí a κ je index absorpce. Tento koeficient popisuje úbytek intenzity elektromagnetického záření vlivem jeho absorpce vzorkem. Index lomu lze vyjádřit také pomocí dielektrické konstanty, resp. komplexní permitivitou ε , a to vztahem

$$N = \sqrt{\varepsilon}. \quad (2)$$

Tabulka 2 udává příklady hodnot indexů lomu u reálných systémů měřených při standardních podmínkách.

Tabulka 2: Přehled hodnot indexu lomu u vybraných látek [5]

Látka	Index lomu – n (-)
Vakuum	1
Vzduch	1,00026
Voda	1,33
Ethanol	1,36
Sůl	1,52
Sklo	1,5–1,9
Diamant	2,4
GO	0,7–3,4

Poměr hodnot indexů lomu je charakterizován Snellovým zákonem a je definován jako

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{N_2}{N_1}, \quad (3)$$

kde v_1, v_2 jsou rychlosti světla v daném materiálu a α, β jsou úhly, které svírá elektromagnetické záření s rovinou dopadu. Druhou možnou variantou, jak určit hodnoty indexu lomu tenké vrstvy [6] je na základě interference monochromatického světla na tenké vrstvě. Dopadá-li takové světlo na rozhraní systému vzduch – tenká vrstva, dojde k jeho zeslabení právě vlivem interference, a tím i periodickým změnám reflektance a transmitance. Uvažovaný systém tenké vrstvy je na Obr. 2. V případě, že se jedná o neabsorbující vrstvu nebo intenzita absorbovaného elektromagnetického záření se blíží nule, pak pro reflektanci platí vztah

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2 \cos x}{1 + r_1^2r_2^2 + 2r_1r_2 \cos x}, \quad (4)$$

kde r_1, r_2 jsou Fresnelovy koeficienty, které umožňují charakterizaci chování ohybu elektromagnetického záření na rozhraních mezi systémy vzduch – tenká vrstva – tenká vrstva – substrát, a dále pro ně platí

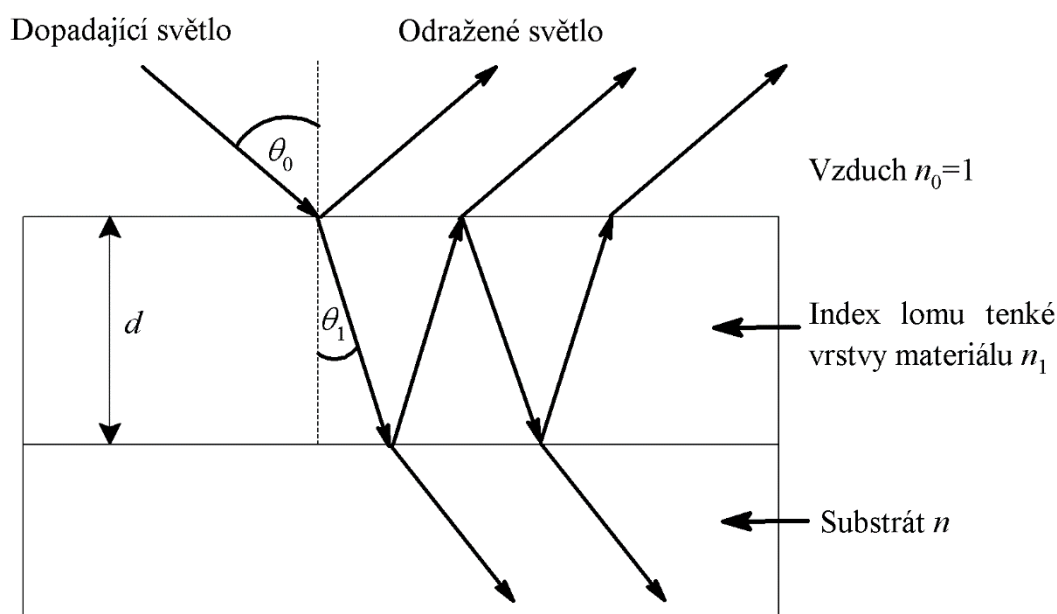
$$r_1 = (n_0 - n_1)/(n_0 + n_1), \quad (5)$$

$$r_2 = (n_1 - n)/(n_1 + n). \quad (6)$$

Hodnota proměnné x označuje fázový posuv elektromagnetické vlny v tenké vrstvě a je definován jako

$$x = \frac{4\pi}{\lambda n_1 d}, \quad (7)$$

kde d je tloušťka tenké vrstvy.



Obr. 2: Model interference monochromatického elektromagnetického záření na tenké vrstvě [7]

Souhrnná rovnice popisující vztah pro komplexní index lomu neabsorbující tenké vrstvy je vyjádřena pomocí reflektance [8]:

$$N = \left(\frac{1+R}{1-R} \right) + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - \kappa^2}, \quad (8)$$

kde R je reflektance a κ je index absorpce.

2.1.2 Absorpce elektromagnetického záření tenkými vrstvami

Absorpce elektromagnetického záření tenkou vrstvou je podmíněna přítomností vhodných chromoforů v tenké vrstvě. Jedná se o molekuly, resp. funkční skupiny, které jsou zodpovědné za absorpci elektromagnetického záření, nejčastěji v UV oblasti elektromagnetického spektra. Systémy s konjugovanými vazbami $\pi-\pi^*$ jsou nejběžnější příklady vyskytujících se chromoforů. Pro tyto molekuly je definovaný absorpční koeficient α ve tvaru

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}, \quad (9)$$

kde κ je index absorpce a λ je vlnová délka. Poměrem intenzit prošlého a dopadajícího monochromatického záření je možno definovat Lambert-Beerův zákon ve tvaru

$$\frac{\phi}{\phi_0} = 10^{-\varepsilon l c}, \quad (10)$$

který po zlogaritmování přechází na vztah

$$A = -\log \tau = \log \frac{\phi}{\phi_0} = \varepsilon l c, \quad (11)$$

kde ϕ je intenzita prošlého monochromatického záření, ϕ_0 je intenzita dopadajícího monochromatického záření, ε je molární extinkční koeficient, l je délka optické dráhy, c je koncentrace, A je absorbance a τ je transmitance.

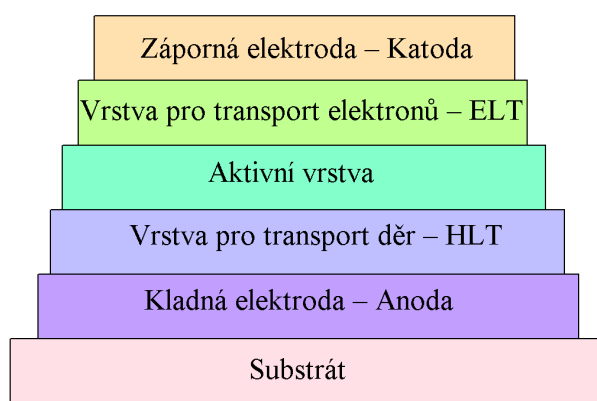
2.2 Fotovoltaika

Jedná se o oblast fyziky zabývající se přímou konverzí elektromagnetického záření ze Slunce na elektrickou energii [9]. Tuto přeměnu světelné energie na elektrickou energii umožňují fotovoltaická zařízení, resp. solární články. Jejich základní princip spočívá ve fotovoltaickém jevu, jehož kvantově-mechanickou podstatu objasnil Albert Einstein začátkem minulého století. Fotovoltaický článek [10] je *de facto* plošná polovodičová fotodioda, u které se mění fyzikální elektrické a dielektrické veličiny (proud, napětí, odpor...) v závislosti na vlnové délce dopadajícího světla. Solární články existují nejčastěji dvojího typu, a sice krystalické a tenkovrstvé.

2.2.1 Princip organického solárního článku

Základním principem organického solárního článku (*Organic Solar Cell – OSC*) [11], jakožto i dalších fotovoltaických zařízení, je absorpce fotonů z viditelné oblasti elektromagnetického spektra atomy fotovoltaického zařízení. Podmínka uplatnění materiálu jako organického polovodiče je skutečnost, že daný materiál musí mít zakázaný pás (*Band gap*), pomocí kterého dochází k absorpci elektromagnetického záření. Tato absorpce je podmíněna přítomností chromoforů v aktivní vrstvě OSC a dochází k ní, pouze tehdy, mají-li fotony dostatečně

vysokou energii na to, aby mohly vyrazit elektrony z valenčního pásu do vodivostního. Tuto podmínku splňují pouze vlnové délky větší než $\lambda = 450 \text{ nm}$, což odpovídá 2,75 eV [12]. Fotony viditelného elektromagnetického záření generují v aktivní vrstvě OSC exciton, což je elektrostaticky vázaný stav elektronu a kladně nabitě díry [13]. Tento stav je charakterizován záporným a kladným polaronem (pár elektron a díra), který je navenek elektroneutralní. Aby došlo k precizní separaci elektronu a díry, musí dojít k difuzi těchto nábojů směrem k objemovému heteropřechodu. Následuje transport elektronu a děr k jednotlivým elektrodám skrz donorní a akceptorní materiál. Materiály používané v OSC jsou diskutovány v kapitole 2.3. Elektrony, sloužící jako nosiče záporného náboje, jsou přitahovány ke katodě (obvykle z hliníku). Naopak díry jsou koncentrovány na anodě (např. směsný oxid india a cínu – ITO). Schéma myšleného fotovoltaického zařízení je možno vidět na Obr. 3.



Obr. 3: Schématický model tenkovrstvého organického solárního článku

Koncentrací nábojů na jednotlivých elektrodách vzniká potenciálový rozdíl, díky kterému může docházet, v případě zapojení do obvodu, ke generaci elektrického proudu.

2.3 Materiály používané v OSC

Studované materiály byly vybrány s ohledem na to, aby splňovaly požadavky jednotlivých tenkých vrstev daného organického solárního článku. Hlavním kritériem při posouzení kvality daného OSC je účinnost konverze světelné energie na elektrickou. Ta se obvykle pohybuje v řádu jednotek procent [14]. Účinnost zmiňované konverze velmi ovlivňují mj. materiály aktivní vrstvy a vrstvy pro transport děr. Za účelem zvýšení účinnosti se aktivní vrstvy OSC dopují materiály s vysokou elektronovou afinitou, nejčastěji fullereny [15]. Po fotoexcitaci polymeru (donoru) přechází elektron na fulleren (akceptor), což zlepšuje elektronovou separaci tím, že brání rekombinaci polaronu. OSC s touto strukturou má pak vyšší schopnost přeměny světelné energie a elektrický proud. Organické materiály jsou obvykle malé molekuly, oligomery či polymery s konjugovaným systémem vazeb (střídá se jednoduchá a dvojná vazba mezi atomy uhlíku). Přítomnost konjugovaných skeletů je nutná k šíření elektronů. Značnou výhodou organických molekul používaných v OSC je možnost větvení bočních řetězců

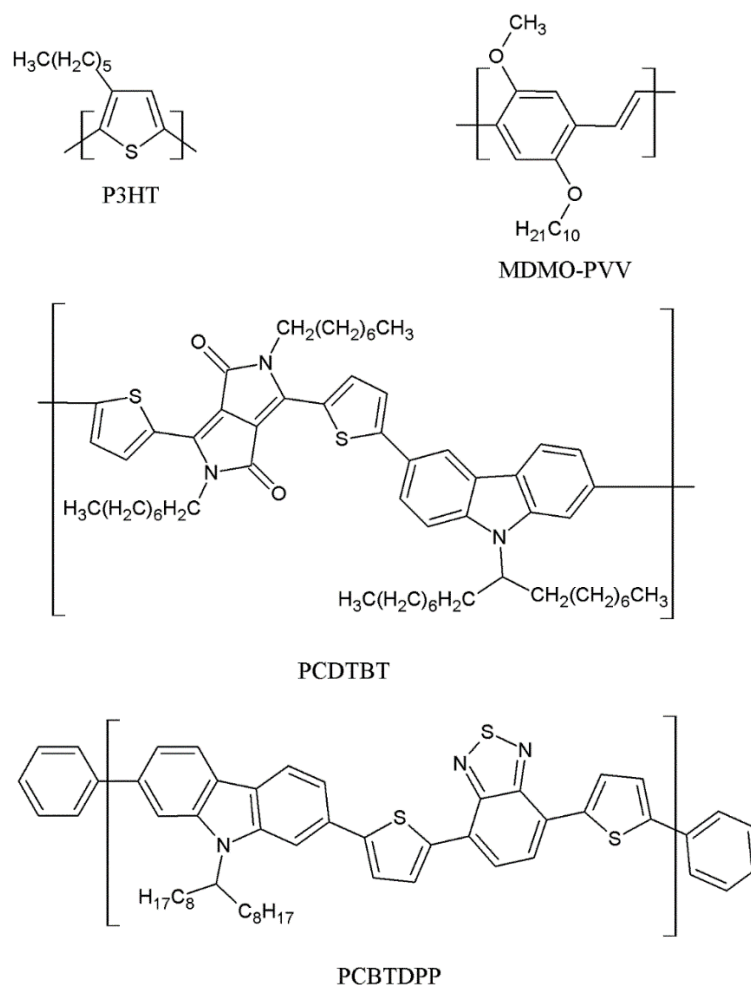
jednotlivých vrstev, což vede k syntéze nových sloučenin s novými vlastnostmi vhodných pro tento obor.

2.3.1 Donorové materiály – materiály p-typu

Jedná se o skupinu materiálů (obvykle polymerů), která ochotně poskytuje elektrony do konjugace. Z hlediska struktury jsou řazeny do skupin aromatických sloučenin a heterocyklů (často obsahují kyslík, dusík aj.). Příkladem mohou být tyto organické deriváty:

- PCDTBT poly([N-9'-hepta-dekanyl-2,7-karbazol-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazol)]),
- PCBDTPP poly([N-90-heptadekanyl-2,7karbazol-alt-3,6-bis(thiophen-5-yl)-2,5-dioctyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4]pyrrole-1,4-dion]),
- MDMO-PVV poly([2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloktyl-1,4-fenylvinyl)]),
- P3HT poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl).

Schématické zobrazení vybraných sloučenin p-typových materiálů je možno vidět na Obr. 4.



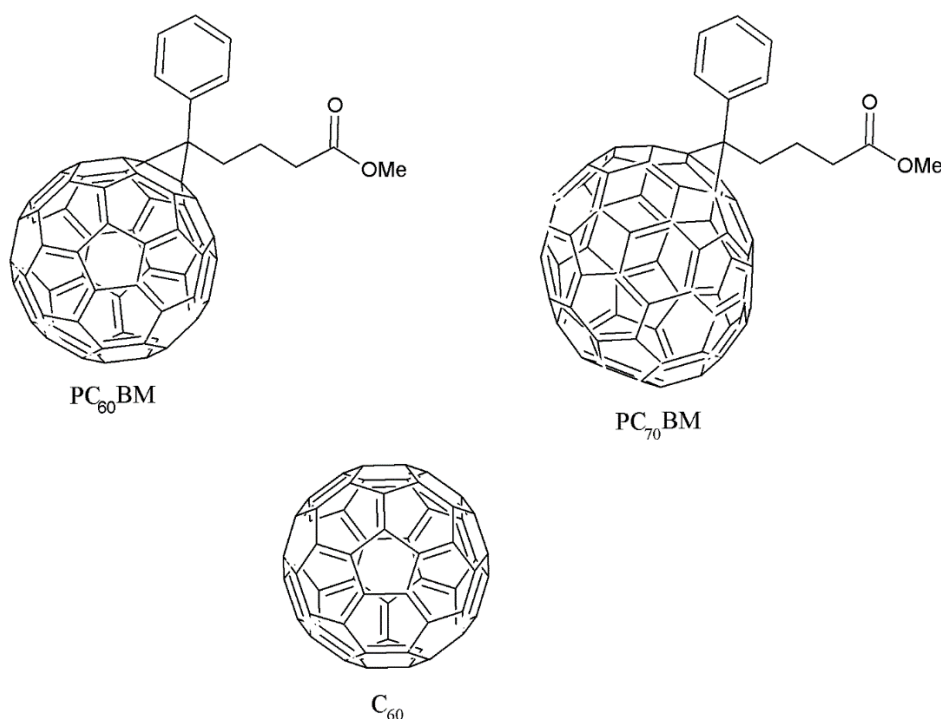
Obr. 4: Příklady struktur vybraných organických polymerů užívaných v OSC jako součást aktivní vrstvy – p-materiály [14], [15]

2.3.2 Akceptorové materiály – materiály n-typu

Na rozdíl od materiálů uvedených v kapitole 2.3.1, jsou akceptorové materiály schopny ochotně přijímat elektron, a to díky své struktuře. Jedná se především o fullereny a jejich deriváty [16]. Kulovité struktury uhlíku jsou silnými elektronovými akceptory a vynikají i v oblasti mechanických vlastností (pevnost, odolnost vůči fyzikálním vlivům). V OSC se hojně využívají níže uvedené materiály:

- C₆₀ – C₆₀ fulleren,
- PC₆₀BM – methylester kyseliny [6,6]-fenyl C₆₁ máselné,
- PC₇₀BM – methylester kyseliny [6,6]-fenyl C₇₁ máselné.

Schématické zobrazení výše uvedených derivátů fullerenů popisuje Obr. 5.



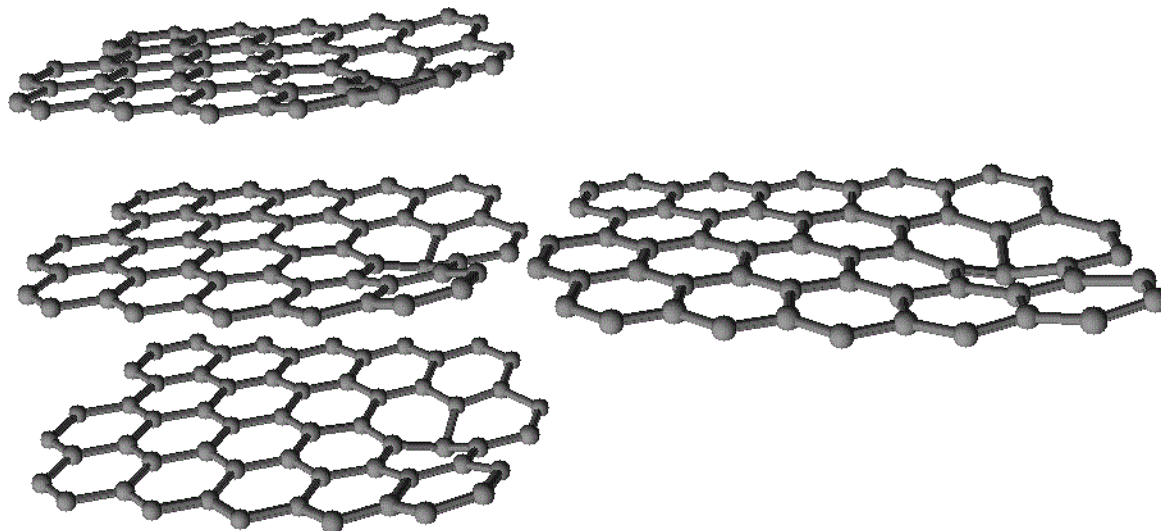
Obr. 5: Struktury vybraných fullerenů užívaných v OSC jako součást aktivní vrstvy – n-materiály [16]

2.3.3 Grafit a grafen

Široká skupina organických a anorganických materiálů na bázi uhlíku byla v roce 2004 rozšířena o grafen [17], [18]. Grafen se tehdy poprvé získal kuriózně pomocí grafitu a lepicí pásky. Spolu s uhlíkovými nanotrubičkami – *Carbon nanotubes (CNT)*, fullereny a uhlíkovými nanovláknami se grafen stal jedním z nejvíce studovaných materiálů v oblasti materiálového výzkumu uhlíku. Všechny uvedené uhlíkové materiály vykazují velmi slibné mechanické, elektrické i optické vlastnosti.

