



**FAKULTA  
ELEKTROTECHNICKÁ  
ČVUT V PRAZE**

Diplomová práce

## **Senzitizace křemíku tenkými molekulárními vrstvami pro využití ve fotovoltaice**

Sensitisation of silicon by thin molecular layers  
for photovoltaic applications

*Bc. Anna Pražanová*

Katedra elektrotechnologie  
Elektrotechnika, energetika a management – Technologické systémy

Vedoucí práce: RNDr. Branislav Dzurňák, Ph.D.

květen 2021



## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Pražanová** Jméno: **Anna** Osobní číslo: **459201**  
Fakulta/ústav: **Fakulta elektrotechnická**  
Zadávající katedra/ústav: **Katedra elektrotechnologie**  
Studijní program: **Elektrotechnika, energetika a management**  
Specializace: **Technologické systémy**

## II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

**Senzitizace křemíku tenkými molekulárními vrstvami pro využití ve fotovoltaice**

Název diplomové práce anglicky:

**Sensitisation of silicon by thin molecular layers for photovoltaic applications**

Pokyny pro vypracování:

1. Rešerše mechanismů nezářivého přenosu energie (tunelování, FRET), jejich využití pro senzitivaci křemíku.
2. Příprava vzorků různými metodami nanášení tenkých vrstev – vzorky budou připraveny z roztoků fluorescenčních molekulárních barviv nanášením na křemíkové substráty případně další dielektrické substráty.
3. Charakterizace optických vlastností vzorků a materiálů – měření absorpčních, fluorescenčních spekter.
4. Studium zhášení fluorescence vzorků metodami časově rozlišené spektroskopie, analýza dat a identifikace procesů přenosu energie.

Seznam doporučené literatury:

1. R. R. Chance, A. Prock, R. Silbey, Molecular Fluorescence and Energy Transfer Near Interfaces, Adv. Chem. Phys., Vol. 37, John Wiley and Sons, 1978
2. L. Novotny, B. Hecht, Principles of Nano-Optics, Cambridge University Press, 2012
3. J. R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, Springer, 2006

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

**RNDr. Branislav Dzurňák, Ph.D., katedra elektrotechnologie FEL**

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: **05.02.2021**

Termín odevzdání diplomové práce: \_\_\_\_\_

Platnost zadání diplomové práce: **30.09.2022**

\_\_\_\_\_  
RNDr. Branislav Dzurňák, Ph.D.  
podpis vedoucí(ho) práce

\_\_\_\_\_  
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

\_\_\_\_\_  
prof. Mgr. Petr Páta, Ph.D.  
podpis děkana(ky)

## III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomantka bere na vědomí, že je povinna vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

\_\_\_\_\_  
Datum převzetí zadání

\_\_\_\_\_  
Podpis studentky





# Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala svému vedoucímu diplomové práce RNDr. Branislavu Dzurňákovi, Ph.D. za cenné a podnětné rady, odbornou pomoc a ochotný přístup, který provázel všechna naše setkání. Dále bych ráda poděkovala zaměstnancům Centra pokročilé fotovoltaiky a Katedry Elektrotechnologie FEL ČVUT v Praze za jejich přívětivost.

Ráda bych touto cestou také poděkovala svým rodičům, kteří mi vždy byli oporou a podporovali mě po celou dobu studia, ostatním členům rodiny, přátelům a všem, kteří ve mně věřili.



# Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracovala samostatně a že jsem uvedla veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o etické přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona, a ve znění pozdějších předpisů z tohoto zákona vycházejících.

V Praze dne 19. května 2021

.....

České vysoké učení technické v Praze  
Fakulta elektrotechnická

© 2021 Anna Pražanová. Všechna práva vyhrazena.

*Tato práce vznikla jako školní dílo na Českém vysokém učení technickém v Praze, Fakultě elektrotechnické. Práce je chráněna právními předpisy a mezinárodními úmluvami o právu autorském a právech souvisejících s právem autorským. K jejímu užití, s výjimkou bezúplatných zákonných licencí a nad rámec oprávnění uvedených v Prohlášení na předchozí straně, je nezbytný souhlas autora.*

### **Odkaz na tuto práci**

Pražanová, Anna. *Senzitizace křemíku tenkými molekulárními vrstvami pro využití ve fotovoltaiice*. Diplomová práce. Praha: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta elektrotechnická, 2021.

# Abstrakt

Tato diplomová práce byla věnována nezářivému přenosu energie tzv. senzitivaci křemíku využitím tenkých molekulárních vrstev. Charakterizace a využití senzitivizačních procesů by mohlo vést ke snížení tloušťky křemíkových substrátů u solárních článků, a tedy ke snížení celkové ceny fotovoltaických modulů. Nezářivý přenos energie byl sledován na vzorcích deponovaných tenkých vrstev organických barviv z řad heterocyklických sloučenin Rhodaminu 6G a Coumarinu 314, z barviv substituovaných aromatickými uhlovodíky perylenu BASF Lumogen F Red 305. V práci byly srovnány vlastnosti vrstev deponovaných metodou *drop-casting* a *spin-coating*. Depozice metodou *spin-coating* byla dále rozvíjena např. kombinováním s technikou Langmuir-Blodgettové. Výsledkem práce je potvrzení vzniku a zhodnocení nezářivého přenosu energie na připravených vzorcích stanovené dle změřené doby zhášení fluorescence v závislosti na tloušťce deponovaných vrstev.

**Klíčová slova** křemík, senzitivace, tenké vrstvy, fotovoltaika, molekulární barviva, nezářivý přenos energie, FRET, fluorescence, spektroskopie

# Abstract

This master's thesis was devoted to the non-radiative energy transfer called silicon sensitization using thin molecular layers. Characterization and use of sensitization processes could reduce the thickness of silicon substrates in solar cells and, thus, decrease the overall cost of photovoltaic modules. Non-radiative energy transfer was recorded on samples of deposited thin layers of organic dyes from the heterocyclic compounds Rhodamine 6G and Coumarin 314 from substituted aromatic hydrocarbons perylene BASF Lumogen F Red 305. The properties of layers deposited by drop-casting and spin-coating were compared. The spin-coating deposition was further developed, for example, by combining with the Langmuir-Blodgett technique. The work results are the confirmation of the formation and discussion of non-radiative energy transfer on the prepared samples determined according to the measured fluorescence quenching time depending on the thickness of the deposited layers.

**Keywords** silicon, sensitisation, thin layers, photovoltaic, molecular dyes, non-radiative energy transfer, FRET, fluorescence, spectroscopy

# Obsah

Úvod	1
<b>1 Cíl práce</b>	<b>3</b>
<b>2 Teoretická část</b>	<b>5</b>
2.1 Princip senzitivace křemíku	5
2.1.1 Fluorescence	5
2.1.1.1 Charakteristické vlastnosti fluorescence	7
2.1.1.2 Vyhodnocení fluorescence	9
2.1.1.3 Zhášení fluorescence	10
2.1.2 Mechanismy přenosu energie	11
2.1.2.1 Zářivý přenos energie	12
2.1.2.2 Nezářivý přenos energie	12
2.2 Tenké molekulární vrstvy určené k senzitivaci křemíku	19
2.2.1 Molekulární barviva vhodná k senzitivaci křemíku	19
2.2.1.1 Heterocyklické sloučeniny	20
2.2.1.2 Substituované aromatické uhlovodíky	22
2.2.2 Způsoby depozice tenkých molekulárních vrstev	23
2.2.2.1 <i>Drop-casting</i> (přímé nanesení a odpaření)	24
2.2.2.2 <i>Spin-coating</i> (rotační nanášení)	25
2.2.2.3 Technika Langmuir-Blodgettové	26
2.3 Měřicí metody senzitivace křemíku	29
2.3.1 Fluorescenční spektroskopie	29
2.3.2 Spektroskopická elipsometrie	33
<b>3 Experimentální část</b>	<b>35</b>
3.1 Laboratorní příprava roztoků pro depozici tenkých molekulárních vrstev	35
3.1.1 Rhodamin 6G (R 6G)	36
3.1.2 Coumarin 314	36
3.1.3 BASF Lumogen F Red 305	37
3.1.4 Roztoky mezivrstev	38
3.2 Depozice tenkých molekulárních vrstev	40

3.2.1	Proces čištění substrátů depozice . . . . .	40
3.2.2	Ošetření substrátů depozice . . . . .	40
3.2.3	<i>Drop-casting</i> . . . . .	42
3.2.4	<i>Spin-coating</i> . . . . .	42
3.2.5	Technika Langmuir-Blodgettové . . . . .	42
3.3	Měření vlastností tenkých molekulárních vrstev . . . . .	45
3.3.1	Časově rozlišená fluorescenční spektroskopie . . . . .	45
3.3.2	Spektroskopická elipsometrie . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Výsledky a diskuze</b>	<b>47</b>
4.1	Charakter deponovaných tenkých molekulárních vrstev . . . . .	47
4.1.1	Vliv metody depozice vrstev . . . . .	47
4.1.1.1	Depozice metodou <i>drop-casting</i> . . . . .	48
4.1.1.2	Depozice metodou <i>spin-coating</i> . . . . .	49
4.1.2	Výsledky elipsometrických měření . . . . .	56
4.2	Spektroskopické vlastnosti deponovaných tenkých molekulárních vrstev . . . . .	57
4.2.1	Zhodnocení deponovaných vrstev barviv . . . . .	57
4.2.1.1	Vrstvy barviva Rhodamin 6G . . . . .	58
4.2.1.2	Vrstvy barviva Coumarin 314 . . . . .	59
4.2.1.3	Vrstvy barviva BASF Lumogen F Red 305 . . . . .	59
4.2.2	Výsledky spektroskopických měření . . . . .	60
4.3	Sledování nezářivého přenosu energie . . . . .	62
4.3.1	Metodika vyhodnocení nezářivého přenosu energie . . . . .	62
4.3.2	Nezářivý přenos energie u vrstev barviv . . . . .	62
4.3.2.1	Rhodamin 6G . . . . .	63
4.3.2.2	Coumarin 314 . . . . .	65
4.3.2.3	BASF Lumogen F Red 305 . . . . .	67
4.3.3	Zhodnocení parametrů nezářivého přenosu energie . . . . .	69
	<b>Závěr</b>	<b>71</b>
	<b>Seznam použité literatury</b>	<b>73</b>



# Seznam použitých zkratek

**5-TRITC** – tetramethyl-rhodamin-5-isothiokyanát

**DCM** – dichlormethan

**DSSC** – *dye-sensitized solar cells* (Grätzelovy články)

**FRET** – Försterův rezonanční přenos energie

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** – peroxid vodíku

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** – kyselina sírová

**HF** – kyselina fluorovodíková

**IPA** – isopropylalkohol

**IRF** – přístrojová odezva

**LB** – Langmuir-Blodgett

**HMDS** – hexamethyldisilazán

**N<sub>2</sub>O** – oxid dusný

**PMMA** – polymethylmethakrylát

**R 6G** – Rhodamin 6G

**RPM** – *revolutions per minute* (otáčky za minutu)

**SA** – kyselina stearová

**SiO<sub>2</sub>** – oxid křemičitý

**UV** – ultrafialový



# Seznam obrázků

2.1	Schematické znázornění energetických přechodů – Jablonského diagram, převzato a upraveno z [16]	6
2.2	Excitační a emisní spektrum, zákon zrcadlové symetrie a Stokesův posun, převzato a upraveno z [18]	8
2.3	Schematické znázornění rychlostních konstant deexcitačních stavů, převzato a upraveno z [12]	9
2.4	Překrytí emisního spektra donoru a absorpčního spektra akceptoru, $J(\lambda)$ značí spektrální integrál překrytí, inspirováno [9]	13
2.5	Princip Försterova mechanismu energie, převzato a upraveno z [9]	15
2.6	Srovnání Försterova a Dexterova mechanismu přenosu energie pro singlet-singletový stav, převzato a upraveno z [9]	15
2.7	Orientace přechodových dipólu, převzato a upraveno z [9]	16
2.8	Srovnání kvantového tunelování elektronu a tunelování fotonu, převzato a upraveno z [24]	17
2.9	Strukturní charakter fluorescenčních sond, příklad struktury hydrofobní (pyren), hydrofilní (pyranin) a amfifilní (horní: kyselina $\alpha$ -parinarová, spodní: kyselina $\beta$ -parinarová), převzato z [12]	20
2.10	Chemická struktura fluoresceinu, základního xanthenu a Rhodaminu 6G, převzato z [37]	21
2.11	Chemická struktura kumarinu, umbelliferonu a Coumarin 314, převzato z [37]	22
2.12	Chemická struktura perylenu a jeho derivátu Lumogenu F Red 300, převzato z [37]	23
2.13	Krokový princip metody <i>drop-casting</i> , inspirováno [43]	24
2.14	<i>Spin-coating</i> , princip dynamické depozice, inspirováno [13]	25
2.15	Vzorec kyseliny stearové (SA), převzato a upraveno z [45]	26
2.16	Aparatura pro depozici technikou Langmuir-Blodgettové, převzato a upraveno z [47]	27
2.17	Izoterma zobrazující fázové přechody aktivní látky na povrchu kapalné subfáze, převzato a upraveno z [47]	28
2.18	Typy tenkých vrstev deponovaných technikou Langmuir-Blodgettové, převzato a upraveno z [42]	28
2.19	Schematický princip fluorescenčního spektrometru pro časově rozlišená měření, převzato a upraveno z [50]	31

2.20	Charakter intenzity fluorescence v závislosti na excitačním pulzu, inspirováno [12] . . . . .	32
2.21	Schematické uspořádání elipsometru s rotačním analyzátozem, převzato a upraveno z [51] . . . . .	33
2.22	Schéma dopadu a odrazu záření od povrchu vzorku, princip elipsometrie, převzato a upraveno z [53] . . . . .	34
3.1	Rozpouštění Rhodaminu 6G a připravené různě koncentrované roztoky tohoto barviva . . . . .	36
3.2	Rozpouštění Coumarinu 314 a připravené roztoky tohoto barviva o různých koncentracích . . . . .	37
3.3	Připravený roztok barviva BASF Lumogen F Red 305 a jeho další připravené koncentrace . . . . .	38
3.4	Příprava roztoku kyseliny stearové (SA) rozpuštěné v chloroformu a využití ultrazvukové čističky . . . . .	39
3.5	Roztoky různé koncentrace polymethylmethakrylátu (PMMA) rozpuštěné v toluenu . . . . .	39
3.6	Čištění křemíkových substrátů, vzorky čištěné pomocí roztoku pirana a jejich umístování do UV ozonové čističky . . . . .	41
3.7	Proces získávání hydrofobního povrchu vzorku pomocí výparů hexamethyldisilazánu – HDMS (před uzavřením nádoby), finálně ošetřený povrch vzorku . . . . .	41
3.8	Metoda <i>drop-casting</i> , nanášení roztoku na substrát a odpařování rozpouštědla z vrstvy (tvorba povrchových nedokonalostí) . . . . .	43
3.9	Metoda <i>spin-coating</i> , nanášení připraveného roztoku na vzorek a proces nanášení při rychlosti 1000 RPM . . . . .	43
3.10	Technika Langmuir-Blodgettové, nanášení aktivní vrstvy kyseliny stearové (SA) . . . . .	44
3.11	Technika Langmuir-Blodgettové, nanášení LB filmu, ponořování a vynořování vzorku . . . . .	44
3.12	Modulární fluorescenční spektroskop PicoQuant FluoTime 200, měření roztoku barviva v kyvetě . . . . .	45
3.13	Elipsometr Woollam M-2000, měření připraveného vzorku . . . . .	46
4.1	Schematický přehled připravovaných vzorků . . . . .	48
4.2	Vzorky s vrstvami barviv a mapy tloušťky měřené pomocí elipsometru při depozici pomocí metody <i>drop-casting</i> . . . . .	49
4.3	Vzorky s vrstvami barviv a mapy tloušťky měřené pomocí elipsometru při depozici pomocí metodou <i>spin-coating</i> . . . . .	50
4.4	Mapy tloušťky deponovaných vrstev BASF Lumogen F Red 305 v kombinaci s různě koncentrovanými roztoky PMMA měřené pomocí elipsometru . . . . .	51

4.5	Mapy elipsometrické tloušťky: křemíkový substrát před depozicí, deponovaná vrstva barviva BASF Lumogen F Red 305 s roztokem PMMA o koncentraci 60:1 . . . . .	51
4.6	Vzorek s vrstvou Rhodaminu 6G na mezivrstvě PMMA koncentrace 60:1, detail povrchové struktury měřený laserovým skenovacím konfokálním mikroskopem Keyence VK-X1000 . . . . .	52
4.7	Mapy elipsometrické tloušťky: křemíkový substrát, deponovaná mezivrstva PMMA o koncentraci 600:1 a vrstva Coumarin 314 . . . . .	52
4.8	Mapy tloušťky deponovaných vrstev Rhodaminu 6G na různě koncentrované mezivrstvě PMMA měřené pomocí elipsometru . . . . .	53
4.9	Mapy elipsometrické tloušťky mezivrstvy kyseliny stearové (SA) nanesené technikou Langmuir-Blodgettové před depozicí barviva . . . . .	54
4.10	Mapy elipsometrické tloušťky vrstev barviva BASF Lumogen F Red 305 deponované metodou <i>spin-coating</i> na mezivrstvě kyseliny stearové . . . . .	54
4.11	Mapy elipsometrické tloušťky: křemíkový substrát před leptáním, leptaný křemíkový substrát . . . . .	55
4.12	Mapy elipsometrické tloušťky: deponovaných vrstev barviv na leptaných substrátech, leptaného křemíkového substrátu . . . . .	55
4.13	Absorpční spektra deponovaných barviv. . . . .	57
4.14	Emisní fluorescenční spektra vzorků barviva Rhodamin 6G . . . . .	58
4.15	Fluorescenční dohasínání vzorků barviva Rhodamin 6G . . . . .	58
4.16	Emisní fluorescenční spektra vzorků barviva Coumarin 314 . . . . .	59
4.17	Fluorescenční dohasínání vzorků barviva Coumarin 314 . . . . .	60
4.18	Emisní fluorescenční spektra vzorků barviva perylenu BASF Lumogen F Red 305 . . . . .	60
4.19	Fluorescenční dohasínání vzorků barviva perylenu BASF Lumogen F Red 305 . . . . .	61
4.20	Proložení křivky dohasínání vzorku Spin_R-6G . . . . .	63
4.21	Proložení křivek dohasínání vzorku PMMA_60_R-6G . . . . .	63
4.22	Závislost časových konstant a účinností nezářivých přenosů energie u vzorků barviva Rhodamin 6G . . . . .	64
4.23	Proložení křivek dohasínání vzorku Spin_C-314 . . . . .	65
4.24	Proložení křivek dohasínání vzorku PMMA_60_C-314 . . . . .	65
4.25	Závislost časových konstant a účinností nezářivých přenosů energie u vzorků barviva Coumarin 314 . . . . .	66
4.26	Proložení křivek dohasínání vzorku LB_1_layer_up . . . . .	67
4.27	Proložení křivek dohasínání vzorku BASF-R+PMMA_60 . . . . .	67
4.28	Závislost časových konstant a účinností nezářivých přenosů energie u vzorků barviva BASF Lumogen F Red 305 . . . . .	68



# Seznam tabulek

3.1	Roztoky polymethylmethakrylátu (PMMA) s barvivem BASF Lumogen F Red 305 deponované metodou <i>spin-coating</i> . . . . .	37
3.2	Rozdílné koncentrace roztoků mezivrstvy polymethylmethakrylátu (PMMA) při depozici metodou <i>spin-coating</i> . . . . .	38
3.3	Nastavení <i>spincoateru</i> při depozici vrstev rotačním nanášením . . . . .	42
4.1	Elipsometrické tloušťky při depozici metodou <i>drop-casting</i> . . . . .	49
4.2	Elipsometrické tloušťky při depozici metodou <i>spin-coating</i> . . . . .	50
4.3	Elipsometrické tloušťky při depozici vrstev BASF Lumogen F Red 305 v kombinaci s různě koncentrovanými roztoky PMMA . . . . .	51
4.4	Elipsometrické tloušťky měřené při depozici vrstvy barviv s mezivrstvou PMMA koncentrace 60:1 . . . . .	53
4.5	Elipsometrické tloušťky měřené při depozici vrstvy barviv s mezivrstvou PMMA koncentrace 600:1 . . . . .	53
4.6	Elipsometrické tloušťky měřené při depozici vrstvy barviv s mezivrstvou PMMA koncentrace 1000:1 . . . . .	53
4.7	Elipsometrické tloušťky při depozici barviva BASF Lumogen F Red 305 metodou <i>spin-coating</i> na mezivrstvu kyseliny stearové . . . . .	54
4.8	Výsledky elipsometrického měření tloušťky při leptání povrchu křemíkového substrátu a depozici barviv metodou <i>spin-coating</i> . . . . .	55
4.9	Časové konstanty a účinnosti nezářivých přenosů energie vybraných vzorků barviva Rhodamin 6G . . . . .	64
4.10	Časové konstanty a účinnosti nezářivých přenosů energie vybraných vzorků barviva Coumarin 314 . . . . .	66
4.11	Časové konstanty a účinnosti nezářivých přenosů energie vybraných vzorků barviva BASF Lumogen F Red 305 . . . . .	68





# Úvod

V současné době fotovoltaika představuje, za vodou a větrem, třetí největší obnovitelný zdroj elektrické energie a nese přibližně 3% podíl na celosvětové produkci odpovídající 720 TWh k roku 2019. Množství generované elektřiny touto technologií vykazovalo za posledních 15 let exponenciální charakter s průměrným ročním nárůstem mezi 24-32 %. A proto je fotovoltaika označována jako velmi perspektivní energetický zdroj, jejíž vývoj je značně podporován. [1]

Přibližně 95 % z celosvětové produkce fotovoltaických článků je vyráběno pomocí křemíkových destiček. Touto výrobní technologií lze vytvořit články vysoké účinnosti okolo 17-18 % pro komerčně nabízené články z monokrystalického křemíku, které ovlivňuje nízký degradační faktor a zaručují minimálně 80 % nominálního výkonu vyráběných fotovoltaických modulů i po 20-30 letech provozu. Přesto je kladen důraz na snižování nákladů a zefektivnění výrobních procesů a struktur, vedoucí ke zvyšování modulové účinnosti. [2]

Křemíková destička je hlavní komponentou fotovoltaického článku a její výrobní náklady tvoří přibližně 30 % z konečné ceny modulu [3]. Jeden z možných způsobů, jak tyto náklady snížit je užití menšího množství křemíku, tedy tenčí křemíkové destičky, bez ovlivnění účinnosti [4]. Toho by bylo možné dosáhnout využitím tzv. senzitivace [5], která vede k lepší absorpci fotovoltaických článků, případně lepší účinnosti konverze fotonů na nosiče náboje [6].

Proces senzitivace je ve fotovoltaice často spojován s tzv. Grätzelovými články (*dye-sensitized solar cells* – DSSC), které jsou založené na principu přenosu náboje z absorbéru (vrstvy organických molekul) do polovodiče [7]. V širším smyslu je možné uvažovat i senzitivaci optickou, kdy jsou organické molekuly využívány k absorpci a konverzi dopadajících spekter do jiných vlnových délek, vhodnějších k absorbování solárním článkem [8]. Práce se věnuje senzitivaci křemíku nezářivými přenosy energie využitím Försterova rezonančního přenosu energie (FRET) [9] a tunelování fotonů [4].

Charakter nezářivé interakce mezi molekulami a polovodičem (křemíkem) je přímo ovlivněn jejich vzájemnou vzdáleností. Pokud je vzdálenost delší, než je vlnová délka dopadajícího záření, doba života fluorescence osciluje v závislosti na této vzdálenosti, jako projev interference mezi emitovaným a odraženým zářením. V případě, kdy je vzdálenost molekuly a polovodiče menší (okolo 30 nm), než je vlnová délka absorbovaného záření, molekuly interagují a uplatňuje se tzv. tunelování fotonů, které je podobné kvantovému tunelování,

při němž částice prochází potenciálovou bariérou, která má vyšší energii, než má samotná částice. Až 70 % emitovaných fotonů z deponované vrstvy molekulárního barviva by mohlo s křemíkovým substrátem interagovat tímto způsobem. V případě, že se vzdálenost mezi molekulami pohybuje do desítky nm, dochází k přenosu energie mezi molekulou a polovodičem a přímému vzniku páru elektron-díra v polovodiči, dle podobného principu jakým je FRET. [4]

Experimentálně jsou interakce mezi molekulami a povrchem křemíku zkoumány měřením fluorescenčního dohasínání molekul v závislosti na vzdálenosti od povrchu křemíku [10]. Výzkum přenosu energie na rozhraní křemíku a tenkých molekulárních vrstev se v současné době vyvíjí, vychází např. z charakteru přenosu energie mezi kovem a monovrstvou fluorescenčního organického barviva deponovanou pomocí techniky Langmuir-Blodgettové [11], spektroskopických vlastností dalších organických fluorescenčních barviv na bázi rhodaminů či perylenů [12] a jejich různých způsobů depozice na křemíkový substrát [13].

# Kapitola 1

## Cíl práce

Hlavním cílem této diplomové práce je charakterizace procesu nezářivého přenosu energie tzv. senzitivace u křemíkových struktur pomocí tenkých molekulárních vrstev barviv. Práce bude metodicky rozdělena, do tří vzájemně se doplňujících a navazujících částí – teoretické, experimentální a diskuzní, která shrne dosažené výsledky.

Teoretická část bude poskytovat základní předpoklady a znalosti z tematiky senzitivace křemíku se zaměřením na vlastnosti fluorescence a mechanismy přenosu energie, které budou doplněny rešerší. Dále budou blíže popsány charakteristické rysy vybraných molekulárních barviv a principů jednotlivých způsobů depozice tenkých molekulárních vrstev, které budou realizovány v praktické přípravě. Pak budou uvedeny znaky měřících metod z oblastí fluorescenční spektroskopie a spektroskopické elipsometrie, které budou využívány k vyhodnocení nezářivého přenosu energie.

Experimentální část bude tvořit detailní záznam provedené laboratorní praxe, která bude zahrnovat přípravu roztoků a celý proces následné depozice tenkých molekulárních vrstev. Popsán bude i charakter měřících metod, která budou na připravených vzorcích realizována.

Diskuze, komentující dosažené výsledky, bude nejdříve pomocí elipsometrických měření hodnotit struktury deponovaných tenkých vrstev na křemíkových substrátech. Následně budou vhodné vzorky zhodnoceny i z hlediska spektroskopického. Dle stanovených závěrů budou vyhodnoceny závislosti charakterizující nezářivý přenos energie u vzorků připravených v rámci této práce.



## Kapitola 2

# Teoretická část

V práci jsou popsány mechanismy a principy, které tvoří základ k objasnění senzitivizačních procesů u křemíku, doplněné o rešerši mechanismů nezářivého přenosu energie, strukturu a vlastnosti deponovaných tenkých molekulárních vrstev a měřicí metody, kterými je možné procesy senzitivizace sledovat.

### 2.1 Princip senzitivizace křemíku

Proces senzitivizace křemíku je sledován měřením fluorescenčních spekter a doby dohasínání fluorescence [12]. Proto jsou nejdříve popsány fluorescenční vlastnosti, dále doplněné o mechanismy energetických přenosů, které jsou obvykle popisovány u systému molekula-molekula [14], ale které lze aplikovat i v případě systému molekula-polovodič [15]. Z nezářivých přenosů energie je pro případ deponované tenké vrstvy molekulárního barviva na křemíkovém substrátu podstatný FRET [9] a tunelování fotonů [4].