Struktura grafenové kostry je složena z polykondenzovaných aromatických jader, kde za základní strukturní jednotku můžeme považovat benzenové jádro, viz Obr. 6. Grafen je

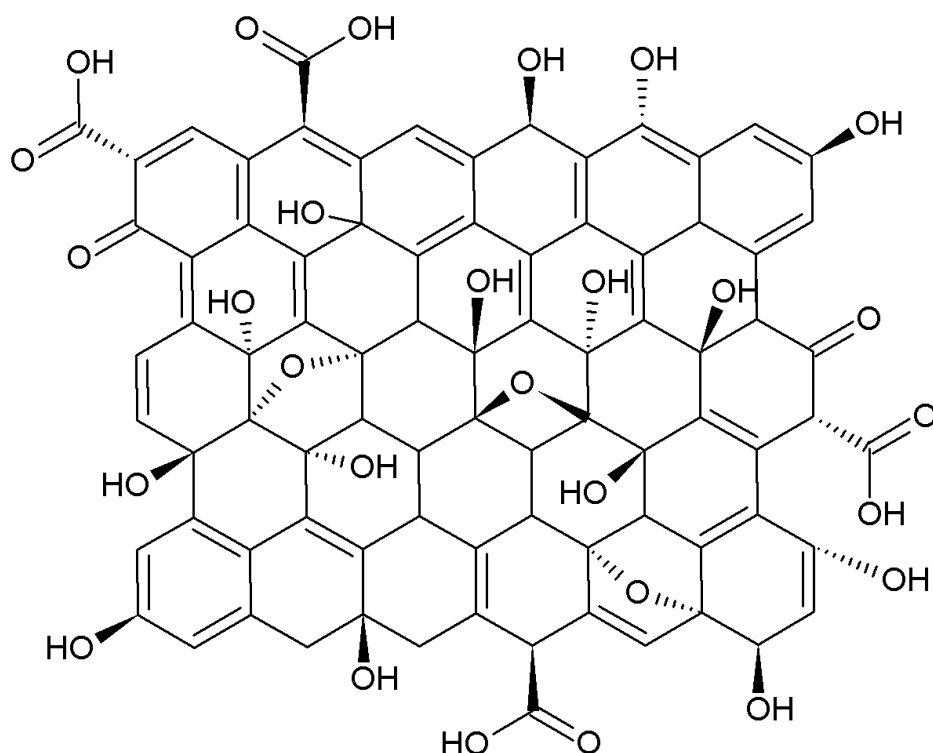
de facto monoatomární vrstva uhlíku, z tohoto důvodu často bývá označován za 2D materiál. Je zřejmé, že grafit je složen z vrstev grafenu. Jednotlivé atomy uhlíku jsou v grafenu v sp^2 hybridizaci a vazby, přibližně 0,142 nm dlouhé, svírají úhel 120° . Při makroskopickém pohledu na grafit jej můžeme charakterizovat jako černý prášek. Díky své struktuře má velmi vysoké hodnoty vodivosti okolo $250\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ [19]. Grafit se obecně považuje za nejpevnější a nejtvrdější materiál [20], jeho pevnost v tahu se pohybuje okolo 130 GPa, zatímco hodnota Youngova modulu pružnosti dosahuje až 0,5 TPa. Vzhledem k jeho 2D struktuře je grafit nejen velmi pevný, ale i lehký, jeho plošná hmotnost je asi 77 mg/m^2 .



Obr. 6: Grafické zobrazení grafitu (vlevo) a grafenu (vpravo)

2.3.4 Oxid grafitu a grafen oxid

Podobně jako grafit má i jeho oxidovaná forma multivrstevnatou strukturu uhlíkové sítě, ve které jsou navíc četné kyslíkové heteroatomy [21]. Kyslík se zde může vyskytovat ve formě karbonylu, hydroxyly, etheru, ev. epoxidu, karboxylu aj. I přes skutečnost, že jsou zde přítomny i jiné kyslíkové skupiny než oxidové, jsou tyto sloučeniny kyslíku a uhlíku nazývány oxidy grafitu. Přítomnost kyslíkových skupin zvětšuje vzdálenost mezi jednotlivými vrstvami grafenu ve struktuře grafitu. Oxid grafitu je, na rozdíl od jeho neoxidované formy, značně hydrofilní. Díky větší vzdálenosti jednotlivých grafenových vrstev a díky přítomnosti hydrofilního kyslíku je oxid grafitu snadno rozpustný v polárních rozpouštědlech (nejčastěji voda, ethanol) a ultrazvuku. Úvary, které vznikly tímto procesem, obsahují na většině uhlíkových sítí kyslíkaté skupiny, se nazývají grafen oxid (GO). Přesná struktura GO není zatím zcela známá, a to především z důvodu velkého množství kyslíkových skupin. Za obecně správný se považuje Lerf-Klinowského model z roku 1998 [22], který je možno vidět na Obr. 7.



Obr. 7: Strukturální zobrazení GO dle Lerf-Klinowského [22]

2.3.5 Redukovaný grafen oxid

Výhodou GO je jeho možná částečná redukce kyslíkových skupin na redukovaný GO, který má podobnou strukturu i vlastnosti jako grafen [21]. Cílem všech možných typů redukce GO je získat grafen v čisté formě, která se nejvíce podobá struktuře grafenu získatelného pomocí lepicí pásky a grafitu. Grafen ve vysoké čistotě je často produkován běžnými, avšak cenově náročnými metodami (CVD, řízenou pyrolýzou grafitu, aj.). Právě finanční požadavky uvedených metod brání masovému rozšíření grafenu. Na rozdíl od cenově náročných metod užívaných při produkci grafenu, je produkce GO cenově mnohem výhodnější, jelikož využívá grafit jakožto prekurzor s vysokými výtěžky. Navíc GO poskytuje vysoce hydrofilní a stabilní koloidy, což je nesporná výhoda při přípravě tenkovrstvých filmů. Z výše uvedených důvodů je na místě vyvinout úsilí o nalezení vhodných metod pro redukci GO na jeho redukované formy, resp. grafen. GO je možno redukovat chemickými a fyzikálními metodami, ev. jejich kombinací [23], [24]. Při chemické redukci GO je nejčastěji využíván hydrazin (N_2H_4), vitamin C (kyselina L-askorbová). Další možné metody redukce GO jsou např. UV redukce, termální, elektrochemická, plazmatická, mikrovlnná redukce, aj.

Kvalita a účinnost metod redukcí GO na rGO se dá hodnotit dle poměru uhlíku a kyslíku (C/O *ratio*) a hodnoty měrné vodivosti. Přehled vybraných redukčních metod a postupů je možno pozorovat v Tabulka 3.

Tabulka 3: Přehled vybraných metod redukce GO a jejich účinnosti, upraveno z [21]

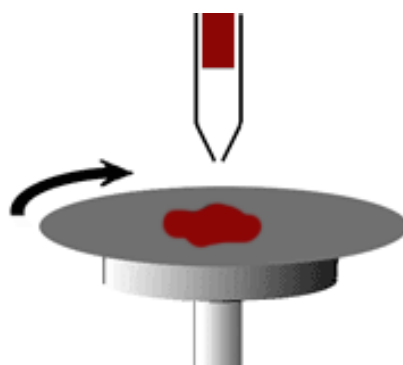
Redukční metoda	Forma GO	Poměr C/O	σ (S/cm)
Hydrát hydrazinu	Prášková	10,3	2
Redukce hydrazinem v koloidním roztoku	Tenký film	–	72
Páry hydrazinu	Tenký film	8,8	–
Vitamín C	Tenký film	12,5	77
Redukce 55 % HI	Tenký film	15,0	298

2.4 Metody přípravy tenkých vrstev

Způsobů, jak připravit tenkovrstvý systém, je celá řada. Podmínky a jednotlivé metody již při samotném nastavení predikují výsledné vlastnosti tenkých vrstev. Jedním z hlavních kritérií při volbě vhodné metody k přípravě tenkovrstvých systémů jsou vlastnosti samotného materiálu, ze kterého má být vrstva připravena. Neovlivňují-li interakce systému rozpouštědlo-vzorek vlastnosti materiálů, můžeme pro kapalně vzorky použít tiskové metody, metody rotačního lití (*spin-coating*), či nejjednodušší metodu přípravy tenkých vrstev – vytahování z roztoku (*dip-coating*). Pro vzorky v pevném skupenství, resp. těžce rozpustitelné vzorky, se používají chemické a fyzikální metody přípravy tenkých vrstev. Chemická depozice z plynné fáze (*Chemical Vapour Deposition – CVD*) spolu s fyzikální depozicí tenkých vrstev (*Physical Vapour Deposition – PVD*) patří mezi nejběžnější metody přípravy vzorků v tenkých vrstvách pro elektrotechnické, fotovoltaické, senzorické, optoelektronické aj. účely.

2.4.1 Metoda rotačního lití – *Spin-coating*

Jedná se o poměrně jednoduchou [25], ale velmi efektivní metodu přípravy tenkých vrstev vhodnou pro anorganické, organické i polymerní materiály, vždy však pouze pro striktně kapalně vzorky. Jejím principem je využití jednak odstředivých sil, jednak odpařování rozpouštědla, proto musí mít rozpouštědlo tendenci vytvářet těkavé výpary. Schéma popisující přípravu vzorku využitím odstředivé síly rotačního disku je možno vidět na Obr. 8.



Obr. 8: Schéma nanášení tenkých vrstev metodou rotačního lití [25]

Substrát, na němž má tenká vrstva vzniknout, je umístěn do středu rotačního disku, kde je přichycen nejčastěji pomocí vakua. Následuje nastavení rychlosti otáček. Většina přístrojů pro rotační nanášení má možnost nastavení dvou rychlostních módů, kdy při prvním z nich dochází k pozvolné distribuci vzorku po substrátu. Rychlosti otáčení se zde pohybují přibližně v rozmezí (0–1000) rpm (*routes per minute, otáčky za minutu*), po dobu (0–30) s. Otáčky při vytváření samotné tenké vrstvy se obvykle volí v rozmezí (1000–5000) rpm. Metoda rotačního lití disponuje dvěma způsoby aplikace vzorku na substrát. Při statickém módu dochází k přenosu vzorku na substrátu před tím, než na něj začnou působit vnější odstředivé síly spin-coateru. Dynamická metoda se vyznačuje aplikací vzorku na substrát, který se již otáčí. Výsledná tloušťka [26] tenkých filmů připravených touto metodou se pohybuje v oblasti nm– μm a závisí na několika faktorech (viskozita roztoku, obsah pevné látky, úhlová rychlost a rotační doba). Tloušťka tenkého filmu d je úměrná rychlosti otáček dle Rovnice (12)

$$d \approx \varphi^{-G}, \quad (12)$$

kde φ je rotační rychlost a G je konstanta rychlosti odpařování rozpouštědla, pro kterou se definují tři hlavní případy, viz Tabulka 4.

Tabulka 4: Modelové případy vypařování rozpouštědla

Stav rozpouštědla	Tvar výchozí rovnice
Rozpouštědlo se nevypařuje	$d \approx \varphi^{-1} t^{-1/2}$
Rychlost vypařování je konstantní	$d \approx \varphi^{-2/3}$
Rychlost vypařování je úměrná rychlosti otáčení	$d \approx \varphi^{-1/2}$

V této práci byl využíván spin-coater KW-4A firmy Chemat technology, který je možno vidět na Obr. 9.



Obr. 9: Zařízení pro rotační nanášení (spin-coater) KW-4A firmy Chemat technology používaný v této práci

2.4.2 Tiskové metody pro přípravu tenkých vrstev

Tiskové technologie představují širokou skupinu přípravy tenkých vrstev z libovolně viskózních roztoků až po pasty [26], [27]. Podobně jako u metody rotačního lití mohou být tiskové inkousty anorganického, organického či polymerního původu. Vhodná tisková metoda je volena na základě viskozity inkoustu, rychlosti a plochy tisku, typu výsledné aplikace a dalších faktorů ovlivňujících kvalitu natištěných tenkých vrstev. Stručný přehled tiskových metod s možnými cílovými aplikacemi udává Tabulka 5.

Tabulka 5: Vybrané tiskové metody s potenciálními aplikacemi

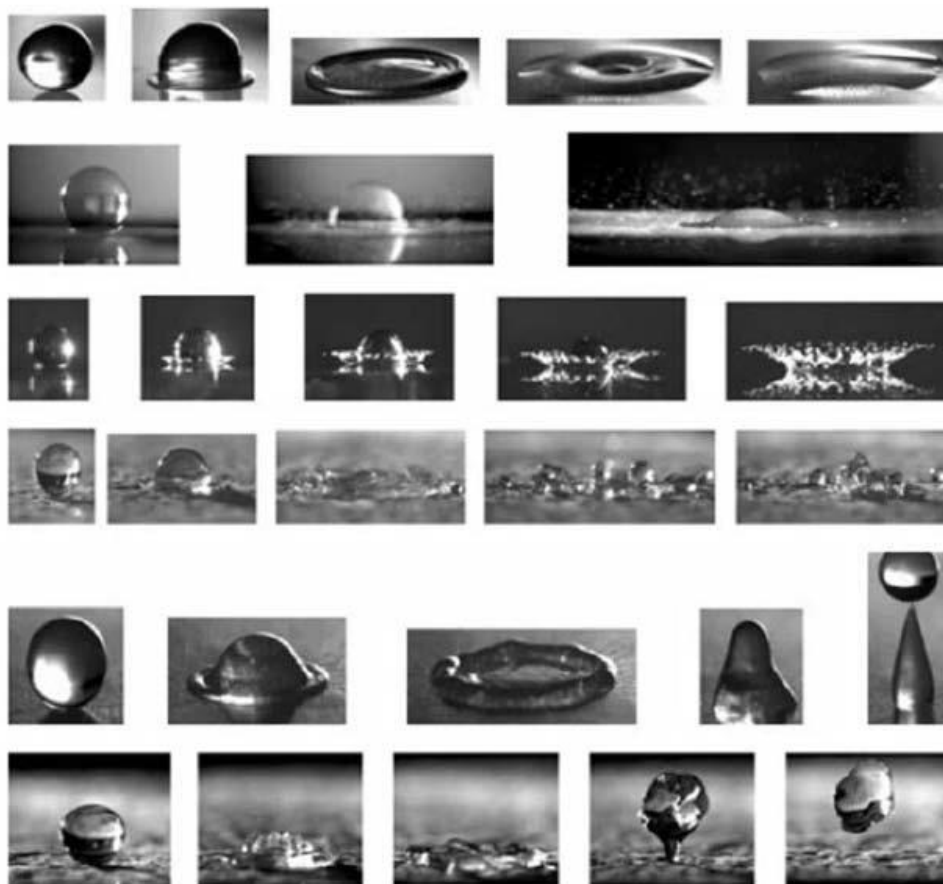
Tisková technika	Potenciální aplikace
Flexografický tisk	Potisk textilu, igelitových tašek, novin, obaly potravin
Sítotisk	Kovové elektrody v organické fotovoltaike, senzory
Hlubotisk	Katalogy, časopisy, obalové materiály, tisk cenných papírů
Materiálový tisk	Organické tenkovrstvé tranzistory, LED, solární články

Materiálový tisk – Inkjet printing

Jedná se principiálně o formu inkoustového tisku, který je však upraven tak, aby se pomocí něj daly vytvářet tenké vrstvy materiálů na pevných substrátech (nejčastěji sklech, plastech, aj.) [28]. Tisková zařízení lze rozdělit do dvou skupin, dle způsobu generování kapiček inkoustu. První z nich generuje kapičky kontinuálně, přičemž jen některé dopadnou na povrch substrátu. Druhý způsob vypuzuje kapičky z tiskové hlavy diskretně např. pomocí piezoelektrických prvků či tepla. Nejdůležitější součástí takovéto materiálové tiskárny je pak tisková hlava, v níž se nachází právě tyto piezoelektrické krystaly, ke kterým je přiváděno vnější napětí. Vlivem vkládaného elektrického napětí dochází k deformacím krystalů, to vede k vytlačení definovaného množství inkoustu, resp. materiálu, ze kterého má být tenká vrstva připravena, skrz tenké trysky tiskové hlavy. Uplatňuje se zde tedy nepřímý piezoelektrický jev. Po uplynutí doby působícího napětí se krystaly vrací do původního stavu a vytlačené množství kapaliny je přitahováno gravitační silou k povrchu substrátu. Vytlačená kapka se na povrchu substrátu rozteče vlivem povrchového napětí a získané hybnosti. Modelové případy chování kapky vytlačené z tiskové hlavy po interakci s povrchem substrátu je možno vidět na Obr. 11. Chování kapky na povrchu substrátu lze ovlivnit, buď přítomností povrchově aktivních látek nebo velikostí vkládaného napětí na soustavu piezokrystalů. Pro tuto diplomovou práci byla použita materiálová tiskárna Fujifilm Dimatix DMP-2831, která je na Obr. 10.



Obr. 10: Materiálová tiskárna Fujifilm Dimatix DMP-2831, upraveno z [29]

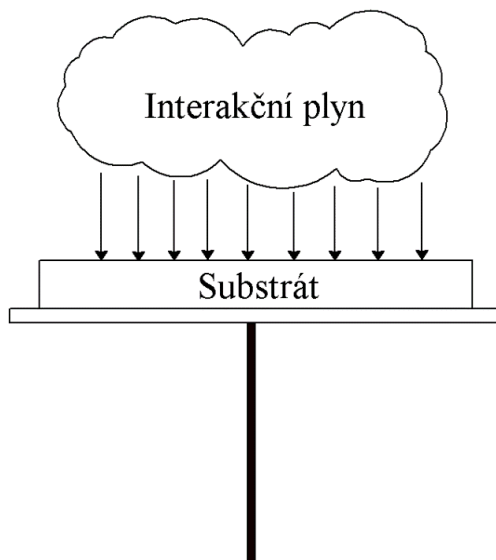


Obr. 11: Chování kapky tištěného materiálu těsně po kontaktu s povrchem substrátu [26]

2.4.3 Chemická depozice z plynné fáze – *Chemical Vapour Deposition – CVD*

Souhrn technik označovaných jako CVD představuje možnost vytváření tenkých vrstev na základě chemické reakce v plynné fázi [30]. Prekurzory materiálů, ze kterých má být vrstva utvořena, interagují za vysokých teplot ($\approx 1\,000\text{ °C}$) s přídatnými plyny (obvykle CH_4 , C_2H_4 aj.) v depoziční komoře. Následně je tato směs plynu přiváděna k povrchu substrátu, kde takto vzniká tenká vrstva, což je možno vidět na Obr. 12. Vzhledem k poměrně vysokým teplotám nejsou tyto techniky vhodné pro biologické vzorky, avšak velmi často se využívají

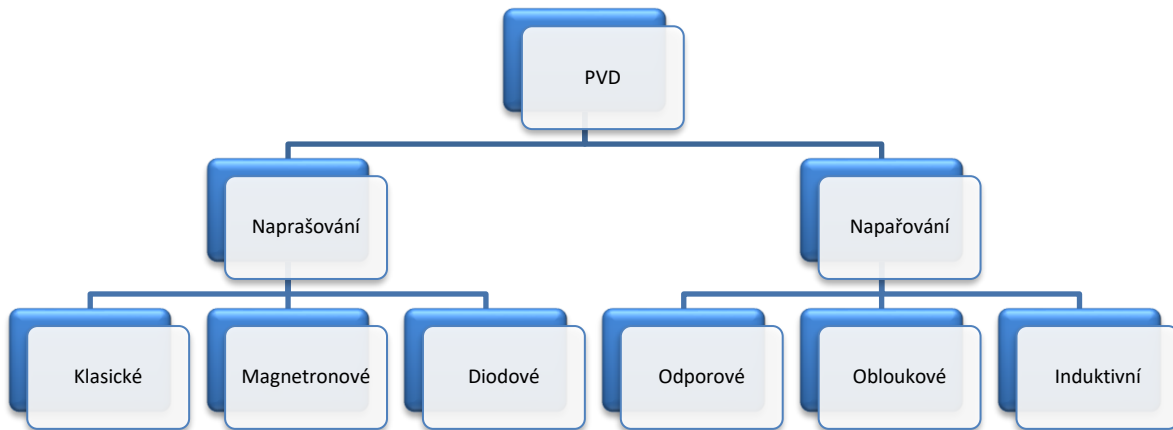
pro vytváření tenkých vrstev kovů, oxidů kovů, anorganických a organických polovodičů. Tenké vrstvy připravené touto metodou vykazují vysokou míru homogenity a stability. CVD metody mohou mít více variant, mezi které patří např. *PACVD* (*Plasma Assisted Chemical Vapour deposition*), probíhající za přítomnosti plazmy, *LPCVD* (*Low Pressure CVD*), *LECVD* (*Laser Excited CVD*).