#### 2.1.1 Fluorescence

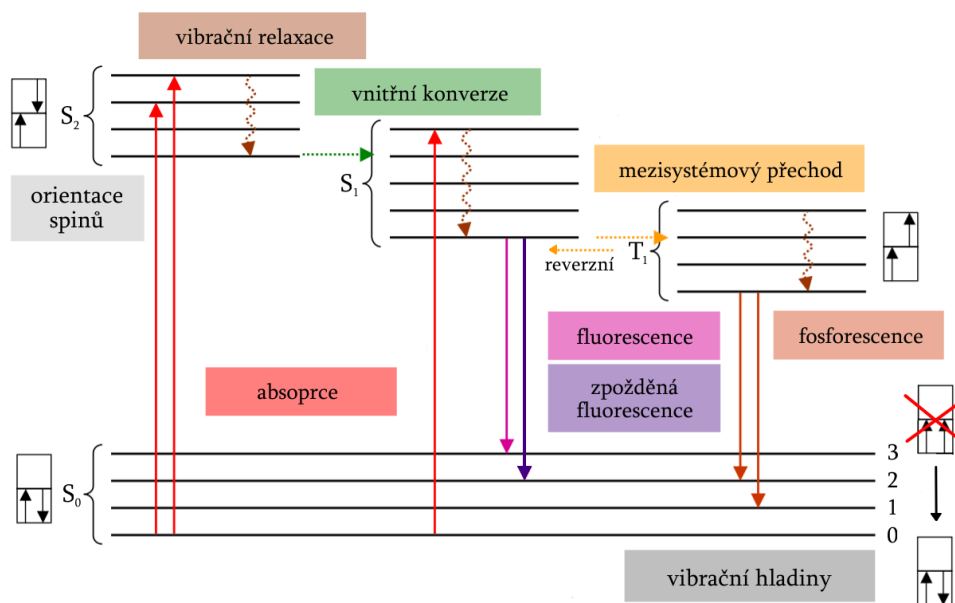
Luminiscence je jev, při kterém dochází k emisi (vyzáření) energie ve formě fotonů ultrafialového nebo viditelného záření z molekuly, která se nachází v elektronově excitovaném stavu. Pokud absorbovaná látka ve formě světelného nebo ultrafialového záření excituje vazebné, popř. nevazebné elektrony molekul do vyšších energetických stavů, je tento děj označován jako fotoluminiscence. Látky s těmito schopnostmi se označují jako chromofory. [14]

Ke znázornění změn energetických stavů a přechodů, které vznikají po absorpci světla molekulou je užíván Jablonského diagram [14], který je uveden na obrázku 2.1. Před absorpcí záření se molekula chromoforu nachází v základním energetickém stavu na základní singletové hladině  $S_0$  [16]. Po absorpci světelného kvanta dochází k excitaci elektronů a jejich přechodu na některou z vibračních hladin vyšších energetických stavů [12]:

- singletové hladiny, na které je zachováno antiparalelní uspořádání spinů dvojic elektronů (nejčastěji  $S_1$ ,  $S_2$ ),
- tripletové hladiny, na které je spin dvojice elektronů převrácen a jejich výsledná orientace je paralelní (nejčastěji  $T_1$ ).

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

Z těchto vyšších energetických stavů molekula chromoforu deexcituje (dohasíná), tedy dochází k jejímu návratu z excitovaného stavu na základní hladinu  $S_0$ , pomocí nezářivých a zářivých procesů [12]. Práce je věnována samozhášení (deexcitaci ze singletové hladiny), a proto nejsou tripletové mechanismy dále popisovány.



Obrázek 2.1: Schematické znázornění energetických přechodů – Jablonského diagram, převzato a upraveno z [16]

Ze spektroskopického hlediska méně důležité jsou nezářivé přechody při nichž nedochází k emisi světelného kvanta [12]. Tyto procesy probíhají mezi jednotlivými rotačně-vibračními hladinami různých elektronových stavů a jejich celková energie jako systému se nemění. Mezi nezářivé procesy se řadí [16]:

- vibrační relaxace, tedy mezimolekulární přechod elektronů na nejnižší vibrační hladinu odpovídajícího excitovaného stavu, při kterém je nadbytek vibrační energie rozptýlen na okolní molekuly,
- vnitřní konverze, přechod mezi elektronovými stavy se stejnou spinovou multiplicitou (např.  $S_2 \rightarrow S_1$ ) z nejnižší vibrační hladiny excitovaného stavu, ve kterém se molekula nachází v termální rovnováze,
- mezisystémový přechod, kdy se elektron z nejnižší vibrační hladiny dostane na vibrační hladinu s opačnou multiplicitou (např.  $S_1 \rightarrow T_1$ ). Tento přechod je tzv. spinově zakázaný, zahrnuje změnu spinu elektronu a je málo pravděpodobný.

Dle povahy zářivého přechodu, při kterém dochází k emisi záření, lze fotoluminiscenci dělit na [12]:

- fluorescenci,
- zpožděnou fluorescenci,
- fosforescenci.

Fluorescence je přechod mezi energeticky vyšším a nižším stavem singletové hladiny, nejčastěji z rovnovážného excitovaného stavu  $S_1$  do základního stavu  $S_0$ . Tento přechod je tzv. povolený, elektrony se beze změny spinu vrací na některou z vibračních hladin svého základního stavu  $S_0$ . Rychlost celého procesu dohasínání je vysoká a pohybuje se v řádu ns. [14]

Při zpožděné fluorescenci prochází excitovaný elektron mezisystémovým přechodem, kde v rámci tripletové hladiny  $T_1$  excituje na vyšší vibrační hladinu a následně se reverzním mezisystémovým přechodem vrací zpátky do singletového stavu  $S_1$ , z jehož nejnižší vibrační hladiny se fluorescenčním přechodem dostane na svoji základní hladinu stavu  $S_0$ . Doba dohasínání je zejména ovlivněna časem, po který molekula setrvává na tripletové hladině  $T_1$ . Přesto tato doba odpovídá dohasínání fluorescence měřené za stejných podmínek. [16]

U fosforescence je zaznamenán spinově zakázaný mezisystémový přechod z excitovaného singletového stavu  $S_1$  na vibrační energetickou hladinu tripletového stavu  $T_1$ , odkud elektron přechází za současného vyzáření fotonu do svého základního stavu  $S_0$ . Při přechodu musí být dodržen Pauliho vylučovací princip, podle kterého dva elektrony v atomu nemohou existovat ve stejném kvantovém stavu, a proto dochází ke změně orientace elektronového spinu. Čas dohasínání je ve srovnání s fluorescencí prodloužen a pohybuje se v rozmezí řádu ms. [12]

Práce se zabývá fluorescenčními vlastnostmi deponovaných tenkých vrstev, proto dále nebyly charakterizovány parametry fosforescence.

### 2.1.1.1 Charakteristické vlastnosti fluorescence

Chování molekul (fluoroforů), u kterých jsou sledovány fluorescenční vlastnosti, lze charakterizovat pomocí několika zákonů a pravidel, která platí pro spektra [12]:

- excitační,
- emisní.

Excitační spektrum je závislost intenzity fluorescence na vlnové délce absorbovaného záření, která je měřena při konstantní vlnové délce emise  $\lambda_{EM}$  [12]. Pomocí tohoto spektra lze zjistit vlnovou délku odpovídající excitačnímu maximumu, při které je dosaženo nejvyšší intenzity fluorescence označované jako  $\lambda_{EM_{max}}$  [17]. Excitační spektrum splývá se spektrem absorpčním, pokud je energie absorbována molekulami, které vedou ke vzniku fluorescence [12].

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

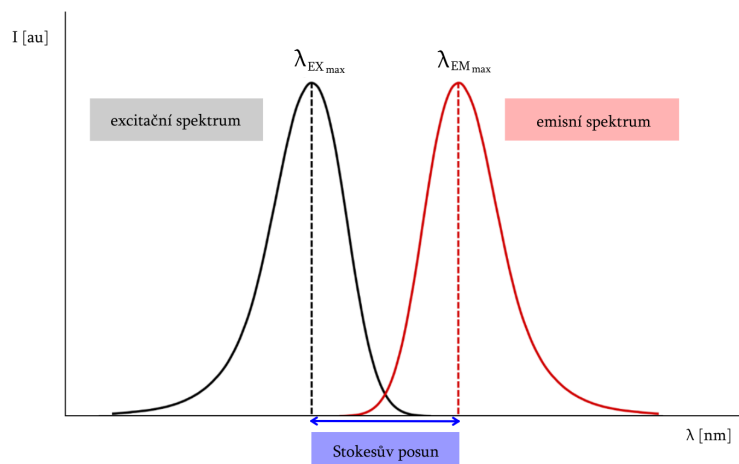
Emisní spektrum, tedy závislost intenzity fluorescence na vlnové délce emitovaného záření, je měřené při neměnné excitační vlnové délce  $\lambda_{EX}$  [17]. Maximální vlnová délka, při které bylo dosaženo nejvyšší intenzity emise, se značí  $\lambda_{EMmax}$  [17]. Celková emise při excitaci více různých fluoroforů bude rovna součtu všech zaznamenaných emisí, podle tzv. aditivního pravidla [12].

Pro mnoho organických molekul platí zákon zrcadlové symetrie mezi absorpcí a emisním spektrem. Symetrie je způsobena stejnou relativní pravděpodobností mezi absorpcí a emisí odpovídajících si vibračních energetických hladin. Při obou procesech získá molekula stejný přírůstek vibrační energie a poloha maxim  $\lambda_{EMmax}$ ,  $\lambda_{EXmax}$  odpovídá nejpravděpodobnější hodnotě tohoto přírůstku. [14]

Tyto vlastnosti shrnuje i Stokesův zákon, podle kterého vlnová délka emitovaného záření je větší nebo rovna vlnové délce excitačního záření [14]. Z tohoto vztahu, který lze vyjádřit rovnicí [18]:

$$\lambda_{EM} \geq \lambda_{EX}, \quad (2.1)$$

vyplývá, že emisní spektrum fluoroforu je vůči excitačnímu spektru posunuto k delším vlnovým délkám o tzv. Stokesův posuv dle obrázku 2.2 [18]. Posuv do oblasti nižší energie (delších vlnových délek) je způsoben ztrátou energie při vibrační relaxaci vyšší vibrační hladiny na hladinu nižší [12].



Obrázek 2.2: Excitační a emisní spektrum, zákon zrcadlové symetrie a Stokesův posun, převzato a upraveno z [18]

Dále pro molekuly platí Kashovo pravidlo, dle kterého je fluorescenční emisní spektrum nezávislé na excitační vlnové délce [12]. Před emisí záření dojde k deexcitaci, při které je přebytečná energie rozptýlena pomocí vibrační relaxace a vnitřní konverze [14]. Proto k fluorescenci dochází z nejnižší vibrační hladiny excitovaného singletového stavu  $S_1$  do stavu základního  $S_0$ , přestože po absorpci záření se molekula může nacházet i na vyšších excitačních energetických hladinách [14]. Rychlost rozptýlení přebytečné energie, pohybující



se v řádu ps, zaručuje nezávislost vlnových délek spekter [14]. Z tohoto pravidla je odvozeno Vavilovo pravidlo, ze kterého vyplývá, že kvantový výtěžek fluorescence je obecně nezávislý na excitační vlnové délce [12].

### 2.1.1.2 Vyhodnocení fluorescence

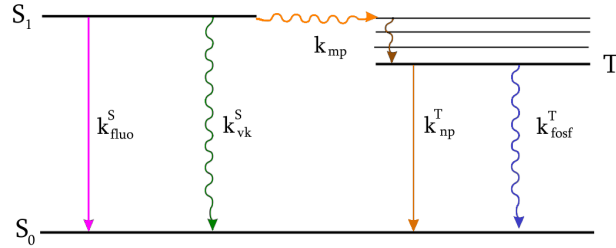
Mezi základní veličiny, které lze použít při charakterizaci a vyhodnocení fluorescenčních spekter patří doba života excitovaného stavu a kvantový fluorescenční výtěžek (resp. energetický fluorescenční výtěžek). [12]

Doba života excitovaného stavu je průměrným časem, ve kterém molekula setrvává na vibrační hladině excitovaného stavu (např.  $S_1$ ), než přejde na svoji základní hladinu  $S_0$  [14]. K určení této doby se užívají konstanty deexcitačních procesů, které jsou schematicky znázorněny na obrázku 2.3 [12]:

- $k_{flu}^S$  rychlostní konstanta fluorescence při přechodu z hladiny  $S_1 \rightarrow S_0$ ,
- $k_{vk}^S$  rychlostní konstanta vnitřní konverze z hladiny  $S_1 \rightarrow S_0$ ,
- $k_{mp}$  rychlostní konstanta mezisystémového přechodu,
- $k_{np}^S$  rychlostní konstanta nezářivého přenosu, která je dána vztahem:

$$k_{np}^S = k_{vk}^S + k_{mp}, \quad (2.2)$$

- $k_{fosf}^T$  rychlostní konstanta fosforescence při přechodu z hladiny  $T_1 \rightarrow S_0$ ,
- $k_{np}^T$  rychlostní konstanta nezářivého přenosu (mezisystémového přechodu) z hladin  $T_1 \rightarrow S_0$ .