Obr. 12: Schématické znázornění přípravy tenkých vrstev metodou CVD

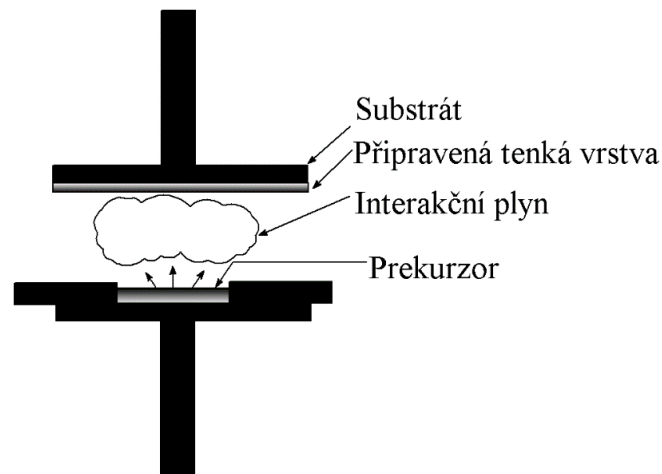
2.4.4 Fyzikální depozice tenkých vrstev – *Physical Vapour Deposition* – PVD

Na rozdíl od CVD technik nejsou metody fyzikální depozice tenkých vrstev založené na principu chemických reakcí, ale na kondenzaci par materiálu, ze kterého má být vrstva připravena na povrchu substrátu [31], [32]. Jedná se o skupinu depozičních technik, ve kterých je nutná přítomnost vakua. Celý proces fyzikální depozice tenkých vrstev může být rozdělen na tři jednotkové kroky, na jejichž konci je vytvořena tenká vrstva na požadovaném substrátu. V prvním kroku dochází k převedení prekurzorů do plynné fáze. Následuje transport plynného prekurzoru k povrchu substrátu, kde ve třetím kroku vzniká, různými mechanismy (nejčastěji kondenzací), tenká vrstva. PVD techniky lze rozdělit na základní dvě metody přípravy tenkých vrstev – napařování a napařování, což popisuje Obr. 13.



Obr. 13: Schématické rozdělení vybraných PVD technik [31]

Při napařovacích (*Evaporation*) technikách dochází k přenosu jednotlivých atomů, či molekul prekursoru k substrátu. Další variantou jsou PVD napařovací (*Sputtering*) procesy, během kterých je materiál umístěn ke katodě a pomocí doutnavého výboje v inertní atmosféře dochází k vytváření tenké vrstvy. Kromě výše uvedených technik napařování a napařování se využívají široce tyto varianty PVD: katodové napařování, samonapařování, vakuové napařování reaktivní napařování aj. Na Obr. 14 je možno zhlédnout schématické znázornění PVD procesu.



Obr. 14: Schématické znázornění PVD procesu

Metoda magnetronového napařování tenkých vrstev využívá podobných principů jako klasické napařování, s tím rozdílem, že je zde do napařovací aparatury zakomponováno magnetické pole [33]. Přítomností magnetu (permanentního či elektromagnetu) dojde k vytvoření magnetické Lorentzovy síly F_L , která je rovna

$$F_L = Q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}), \quad (13)$$

kde Q je velikost náboje, E je intenzita elektrického pole, \mathbf{v} je vektor rychlosti a \mathbf{B} je vektor magnetické indukce. Tato síla zároveň zvýší dobu setrvání elektronů u výboje tím, že nutí elektrony do pohybu po siločarách tvaru šroubovice. Zároveň se zvýší pravděpodobnost ionizace pracovního plynu, díky které je možno snížit tlak a vkládané napětí. Snížení tlaku umožňuje vytváření více homogenních tenkých vrstev. Spolu s inertním plynem lze dodávat také pracovní plyn např. dusík či kyslík, čímž mohou vznikat tenké vrstvy nitridů, oxidů atd. Touto metodou mohou být připraveny obecně menší tloušťky tenkých vrstev než u metod CVD.

2.5 Metody charakterizace vlastností tenkých vrstev

Jeden z nejběžnějších nástrojů ke studiu vlastností povrchů tenkých vrstev je mikroskopie. První mikroskopy byly sestaveny již na přelomu 16. a 17. století a postupně vylepšovány a zdokonalovány [34]. Ve 30. letech 20. století byly zkonstruovány první elektronové mikroskopy. Volba mikroskopické techniky se odvíjí dle charakteru vlastností tenkých vrstev. Patří zde zejména elektronová (SEM, TEM) a fluorescenční mikroskopie, mikroskopie atomárních sil (AFM), optická mikroskopie a další. Výhodou téměř všech mikroskopických technik je fakt, že se jedná o techniky nedestruktivní, nedochází zde ke znehodnocení vzorku. Nejběžnější technika je optická mikroskopie, která je limitována velikostí pozorovaných částic, resp. vlnovou délkou elektromagnetického záření dopadajícího na povrch vzorku.

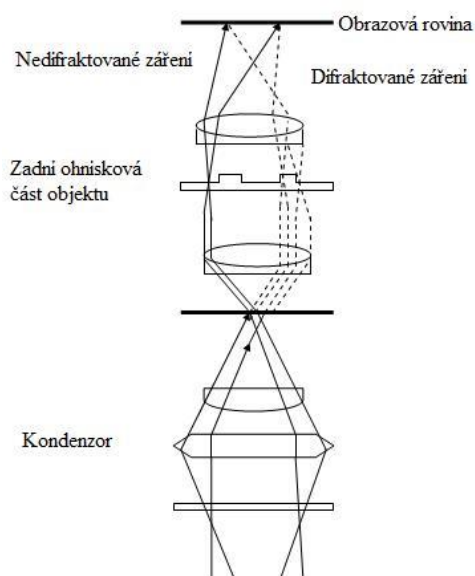
Další skupinou technik hojně se využívajících k charakterizaci vlastností tenkých vrstev jsou metody spektroskopické [35]. Podobně jako mikroskopické metody ani zde obvykle nedochází k poškození či znehodnocení vzorku během měření. Základním principem spektroskopických metod je interakce elektromagnetického záření zdroje se vzorkem. Spektroskopické techniky se mohou dělit jednak podle vlnové délky dopadajícího elektromagnetického záření (UV-VIS, IR, Röntgenovo záření atd.), jednak podle toho, na jaké úrovni (atomová, molekulová) se interakce elektromagnetického záření se vzorkem uskutečňuje. Podmínkou spektroskopických metod je, aby vzorek obsahoval chromofor, tedy skupinu schopnou toto elektromagnetické záření určitých vlnových délek částečně (resp. úplně) absorbovat.

2.5.1 Optická mikroskopie

Optická mikroskopie je zobrazovací technika [34], [36], která využívá ke zvětšení vzorku sestavu optických čoček a jiných optických komponentů. Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.5, optický mikroskop je limitován především vlnovou délkou dopadajícího elektromagnetického záření. Zavádí se rozlišovací schopnost mikroskopu, tedy vzdálenosti dvou ještě rozlišitelných bodů. Pro optickou mikroskopii byl na základě Rayleighova kritéria a teorie difrakce definován vztah

$$d_d = 0,61 \frac{\lambda}{\text{NA}}, \quad (14)$$

kde λ je vlnová délka dopadajícího elektromagnetického záření a hodnota NA (numerická apertura) určuje úhel, pod kterým může světlo vstupovat do objektivu. Schématické zobrazení optického mikroskopu s hlavními komponenty je možno vidět na Obr. 15.



Obr. 15: Schématické zobrazení optického mikroskopu

V této diplomové práci byl využíván mikroskop Nikon Eclipse E200, viz Obr. 16. Výhodou uvedeného mikroskopu je rozšíření o fotoaparát Nikon D5000, pomocí kterého je možno uskutečnit pořízení fotografií poskytující informace o kvalitě a homogenitě připravených tenkých vrstev.

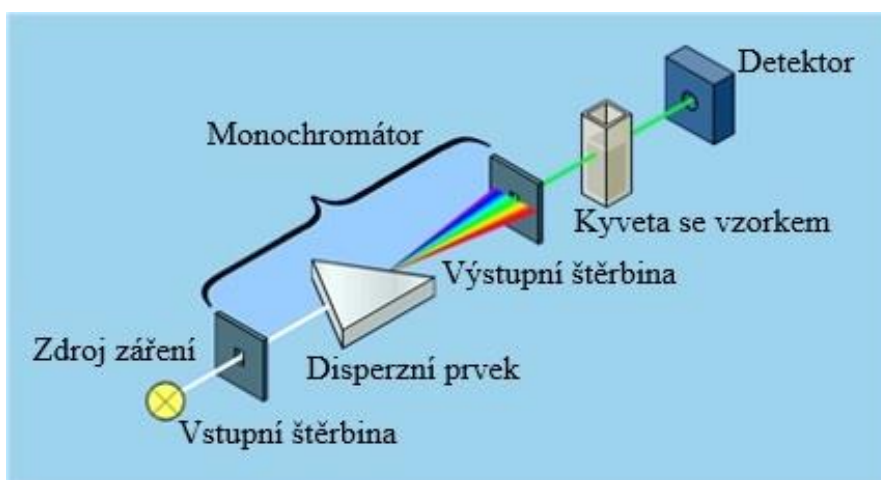


Obr. 16: Mikroskop Nikon Eclipse E200 s fotoaparátem Nikon D5000 používaný v této práci

2.5.2 UV-VIS spektroskopie

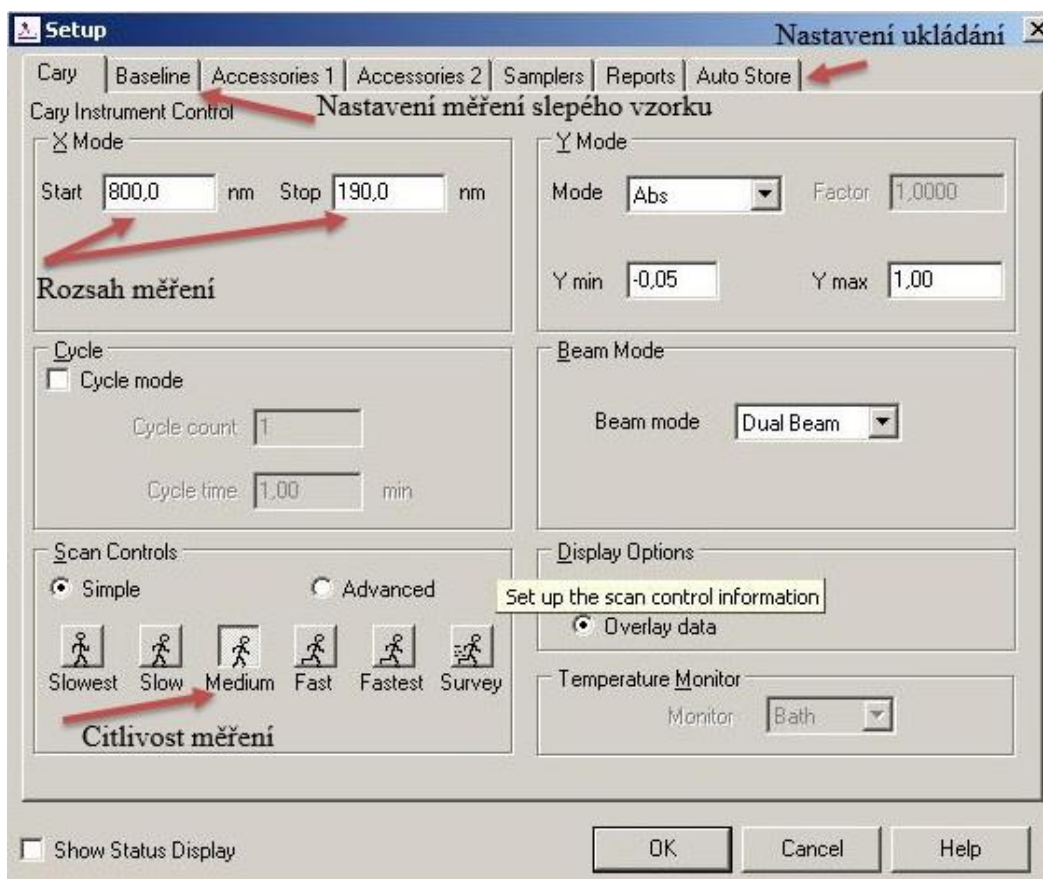
Základním principem UV-VIS spektroskopie je absorpce elektromagnetického záření z viditelné oblasti spektra (200–800) nm daným vzorkem [35], [37]. Elektromagnetické záření v této oblasti vlnových délek má dostatečnou energii na excitaci elektronů. Při absorpci elektromagnetického záření vycházejícího ze zdroje dochází ke změně energetických stavů molekuly. Dodáním světelné energie ze zdroje dochází k její absorpci, což umožní valenčním elektronům excitaci na vyšší energetickou hladinu. Měření pomocí UV-VIS spektroskopie se uskutečňuje na průchod elektromagnetického záření skrz vzorek – transmisní uspořádání. Zaznamenává se intenzita světelného toku před a po projití vzorku, resp. dopadajícího a prošlého elektromagnetického záření zdroje. Následně jsou tyto hodnoty pomocí Lambert-Beerova zákona převedeny na hodnoty absorbance, viz Rovnice (10) a (11).

Zdrojové elektromagnetické záření je v UV-VIS spektroskopii obvykle generováno výbojkou, a to halogenovou, vodíkovou, deuteriovou či xenonovou, přičemž každá z nich je schopna generovat elektromagnetické záření o jiné vlnové délce. Výbojky generují světlo o velkém množství různých vlnových délek, proto je nutné vyfiltrovat z polychromatického záření pouze jednu vlnovou délku. Toto zařízení se nazývá monochromátor. Monochromátory obsahují vstupní štěrbinu, která vytváří rovnoběžný svazek paprsků, disperzní prvek nejčastěji hranol či mřížka, fokusující prvky a výstupní štěrbinu. Po vyfiltrování požadované vlnové délky dochází k interakci monochromatického záření – vzorek. Následně je prošlé záření přiváděno k detektoru, kde je informace převedena na měřitelný elektrický signál, který je následně obvykle zpracováván a vyhodnocován softwarem v počítači. Jako detektor mohou být v UV-VIS spektroskopii využívány fotonásobiče, fotodiody, diodová pole a CCD prvky. Příklad možného uspořádání UV-VIS spektrofotometru lze vidět na Obr. 17. Výstupem je UV-VIS spektrum, tedy závislost absorbance na vlnové délce. Z těchto spekter se také dá určit, kde se nachází absorpční hrana daného materiálu.



Obr. 17: Schématické zobrazení instrumentace UV-VIS spektrofotometru

Měření UV-VIS spekter bylo uskutečňováno pomocí přístroje Varian Cary 50 Probe, jehož výhodou je možnost nastavení měřicí cely jednak pro skla (pro měření na tenkých vrstvách), jednak i pro květy. Softwarové nastavení spektrofotometru umožňuje rovněž předvolit rozpětí pro měření a vybrat tak pouze ty vlnové délky, které jsou vyžadovány, což je patrné z Obr. 18. Při nastavení menšího rozpětí měření je vhodné také nastavit citlivější krok, který zaručuje přesnější výsledná spektra na úkor delší doby měření.



Obr. 18: Softwarové nastavení měření UV-VIS spektrofotometru Varian Cary 50 Probe

2.5.3 Infračervená spektroskopie

Jedná se o optickou spektrální metodu, která využívá infračervenou (IČ) oblast elektromagnetického spektra a plynule navazuje na viditelnou oblast [35], [38]. Výhodou této techniky je možnost měření kapalných, plynných i pevných vzorků. Stejně tak jako UV-VIS spektroskopie ani zde nedochází k destrukci vzorku. Vzhledem k náročnosti výsledných IČ spekter obvykle nelze detekovat s jistotou neznámou látku, nicméně IČ spektroskopie umožňuje přesně určit funkční skupiny obsažené ve vzorku, a to díky charakteristickým vibracím. Vibrace v IČ spektroskopii jsou dvojího typu: dvě valenční (dochází ke změně délky vazby) a čtyři deformační (dochází ke změně úhlu mezi vazbami atomů). Rozlišujeme valenční symetrickou a antisymetrickou vibraci. Deformační vibrace dělíme na nůžkové, kolébové, kývavé a kroutivé. Vlnové délky IČ záření se pohybují v rozmezí (0,78–1 000) μm , resp.

(12 800–10) cm^{-1} . Na rozdíl od UV-VIS spektroskopie se v infračervené spektroskopii s oblibou používá vlnočtu (počet kmitů na jednotku délky) a transmitance, a to nejen k popisu spekter. Vzhledem k šířce, jakou v elektromagnetickém spektru zabírá infračervená oblast, ji dělíme do třech podoblastí:

- blízká IČ: (12 800–4 000) cm^{-1} ,
- střední IČ: (4 000–400) cm^{-1} ,
- vzdálená IČ: (400–10) cm^{-1} .

Principem IČ spektroskopie je absorpce elektromagnetického záření z infračervené oblasti spektra vzorkem. Vzhledem k tomu, že IČ záření má větší vlnové délky (resp. nižší energii) než v případě UV-VIS, nedochází po jeho absorpci k excitaci elektronu, nýbrž pouze ke změně rotačně-vibračních stavů molekul vzorku. Celková energie získaná absorpcí IČ záření se potom disipuje mezi vibrační, rotační a translační pohyby molekuly. Analyticky nejvýznamnější je IČ spektroskopie v blízké IČ oblasti. Postupem času se začínají objevovat i techniky využívající blízkou a vzdálenou část IČ elektromagnetického záření.

Teorie infračervené spektroskopie ve střední oblasti byla odvozena na základě modelu harmonického oscilátoru. Vzhledem k rozměrům jednotlivých komponentů myšleného oscilátoru (dva kulové atomy na koncích pružné chemické vazby), je nutno vzít v potaz kvantově-mechanické jevy, které dovolují jen některé energetické stavy molekuly. Model harmonického oscilátoru přechází na anharmonický kvantově-mechanický oscilátor.

Klasická měření v IČ spektroskopii disponují obvykle disperzním uspořádáním jednotlivých komponentů v daném přístroji, a tudíž je instrumentace IČ podobná jako v UV-VIS spektroskopii. Zdrojová IČ záření jsou buzena žhavicími se kovovými či keramickými tyčinkami. Používá se např. karbid křemíku (SiC), oxid zirkoničitý (ZrO_2) či oxidy vzácných kovů. Elektrickým rozžhavením zdrojových tyčinek na teploty (1 000–1 200) $^{\circ}\text{C}$ se generuje IČ záření. Infračervené elektromagnetické záření dále prochází skrz rotující zrcadlovou část (*chopper*), která střídavě propouští paprsky IČ záření na kyvetu s referenčním prostředím a kyvetu se vzorkem. Vzhledem k tomu, že IČ elektromagnetické záření je téměř ve všech vlnočtech absorbováno sklem, jsou kyvety vyráběny z IČ transparentních materiálů (NaCl, KBr, AgCl, ZnSe, aj.). Pomocí dalšího *chopperu* jsou obě větve paprsků sbírány. Monochromátor je v tomto zapojení až za druhým – sběrným – *chopperem* z důvodu slabé intenzity IČ záření. Monochromatické světlo je detekováno detektorem. Při klasickém uspořádání se nejčastěji využívá Golayova pneumatického detektoru, teplotních čidel, fotovoltaiických detektorů a dalších. Pro FT-IR spektroskopy jsou využívány Michelsonovy interferometry.

IČ spektroskopie má k dispozici velké množství technik jakými jsou např. technika zeslabené totální reflektance (*ATR – Attenuated Total Reflectance*), technika zrcadlové (spektakulární) reflexe, technika *DRIFTS (Diffusive Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy)*, aj.

Rozvoj výpočetní techniky umožnil rozšíření IČ spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR). V současné době je metoda FT-IR pravděpodobně nejrozšířenější v IČ spektroskopii.

Jak už bylo zmíněno dříve, jsou IČ spektra poměrně náročná na interpretaci. IČ spektrum se dělí na oblast skupinových charakteristických vibrací ($4\,000\text{--}1\,500\text{ cm}^{-1}$) a oblast otisků prstů ($1\,500\text{--}670\text{ cm}^{-1}$). Tabulka 6 uvádí příklady vlnočtů charakteristické pro vybrané funkční skupiny.