Obrázek 2.3: Schematické znázornění rychlostních konstant deexcitačních stavů, převzato a upraveno z [12]

Po absorpci záření excituje určitý počet molekul fluoroforu do vyššího energetického stavu, odkud se pomocí zářivých a nezářivých přechodů navrácí na svoji základní hladinu. Tento proces lze pro molekulu fluoroforu  $A$  popsat diferenciální rovnicí:

$$-\frac{d[{}^1A^*]}{dt} = (k_{flu}^S + k_{np}^S)[{}^1A^*], \quad (2.3)$$

kde  $[{}^1A^*]$  je koncentrace excitovaných molekul. Integrací tohoto vztahu je získána rovnice závislosti pro koncentraci excitovaných molekul:

$$[{}^1A^*] = [{}^1A^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right), \quad (2.4)$$

kde  $[{}^1A^*]_0$  je koncentrace excitovaných molekul  $A$  v čase  $t = 0$  a  $\tau_s$  je doba života excitovaného singletového stavu  $S_1$ . [12]

Tuto dobu života excitovaného singletového stavu  $S_1$  lze definovat jako:

$$\tau_s = \frac{1}{k_{fluo}^S + k_{np}^S}. \quad (2.5)$$

Odtud je možné vyjádřit intenzitu fluorescence  $i_F(t)$  v čase  $t$ , která je přímo úměrná koncentraci excitovaných molekul  $[{}^1A^*]$  dle [12]:

$$i_F(t) = k_{fluo}^S [{}^1A^*] = k_{fluo}^S [{}^1A^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right). \quad (2.6)$$

Kvantový fluorescenční výtěžek je podíl mezi excitovanými molekulami, které se navracují do základního stavu  $S_0$  a emitovanými fotony fluorescence, lze jej popsat pomocí [12]:

$$\Phi_F = \frac{k_{fluo}^S}{k_{fluo}^S + k_{np}^S} = k_{fluo}^S \tau_s. \quad (2.7)$$

Zjednodušeně lze vztah označit jako poměr počtu emitovaných  $N_{EM}$  a absorbovaných  $N_{AB}$  fotonů [19]:

$$\Phi_F = \frac{N_{EM}}{N_{AB}}. \quad (2.8)$$

Pokud pro zářivou dobu života  $\tau_z$  platí:

$$\tau_z = \frac{1}{k_{fluo}^S}, \quad (2.9)$$

pak lze kvantový výtěžek fluorescence vyjádřit rovnicí:

$$\Phi_F = \frac{\tau_s}{\tau_z}, \quad (2.10)$$

kde  $\tau_s$  je doba života excitovaného stavu a  $\tau_z$  je zářivá doba života. [12]

### 2.1.1.3 Zhášení fluorescence

Snižováním fluorescenční intenzity lze označit zhášení fluorescence [12]. Tento jev, vede ke snížení doby života excitovaného stavu a kvantového výtěžku fluorescence, bez změny emisního spektra [20]. Dle charakteru procesu lze hovořit o [12]:

- statickém zhášení,
- dynamickém zhášení,
- samozhášení.

Statické zhášení fluorescence nastává, při kontaktu molekuly fluoroforu a statického zhášedla (např. nukleové kyseliny, těžké kovy, nikotinamid). Kontaktem dochází k tvorbě komplexů, které nevytváří fluorescenci. Výsledná intenzita fluorescence je závislá na tzv. asociační konstantě:

$$K_S = \frac{[F - Q]}{[F][Q]}, \quad (2.11)$$

kde  $[F - Q]$  je koncentrace vytvořených komplexů,  $F$  je koncentrace fluoroforu a  $Q$  je koncentrace zhášedla mimo komplexy. [20]

Při dynamickém zhášení je intenzita fluorescence snížena srážkou mezi molekulou fluoroforu a zhášedla (např. kyslík, oxid dusný  $N_2O$ , halogenidy), která nijak nemění chemickou strukturu molekul. Pro popis zhášení pomocí kolize se využívá Stern-Volmerova rovnice:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + k_q \tau_0 [Q], \quad (2.12)$$

kde  $F_0$  je kvantový výtěžek fluorescence bez zhášedla,  $F$  je fluorescenční výtěžek se zhášedlem,  $k_q$  je zhášecí konstanta,  $\tau_0$  doba fluorescence bez zhášedla a  $Q$  je koncentrace zhášedla. [20]

Pokud je snížena intenzita fluorescence samotným fluoroforem, bez užití zhášedla, je tento proces označován jako samozhášení. Výskyt a rychlost samozhášení ovlivňuje např. koncentrace a hustota fluoroforu. [12]

### 2.1.2 Mechanismy přenosu energie

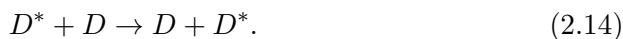
Přenos energie probíhá dle Jablonského diagramu uvedeného na obrázku 2.1 mezi senzibilizátorem, tedy excitovanou molekulou chromoforu (značena \*), která poskytuje volný elektronový pár a molekulou aktivátoru, který poskytnutými elektrony zaplňuje své volné orbitály [16]. Dle chemické struktury vazby lze hovořit o [12]:

- heterogenním přechodu, v případě, kdy jsou molekuly vazby chemicky odlišné,
- homogenním přechodu, pokud jsou identické.

Heterogenní přechod vzniká za předpokladu, kdy se emisní spektrum senzibilizátoru (donoru – D) částečně překrývá s excitačním spektrem aktivátoru (akceptoru – A), tento proces lze vyjádřit donor-akceptorovou rovnicí [12]:



V případě homogenního přechodu je proces samovolně opakovatelný a excitační je uskutečněna energetickou migrací přes několik molekul (tzv. excitačním přenosem) [12]. Princip přechodu energie lze popsat pomocí donor-donorového vztahu, kde molekuly donoru mají funkci senzibilizátoru i aktivátoru [12]:



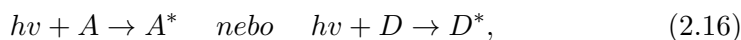
Mechanismy přenosu elektronové energie lze z hlediska výměny fotonů mezi jednotlivými molekulami rozdělit na [12]:

- zářivé, kdy dochází k výměně fotonu,
- nezářivé, kdy fotony vyměňovány nejsou (možné uplatnění tzv. tunelování fotonu).

Zářivý (resp. triviální) přenos energie je uskutečněn pokud excitovaná molekula senzibilizátoru emituje záření, které je následně reabsorbováno molekulou aktivátoru (akceptoru, donoru). K nezářivému heterogennímu přenosu energie dochází pokud jsou absorbovány pouze molekuly senzibilizátoru, konečným výsledkem jsou excitované molekuly aktivátoru, které však budičí záření neabsorbují. Při přenosu tedy nedochází k emisi záření senzibilizátoru. [12]

### 2.1.2.1 Zářivý přenos energie

Foton je při zářivém přenosu spontánně emitován excitovaným donorem ( $D^*$ ) a následně je absorbován akceptorem (A) v případě heterogenního přechodu, popř. donorem (D) v případě homogenního přechodu. Princip lze popsat pomocí rovnic:



kde  $h$  je Planckova konstanta a  $v$  je frekvence elektromagnetického záření. [12]

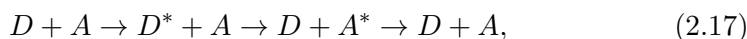
K realizaci tohoto přenosu dochází bez nutné interakce mezi molekulami, přesto je však pravděpodobnost jeho výskytu závislá na mnoha faktorech, např. průměrné vzdálenosti donoru a druhé molekuly vazebního páru, která musí být větší, než je vlnová délka fotonu, kvantovém výtěžku emitovaného donoru, koncentraci molekul a absorpčních schopnostech akceptoru či překrytí excitačního spektra akceptoru a emisního spektra donoru, aby mohl být akceptorem absorbován donorem emitovaný foton. [12]

Pokud je zářivý přenos uskutečněn mezi identickými molekulami, dochází znovu zachycením emitovaných fotonů k nárůstu doby života excitovaného donoru. Pokud doba života molekul a kvantový výtěžek emitovaného donoru se zvyšujícím se množstvím akceptoru klesá, lze hovořit o tzv. koncentračním zhášení. Takto stimulovaný přenos energie se již neřadí k triviálnímu principu, který vychází ze spontánní emise fotonu donorem, řadí se k nezářivým přenosům energie. [12]

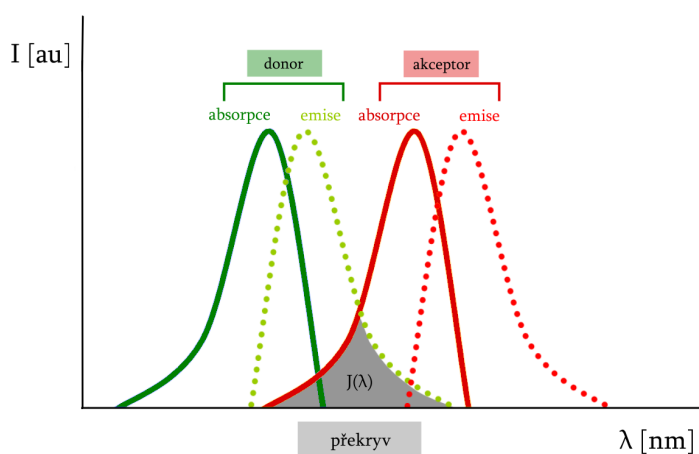
### 2.1.2.2 Nezářivý přenos energie

Při nezářivém přenosu energie je donor (D) stimulován akceptorem (A) k odezdání své excitační energie bez emise a reabsorpce fotonu. K přenosu dochází, pokud je vzdálenost mezi molekulami vazebního páru kratší, než je vlnová

délka a přenos energie je výsledkem (krátké či dlouhé) vzájemné interakce molekul. Pak se přenos může principiálně opakovat dle:



dokud jsou splněny podmínky jeho vzniku, ke kterým patří nutnost překrytí emisního spektra donoru s absorpčním spektrem akceptoru dle obrázku 2.4. Pak několik vibračních hladin donoru leží na stejné energetické úrovni, jakou mají energetické přechody akceptoru, a přenos energie může být realizován. [12]



Obrázek 2.4: Překrytí emisního spektra donoru a absorpčního spektra akceptoru,  $J(\lambda)$  značí spektrální integrál překrytí, inspirováno [9]

Energetický přenos je výsledkem interakčních mechanismů, které se liší svým principem a dosahem. Lze uvažovat interakce:

- mezimolekulárního orbitálního překrývání (na krátké vzdálenosti  $< 1$  nm),
- coulombické (na dlouhé vzdálenosti mezi 8-10 nm).

Interakce mezimolekulárního orbitálního překrývání zahrnují elektronovou výměnu (Dexterův mechanismus) doplněnou o nábojové rezonance. Pro Coulombické interakce jsou uvažovány v delším rozsahu dipól-dipólové interakce (Försterův mechanismus) a v rozsahu kratším interakce multipolární. [12]

### Dexterův mechanismus

Přenos energie může probíhat pomocí Dexterova mechanismu, kolizní výměnou elektronu mezi donorem a akceptorem [12]. Aby došlo k této výměně je nutné překrytí vlnových funkcí, tedy překrytí emisních spekter donoru s absorpčními spektry akceptoru doprovázené velmi krátkou vzdáleností mezi molekulami srovnatelnou s kolizním průměrem [6].

Tento princip přenosu energie nastává, pokud si dvě molekuly či jejich části vzájemně vyměňují elektrony dle Wignerova pravidla. Přenos probíhající za singlet-singletového (S-S) stavu lze vyjádřit rovnicí:

$${}^1D^* + {}^1A \rightarrow {}^1D + {}^1A^*, \quad (2.18)$$

kdy je singletovou skupinou produkována další singletová skupina. [6]

Tento přenos je obecně spojován s principem zhášení, tedy s postupným snižováním fluorescence. Konstanta rychlosti přenosu energetické výměny je dána vztahem:

$$k_{dexter} = J(\lambda) K \exp\left(\frac{-2R_{DA}}{L}\right), \quad (2.19)$$

kde  $J(\lambda)$  je normalizovaný spektrální integrál překrytí,  $K$  je konstanta experimentu,  $R_{DA}$  je vzdálenost mezi donorem a akceptorem a  $L$  je součet van der Waalsova poloměru. Odtud je zřejmé, že se rychlost přenosu exponenciálně snižuje s rostoucí vzdáleností mezi molekulami, a proto probíhá pouze na krátké vzdálenosti. Tento vztah, lze upravit na:

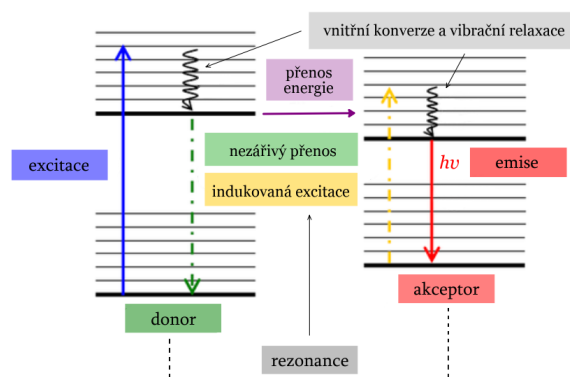
$$k_{dexter} \approx \frac{D_D^2 D_A^2}{R_{DA}^6}, \quad (2.20)$$

kde  $D_D$  je přenosová vzdálenost mezi dipólem a donorem,  $D_A$  je přenosová vzdálenost mezi dipólem a akceptorem. [6]

### Försterův mechanismus

Na delší vzdálenosti při dipólových Coulombických interakcích může být energie přenášení pomocí tzv. Försterova rezonančního přenosu energie (*Förster resonance energy transfer* – FRET) [9]. Tento jev je výsledkem elektromagnetického přenosu energie excitovaného dipólu na akceptor [12]. Aby byl přenos realizovatelný, je nutné spektrální překrytí, které zaručuje tzv. rezonanci, tedy že ztracená energie donoru při přechodu do základního stavu může excitovat akceptor [9]. Ve srovnání s Dexterovým mechanismem však není vyžadováno překrytí vlnových funkcí [12]. Dalším faktorem, který rezonanci ovlivňuje, je orientace emisního dipólu donoru a absorpčního dipólu akceptoru [9].