Tabulka 6: Přehled charakteristických vibrací vybraných funkčních skupin, upraveno z [39]

Funkční skupina	Vlnočet vibrace (cm^{-1})	Intenzita vibrace	Vazebná energie ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
O–H	3 200–3 500	Intenzivní, široký pás	465
N–H	3 100–3 500	Střední	390
C–H	2 700–3 100	Střední silný až intenzivní	410
C≡N	2 200–2 400	Střední silný až intenzivní	890
C≡C	2 000–2 200	Slabá	840
C=O	1 630–1 800	Silná	745
C≡N	1 630–1 680	Silná	615
C=C	1 600–1 680	Slabá	610

2.5.4 Mechanická profilometrie

Z širokého spektra metod sloužících ke studiu vlastností povrchů daných materiálů, byla v této práci použita i mechanická profilometrie. Hlavním výstupem této metody je především informace o tloušťce tenké vrstvy [40]. Tloušťka a homogenita připravených tenkých vrstev hraje klíčovou roli ve výsledných elektrických i optických vlastnostech organických solárních článků. Na rozdíl od mikroskopických a spektroskopických metod, u mechanické profilometrie dochází k přímému kontaktu měřícího hrotu s povrchem vzorku, tudíž může dojít k jeho částečné mechanické destrukci. Výsledným záznamem je informace o povrchu, resp. drsnosti vrstvy v daném měřeném úseku.

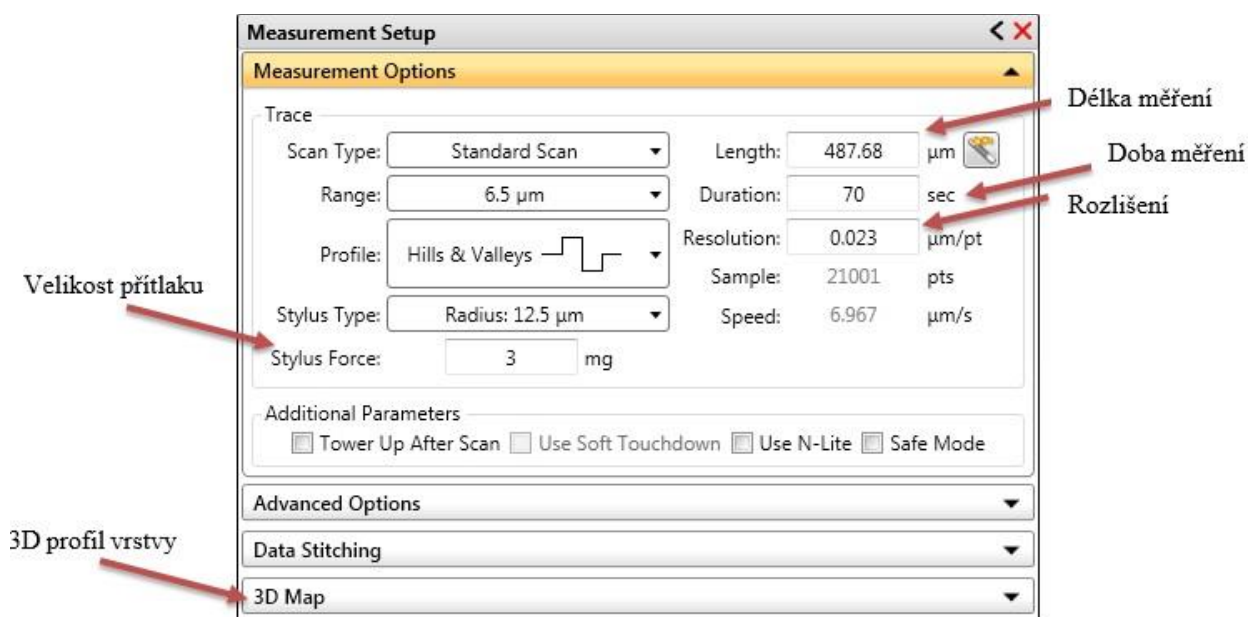
Měření mechanickou profilometrií lze ovlivnit širokou škálou atributů nastavení, které mají větší či menší vliv na výsledný profil tenké vrstvy. Stěžejním prvkem nastavení je hodnota přítlaku hrotu na povrch vzorku. Dle charakteru vlastností tenkých vrstev je nutno nastavit vhodný přítlak. Pro měkké tenké vrstvy (např. biologické materiály, tkáně, monovrstvy buněk, aj.) volíme přítlak o velikosti 1 mg. Anorganické či organické materiály, polymery vykazující vysokou pevnost a tvrdost (patří zde i grafen, GO apod.), snesou velikost přítlaku i ve výši 6 mg a více, aniž by došlo k výraznějšímu poškození tenké vrstvy. Současně je za vhodné uvážit rychlost (resp. rozlišení) měření, tedy poměr délky měření za daný čas. Je zřejmé, že čím je

delší doba, za kterou naskenuje hrot měřený úsek (při jeho konstantní délce), tím je informace o profilu vrstvy věrohodnější.

Data naměřená mechanickou profilometrií pro tuto diplomovou práci byla získána pomocí mechanického profilometru Bruker Dektak XT, který je možno vidět na Obr. 19 a jeho softwarové nastavení měření popisuje Obr. 20.



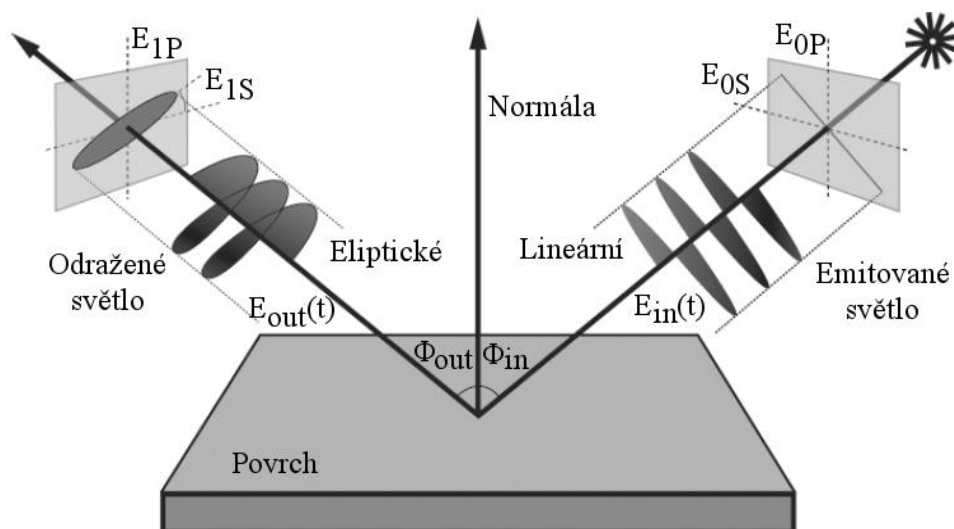
Obr. 19: Mechanický profilometr Bruker Dektak XT využívaný v této práci



Obr. 20: Softwarové nastavení měření tloušťky tenké vrstvy

2.5.5 Spektroskopická elipsometrie

Jedná se o optickou spektrální metodu, která je, podobě jako většina spektroskopických metod, nedestruktivní, což je její nesporná výhoda. Spektroskopická elipsometrie (SE) umožňuje studium optických vlastností tenkých vrstev na základně změny polarizace elektromagnetického záření po interakci s povrchem vzorku a jeho následném odražení. Uvažovaný systém instrumentace SE je možno popisuje Obr. 21. Kromě tloušťky vrstvy se pomocí SE dají získat základní optické konstanty jako např. indexu lomu, extinkční koeficient, index absorpce, aj. v rozmezí blízké infračervené až ultrafialové oblasti elektromagnetického spektra.



Obr. 21: Schématické zobrazení uspořádání spektroskopického elipsometru

Výstupem měření spektroskopické elipsometrie jsou elipsometrické úhly Δ a ψ [41], kde hodnota elipsometrického úhlu ψ značí poměr amplitudy a hodnota elipsometrického úhlu Δ koresponduje s rozdílem mezi fázemi p- a s- polarizovaným světlem. Pomocí těchto úhlů je definována základní rovnice spektroskopické elipsometrie

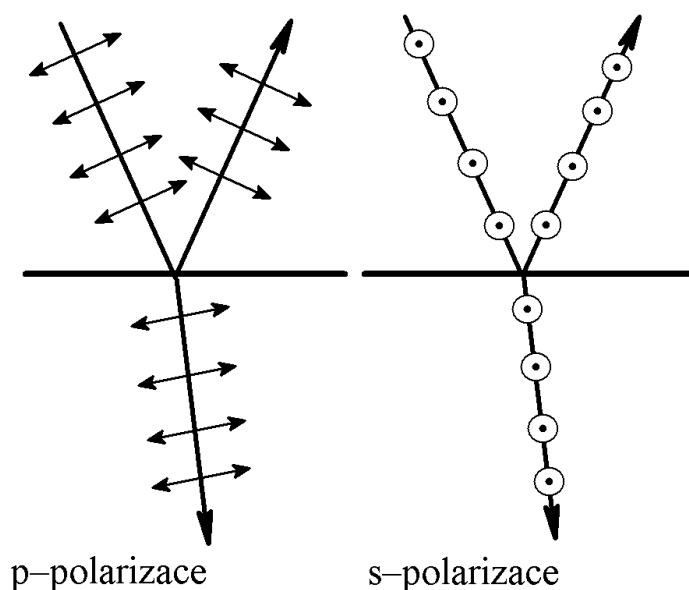
$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}, \quad (15)$$

kde ρ je komplexní odrazivost. Tuto veličinu je také možno definovat pomocí Fresnelových koeficientů, resp. pomocí reflexního (r) a transmisního (t) koeficientu, a to pro oba výše uvedené typy polarizovaného elektromagnetického záření dle vztahů

$$r_p = \frac{n_1 \cos \theta_0 - n_0 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta_1}, \quad r_s = \frac{n_1 \cos \theta_0 - n_0 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta_1}, \quad (16)$$

$$t_p = \frac{2n_0 \cos \theta_0}{n_1 \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta_1}, \quad t_s = \frac{2n_0 \cos \theta_0}{n_0 \cos \theta_0 + n_1 \cos \theta_1}. \quad (17)$$

Koeficienty r_p , t_p jsou pro elektromagnetické záření rovnoběžné na rovinou dopadu a r_s , t_s pro elektromagnetické záření kolmé na rovinu dopadu, θ_0 označuje úhel dopadu zdrojového záření, θ_1 je úhel lomu, n_0 je index lomu okolního prostředí (obvykle vzduchu) a n_1 je index lomu tenké vrstvy, resp. měřeného materiálu [42], [43]. Uvažovaný model interference na tenké vrstvě je na Obr. 2. P- a s- polarizované elektromagnetické záření se rozlišuje dle toho, jakou má orientaci v daném bodě amplituda elektrické složky záření vůči rovině dopadu. Je-li elektrická složka elektromagnetického záření rovnoběžně s rovinou dopadu, jedná se o p-polarizované světlo, je-li elektrická složka kolmá na rovinu dopadu, jedná se o s-polarizaci, viz Obr. 22.



Obr. 22: Rozdíl mezi p- a s-polarizací elektromagnetického záření

Podstatou SE je změna polarizace elektromagnetického záření po interakci s povrchem vzorku. Rozlišujeme tři základní typy polarizací:

- lineární polarizace,
- kruhová polarizace,
- eliptická polarizace.

Při lineární polarizaci kmitají obě složky elektromagnetického záření se stejnou amplitudou i frekvencí, přičemž jsou na sebe kolmé. Je-li fázový posuv elektrické a magnetické složky záření roven $\pi/2$, resp. jeho násobkům, pak se jedná o kruhovou polarizaci. Při eliptické polarizaci dochází opět k fázovému posuvu obou složek elektromagnetického záření, avšak posuv jedné složky vůči druhé může nabývat jakýchkoli hodnot rozdílných od $\pi/2$.

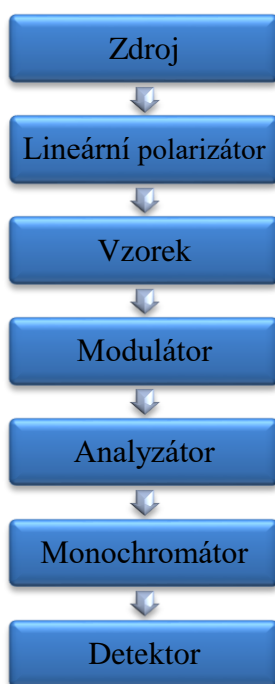
Zdrojové elektromagnetické záření je v SE generováno lasery či specifickou lampou [41]. V případě laserového zdroje se jedná o monochromatické světlo. V této diplomové práci byl využíván spektroskopický elipsometr UVISEL 2 od firmy HORIBA Jobin Yvon. Tento přístroj

disponuje xenonovou lampou schopnou generovat elektromagnetické záření v rozmezí 0,6–6,5 eV, resp. 190 nm–2,1 μm , což odpovídá přibližně blízké infračervené až ultrafialové oblasti.

Ze zdroje vstupuje elektromagnetické záření do lineárního polarizátoru, který převádí zdrojové záření na lineárně polarizované elektromagnetické záření. Po interakci takového záření s povrchem vzorku dochází k jeho eliptické polarizaci. Následně je elektromagnetické záření detekováno analyzátozem. Pro oba tyto optické prvky platí, že jsou z uhličitanu vápenatého, který umožňuje dvojlom daného záření.

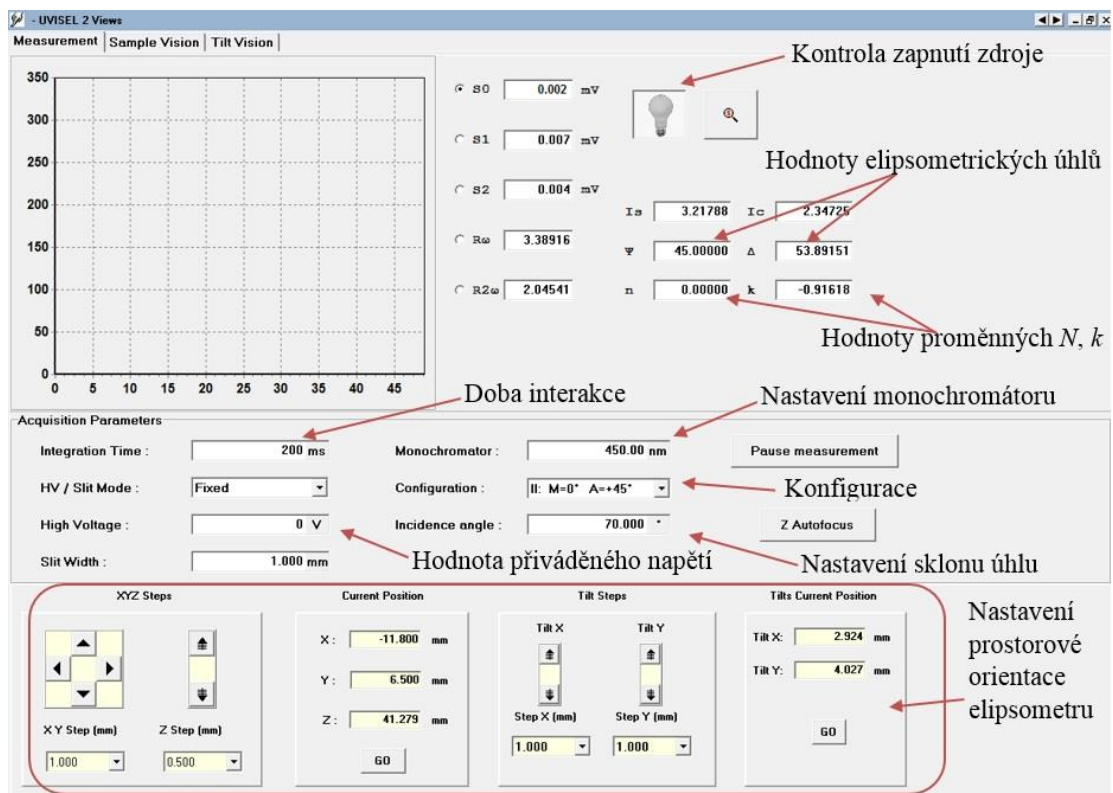
Modulátor umístěný za vzorkem periodicky mění fázové rozdíly mezi oběma složkami elektromagnetického záření tak, aby byl udržován konstantní posuv mezi elektrickou a magnetickou složkou.

Za analyzátozem se nachází monochromátor, který je schopen definovaně filtrovat světlo o požadovaných vlnových délkách, jež se následně vyhodnocuje pomocí detektoru. Uvažovaný elipsometrický systém popisuje Obr. 23.



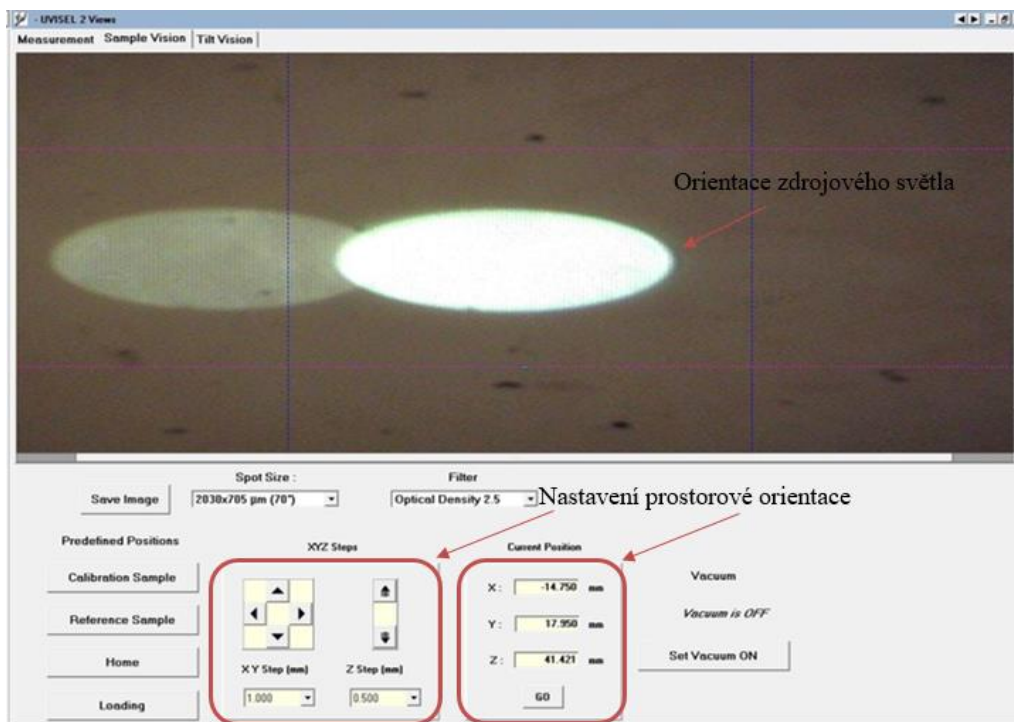
Obr. 23: Schématické zobrazení instrumentace spektroskopické elipsometrie

Naměřená data byla zpracována pomocí softwarového vybavení DeltaPsi2, jehož nastavení je možno vidět na Obr. 24.



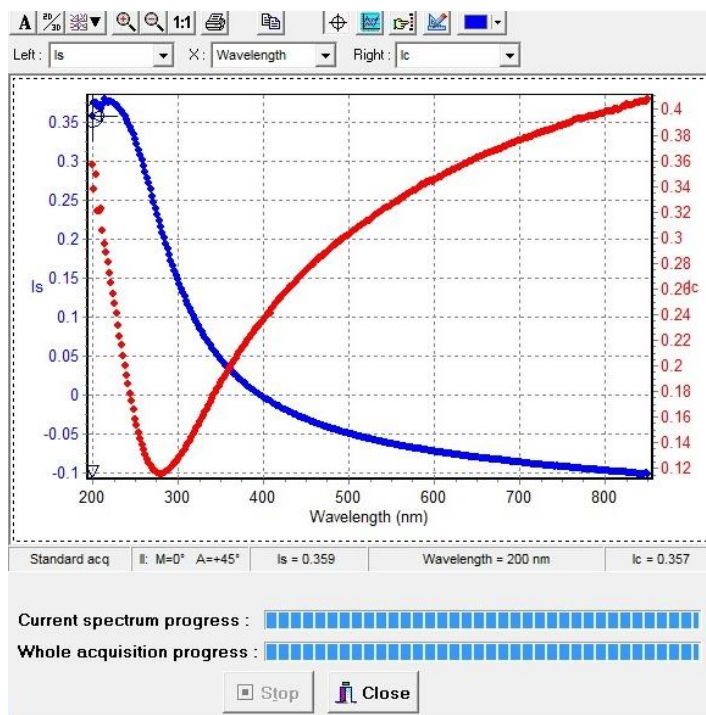
Obr. 24: Softwarové nastavení měření programu DeltaPsi2

Před spuštěním samotného měření je nezbytné fokusovat paprsek elektromagnetického záření na vhodné místo vzorku. Toto umožňuje kamera umístěná na jednom z ramen elipsometru. Nastavení zacílení elektromagnetické záření na vzorek popisuje Obr. 25.