Princip procesu je uveden na obrázku 2.5. Donor (D) je excitován pomocí fotonu a během procesu relaxace dle Kashova pravidla přechází na nejnižší excitační hladinu singletového stavu  $S_1$ . Pokud je akceptor (A) ve vhodné vzdálenosti, může jej energie uvolněná při návratu elektronu na základní hladinu stavu  $S_0$  excitovat, zde donor s akceptorem rezonuje. Po excitaci excitovaný akceptor vyžáří foton a vrací se do svého základního stavu, pokud tyto stavy existují. [9]

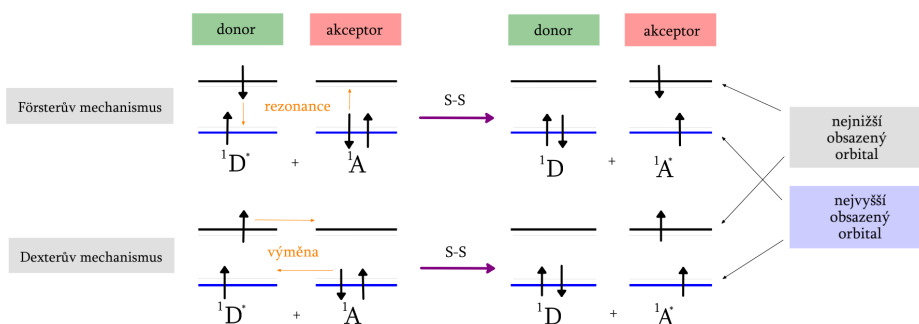


Obrázek 2.5: Princip Försterova mechanismu energie, převzato a upraveno z [9]

Celý mechanismus může probíhat za singlet-singletového (S-S) stavu, který je totožný se stavem Dexterova mechanismu [9]:



Rozdíl mezi výměnným elektronovým (Dexterovým) a dipólově-dipólovým (Försterovým) mechanismem přenosu energie je pro singlet-singletový stav zřejmý z obrázku 2.6. [9]



Obrázek 2.6: Srovnání Försterova a Dexterova mechanismu přenosu energie pro singlet-singletový stav, převzato a upraveno z [9]

Jako Försterova vzdálenost je označován parametr, který ovlivňuje účinnost celého procesu, a je založen na Försterově analýze [9]. Tuto vzdálenost lze popsat pomocí:

$$R_0^6 \approx \kappa^2 \Phi_D J(\lambda) n^{-4}, \quad (2.22)$$

kde  $R_0$  je Försterova vzdálenost (poloměr),  $J(\lambda)$  je integrál spektrálního překrytí,  $n$  je index lomu a  $\kappa^2$  je koeficient směrové orientace přechodových dipólů,

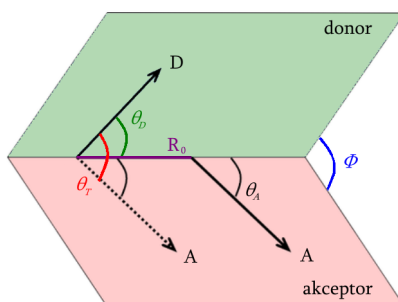
## 2. TEORETICKÁ ČÁST

---

který udává kvantitativní hodnotu interakcí mezi dvěma dipólovými momenty a lze jej určit pomocí:

$$\kappa^2 = (\sin\theta_D \sin\theta_A \cos\phi - 2\cos\theta_D \sin\theta_A)^2, \quad (2.23)$$

dle úhlů vyznačených na obrázku 2.7 [9].



Obrázek 2.7: Orientace přechodových dipólu, převzato a upraveno z [9]

Tento koeficient může nabývat teoreticky hodnot od 0, kdy jsou dipóly na sebe kolmé, až k hodnotě 4, kdy jsou dipóly vzájemně kolineární. Pokud jsou přechodové dipóly paralelní pak je  $\kappa^2$  rovna 1 [9].

Účinnost přenosu je v případě křemíku a tenké vrstvy molekulárního barviva nepřímo úměrná třetí mocnině vzdáleností dle:

$$E = \frac{1}{1 + \left(\frac{r}{R_0}\right)^3}, \quad (2.24)$$

kde  $r$  je vzdálenost mezi donorem a akceptorem a  $R_0$  je uvedená Försterova vzdálenost (poloměr) [21]. Tuto účinnost lze také vyjádřit pomocí doby fluorescenčního dohasínání vztahem:

$$E = k_T \tau_{DA}, \quad (2.25)$$

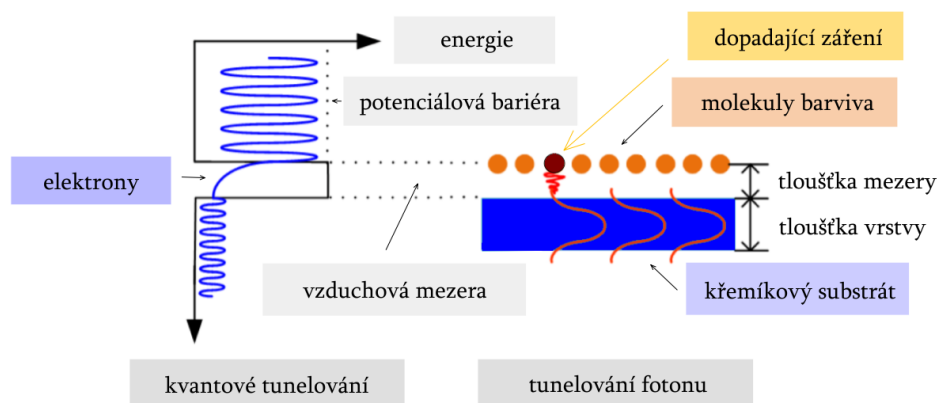
kde  $k_T$  je konstanta rychlosti energetického přenosu mezi dvěma fluorofory,  $\tau_{DA}$  je doba života emise donoru v blízkosti akceptoru a  $\tau_D$  je doba života emise donoru bez přítomnosti akceptoru [22].

### Tunelování fotonu

Pokud je při nezářivých přenosech energie vzdálenost mezi molekulami vazebního páru menší, než je vlnová délka světla, může dojít k tzv. tunelování fotonu [4], kdy dipól chromoforu interaguje např. s křemíkovým substrátem pomocí evanescentních vln šířených na povrchu [23]. Tento proces je podobný důsledku kvantové mechaniky – kvantovému tunelování elektronů potenciální



bariérou [24], která by v případě křemíku a tenké vrstvy molekulárního barviva byla tvořena součtem vnitřních reflexí [4]. Srovnání kvantového tunelování elektronů, kdy částice přechází vzduchovou mezerou, přestože je energie molekul menší, než je energie potenciálové bariéry, a princip tunelování fotonů je uveden na obrázku 2.8 [24].



Obrázek 2.8: Srovnání kvantového tunelování elektronu a tunelování fotonu, převzato a upraveno z [24]

Tunelování fotonu lze stejně jako FRET charakterizovat měřením doby života fluorescence, která je závislá na počtu optických módů, které jsou ovlivnitelné volbou tloušťky substrátu [23].

### Přístupy k senzitivaci a sledování nezářivého přenosu energie

Většinu případů senzitivizačních procesů u křemíku lze popsat pomocí systému interakcí mezi dipólem a polovodičovou strukturou, jejíž teoretické základy popsal Kuhn, který se věnoval systému molekula-zrcadlo, ve smyslu zářivých interakcí (interference vyzářeného fluorescenčního záření s odraženou fluorescencí od povrchu zrcadla) [5]. Tento systém plně neodpovídal naměřeným experimentálním výsledkům jiných skupin, proto teorii dále rozvíjeli Chance, Prock a Silbey, kteří do modelu zahrnuli i nezářivé procesy a evanescentní vlny [15]. V jejich modelu bylo pro krátké vzdálenosti (okolo 1 nm a menší) použito zpřesnění využitím Försterova rezonančního přenosu energie, který se do té doby používal pouze pro popis interakcí molekul [15].

V současné době se výzkum věnuje senzitivaci křemíku pomocí nezářivého přenosu energie zejména využitím FRET, přestože jsou využívány systémy větší než 1 nm, např. při depozici kvantových teček dosahují systémy až několika nm [25]. Experimentálně byl přenos sledován u vzorků křemíku s vrstvami organických barviv např. u Rhodaminu 6G [23], pyrenu na mezivrstvách Xe [26], oxazinu [27], či tetracenátu na mezivrstvách LiF [28], dále u monovrstev fluorescenčních barviv deponovaných technikou Langmuir-Blodgettové [29]

užitím perylenů [4] a cyaninů s mezivrstvou kyseliny stearové [10], již zmíněné depozice kvantových teček s použitím koloidních polovodičových krystalů [25], monokrystalů CdSe/ZnS [30] či kaskádní dvouvrstvy CdTe [31] a také použitím zeolitních struktur např. při depozici monovrstev derivátů perylenů na strukturách typu L [32].

U experimentálních výsledků je pak pro popis často využíváno pouze Försterova rezonančního přenosu energie, při zanedbání mechanismu tunelování fotonů [26] nebo [33]. Jiné přístupy však kombinují FRET a tunelování fotonů, které vysvětluje např. Fang [23] a které bylo již zmíněno i v Chance-Prock-Silbey modelu [15], přestože nebylo vysvětleno explicitně. Försterův mechanismus popisující rezonanci byl zaznamenán u vzdáleností mezi dipólovými páry menšími než 5 nm [4], popř. [34], tunelování bylo sledováno pro vzdálenosti v rozmezí 10-50 nm [4], kde při 30 nm byla zaznamenána až 70% emise fotonů fluorescenčního barviva [23].

## 2.2 Tenké molekulární vrstvy určené k senzitivaci křemíku

K senzitivaci křemíku jsou díky široké dostupnosti, vysokým kvantovým výběžkům a spektrům z viditelné oblasti záření využívány molekulární barviva organických sloučenin ve formě fluorescenčních sond [12]. Tyto struktury bývají deponovány ve vrstvách, jejichž tloušťka dosahuje řádu nanometrů, a které jsou označovány jako tenkovrstvé [35]. Práce je zaměřena na charakteristické vlastnosti barviv ze skupin rhodaminů, kumarinů, perylenů a způsoby tenkovrstvých depozic, které byly využity v experimentální části práce.

### 2.2.1 Molekulární barviva vhodná k senzitivaci křemíku

Fluorescenční barviva (resp. fluorofory) jsou látky, u kterých lze při dopadu a absorpci záření z viditelné či ultrafialové oblasti sledovat luminiscenční vlastnosti [14]. Fluorescenční molekuly se dělí na [14]:

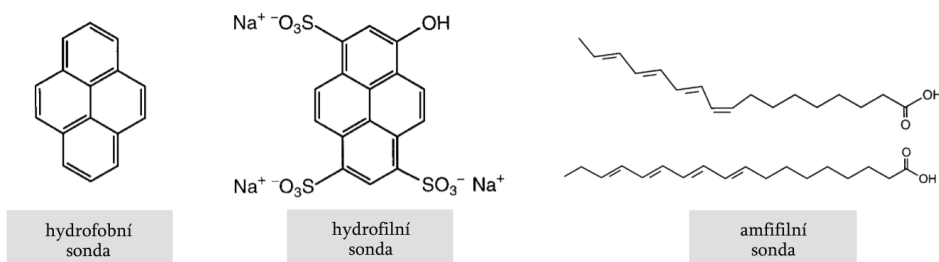
- vnitřní fluorofory (též přirozené),
- vnější kovalentně navázané fluorofory (fluorescenční značky),
- vnější asociační fluorofory (fluorescenční sondy).

Pokud je zkoumaná látka či její část vnitřním fluoroforem, pak sama vykazuje fluorescenční vlastnosti (např. aromatické aminokyseliny – tryptofan, fenylalanin, tyrozin). [12]

Většina látek tuto schopnost nemá, nebo je jejich intenzita není dostatečná [14]. Proto je využíváno nevlastní fluorescence, tedy fluorescenčních značek nebo sond, jejichž molekuly se kovalentními vazbami vážou ke zkoumané struktuře [14]. Tím umožňují značení určitého typu molekul, jejich následné zobrazování a lokaci (např. při imunofluorescenčních metodách, kdy je využíván 5-TRITC – tetramethyl-rhodamin-5-isothiokyanát) [12]. Naopak molekuly fluorescenčních sond se ke sledované látce vážou nekovalentně a jejich chování je silně závislé na vlastnostech prostředí (např. polaritě, viskozitě, tlaku či teplotě) [12]. Sondy lze dělit dle jejich strukturálního charakteru dle obrázku 2.9 na [12]:

- hydrofobní (odpužující molekuly vody, např. pyren),
- hydrofilní (přitahující molekuly vody, např. pyranin),
- amfifilní (neboli amfipatické, jejichž molekuly obsahují hydrofilní a hydrofobní část, např.  $\alpha$ -parinarová nebo  $\beta$ -parinarová kyselina).