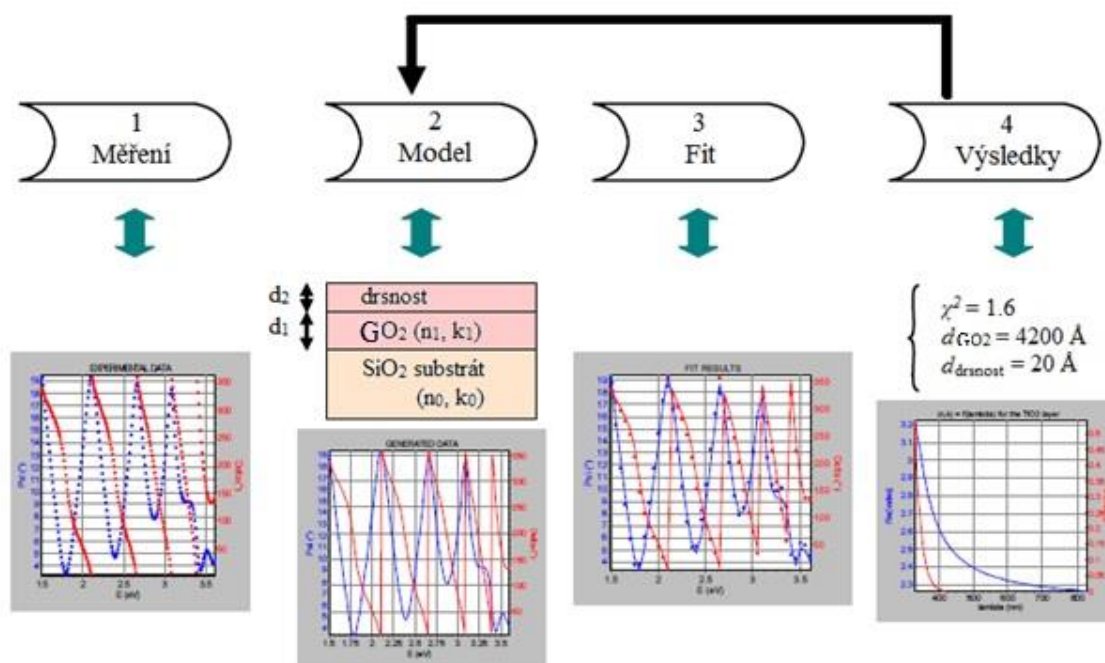


Obr. 25: Nastavení měřeného spotu pomocí kamery

Výstupem měření jsou surová data (viz Obr. 26), která je nutno dále vyhodnocovat a porovnávat s předem připraveným modelem. Grafické znázornění při postupu vyhodnocování surových dat popisuje Obr. 27.



Obr. 26: Výstup ze spektroskopické elipsometrie – surová naměřená data



Obr. 27: Vývojový diagram pro zpracování elipsometrických dat. Přes regresní analýzu je model upraven tak, aby našel optické konstanty a tloušťky vrstev, které vytvářejí datové křivky, jež nejlépe odpovídají těm experimentálním [44]

Postup pro vyhodnocení dat je uveden pro data pořízená elipsometrem HORIBA v programu DeltaPsi2.

1. Naměření surových dat v podobě elipsometrických úhlů Δ , Ψ v závislosti na vlnové délce.
2. Vytvoření modelu vzorku v programu DeltaPsi2.
3. Postupná optimalizace modelu tak, aby se naměřená data shodovala co nejvíce s modelovými daty.
4. Kontrola výsledného optického modelu. Výsledky, jako například záporný absorpční koeficient $k < 0$, reálná část indexu lomu $n > 10$, drsnost větší než její tloušťka apod., jsou irelevantní.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Průběh a podmínky experimentů

Cílem experimentů bylo měření optických vlastností redukovaných forem GO jakožto vrstev pro transport děr v organických solárních článcích. Spolu s informacemi poskytnutými z elektrických a dielektrických měření, mohou tato data sloužit jako výstupní informace o OSC, eventuálně jako podklad pro konstrukce dalších – nových – organických solárních článků s rGO či jako součást HLT.

Jako substráty byla volena křemenná skla, paralelně s nimi byly tenké vrstvy připravovány na Ossila substráty pro elektrická a dielektrická měření. Ossila substrát se skládá ze skleněné podložky a tenké vrstvy ITO, což je směsný oxid india a cínu, sloužící jako spodní elektroda.

Přečištění substrátů probíhalo nejdříve v ultrazvuku a Mili-Q vodě (15 min), následně v ethanolu/isopropylalkoholu (také 15 min). V dalším kroku byly povrchové vlastnosti substrátů cíleně modifikovány v přítomnosti ultrazvuku tenzidem (Neodisher LM 3) tak, aby polární kapalina, kterou je i roztok GO, v ideálním případě povrch dokonale smáčela. Takto upravené a přečištěné substráty byly vysušeny vzduchem a již připraveny na nanesení vzorku GO.

Tenké vrstvy GO byly připravovány rotačním nanášením i materiálovým tiskem. Roztok GO o koncentraci 4,7 mg/ml byl od firmy Danubia NanoTech (Bratislava, Slovensko). Při rotačním nanášení bylo aplikováno 50 μ l roztoku GO při statickém módu. Následně se nastavily otáčky přístroje pro rotační nanášení na 5 000 rpm a doba přípravy vzorku na 30 s. Pro materiálový tisk byla připravena cartridge z 2 ml GO, 1 ml destilované vody a 1 ml ethanolu. Těmito způsoby byly vytvořeny vzorky pro všechny typy redukcí. Paralelně se vzorky pro redukce byly připravovány i referenční vzorky.

Připravené tenké vrstvy GO byly následně redukovány. Postupně byly používány tyto redukční metody: plazmatické redukce, termální redukce, mikrovlnné redukce, UV redukce a chemické redukce parami hydrazinu. Vzhledem k dosud naměřeným výsledkům byla následně z dalších měření mikrovlnná redukce vypuštěna. Při prvním experimentu (viz Tabulka 7) se vzorky redukovaly při konstantním čase (1 hod) a byly měněny okolní podmínky redukce (teplota, světelný výkon). Bylo zjištěno, že termální redukce GO probíhá již při 150 °C, při chemické redukci je vhodná teplota 40 °C a při UV redukci je dostatečný světelný výkon 3 mW/cm². Design druhého experimentu byl proto koncipován v závislosti na čase redukce, jeho detailnější popis poskytuje Tabulka 8. Redukce GO pomocí plazmy byla uskutečněna ve spolupráci s externím pracovištěm. Touto metodou byly připraveny pouze časové závislosti.

Tabulka 7: Nastavení experimentů při konstantní době redukce (1 hod)

Metoda redukce	Okolní podmínky experimentu			
Chemická	25 °C	40 °C	50 °C	65 °C
UV	1 mW/cm ²	2 mW/cm ²	3 mW/cm ²	5 mW/cm ²
Termální	90 °C	150 °C	200 °C	300 °C

Tabulka 8: Přehled časového rozložení dob redukce GO

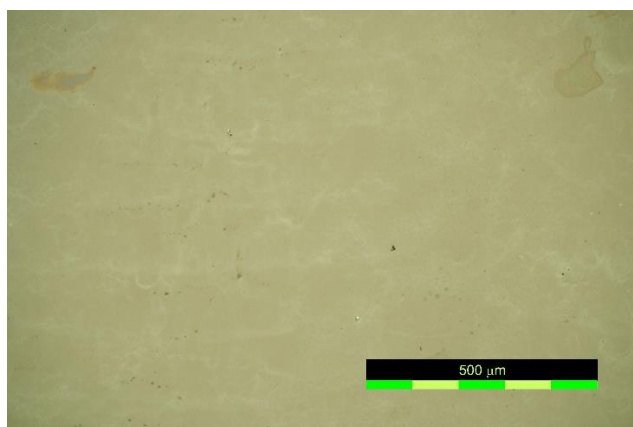
Metoda redukce	Doba redukce (s)			
Chemická	600	1 200	1 800	3 600
UV	1 800	3 600	5 400	7 200
Termální	600	1 200	1 800	3 600
Plazmatická	16	32	48	64

Vzorky redukovaných forem GO byly následně studovány pomocí optické mikroskopie, UV-VIS spektroskopie, mechanické profilometrie, IČ spektroskopie a spektroskopické elipsometrie. Poté byly těmito postupy připraveny vzorky pro měření mikroskopie atomárních sil (AFM).

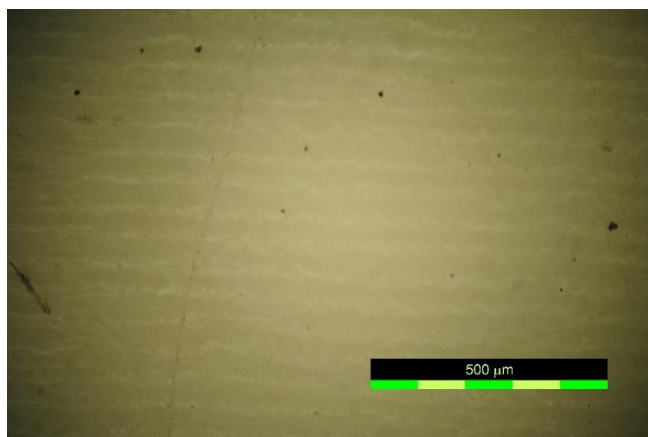
4 DISKUZE EXPERIMENTÁLNÍCH VÝSLEDKŮ

4.1 Výsledky optické mikroskopie

Výsledky z optické mikroskopie sloužily především jako vizuální a prvotní kontrola homogenity připravených tenkých vrstev GO ihned po přípravě vzorků. Srovnáme-li homogenitu tenkých vrstev připravených metodou rotačního nanášení a metodou materiálového tisku, dospějeme k závěru, že se jejich morfologie povrchu příliš neliší. Značnou nevýhodou rotačního nanášení je však pochopitelně vysoké množství ztrátového vzorku. Obě dvě metody přípravy tenkých vrstev vykazují velké množství nehomogenních oblastí na substrátu, což může být výraznější problém více u dielektrických a elektrických měření než při měření optických vlastností daného vzorku GO. Nehomogenitu a drsnost připravených tenkých vrstev GO oběma metodami potvrzují i výsledky z mechanické profilometrie. Za metodu, která by měla poskytovat obecně kvalitnější a více homogenní vrstvy je považován, i přes svou časovou náročnost ve srovnání s rotačním nanášením, materiálový tisk. Fotografie pořízené před a po redukci GO nevykazují optickou mikroskopií pozorovatelné změny. Tenké vrstvy GO redukované za podmínek UV a termální redukce byly však po redukci tmavší. Tato vizuální změna se pochopitelně projevila i v UV-VIS spektrech.



Obr. 28 Tenká vrstva GO před chemickou redukcí připravena rotačním nanášením

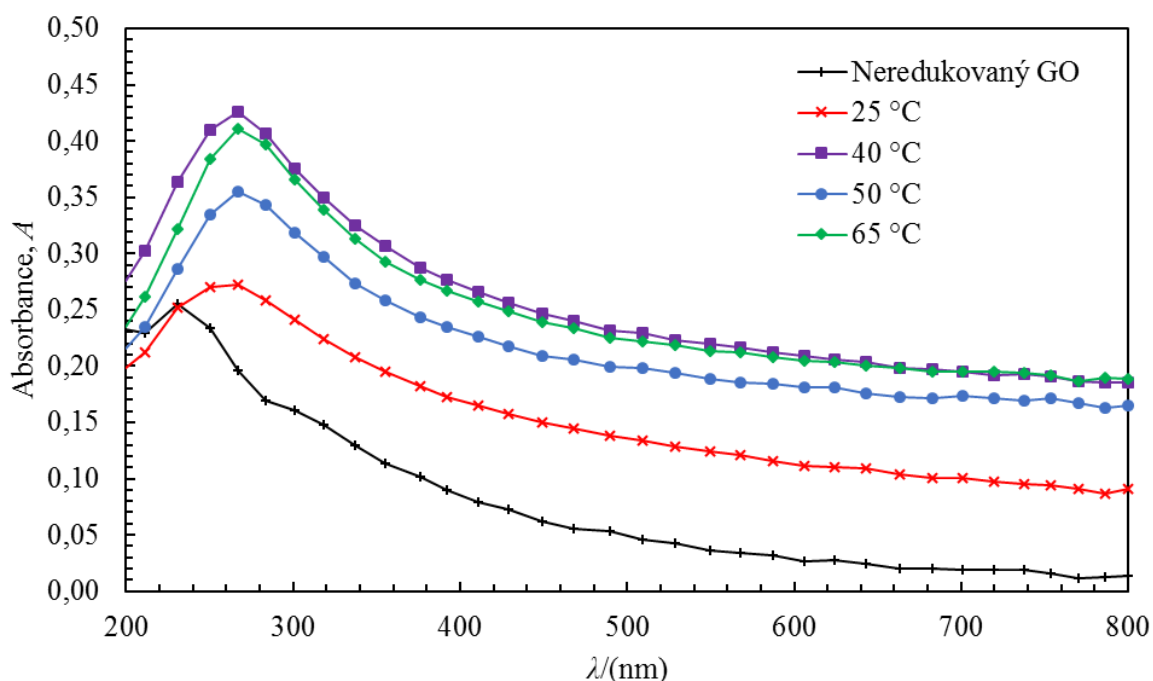


Obr. 29 Tenká vrstva GO po redukci parami hydrazinu připravena rotačním nanášením

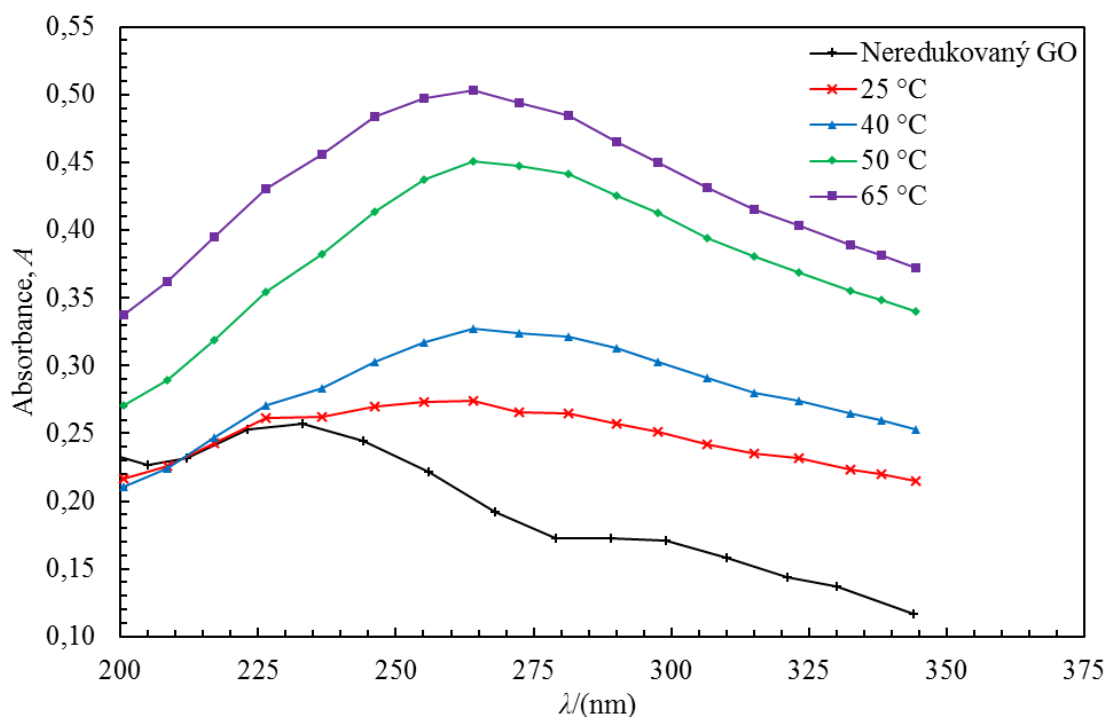
4.2 Výsledky UV-VIS spektroskopie

4.2.1 Absorbance v závislosti na okolních podmínkách redukce GO

Měření UV-VIS spekter bylo značně ovlivněno tloušťkou a homogenitou dané vrstvy GO a rGO. Stejně vzorky při opakovaném měření vykazovaly rozdílnou hodnotu absorbance. Důvodem byla rozdílná fokusace monochromatického elektromagnetického záření ze zdroje na konkrétní místo vzorku. Rozdíly v absorbanci souvisí pochopitelně s homogenitou dané tenké vrstvy, resp. s délkou optické dráhy skrz ni. Tímto byla i nepřímou potvrzena platnost Lambert-Beerova zákona. Vzorky připravené materiálovým tiskem vykazovaly obecně tenčí vrstvy než vzorky z rotačního nanášení. Z tohoto důvodu byla výhodnější pro měření UV-VIS spektroskopie GO a jeho redukovaných forem volba metody rotačního nanášení. Pomocí materiálového tisku jsme schopni připravit tenčí vrstvy GO, okolo 5 nm a méně. Při takto tenkých vzorcích je však velmi obtížné určit tloušťku vzorku mechanickou profilometrií. S rostoucím množstvím natištěných vrstev GO na substrátu roste jeho elektrický odpor a současně s ním i míra absorpce elektromagnetického záření vrstvami GO a rGO. Z výše uvedeného vyplývá, že je na místě vyvinout snahu o nalezení ideálního poměru mezi vodivostí vrstev GO a jeho absorbancí. Je proto nutno optimalizovat tloušťku vrstev připravených oběma výše uvedenými metodami přípravy. Cílem všech redukcí GO na jeho redukované formy je odstranění ideálně všech kyslíkatých skupin v GO, což se v UV-VIS spektru projeví odstraněním malého, ale širokého píku v oblasti kolem (300–310) nm. Příkladem může být UV-VIS spektrum chemické redukce GO při konstantním čase (1 hod), viz Obr. 30. Oblast (200–350) nm byla proměřena s menším a citlivějším krokem, což je vidět na Obr. 31.



Obr. 30: UV-VIS spektrum chemické redukce GO při konstantím čase redukce

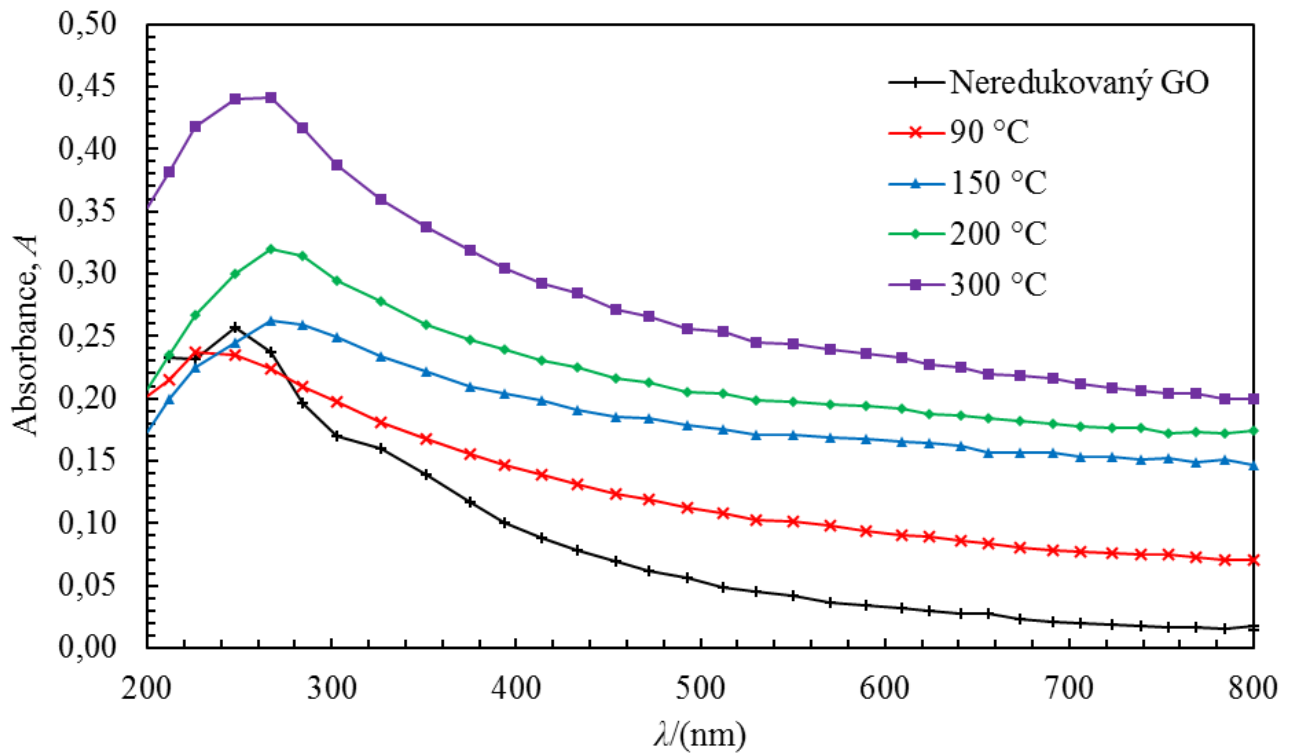


Obr. 31: Detail UV-VIS spektra chemické redukce GO v oblasti (200–350) nm

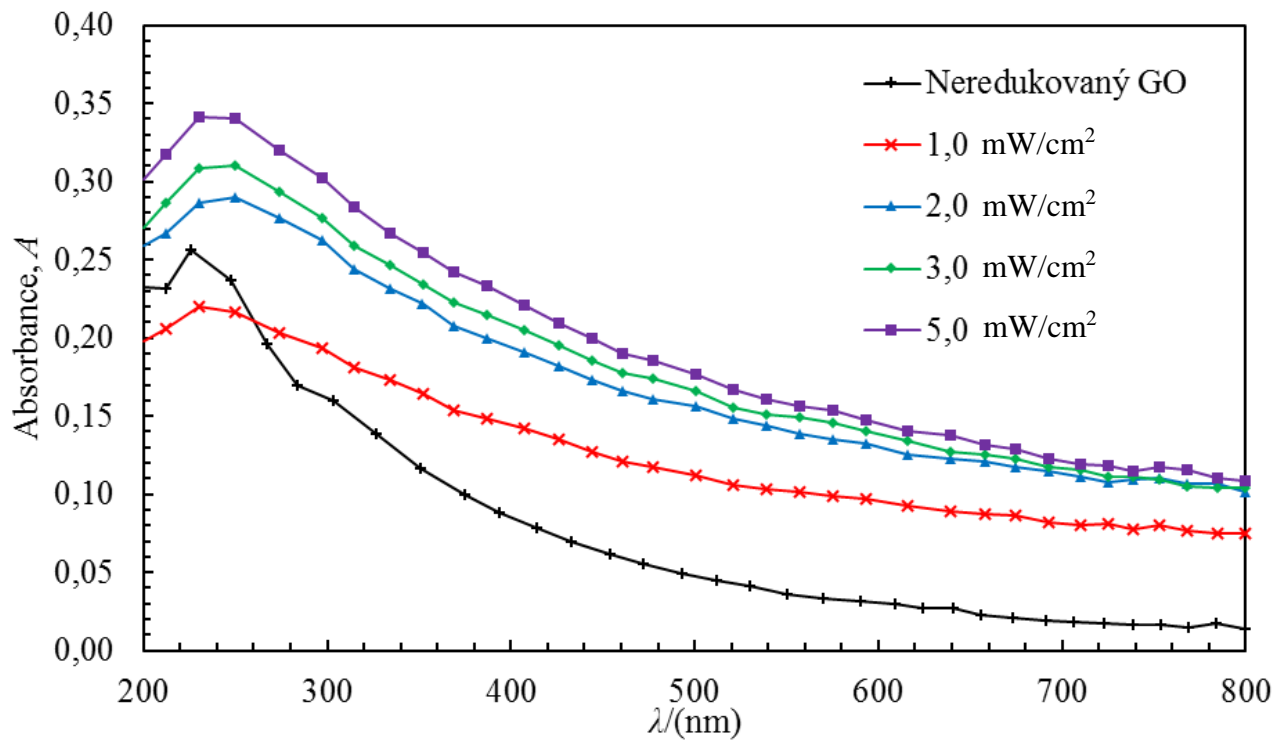
Z výše uvedených grafů je patrné, že redukci GO na chemicky redukovaný GO dochází již při laboratorní teplotě. Pro další experimenty (časové závislosti) byla však teplota chemické redukce volena 50 °C. Páry hydrazinu se potvrdily jako účinné redukční činidlo, což je v souladu s publikovanou literaturou [21] a to i pro tenké filmy GO. Současně je zřejmé, že s rostoucí teplotou roste i míra redukce GO, a tudíž by se měl i zvyšovat poměr C/O.

Termální redukce GO probíhala již při relativně nízkých teplotách (90 °C). Široký pík v oblasti 300 nm byl z UV-VIS spektra po redukcii, dle očekávání, eliminován. Obr. 32 popisuje výstup z tepelné redukce GO při různých teplotách. Publikovaná literatura na toto téma uvádí, že k úplné redukci dochází až od 150 °C a výše. Byly však publikovány také výsledky, kde termální redukce GO byla uskutečňována až do 950 °C [45]. Z naměřených závislostí je viditelné, že s rostoucí teplotou roste absorbance tenkých vrstev GO. Jak už naznačuje kapitola 4.1, vzorky redukované tepelně byly při vyšších teplotách tmavší. Vlivem zvýšené teploty došlo ke ztrátě transparentnosti tenkých filmů GO na substrátu. Je proto na místě najít kompromis mezi teplotou redukce a měřením optických vlastností. Pro časové závislosti byla zvolena právě teplota 150 °C.

Podobně jako obě předchozí redukční techniky, také UV redukce probíhala nejprve při různých hodnotách světelného výkonu a konstantním čase. Ze získaných výsledků byla následně pro časové závislosti vybrána hodnota 3 mW/cm². Na rozdíl od předchozích metod redukce se zde absorbance s vyšším světelným výkonem výrazně nezvyšovala, viz Obr. 33. UV redukované vzorky byly na pohled méně tmavší než u termální redukce a při nižším světelném výkonu došlo k nedostatečné redukci.



Obr. 32: Souhrnný graf termální redukce GO při různých teplotách a konstantním čase



Obr. 33: Souhrnný graf UV redukce s rozdílnými hodnotami světelného výkonu

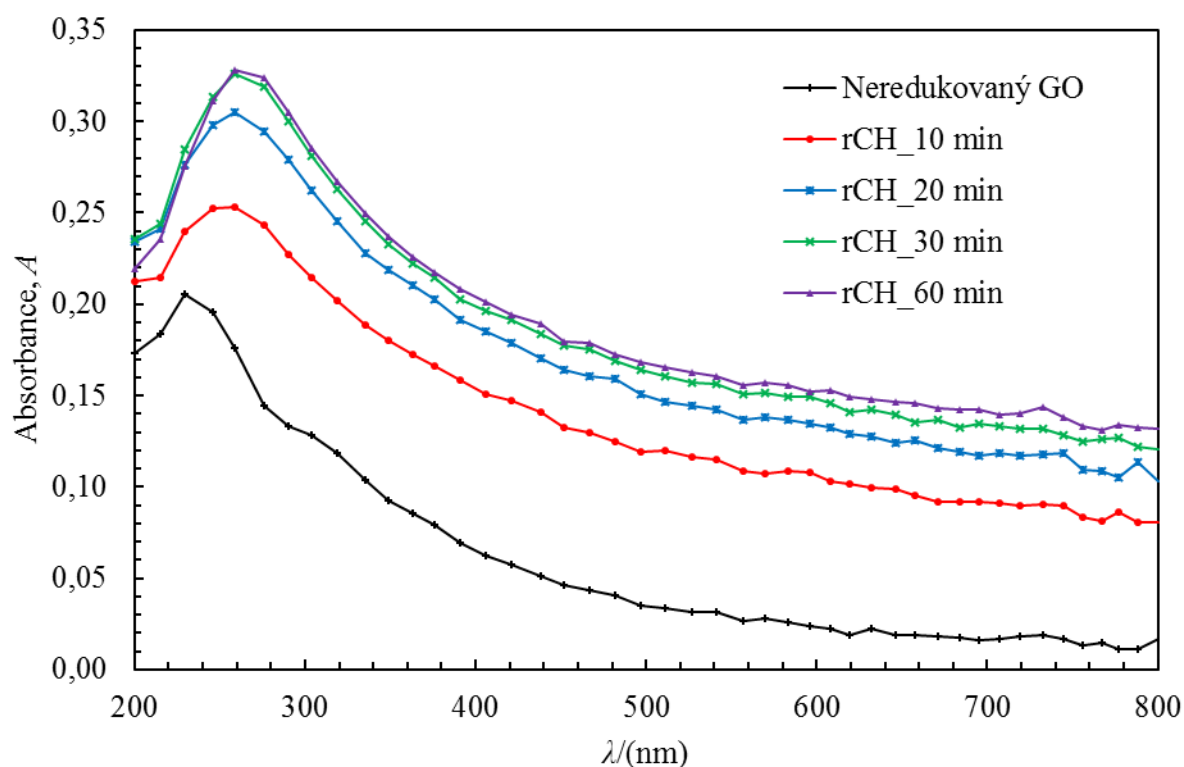
4.2.2 Absorbance v závislosti na čase redukce

Podobně jako při prvním experimentu, tak i zde bylo měření UV-VIS spekter ovlivněno tloušťkou vrstev. Platily zde i stejné předpoklady ohledně přípravy vzorků. Cílem tohoto experimentu bylo stanovení doby, za kterou je daná metoda redukce již dostatečná při předem optimalizovaných podmínkách redukce.

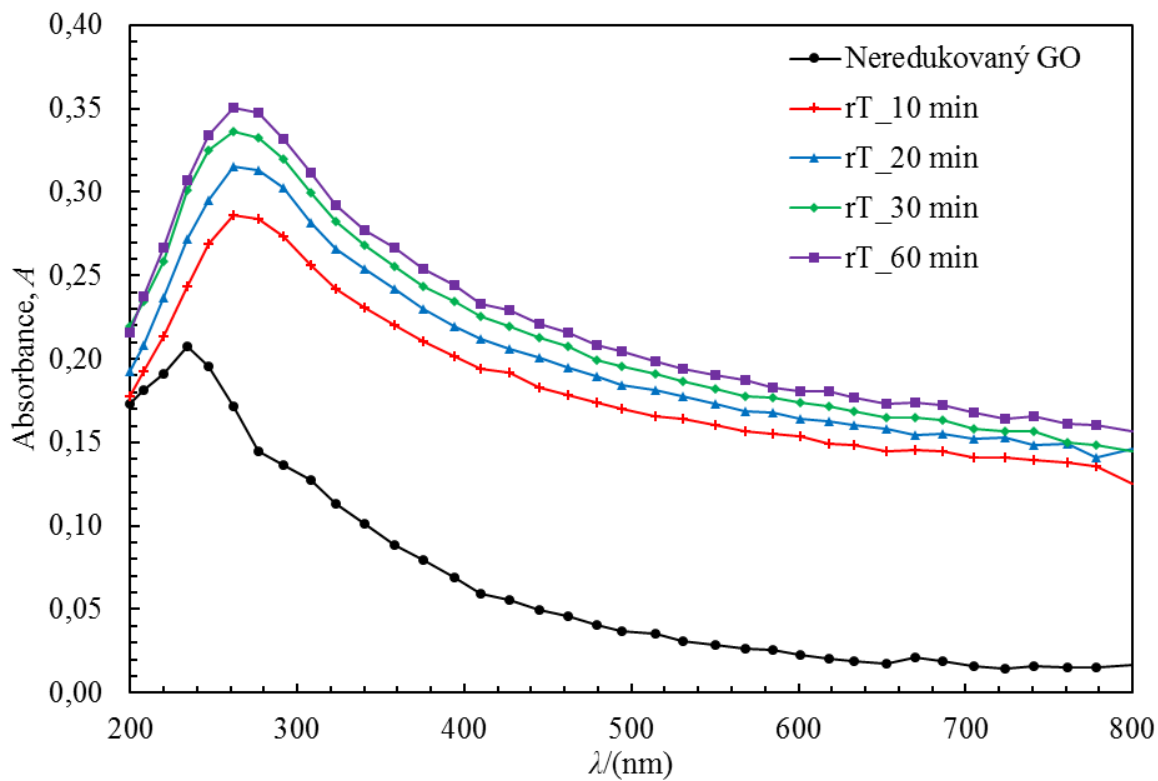
Pro chemickou redukci parami hydrazinu byla nastavena teplota experimentu na 50 °C. Postupným měřením UV-VIS spekter v daném čase byla stanovena délka redukce touto metodou na minimálně 30 minut, avšak z Obr. 34 je patrné, že tenké vrstvy připraveného GO se začínají redukovat již po 10 minutách. Byly provedeny i časově náročnější chemické redukce (120 min, 240 min). Po uplynutí této doby byly substráty s vrstvami redukovaného GO výrazně tmavé, a tudíž pro další měření nebyly používány. Výraznější nárůst absorbance lze interpretovat opětovnou změnou barvy z hnědé na šedo-černou.

Výsledky tepelné redukce naznačují podobný průběh jako při redukcí parami hydrazinu. Teplota redukce byla volena na 150 °C a GO se začíná redukovat už od desáté minuty. Obr. 35 naznačuje, že doba termální redukce nevykazuje výraznější změny UV-VIS spektra v čase.

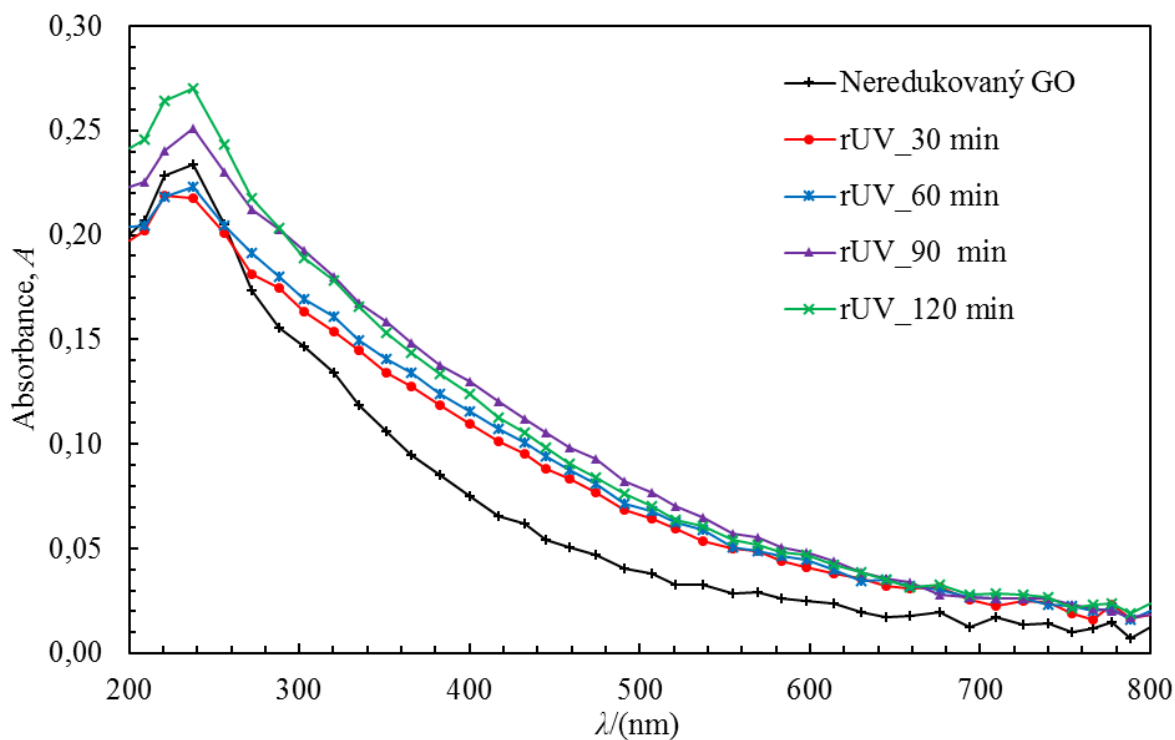
Doba UV redukce byla volena v rozmezí (0–120) min s krokem 30 min. Světelný výkon byl nastaven na 3 mW/cm². Během tohoto experimentu nebyla pozorována významnější změna v UV-VIS spektru v měřeném časovém úseku, což dokládá Obr. 36.



Obr. 34: UV-VIS spektrum chemické redukce hydrazinovými parami při různých časech



Obr. 35: UV-VIS spektrum termální redukce GO při různých časech



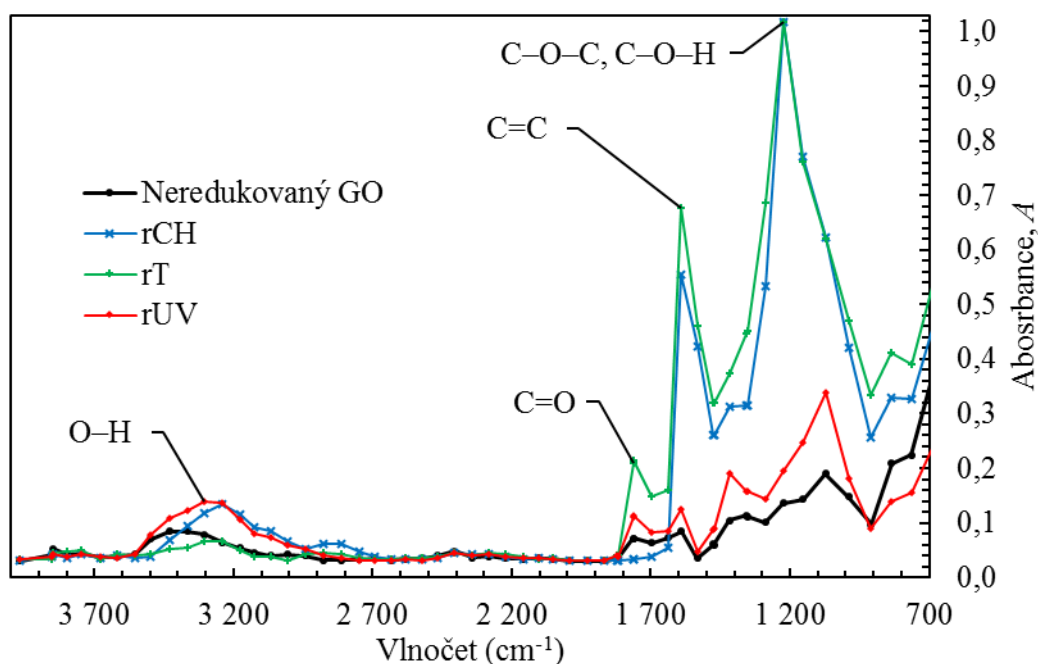
Obr. 36: UV-VIS spektrum UV redukce GO při různých časech

4.3 Výsledky infračervené spektroskopie

Pro měření IČ spekter byla použita technika FT-IR. Vzhledem k tomu, že měření FT-IR probíhalo na externím, časově vytíženém pracovišti, byl vybrán z každé redukční metody pouze jeden vzorek. Nejprve byly jednotlivé vzorky z každého typu redukce (chemická, UV, termální) připraveny na křemenná skla. Tenké filmy GO byly připraveny rotačním nanášením (statická metoda, 5 000 rpm, 60 s). Ve výsledném IČ spektru vyšlo najevo, že tento substrát není pro daná měření vhodný, jelikož není IČ transparentní v celém měřeném rozsahu (420–4 000) cm^{-1} . Následně byly vzorky připraveny na křemenný substrát, který je již pro požadovanou oblast IČ transparentní. Zde bylo nutno upravit povrch substrátu, protože původně byl značně nepolární a roztok GO jej téměř vůbec nesmáčel. Při manipulaci se substrátem a vzorky bylo nutno dbát zvýšené opatrnosti, jelikož tento typ substrátu je křehčí a náchylnější k poškození. Podmínky přípravy vzorků byly stejné, jako v přechozím případě. Parametry redukce byly voleny takto:

- chemická redukce parami hydrazinu (50 °C, 20 min),
- UV redukce (3 mW/cm^2 , 60 min),
- termální redukce (150 °C, 20 min).

IČ spektrum takto připravených tenkých vrstev GO se nachází na Obr. 37.