Molekuly fluorescenčních sond jsou často organického aromatického charakteru (s nízkým poměrem vazby C-H). Obecně uhlovodíky bez dvojných vazeb luminiscenci nevykazují a alifatické uhlovodíky (nearomatické uhlovodíky s vysokým poměr vazby C-H) s dvojnými vazbami ji vykazují jen vzácně. [14]



Obrázek 2.9: Strukturální charakter fluorescenčních sond, příklad struktury hydrofobní (pyren), hydrofilní (pyranin) a amfifilní (horní: kyselina  $\alpha$ -parinarová, spodní: kyselina  $\beta$ -parinarová), převzato z [12]

Fluorescenční charakteristiky jsou spojené s elektronovými orbitálními přechody, které lze dle energetické náročnosti seřadit v následujícím pořadí [12]:

$$n \rightarrow \pi < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*. \quad (2.26)$$

Alifatické nasycené uhlovodíky mají pouze elektronový přechod  $\sigma\text{-}\sigma^*$ , pro který je nutná vysoká hodnota energie, a proto nespádají do viditelné ani ultrafialové oblasti. Aromatické a nenasycené alifatické uhlovodíky obsahují  $\pi$ -elektrony, proto vykazují nízkoenergetické viditelné  $\pi\text{-}\pi^*$  přechody. Aromatické sloučeniny obsahují heteroatomy (např. N, O, S), proto u nich nastává nízkoenergetický přechod  $n\text{-}\pi^*$ , jehož energie je nižší než energie  $\pi\text{-}\pi^*$  přechodu. U substituovaných aromatických uhlovodíků může nastat jak přechod  $n\text{-}\pi^*$ , tak přechod  $\pi\text{-}\pi^*$ . [12]

Kvantové výtěžky fluorescence jsou vysoké pro látky s  $\pi\text{-}\pi^*$  přechody, pro sloučeniny s  $n\text{-}\pi^*$  naopak malé. Doba života (dohasínání) sloučeniny s  $\pi\text{-}\pi^*$  přechodem je ve srovnání s  $n\text{-}\pi^*$  přechodem kratší (až stonásobně). Proto výběr fluorescenční sondy bývá zejména z řad heterocyklických sloučenin či polycyklických aromatických uhlovodíků. [12]

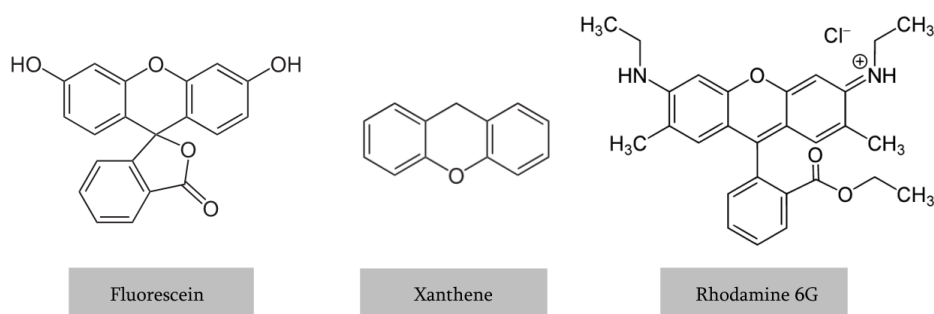
### 2.2.1.1 Heterocyklické sloučeniny

Molekulární struktury heterocyklických sloučenin obsahují jeden nebo více heterocyklických atomů dusíku a mají nízkoenergetický  $n\text{-}\pi^*$  přechod (s malým fluorescenčním kvantovým výběžkem). Jejich fluorescenční vlastnosti jsou silně závislé na rozpouštědle a vlastnostech prostředí. Kvantový výběžek může růst např. při užití rozpouštědla na bázi alkoholu, kdy dochází k vytvoření vodíkové vazby mezi molekulami rozpouštědla a atomy dusíku. Přechod z nepolárního do polárního prostředí může vyvolat posun fluorescenčního spektra k vyšším vlnovým délkám. Některé sloučeniny obsahující atom dusíku (např. s pyrrolovým kruhem) vykazují velký kvantový výtěžek fluorescence. Tyto molekuly však vykazují vlastnosti  $\pi\text{-}\pi^*$  přechodu. [12]

Mnoho v praxi užívaných fluorescenčních sond je heterocyklického charakteru [36]. Užívané jsou rhodaminy a kumariny, dále pak fluorescein a jeho deriváty, pyroniny nebo oxaziny [12].

## Rhodaminy

Dle struktury patří rhodaminy (společně s fluoresceinem a jeho deriváty) do skupiny fluorescenčních barviv odvozených od xanthenu, se strukturou uvedenou na obrázku 2.10 [37]. Obecně mají rhodaminy úzká absorpční i emisní spektra a malý Stokesův posun [12]. Excitační rozsah se pohybuje v rozmezí vlnových délek od 500 do 700 nm [36]. Díky svým vlastnostem patří mezi nejpoužívanější Rhodamin 6G (R 6G), Rhodamin 123 nebo Rhodamin B [36].



Obrázek 2.10: Chemická struktura fluoresceinu, základního xanthenu a Rhodaminu 6G, převzato z [37]

Rhodamin 6G (sumárním vzorcem značený  $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ ) rozpuštěný v ethanolu byl použit i v experimentální části této práce. Tato sloučenina práškové formy, sytě červené barvy, je rozpustná ve vodě i v dalších alkoholech (např. methanolu, propanolu, butanolu, isopropylalkoholu (IPA) či methoxyethanolu). Ve vodném prostředí při vyšších koncentracích (od  $1 \cdot 10^{-5}$  M) má tendenci vytvářet dimery, jejichž maximální emise se nachází v oblasti žluté barvy v rozmezí od 560 do 585 nm. V alkoholech tyto dimery vytvářeny nejsou, převládá pouze monomerní emise a emisní maximum se pohybuje okolo modro-zelené barvy cca 500 nm. [37]

## Kumariny

Kumarin, sumárně značený  $C_9H_6O_2$ , společně se svými deriváty (např. umbeliferon – 7-hydroxykumarin, aeskuletin – 6,7-dihydroxykumarin) vzniká v rostlinách jako produkt biosyntézy fenylalaninu. Chemická struktura kumarinu a od něj odvozených sloučenin je na obrázku 2.11. [37]

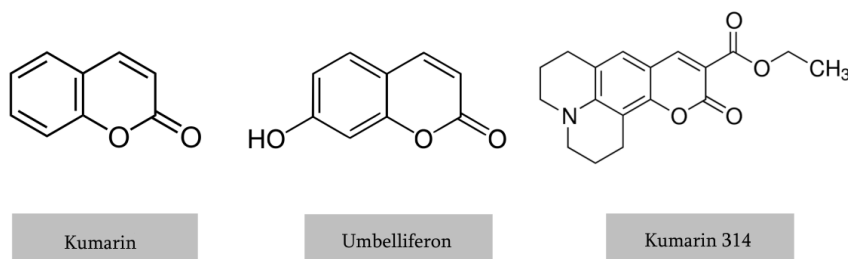
Samotný kumarin má velmi nízký fluorescenční kvantový výtěžek [38]. Při vhodné substituci základní molekuly hydroxylovou skupinou však dochází ke vzniku sloučeniny schopné emitovat i v oblasti viditelného spektra (v řádu 400–500 nm) [37]. Nevýhodou takto substituované sloučeniny je její vysoká závislost na změně pH [38].

V experimentální části práce byl využit Coumarin 314 rozpuštěný v ethanolu. Tento sytě žluto-oranžový prášek je, stejně jako R 6G, rozpustný ve

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

---

vodě i v dalších alkoholech (např. dimethylalkoholu, chlorbenzenu, acetonitrilu, benzenu) s maximem emise v rozsahu 460-480 nm. [38].



Obrázek 2.11: Chemická struktura kumarinu, umbelliferonu a Coumarin 314, převzato z [37]

### 2.2.1.2 Substituované aromatické uhlovodíky

Vlastnosti sloučeniny závisí na charakteru, počtu a poloze užitých substituentů navázaných na aromatickou strukturu uhlovodíků. Připojené skupiny řetězců mění polohu nejnižších vibračních hladin excitovaných stavů, a tedy i charakteristiku fluorescence. [12]

Na aromatickou molekulu mohou být substituovány těžké atomy (halogeny, např. B, I), které zapříčiní rychlé zhášení fluorescence. S rostoucím atomovým číslem se zvyšuje pravděpodobnost mezisystémových přechodů (fosforescence), proto fluorescence rychleji zaniká a fluorescenční spektra se posouvají k vyšším vlnovým délkám. [12]

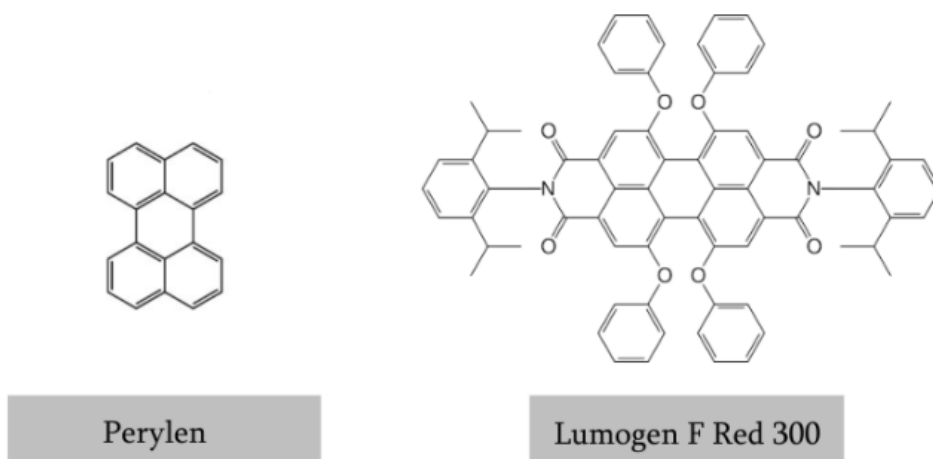
Substituenty aromatických uhlovodíků mohou mít elektrondonorní charakter (karboxylové skupiny, např. -OH, -OR, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR), který zvyšuje fluorescenční i fosforescenční kvantový výběžek. Dochází k posunu absorpčního i emisního spektra k vyšším vlnovým délkám. Výsledná spektra však ve srovnání se spektrem základního aromatického uhlovodíku působí jako široká a beztvářá. [12]

Přítomnost elektronakceptorních substituentů (karboxylové skupiny, jako např. -COO<sup>-</sup>, -COOH) u aromatických molekul má rozdílné fluorescenční vlastnosti závislé na pH. Bazická forma karboxylové skupiny (-COO<sup>-</sup>) má vertikální orientaci vzhledem k aromatickému kruhu, která nijak neovlivňuje  $\pi$ -elektronový systém a fluorescenční vlastnosti takto substituovaných sloučenin jsou shodné se strukturami nesubstituovaných uhlovodíků. Kyselá forma karboxylové skupiny (-COOH) je naopak orientována v jedné rovině s aromatickým kruhem, se kterým reaguje a mění se na  $\pi$ - $\pi^*$  přechod. Výsledná fluorescenční spektra jsou široká, nepřilíš strukturovitá a fluorescenční kvantový výběžek je nízký. [12]

Často používané fluorescenční sondy z řad substituovaných aromatických uhlovodíků jsou peryleny. Mezi další hojně užívané patří fluoreny, antracény či pyreny. [39]

## Peryleny

Peryleny jsou polycyklické aromatické uhlovodíky hnědožluté barvy s vlastnostmi molekul aromatického jádra substituovaného těžkými atomy s chemickým sumárním názvem  $C_{20}H_{12}$  [39]. Krystalická strukturu tvoří dvě molekuly naftalenu spojené mezi 1. a 8. pozicí C-C vazbou dle obrázku 2.12 [37].



Obrázek 2.12: Chemická struktura peryleny a jeho derivátu Lumogenu F Red 300, převzato z [37]

Sloučeniny perylenů jsou dobře rozpustné ve většině organických rozpouštědel. Zejména vhodná jsou nepolární rozpouštědla s nízkou permitivitou (např. aceton, *n*-heptan). Fluorescenční vlastnosti jsou přímo ovlivňovány rozpustností v daném prostředí. Většina sloučenin užívaná v rámci fluorescenčních sond má velký kvantový výtěžek fluorescence a vysokou tepelnou i fotochemickou stabilitu. [39]

V experimentální části práce byl využit derivát peryleny Lumogen F Red 305 práškové formy oranžovo-hnědé barvy rozpuštěný v toluenu [37]. Krystalická struktura této sloučeniny je na obrázku 2.12. Mezi vhodná rozpouštědla tohoto barviva dále patří ethanol 99,5 %, isopropylalkohol (IPA), aceton, xylen a benzyl alkohol. Při rozpuštění v  $CH_2Cl_2$  (dichlormethan DCM) dosahuje roztok absorpčního maxima při vlnové délce 578 nm a emisního maxima při 613 nm [37]. Pro optimalizaci vlastností může být rozpouštědlo doplněno (či zcela vyměněno) za polymethylmethakrylát (PMMA) [40].

### 2.2.2 Způsoby depozice tenkých molekulárních vrstev

Tenké vrstvy jsou materiálové struktury o tloušťce v řádu několika nanometrů až mikrometrů nanesené na vhodně zvoleném substrátu (podložce) [35]. K jejich vytvoření se užívají dva odlišné způsoby nanášení [35]:

- chemické,
- fyzikální.

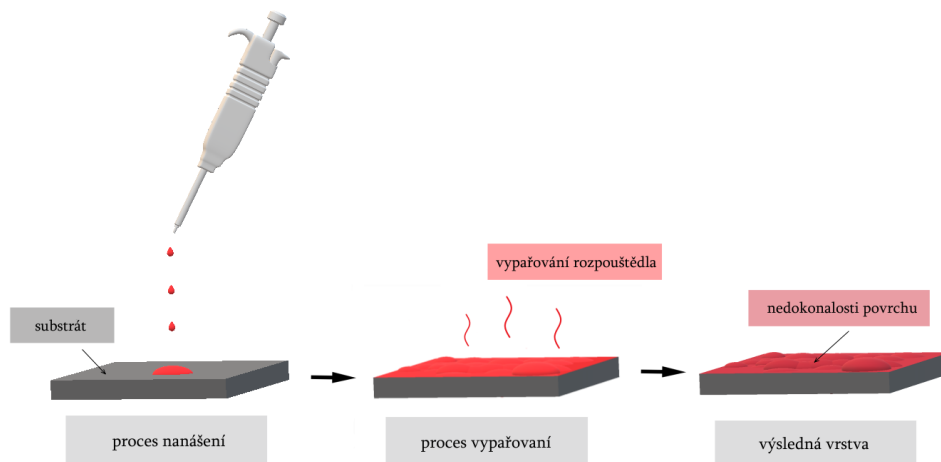
Při chemickém nanášení prochází kapalný prekurzor chemickou změnou, kdy na substrátu, na který je nanesen, zanechá pevnou vrstvu. Mezi chemické způsoby depozice patří například *drop-casting* (přímé nanesení a odpaření), *spin-coating* (rotační nanášení), technika Langmuir-Blodgettové, metoda kondenzace *sol-gel*, *dig-coating* (nanášení ponořováním), chemické naprašování či pokovování, chemické vakuové nanášení, plazmové odpařování nebo chemická depozice na atomární či molekulární úrovni. [35]

Na rozdíl od chemické depozice fyzikální depozice využívá mechanických, elektromechanických či termodynamických prostředků ke vzniku tenké vrstvy. Mezi fyzikální způsoby depozice jsou pak řazeny metody jako teplotní odpařování, odpařování elektronovým paprskem, naprašování, depozice využívající katodového oblouku či laserové pulzní depozice. [35]

Při nanášení tenkých molekulárních vrstev organických barviv jsou využívány metody chemické depozice, nejčastěji pak metoda *drop-casting* [41], *spin-coating* [13] nebo depoziční technika Langmuir-Blodgettové [42].