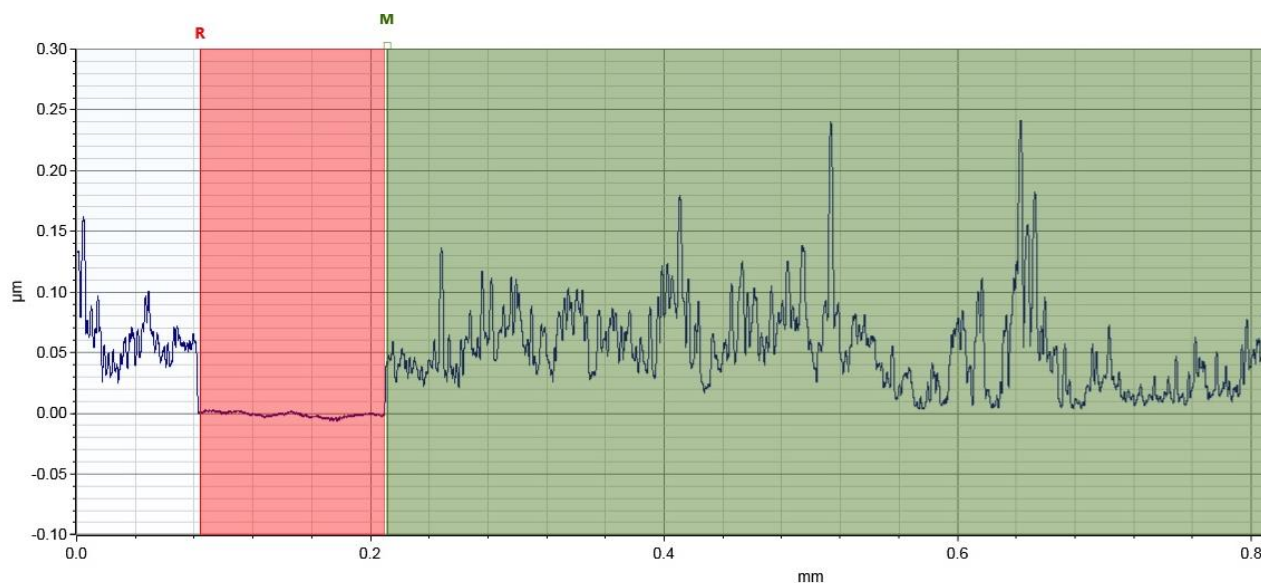
Obr. 37: Normalizované IČ spektrum GO a jeho redukovaných forem

Z výsledného IČ spektra je patrné, že se ve vzorcích objevují zbytková kyslíková residua. V oblasti okolo (3 000–3 550) cm^{-1} můžeme najít charakteristickou O–H vibraci. Výrazné píky v rozmezí okolo 1 580 cm^{-1} naznačují vznik grafitových struktur především u redukce hydrazinovými parami a tepelné redukce. Pík v regionu okolo 1 740 cm^{-1} detekuje přítomnost

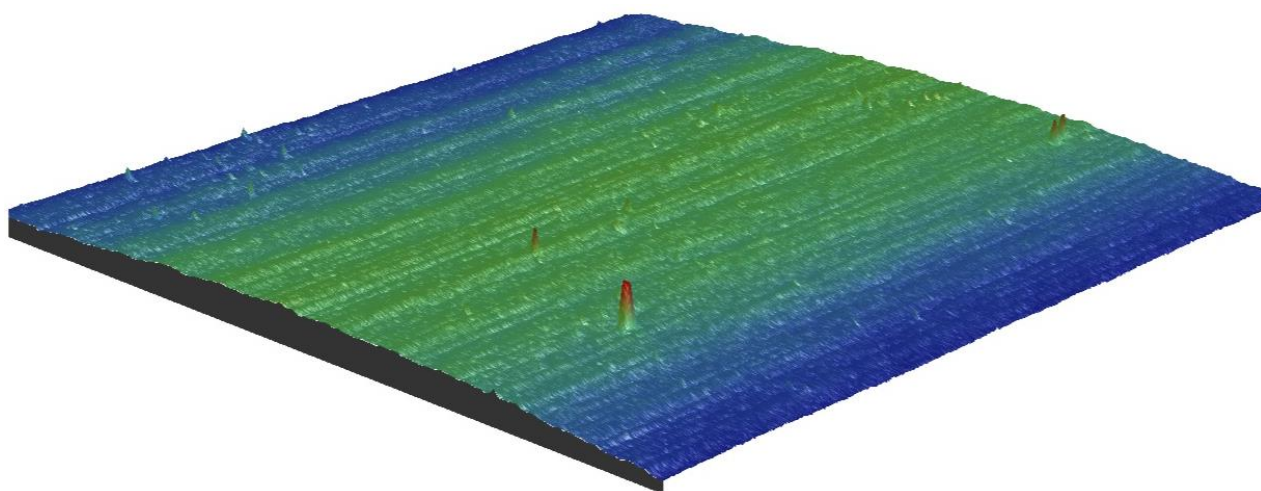
C=C vibrací nesubstituovaných aromatických vazeb. Chybějící pík v této oblasti u UV redukce napovídá, že touto metodou nedošlo k tak výrazné redukci, jako u dalších dvou metod. Naměřená data jsou v souladu s publikovanou literaturou na toto téma [45].

4.4 Výsledky mechanické profilometrie

Mechanickou profilometrií byly měřeny dva základní parametry tenkých vrstev – tloušťka vrstev a profil povrchu. Informace o tloušťce sloužila jako vstupní informace do spektroskopické elipsometrie. Bylo potvrzeno, že vzorky připravované materiálovým tiskem byly tenčí než vzorky připravované rotačním nanášením. Je zřejmé, že s rostoucím počtem tiskových kroků roste i tloušťka výsledného vzorku. Při přípravě vzorku materiálovým tiskem se tloušťka tenkých vrstev GO pohybovala v rozmezí (10–15) nm, viz Obr. 38. Metodou rotačního nanášení byly v této diplomové práci připraveny vzorky s větší tloušťkou vrstev, ta se se v tomto případě pohybovala okolo 30 nm v závislosti na nastavených otáčkách. Po odpaření zbylého rozpouštědla došlo u vzorků připravovaných oběma metodami ke zvýšení mechanické odolnosti. Na základě toho byl nastaven i vyšší přítlak hrotu profilometru na vzorek (8 mg). Mechanickou profilometrií byl také měřen 3D profil připraveného vzorku GO po chemické redukci, viz Obr. 39, resp. Obr. 40. Měření tloušťky vrstvy probíhalo na obou typech substrátů (křemenná i ITO skla).



Obr. 38: Profil tištěné tenké vrstvy GO měřený mechanickým profilometrem Bruker Dektak XT



Obr. 39: 3D mapa vrstvy redukovaného GO připraveného rotačním nanášením, čelní pohled



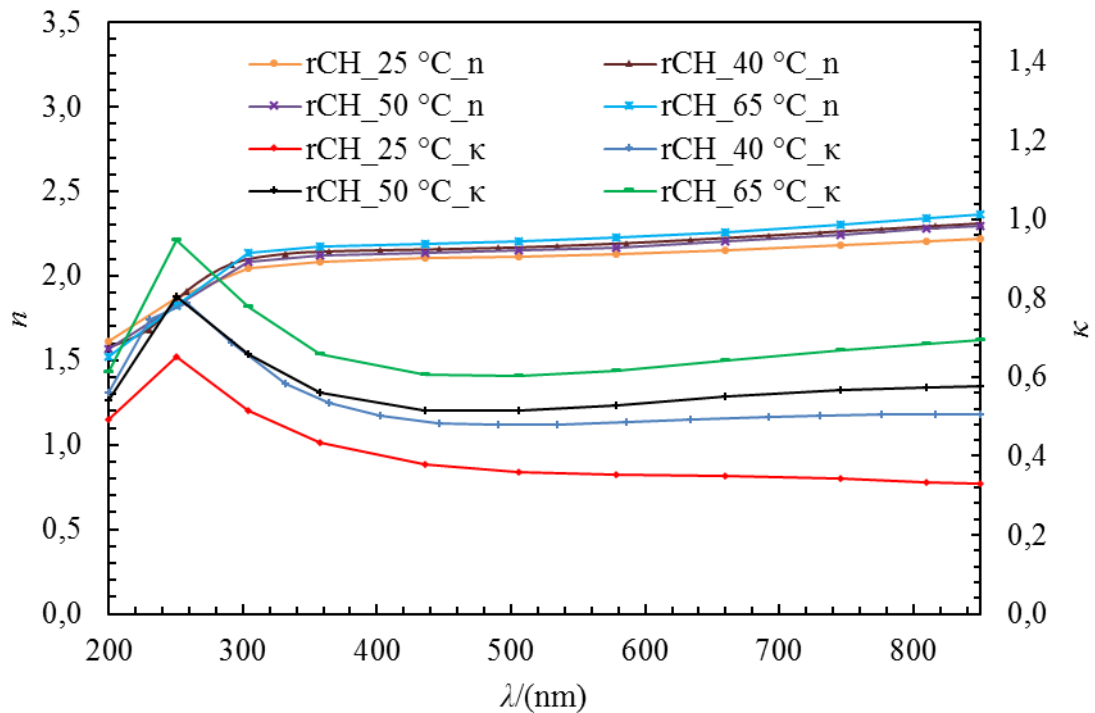
Obr. 40: 3D mapa tenké vrstvy redukovaného GO připraveného rotačním nanášením, boční pohled

Měření 2D profilu tenkých vrstev proběhlo u všech redukčních metod. Struktura povrchu byla u všech třech redukčních technik i u neredukovaného GO velmi podobná. Vrstvy vykazovaly řadu nehomogenních oblastí a vysokou drsnost. Časová náročnost při měření 3D mapy tenké vrstvy GO byla způsobena vysokým rozlišením a vysokou citlivostí měření. Z těchto důvodů byla 3D mapa měřena pouze u tenké vrstvy GO připravené rotačním nanášením a redukované parami hydrazinu.

4.5 Výsledky spektroskopické elipsometrie

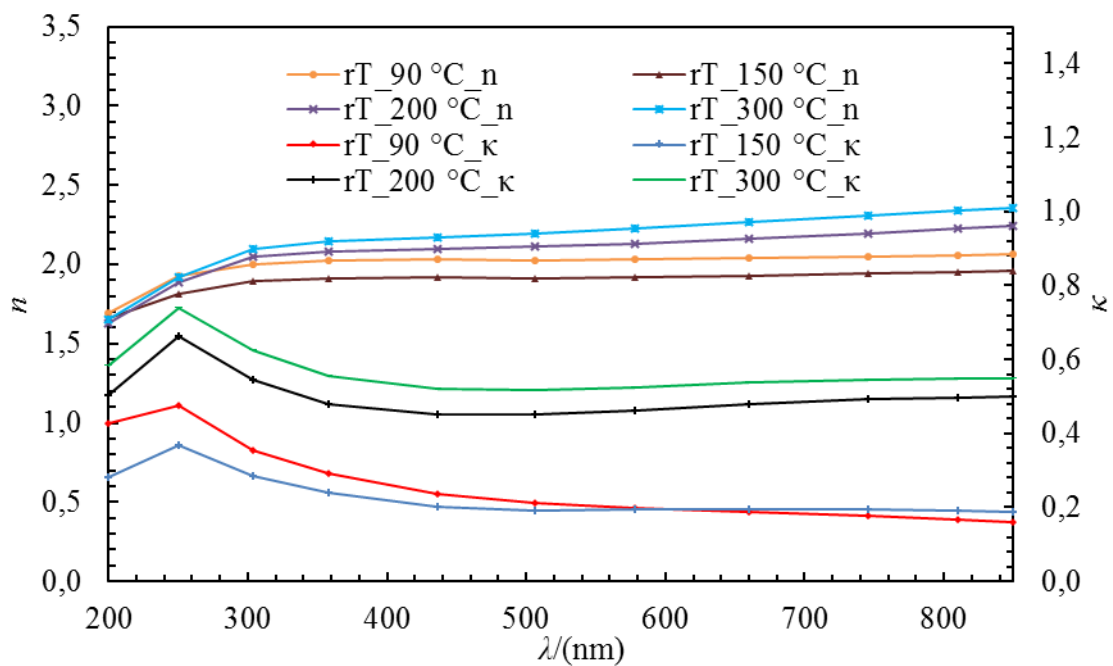
Spektroskopickou elipsometrií byly měřeny optické vlastnosti připravených tenkých vrstev GO, zejména index lomu – n a index absorpce – κ . Následně byla provedena měření tloušťky tenkých filmů. Jak již bylo naznačeno v kapitole 4.4, byly zde využity výstupní informace z mechanické profilometrie o tloušťkách tenkých vrstev. Vzhledem ke skutečnosti, že Ossila substráty absorbují v UV-VIS oblasti elektromagnetického spektra, byla pro měření SE použita křemenná skla. Vzorky pro měření SE byly připraveny rotačním nanášením roztoku GO (statická metoda, 5 000 rpm, 30 s). Podmínky redukčních metod byly stejné jako v případě měření absorpance, viz Tabulka 7. Byly také proměřeny vzorky redukované za podmínek plazmatické v závislosti na čase, což popisuje Tabulka 8.

Vzorky připravené pomocí redukce parami hydrazinu vykazovaly rostoucí trend. Hodnoty indexu lomu a indexu absorpce se zvyšovaly s rostoucí teplotou, což je patrné z Obr. 41.

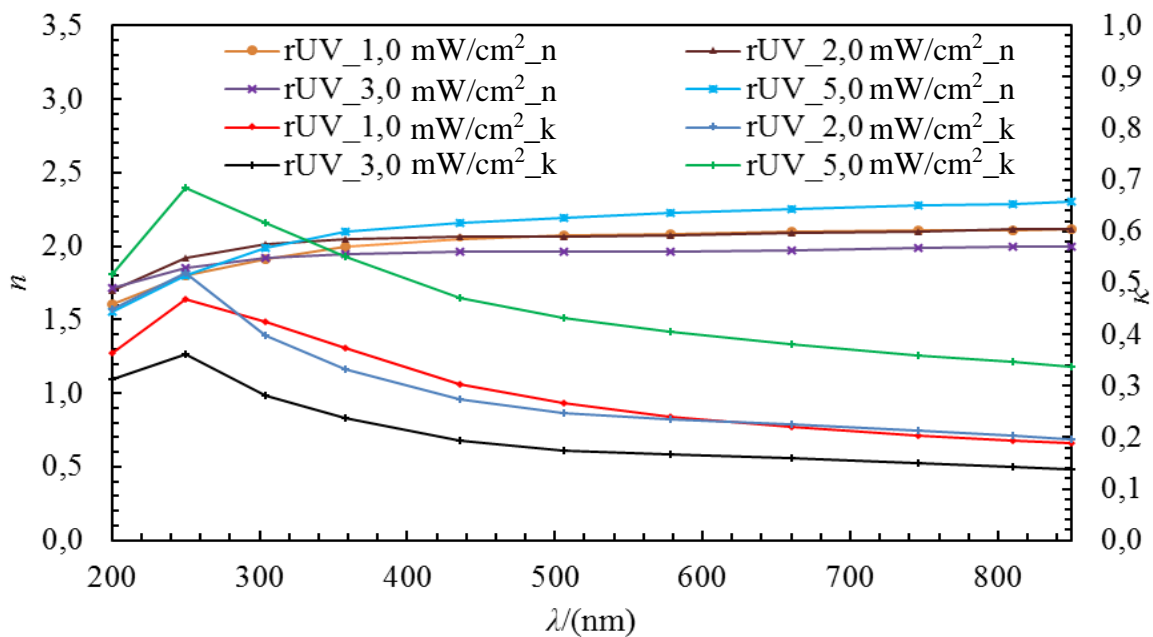


Obr. 41: Závislosti indexu lomu a indexu absorpce rCH GO na vlnové délce

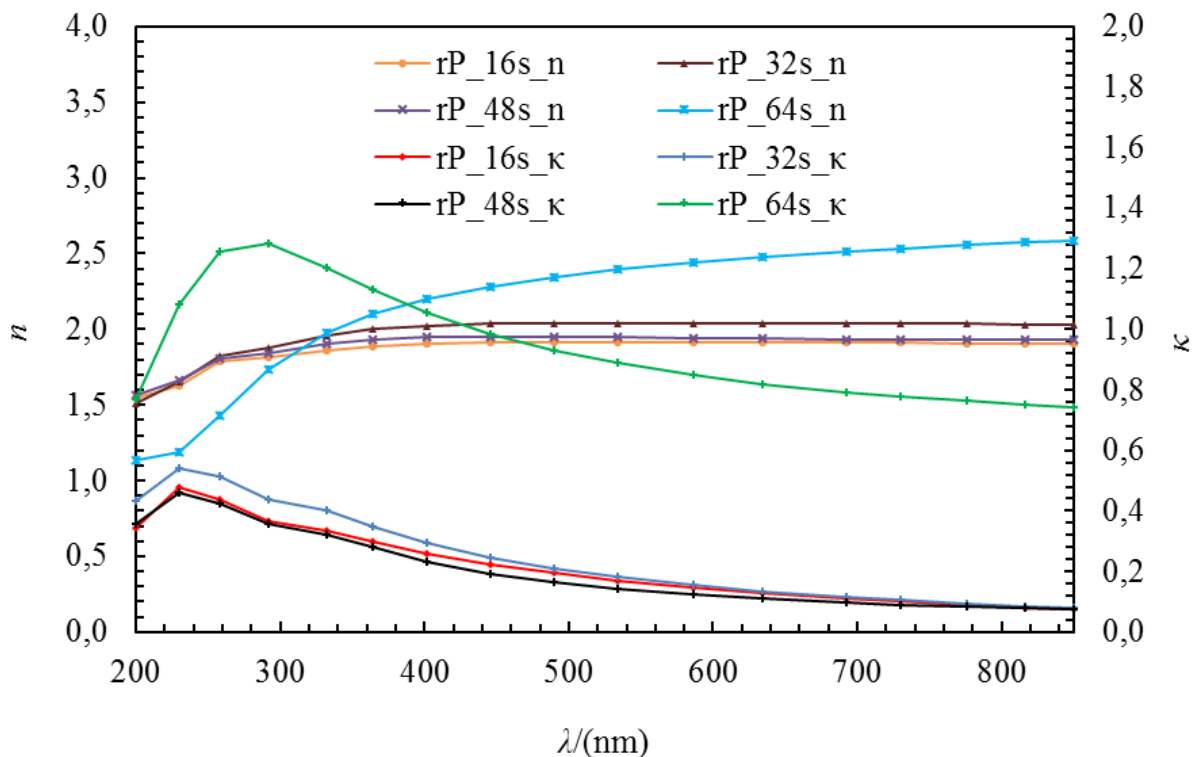
I měření SE bylo zatíženo chybou, která vznikla pravděpodobně při přípravě vzorků. Ostatní redukční metody neposkytovaly takto přesné závislosti. Připravené tenké filmy byly nehomogenní a tuto drobnou nepřesnost mohla způsobit i rozdílná tloušťka vrstev, viz Obr. 42, Obr. 43 a Obr. 44.



Obr. 42 Závislosti indexu lomu a indexu absorpce rT GO na vlnové délce



Obr. 43 Závislosti indexu lomu a indexu absorpce rUV GO na vlnové délce



Obr. 44 Závislosti indexu lomu a indexu absorpce rP GO na vlnové délce

Podobně jako při měření UV-VIS spektroskopie tak i zde byla měření do značné míry ovlivněna homogenitou a tloušťkou vrstev. Měření SE vzorků redukováných za podmínek

termální, plazmatické a UV redukce nevykazovala tak přesné závislosti jako v případě redukce parami hydrazinu, a to pravděpodobně z důvodu nevhodně zvoleného zaměření místa svazku monochromatického záření na vzorek. Zdrojové monochromatické světlo bylo fokusováno na oblasti s větší tloušťkou a drsností, proto mohlo docházet k jeho částečné absorpci a interferenci, což se mohlo projevit i ve výsledných spektrech.

Výsledkem bylo získání surových dat, které je nezbytné dále vyhodnocovat dle Obr. 27. Přípravení spektroskopického modelu a jeho následné porovnávání se surovými daty bude předmětem dalšího studia.

5 ZÁVĚR

Diplomová práce byla zaměřena na studium optických vlastností materiálů využívaných v organických solárních článcích, zejména těch, které nacházejí potenciální uplatnění ve vrstvách pro transport děr. Z širokého množství organických materiálů byly pro účely této práce vybrány oxidy grafenu a jejich redukované formy.

Úvodem teoretické části byly popsány základní nezbytné podklady a vztahy pro pochopení problematiky optických vlastností tenkých vrstev a zmíněny oblasti jejich využití v praxi. V souvislosti s tenkými vrstvami zde byl částečně nastíněn nejen obsah fotovoltaiky, jakožto vědního oboru, ale i samotného principu organických fotovoltaických článků. Další část práce byla zaměřena již na konkrétní materiály – oxidy grafenu a jejich redukované struktury. Zde je možno mimo jiné získat základní informace o polymerech a fullerenech užívaných jako součást aktivních vrstev v OSC. Následující kapitola informuje o důvodech a způsobech redukce GO na rGO. V tomto bloku jsou zároveň uvedeny a rozvedeny možnosti depozice tenkých vrstev s ohledem na skupenství prekursoru, ze kterého má být tenký film připraven. Na začátku experimentální části byly prezentovány experimentální podmínky a metody charakterizující výsledné vlastnosti připravených tenkých vrstev.

Bylo potvrzeno, že při měření optických vlastností tenkých vrstev hraje ústřední roli tloušťka a homogenita povrchu. Z těchto důvodů byla část této diplomové práce věnovaná mikroskopickému pohledu na připravené vrstvy rGO. Mechanickou profilometrií byly měřeny tloušťky vrstev připravené rotačním nanášením a materiálovým tiskem. Natištěné tenké vrstvy GO měly tloušťky v rozmezí (10–15) nm, vzorky připravené rotačním nanášením okolo 30 nm. Homogenita, resp. profil vrstvy byl u obou metod velmi podobný.

Vysoká míra nehomogenity vzorků se projevila i ve spektrech získaných pomocí SE, FT-IR a UV-VIS spektroskopie. Při opakovaném měření UV-VIS spekter jednoho vzorku na více místech byly často získané rozdílné hodnoty absorpčních. Tuto skutečnost lze přisuzovat nehomogenitě tenké vrstvy daného vzorku, potažmo délce optické dráhy. V UV-VIS spektrech redukovaných forem GO se dařilo odstranit široký pík v oblasti kolem (300–310) nm, což by měl být, dle literatury, nepřímý důkaz o redukci GO na rGO. Technikou FT-IR byla potvrzena formulace konjugovaného nesubstituovaného planárního systému, což dokazuje pík v oblasti kolem 1740 cm^{-1} . Na závěr byla provedena měření spektroskopickou elipsometrií, pomocí které byly získány závislosti indexu lomu – n a indexu absorpce – κ na vlnové délce v rozsahu (200–850) nm.

Tato diplomová práce poskytuje základní informace o optických vlastnostech oxidu grafenu, který, spolu s jeho redukovanými formami, nachází potenciální využití ve formě tenkých vrstev v organických solárních článcích. Výsledky této práce mohou sloužit jednak jako výstupní parametry pro OSC s GO, resp. rGO jako součást HLT, nebo jako podklad pro konstrukci nových organických solárních článků s podobnou strukturou.

Za účelem masového rozvoje využití solární energie ve formě OSC je nutno se dále věnovat a optimalizovat depoziční techniky přípravy tenkých vrstev, dokonale zvládnout proces jejich přípravy tak, aby vznikaly homogenní vrstvy ve všech jednotlivých vrstvách OSC. V ideálním případě by bylo vhodné využít mechanicky odolné, pružné a ohebné substráty (jako např. plasty), na které by bylo možné OSC tisknout. Vznikaly by tedy celotištěné OSC, což by celý proces výroby zlevnilo, a tudíž i zpřístupnilo podstatně širší veřejnosti.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

<i>zkratka</i>	<i>význam</i>
2D	dvoudimenzionální
3D	trojdimenzionální
A	absorbance (optické vlastnosti)
A	ampér (jednotka elektrického proudu, elektrické vlastnosti)
α	absorpční koeficient
AgCl	chlorid stříbrný
AFM	mikroskopie atomárních sil (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
ATR	technika IČ spektroskopie
B	vektor magnetické indukce
C (F)	kapacita (farraday)
c (mg/ml)	koncentrace
°C	stupeň Celsia
cm	centimetr
CH ₄	methan
C ₂ H ₄	ethen
CO	oxid uhelnatý
CCD	elektronická součástka (<i>Charge-Coupled Device</i>)
CNT	uhlíkové nanotrubky (<i>Carbon nanotubes</i>)
CVD	chemická depozece z plynné fáze (<i>Chemical Vapour Deposition</i>)
d	tloušťka tenké vrstvy
d_a	rozlišovací schopnost mikroskopu
Δ	elipsometrický úhel Δ (<i>delta</i>)
DRIFTS	technika FT-IR spektroskopie
E (V/m)	intenzita elektrického pole
ϵ	komplexní permitivita
ELT	vrstva pro transport elektronů (<i>Electron Transport Layer</i>)
eV	elektronvolt
F	farraday (jednotka elektrické kapacity)
F_L (N)	Lorenzova síla
ϕ	intenzita prošlého záření
ϕ_0	intenzita dopadajícího záření
φ	rotační rychlost
FT-IR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
g	gram
g	gravitační konstanta
G	vodivost

γ	povrchové napětí
GO	oxid grafenu
GPa	gigapascal
H ₂ O	voda
HLT	vrstva pro transport děr (<i>Hole Transport Layer</i>)
hod	hodina
IČ, IR	infračervená oblast elektromagnetického spektra
ITO	směsný oxid india a cínu (<i>Indium tin oxide</i>)
J	joule
κ	absorpční koeficient
KBr	bromid draselný
kg	kilogram
kJ	kilojoule
l	litr
l	délka optické dráhy
LED	dioda emitující světlo (<i>Light-Emitting Diode</i>)
LECVD	CVD s laserem (<i>Laser Excited CVD</i>)
LPCVD	CVD při nízkém tlaku (<i>Low Pressure CVD</i>)
m	metr
ml	mililitr
min	minuta
mol	mol (jednotka látkového množství)
mW	miliwatt (jednota výkonu)
n, n_0, n_1	index lomu v daném prostředí
N, N_0, N_1	komplexní index lomu v daném prostředí
η	dynamická viskozita
NA	numerická apertura
N ₂ H ₄	hydrazin
NaCl	chlorid sodný
nm	nanometr
OSC	organický solární článek (<i>Organic Solar Cell</i>)
OLED	organická dioda emitující světlo (<i>Organic Light-Emitting Diode</i>)
π	Ludolfovo číslo
ψ	elipsometrický úhel ψ (<i>psi</i>)
PACVD	CVD s plazmou (<i>Plasma Assisted CVD</i>)
PET	polyethylentereftalát
PTFE	polytetrafluorethylen
PVD	Fyzikální depozice tenkých vrstev (<i>Physical Vapour Deposition</i>)

Q	coulomb (elektrostatický náboj)
R	reflektance
ρ	komplexní odrazivost
ρ_p	hustota
r_1, r_2	Fresnelovy koeficienty
r_p, r_s	reflektance záření rovnoběžného a kolmého s rovinou dopadu
rGO	redukovaná forma oxidu grafenu
rCH	chemická redukce oxidu grafenu
rP	plazmatická redukce oxidu grafenu
rT	termální redukce oxidu grafenu
rUV	redukce oxidu grafenu za přítomnosti ultrafialového záření
s	sekunda
S	siemens (jednotka elektrické vodivosti)
σ	měrná elektrická vodivost (konduktivita)
SE	spektroskopická elipsometrie (<i>Spectroscopic Ellipsometry</i>)
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
SiC	karbid křemík
τ	transmitance
t_p, t_s	transmise záření rovnoběžného a kolmého s rovinou dopadu
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TPa	terapascal
UV-VIS	viditelná až ultrafialová část elektromagnetického spektra
\mathbf{v}	vektor rychlosti
V	volt (jednotka elektrického napětí)
v_1, v_2	rychlost světla v daném prostředí
v_v	rychlost vytahování substrátu z roztoku
ZrO ₂	oxid zirkoničitý
ZnSe	selenid zinku

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Tenké vrstvy. Oddělení povrchového inženýrství [online]. Plzeň: Fakulta strojní Západočeské univerzity v Plzni, 2005 [cit. 2016-10-21]. Dostupné z: http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf
- [2] Mechanical Properties of Thin Films. IMechanica [online]. Boston: Harvard School of Engineering and Applied Sciences, 2005 [cit. 2016-10-23]. Dostupné z: <http://imechanica.org/files/353%20Class%20Notes%202005.pdf>
- [3] EDITED BY WOLFGANG KNOLL AND RIGOBERTO C. ADVINCULA. Functional polymer films. 2 Aufl. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2011. ISBN 978-352-7321-902.
- [4] ELEKTROIMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE A JEJÍ VYUŽITÍ V CHEMICKÉ ANALÝZE. Chemické listy [online]. 2012, 2012(106), 1067–1074 [cit. 2016-11-04]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1067-1074.pdf
- [5] Index lomu - fyzikální tabulky. ConVERTER [online]. Praha: Jiří Bureš, 2002 [cit. 2016-11-05]. Dostupné z: <http://www.converter.cz/tabulky/index-lomu.htm>
- [6] VAŠÍČEK, Antonín. Optika tenkých vrstev. Praha: Československá akademie věd, 1956. Studie a prameny.
- [7] Stanovení indexu lomu a tloušťky tenké vrstvy z reflexního spektra. Mealtiner [online]. Brno: MUNI, 2016 [cit. 2016-11-08]. Dostupné z: <http://mealtiner.net/MUNI/Laboratoriky/lab5/Uloha09-reflexe.pdf>
- [8] SÖNMEZOĞLU, Savaş a Özlem ATEŞ SÖNMEZOĞLU. Optical and dielectric properties of double helix DNA thin films. Materials Science and Engineering: C [online]. 2011, 31(8), 1619-1624 [cit. 2016-11-11]. DOI: 10.1016/j.msec.2011.08.003. ISSN 09284931. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493111002098>
- [9] XIANG, Qunjun, Jianguo YU a Mietek JARONIEC. Graphene-based semiconductor photocatalysts. Chem. Soc. Rev [online]. 2012, 41(2), 782-796 [cit. 2017-01-27]. DOI: 10.1039/C1CS15172J. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C1CS15172J>
- [10] SHOCKLEY, William a Hans J. QUEISSER. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. Journal of Applied Physics [online]. 1961, 32(3), 510- [cit. 2016-11-14]. DOI: 10.1063/1.1736034. ISSN 00218979. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/32/3/10.1063/1.1736034>
- [11] How do Photovoltaics Work? Explore NASA Science [online]. Huston: Nasa, 2008 [cit. 2017-01-27]. Dostupné z: <https://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2002/solarcells>
- [12] JO, Jang, Seok-In NA, Seok-Soon KIM, Tae-Woo LEE, Youngsu CHUNG, Seok-Ju KANG, Doojin VAK a Dong-Yu KIM. Three-Dimensional Bulk Heterojunction

- Morphology for Achieving High Internal Quantum Efficiency in Polymer Solar Cells. *Advanced Functional Materials* [online]. 2009, 19(15), 2398-2406 [cit. 2017-02-10]. DOI: 10.1002/adfm.200900183. ISSN 1616301x. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.200900183>
- [13] The layer stack. *Plasticphotovoltaics* [online]. Roskilde: Roskilde University, 2016 [cit. 2017-02-10]. Dostupné z: <http://plasticphotovoltaics.org/lc/lc-polymersolarcells/lc-layer.html>
- [14] HE, Ximin, Feng GAO, Guoli TU, et al. Formation of Well-Ordered Heterojunctions in Polymer: PCBM Photovoltaic Devices. *Advanced Functional Materials* [online]. 2011, 21(1), 139-146 [cit. 2017-02-11]. DOI: 10.1002/adfm.201000573. ISSN 1616301x. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201000573>
- [15] MATSUMOTO, Fukashi, Kazuyuki MORIWAKI, Yuko TAKAO a Toshinobu OHNO. Synthesis of thienyl analogues of PCBM and investigation of morphology of mixtures in P3HT. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* [online]. 2008, 4, - [cit. 2017-02-11]. DOI: 10.3762/bjoc.4.33. ISSN 1860-5397. Dostupné z: <http://www.beilstein-journals.org/bjoc/content/4/1/33>
- [16] Pokročilé technologie pro medicínské aplikace. Pokročilé technologie pro medicínské aplikace [online]. Brno: VUTIM, 2016 [cit. 2017-02-16]. Dostupné z: https://moodle.vutbr.cz/pluginfile.php/270235/mod_resource/content/1/PMT_5-Nanomaterialy_3-C_materialy.pdf
- [17] NOVOSELOV, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* [online]. 2004, 306(5696), 666-669 [cit. 2017-02-16]. DOI: 10.1126/science.1102896. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1102896>
- [18] GEIM, A. K. Graphene: Status and Prospects. *Science* [online]. 2009, 324(5934), 1530-1534 [cit. 2017-02-16]. DOI: 10.1126/science.1158877. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1158877>
- [19] ORLITA, M., C. FAUGERAS, P. PLOCHOCKA, et al. Approaching the Dirac Point in High-Mobility Multilayer Epitaxial Graphene. *PHYSICAL REVIEW LETTERS* [online]. 2008, 101(267601), 211–227 [cit. 2017-02-16]. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.267601. ISBN 10.1103/PhysRevLett.101.267601. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.267601>
- [20] LEE, C., X. WEI, J. W. KYSAR a J. HONE. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* [online]. 2008, 321(5887), 385–388 [cit. 2017-02-16]. DOI: 10.1126/science.1157996. ISBN 10.1126/science.1157996. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1157996>
- [21] PEI, Songfeng a Hui-Ming CHENG. The reduction of graphene oxide. *Carbon* [online]. 2012, 50(9), 3210-3228 [cit. 2017-02-17]. DOI:

- 10.1016/j.carbon.2011.11.010. ISSN 00086223. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622311008967>
- [22] HE, Heyong, Jacek KLINOWSKI, Michael FORSTER a Anton LERF. A new structural model for graphite oxide. *Chemical Physics Letters* [online]. 1998, 287(issues 1-2), 53–56 [cit. 2017-02-17]. DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00144-4. ISBN 10.1016/S0009-2614(98)00144-4. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009261498001444>
- [23] GENGLER, Régis Y N, Konstantinos SPYROU a Petra RUDOLF. A roadmap to high quality chemically prepared graphene. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2010, 43(37), 374015- [cit. 2017-02-22]. DOI: 10.1088/0022-3727/43/37/374015. ISSN 0022-3727. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0022-3727/43/i=37/a=374015?key=crossref.6dcdee415272d301bc2e3e483dfd6f43>
- [24] RAO, C. N. R., A. K. SOOD, K. S. SUBRAHMANYAM a A. GOVINDARAJ. Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2009, 48(42), 7752-7777 [cit. 2017-02-22]. DOI: 10.1002/anie.200901678. ISSN 14337851. Dostupné z:
<http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200901678>
- [25] Spin coating. Portál moderní fyziky [online]. Olomouc: UPOL, 2010 [cit. 2017-01-30]. Dostupné z:
<http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/semCVN/2011/SpinCoating.pdf>
- [26] Pokročilé technologie pro medicínské aplikace. Pokročilé technologie pro medicínské aplikace [online]. Brno: VUTIM, 2016 [cit. 2017-02-02]. Dostupné z:
https://moodle.vutbr.cz/pluginfile.php/252533/mod_resource/content/3/PTMA_9-Technologie_3-Materialovy_tisk.pdf
- [27] Tiskové technologie. *Printing.cz - Tisk, pre-press a knihařské zpracování* [online]. Praha: printing.cz, 2017 [cit. 2017-02-03]. Dostupné z:
<http://www.printing.cz/clanky/tiskove-technologie/co-vsechno-a-jak-je-mozne-tisknout--1129cz?send>
- [28] SINGH, Madhusudan, Hanna M. HAVERINEN, Parul DHAGAT a Ghassan E. JABBOUR. Inkjet Printing-Process and Its Applications. *Advanced Materials* [online]. 2010, 22(6), 673-685 [cit. 2017-02-03]. DOI: 10.1002/adma.200901141. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200901141>
- [29] Fujifilm Dimatix launches new DMP-2850 Material Printer. *GRAPHIC ARTS* [online]. Leslie St. Newmarket: Printing industry news, 2011 [cit. 2017-03-06]. Dostupné z:
<https://graphicartsmag.com/news/2016/07/fujifilm-dimatix-launches-new-dmp-2850-material-printer/>

- [30] Tenké vrstvy. Oddělení povrchového inženýrství [online]. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2006 [cit. 2017-02-04]. Dostupné z: http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf
- [31] Pokročilé technologie pro medicínské aplikace. Pokročilé technologie pro medicínské aplikace [online]. Brno: VUTIM, 2016 [cit. 2017-02-06]. Dostupné z: https://moodle.vutbr.cz/pluginfile.php/252539/mod_resource/content/2/PTMA_10-Technologie_4-Chemicke_a_fyzikalni_metody.pdf
- [32] MATTOX, D. M. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2010. ISBN 978-0-8155-2037-5.
- [33] Naprašování tenkých vrstev. Odborné časopisy [online]. Praha: FCC PUBLIC, 2014 [cit. 2017-02-06]. Dostupné z: <http://www.odbornecasopisy.cz/elektro/casopis/tema/naprasovani-tenkych-vrstev--14441>
- [34] Moderní mikroskopické metody. Pokročilé technologie pro medicínské aplikace [online]. Brno: VUTIM, 2016 [cit. 2017-02-22]. Dostupné z: https://moodle.vutbr.cz/pluginfile.php/252544/mod_resource/content/2/PTMA_11-Charakterizace-zobrazovaci_metody.pdf
- [35] KLOUDA, Pavel. Moderní analytické metody. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-863-6907-2.
- [36] MODERNÍ MIKROSKOPICKÉ METODY. Pokročilé technologie pro medicínské aplikace [online]. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2003 [cit. 2017-02-22]. Dostupné z: https://moodle.vutbr.cz/pluginfile.php/252546/mod_resource/content/1/Pirkl-Moderni_mikroskopicke_metody.pdf
- [37] UV-VIS Absorption Spectroscopy: Theoretical principles. Sheffield Hallam University [online]. Sheffield: Sheffield Hallam University, 2010 [cit. 2017-02-23]. Dostupné z: <http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/uvvisab1.htm>
- [38] Infrared: Theory. Chemistry LibreTexts [online]. Berkley: University of California, 2004 [cit. 2017-02-25]. Dostupné z: https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/Infrared%3A_Theory
- [39] STEELE, Derek a John M. CHALMERS. Infrared Spectroscopy: Theory. Handbook of Vibrational Spectroscopy [online]. 2006, 32 (28), 20–154 [cit. 2017-02-25]. DOI: 10.1002/0470027320.s0103. ISBN 10.1002/0470027320.s0103. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/0470027320.s0103>
- [40] The Gold Standard in Stylus Profilometry. Bruker: High-performance scientific instruments and solutions for molecular and materials research, as well as for industrial and applied analysis [online]. Billerica: Bruker, 0010n. 1. [cit. 2017-02-27].

Dostupné z: <https://www.bruker.com/products/surface-and-dimensional-analysis/stylus-profilometers/dektak-xt/overview.html>

- [41] Ellipsometry. AALBORG UNIVERSITY – LINKING LIFE AND LEARNING [online]. Aalborg: Aalborg University, 2013 [cit. 2017-03-03]. Dostupné z: <http://homes.nano.aau.dk/kp/Ellipsometry/main.pdf>
- [42] Polarizace světla a optické veličiny. Physics.muni.cz [online]. Brno: MUNI, 2009 [cit. 2017-03-03]. Dostupné z: <http://physics.muni.cz/~franta/F8542.pdf>
- [43] Mnohosvazková interference. Fyzikální sekce Matematicko-fyzikální fakulty UK [online]. Praha: CUNI, 2014 [cit. 2017-03-03]. Dostupné z: http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/optika/2_2
- [44] HORIBA Jobin Yvon: Spectroscopic Ellipsometry: User guide. France, 2008. P/N 31 087 134
- [45] TEGOU, E., G. PSEIROPOULOS, M.K. FILIPPIDOU a S. CHATZANDROULIS. Low-temperature thermal reduction of graphene oxide films in ambient atmosphere: Infra-red spectroscopic studies and gas sensing applications. *Microelectronic Engineering* [online]. 2016, 159(15), 146-150 [cit. 2017-03-22]. DOI: 10.1016/j.mee.2016.03.030. ISSN 01679317. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167931716301423>