### 2.2.2.1 *Drop-casting* (přímé nanesení a odpaření)

Jako *drop-casting* je označována metoda depozice tenkých vrstev, která vzniká nanášením zvoleného množství roztoku materiálu rozpuštěného ve vhodné vybraném rozpouštědle, na plochý povrch substrátu o velikosti jednotek cm a následných odpařením rozpouštědla roztoku. Odpařování může být provedeno jako nízkoteplotní (při pokojové teplotě okolo 25 °C), nebo vysokoteplotní (zahřátím substrátu na teplotu vyšší). [41]



Obrázek 2.13: Krokový princip metody *drop-casting*, inspirováno [43]

K nanášení roztoku bývá nejčastěji užívána laboratorní pipeta. Princip metody *drop-casting* je uveden na obrázku 2.13. [43]

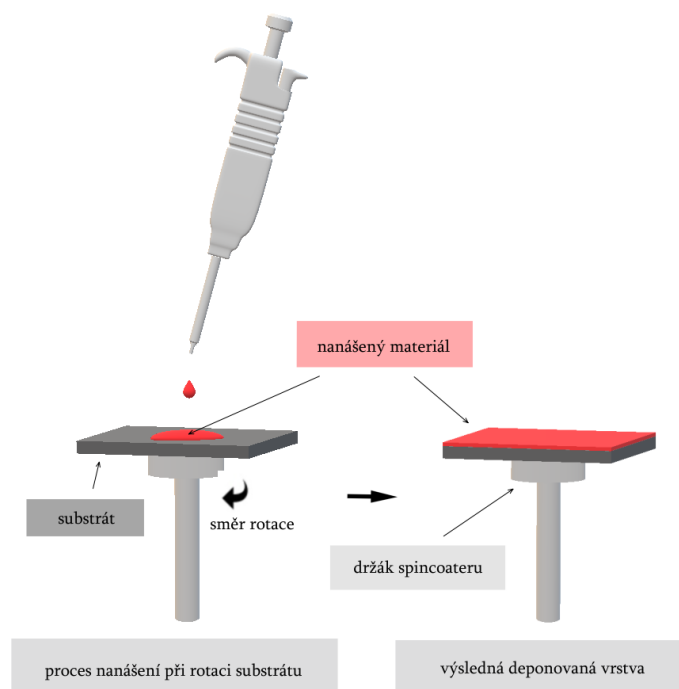
Mezi hlavní výhody této metody lze zařadit její rychlost a jednoduchost její aplikace. Výsledná tloušťka vytvořené vrstvy však nebývá stejnoměrná. Po odpaření rozpouštědla se zvyšuje pravděpodobnost vzniku prasklin či jiných nedokonalostí na naneseném povrchu. [41]



### 2.2.2.2 *Spin-coating* (rotační nanášení)

*Spin-coating* je metoda rotačního nanášení využívaná pro tvorbu uniformních vrstev nanášených z kapalně fáze, kdy je materiál vrstvy nejdříve rozpuštěn ve zvoleném rozpouštědle, na ploché substráty velikosti v řádu jednotek až desítek cm. Princip metody spočívá v aplikaci deponovaného materiálu na horizontálně uchycený substrát v těle *spincoateru* a jeho následnému rozprostření po povrchu substrátu působením odstředivých sil. Síly vznikají díky rotaci upevněného substrátu, a to až rychlostí tisíce otáček za minutu (RPM). [13]

Pokud je materiál nanášen na nerotující substrát, lze depozici označit za statickou. V opačném případě pak za dynamickou. V případě dynamického nanášení je deponovaný materiál na povrch substrátu „sprejován“. Dynamická depozice je znázorněna na obrázku 2.14. [13]



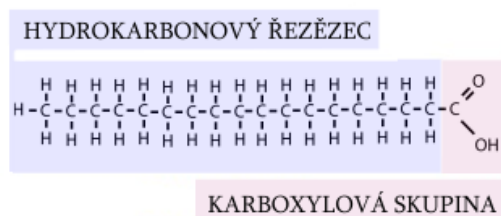
Obrázek 2.14: *Spin-coating*, princip dynamické depozice, inspirováno [13]

Tenká vrstva vzniká v závislosti na mnoha parametrech, jako je akcelerace rychlosti a celková rychlost otáčení, viskozita a koncentrace deponovaného materiálu nebo těkavost použitého rozpouštědla [13]. Technické parametry depozice lze snadno nastavit, proto mezi hlavní výhody této metody patří její dobrá reprodukovatelnost a snadná aplikovatelnost [13]. Za omezující faktor metody lze považovat velikost vzorků depozice. S rostoucí velikostí substrátů klesá kvalita nanášených tenkých vrstev. [44]

### 2.2.2.3 Technika Langmuir-Blodgettové

Depoziční technika Langmuir-Blodgettové (LB) je založena na principu nanášení tenkých monomolekulárních filmů v kapalině nerozpustné aktivní látky na povrch pevného substrátu, který je v kapalině smáčen. Výsledné tenké vrstvy mohou být tvořeny jedním nebo i desítkami těchto filmů. [42]

Jako aktivní látky jsou užívány amfifilní organické molekuly, které obsahují hydrofilní (přitahující molekuly vody) a hydrofobní (odpužující molekuly vody) část [42]. Obecně tyto látky snižují povrchové napětí [42]. Často užívanou amfifilní molekulou (resp. *spacerem*) je kyselina stearová (SA), jejíž strukturní vzorec je na obrázku 2.15 [45]. Tato nasycená mastná kyselina je složena z hydrofilní karboxylové skupiny (-COOH) tzv. hlavy (značena kolečkem) a hydrofobního hydrokarbonového řetězce (C-H) tzv. ocasu (značena čárou) [45].



Obrázek 2.15: Vzorec kyseliny stearové (SA), převzato a upraveno z [45]

Tvorba LB filmu na pevném substrátu je prováděna pomocí speciální LB nanášecí aparatury, která je tvořena několika částmi dle obrázku 2.16. Do Langmuirovy vaničky z hydrofobního materiálu je vlévána kapalná subfáze (např. demineralizovaná voda), na níž je nanášena vrstva aktivní látky (např. SA), která má být deponována. Na jednom či obou krajích vaničky se nachází pohyblivé bariéry z hydrofilního materiálu, které slouží ke kontrolovanému pohybu definovanou rychlostí, a tedy udržování konstantních hodnot zvolených parametrů. K získání informací o povrchovém tlaku je používán senzor pracující např. na principu vyvažování Wilhelmyho destičky, kdy je měřena síla potřebná k vyvážení svislé destičky (např. z platiny) vnořené do kapaliny připevněné na vlákně velmi citlivých vah [46]. Tímto způsobem jsou měřeny hodnoty povrchového napětí na rozhraní kapalná subfáze-aktivní látka-vzduch. Součástí aparatury je i pohyblivý držák substrátu, který umožňuje jeho kontrolované smáčení. [47]

Celý proces depozice je řízen softwarem, který kontroluje rychlost stlačování vrstvy aktivní látky pomocí bariér, rychlost a směr smáčení pevného substrátu a povrchový tlak. Průběh komprese aktivní vrstvy je zaznamenáván pomocí izotermy, křivky závislosti povrchového tlaku  $\Pi$  [mN/m] na teoretické ploše jedné molekuly  $a$  [nm<sup>2</sup>/molekulu]. Zmíněné parametry lze stanovit dle:

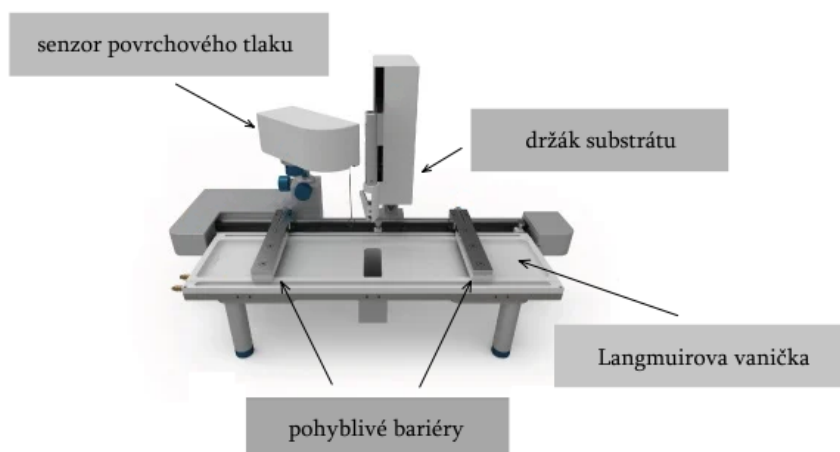
$$\Pi = \gamma_0 - \gamma, \quad (2.27)$$

## 2.2. Tenké molekulární vrstvy určené k senzitivizaci křemíku

kde  $\gamma_0$  je povrchové napětí kapalně subfáze a  $\gamma$  je povrchové napětí s nanášenou vrstvou molekul aktivní látky a užitím

$$a = \frac{A}{cN_aV}, \quad (2.28)$$

kde  $A$  je plocha aktivní vrstvy,  $c$  je molární koncentrace nanášeného roztoku,  $N_a$  je Avogadrova konstanta a  $V$  je objem nanášeného roztoku aktivní látky. [42]



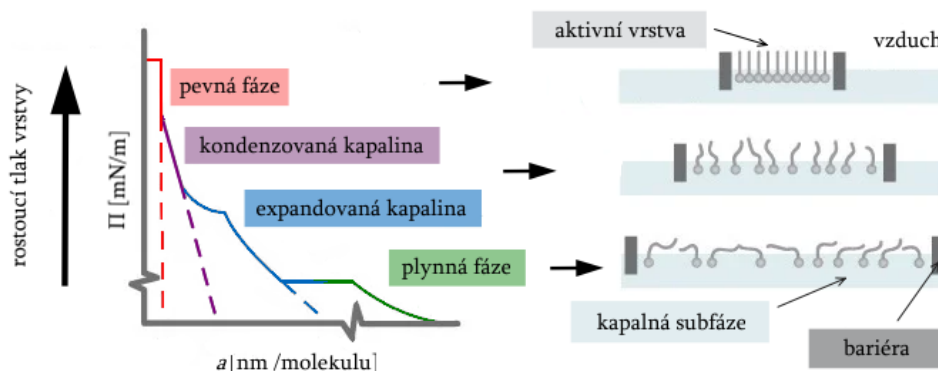
Obrázek 2.16: Aparatura pro depozici technikou Langmuir-Blodgettové, převzato a upraveno z [47]

Přibližováním bariér se snižuje plocha na jednu molekulu a tím se zvyšuje povrchový tlak. Během komprese se mění tvar izotermy, monovrstva prochází strukturálními (fázovými) přechody dle obrázku 2.17. Molekuly aktivní látky rozprostřené na povrchu kapalně subfáze se nachází v neuspořádaném stavu, jsou od sebe vzdálené a jejich vzájemné působení je minimální. Tato fáze je označována jako plynná. Při stlačování bariér, se molekuly přibližují a dochází k jejich kondenzaci. Vzniká expandovaný kapalný film, který dalším nárůstem povrchového tlaku plně kondenzuje. Při dalším zmenšování plochy hladiny se kapalný film mění v tuhý (pevnou fázi), molekuly jsou uspořádány ve své těsné blízkosti a mají nejvhodnější orientaci pro depozici vrstvy (řetězce směřují kolmo, ven z hladiny). Při dalším zvyšování povrchového tlaku se molekuly již nemají kam přesouvat a vrstva aktivní látky se zhroutí. Tvar izotermy je hlavním indikátorem fáze, ve které se vrstva depozice nachází. [47]

Před začátkem depozice LB filmu se substrát může nacházet ve dvou různých polohách dle vlastností svého povrchu [42]. Substrát, který má [47]:

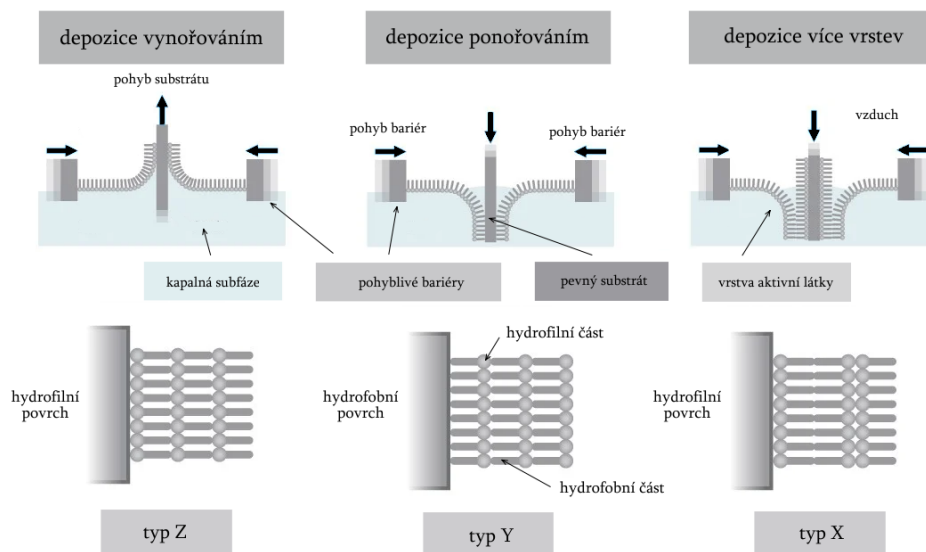
- hydrofilní povrch je zcela ponořen v kapalně subfázi, následuje depozice aktivní vrstvy vynořováním,
- hydrofobní povrch je umístěn nad hladinou kapalně subfáze, následuje depozice aktivní vrstvy ponořováním.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST



Obrázek 2.17: Izoterma zobrazující fázové přechody aktivní látky na povrchu kapalná subfáze, převzato a upraveno z [47]

Princip depozice vrstvy aktivní látky je zřejmý z obrázku 2.18. Při depozici vnořováním typu Z přilne na hydrofilní povrch (např. skla či oxidu křemičitého  $\text{SiO}_2$ ) aktivní vrstva svou hydrofilní částí. Naopak při depozici ponořováním typu Y je vrstva nanesena k hydrofobnímu povrchu (např. oxidu křemičitého  $\text{SiO}_2$  vystavenému výparům hexamethyldisilazánu – HMDS) pomocí své hydrofobní části. Pro vrstvy vznikající opakovaním nanášení LB filmu je depozice značena typem X a oba zmíněné typy depozice jsou střídány. [42]



Obrázek 2.18: Typy tenkých vrstev deponovaných technikou Langmuir-Blodgettové, převzato a upraveno z [42]

Touto technikou jsou tvořeny vrstvy konzistentní tloušťky s velmi hladkým a stabilním povrchem, který není nijak poškozený či deformovaný. Přestože samotná realizace nevyžaduje nároky na vysoké vakuum nebo teploty, její hlavní nevýhodou je nutná vysoká čistota všech komponentů LB aparatury a tím odpovídající časová náročnost celého procesu depozice. [48]

## 2.3 Měřicí metody senzitivace křemíku

Ke sledování změn vyvolaných nanesením senzitivizační vrstvy je často využíváno spektroskopické elipsometrie a fluorescenčních spektroskopických měření [14]. Elipsometrie byla využita v experimentální části práce k měření tloušťky deponovaných vrstev a k popisu jejich struktury resp. rovnoměrnosti. Metodami fluorescenční spektroskopie byla změřena ustálená spektra, časově rozlišenou spektroskopii, využitím metody časově-korelovaného sčítání fotonů (TCSPC), pak fluorescenční dohasínání na vybraných vlnových délkách, které slouží k přesné charakterizaci dynamiky sledovaných dějů.

### 2.3.1 Fluorescenční spektroskopie

Pomocí fluorescenčně spektroskopických měření lze získat bližší informace o dynamice fluorescenčních procesů (excitačních, emisních) probíhajících v systémech více molekul fluoroforu. Fluorescenční spektroskopii lze obecně dělit dle rozdílného principu měření na:

- ustálenou (tzv. *steady-state*),
- časově rozlišenou (tzv. *time-resolved*).

Ustálená spektroskopická měření využívají k ozařování konstantní záření, detekována a snímána je intenzita fluorescence společně s excitačním a emisním spektrem. Princip časově rozlišených spektroskopických měření je postaven na měření odezvy vzorku, inicializované excitačním světelným pulzem, dle instrumentační metody. [14]

### Ustálená fluorescenční spektroskopie

Měření ustálené fluorescenční spektroskopie je prováděno za konstantní excitace, kdy je vzorek ozářen kontinuálním paprskem záření a současně je pořízen záznam emisního spektra. Výsledkem měření je průměr časově rozlišených jevů vyhasínání intenzit fluorescence jednotlivých molekul fluoroforu. Vyhasínání intenzity fluorescence jedné molekuly fluoroforu s jednou dobou života lze popsat pomocí:

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau}, \quad (2.29)$$

kde  $I_0$  je intenzita záření v čase  $t = 0$ , který je uvažován ihned po excitačním světelném pulzu. Pro intenzitu ustálené fluorescence (*steady-state*)  $I_{ss}$  vyjádřeno v závislosti na době života fluoroforu platí:

$$I_{ss} = \int_0^{\infty} I_0 e^{-t/\tau} dt = I_0 \tau. \quad (2.30)$$

Hodnota  $I_0$  je ovlivňována mnoha parametry např. koncentrací užitého fluoroforu nebo kvalitou a nastavením komponentů instrumentační techniky. [49]

Nevýhodou ustálených spektroskopických měření je neschopnost rozlišit emisi jednotlivých fluoroforů u překrývajících se absorpčních a emisních spekter molekul vzorku. Část informace je tedy měřením ztracena. Pro přesnější zjištění doby života a relativní intenzity fluorescence jednotlivých molekul fluoroforu je užíváno časově rozlišených měření, která rozlišují i případ statického a dynamického zhášení. [14]

V práci byl uvažován příspěvek pouze jednoho typu fluoroforu k ustáleným spektrům. Naměřené výsledky byly využity především ke kontrole úspěšné depozice vrstvy a pro případné sledování změn vlastností vrstev vůči referenčnímu roztoku. Změny by mohly být způsobeny např. vznikem agregátů molekul, které by měnily tvar spekter nebo optické vlastnosti vzorků [14].

### Časově rozlišená fluorescenční spektroskopie

Časově rozlišená měření umožňují získat přesné informace o dynamice excitovaných stavů. Existují dvě základní časově rozlišené měřicí techniky označované jako:

- pulzní metoda (tzv. pulzní fluorimetrie je realizovaná v časové doméně),
- metoda fázově modulovaného budicího záření (tzv. fázově modulovaná fluorimetrie je realizovaná ve frekvenční doméně).

Pulzní fluorimetrie využívá krátkého excitačního světelného pulzu, který vytváří pulzní odezvu vzorku. Fázově modulovaná fluorimetrie naopak využívá modulovaného záření pro různé frekvence a vytváří harmonickou odezvu ve formě Fourierovy transformace odezvy pulzu. [14]

Obě zmíněné metody jsou teoreticky totožné, liší se pouze v užití instrumentaci. Dále bude popsán pouze charakter, v práci užitý, pulzní metody.

Intenzita fluorescenčního záření závislá na čase je snímána ihned po excitačním pulzu a čas vyhasínání je počítán ze směrnice závislosti  $\log I(t)$  na čase  $t$  (popř. z času, za který fluorescenční intenzita klesne na  $1/e$  vůči výchozí intenzitě fluorescence v čase  $t = 0$ ). Pokud je fluorofor excitován nekonečně ostrým pulzem světla (tzv.  $\delta$  funkcí), přechází počáteční populace molekul  $n_0$  do excitovaného stavu, jejichž vyhasínání probíhá rychlostí  $(\Gamma - k_n r)$  dle vztahu:

$$\frac{dn(t)}{dt} = (\Gamma - k_n r) n(t), \quad (2.31)$$

kde  $n(t)$  je množství excitovaných molekul v čase  $t$  po excitaci,  $\Gamma$  je rychlost emise a  $k_n r$  rychlost nezářivého vyhasínání. Emisi je nutné uvažovat jako náhodný děj, všechny excitované molekuly mohou emitovat v určitém časovém intervalu se stejnou pravděpodobností. Proto probíhá vyhasínání populace molekul v excitovaném stavu dle exponenciální závislosti:

$$n(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (2.32)$$

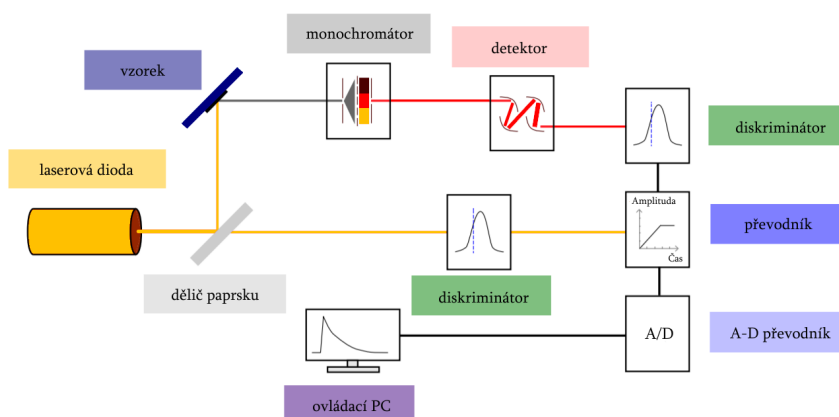
Při měření je zanedbán počet excitovaných molekul, ale intenzita fluorescence, která je úměrná  $n(t)$ . Proto lze z uvedených rovnic po integraci vyjádřit rovnici monoexponenciálního vyhasínání:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (2.33)$$

kde  $I_0$  je intenzita emise v čase  $t = 0$ ,  $\tau$  je doba života, která odpovídá převrácené hodnotě absolutní rychlosti vyhasínání, tedy součtu všech procesů, ke kterým dochází při vyhasínání excitovaného stavu:

$$\tau = (\Gamma - k_n r)^{-1}. \quad (2.34)$$

Doba života fluorescence je tedy průměrnou hodnotou času, ve kterém je fluorofor v excitovaném stavu po ozáření jeho molekuly excitačním paprskem. Lze ji vyjádřit ze směrnice závislosti  $\log I(t)$  na čase  $t$ , nebo z proložení získaných dat vhodnými modely vyhasínání. [14]



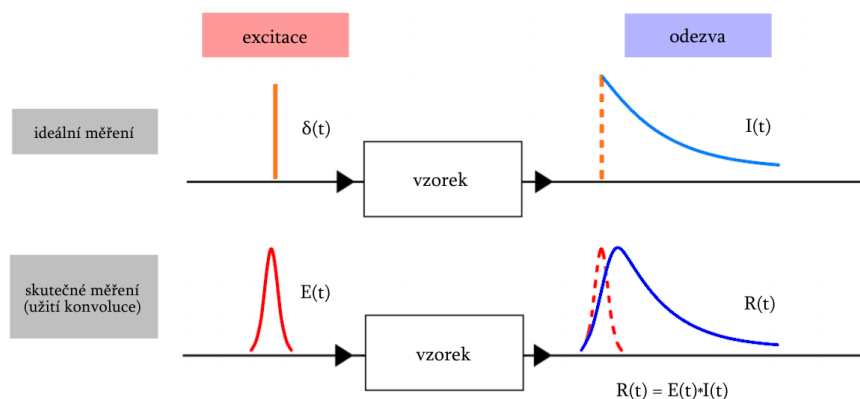
Obrázek 2.19: Schematický princip fluorescenčního spektrometru pro časově rozlišená měření, převzato a upraveno z [50]

Měření je nejčastěji prováděno spektrofluorimetrem umožňujícím provádět časově-korelované sčítání fotonů (*Time-Correlated Single-Photon Counting* – TCSPC), který je schematicky znázorněn na obrázku 2.19. Princip metody spočívá v pravděpodobnosti detekce fotonů v čase  $t$  po excitaci pulzem záření, která je úměrná intenzitě fluorescence ve stejném čase. Jako excitační zdroj světla bývají použity pikosekundové (popř. femtosekundové) lasery, zábleskové lampy, nebo jejich levnější obdoby v podobě pulzních laserových diod nebo záření emitujících diod (LED). Elektricko-optický pulz generovaný ve zdroji záření je rozdělen děličem paprsku. Elektrický signál je směřován přes diskriminátor, který přesně měří čas příchozího pulzu, na vstup převodníku (start), který převádí čas na amplitudu a generuje stoupající napětí lineárně rostoucí s časem. Mezitím je optickým pulzem excitován vzorek, který začíná emitovat fluorescenční záření. Elektrický pulz, který koresponduje s emisí fotonu,

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

je směřován přes diskriminátor na vstup převodníku (stop), který zastaví generované napětí. V okamžiku detekce stop signálu je změna napětí převedena na elektrický pulz, jehož amplituda je přímo úměrná detekovanému časovému zpoždění mezi start a stop pulzem, tedy zpoždění mezi počátkem excitace a první detekcí fotonu emitovaného fluoroforem. Následně je napětí upraveno zesilovačem a převedeno analogově digitálním převodníkem na numerickou hodnotu. Celý proces měření je opakován s frekvencí v řádu MHz pomocí generovaných pulzů světelného zdroje tak, aby bylo možné sestavit histogram událostí (vyhasínací křivku) odpovídajících časových zpoždění. [50]

Šířka excitačního pulzu by měla být co nejmenší, resp. pulz by měl být co nejkratší, zejména pak výrazně kratší, než je doba života vzorku. V ideálním případě by byl excitační pulz nekonečně krátký a elektronika spektrofluorimetru nekonečně rychlá. Tento předpoklad však není možné realizovat a výsledná závislost fluorescenční intenzity je získávána pomocí konvoluce funkcí profilu excitačního pulzu a přístrojové odezvy dle obrázku 2.20. Proto má intenzita fluorescenčního poklesu zpočátku stoupající charakter, dosahuje svého maxima, pak klesá a stává se identickou s odezvou excitačního pulzu. [12]



Obrázek 2.20: Charakter intenzity fluorescence v závislosti na excitačním pulzu, inspirováno [12]

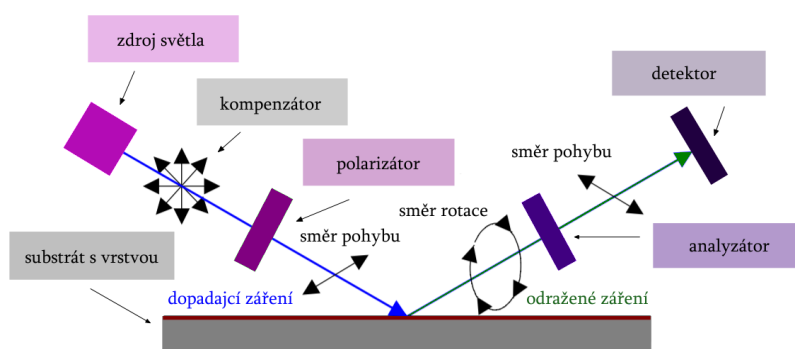
Značnou nevýhodou této metody je, že neumožňuje detekovat fotony všech excitačních pulzů. Rychlost detekce je omezena (v řádu cca 1 detekovaného fotonu na 100 excitačních pulzů) užitou detekční elektronikou, která není schopna identifikace více fotonů pro pulz při nanosekundových dobách života. Tato doba, bez další detekce fotonu, je označována jako tzv. mrtvý čas (*dead time*) a u současně užívaných přístrojů se pohybuje okolo 120 ns. [14]



### 2.3.2 Spektroskopická elipsometrie

Spektroskopická elipsometrie je optická metoda pro charakterizaci povrchů a rozhraní tenkých vrstev nebo polovodičů tloušťky od několika nanometrů až po desítky mikrometrů [51]. Princip metody je založen na detekci změny polarizace odraženého světelného svazku od povrchu vzorku [51]. Pomocí naměřených dat lze určit tloušťku vrstvy, optické parametry (např. index lomu, molární absorpční – extinční – koeficient), šířku zakázaného pásu či drsnost měřeného povrchu [52].

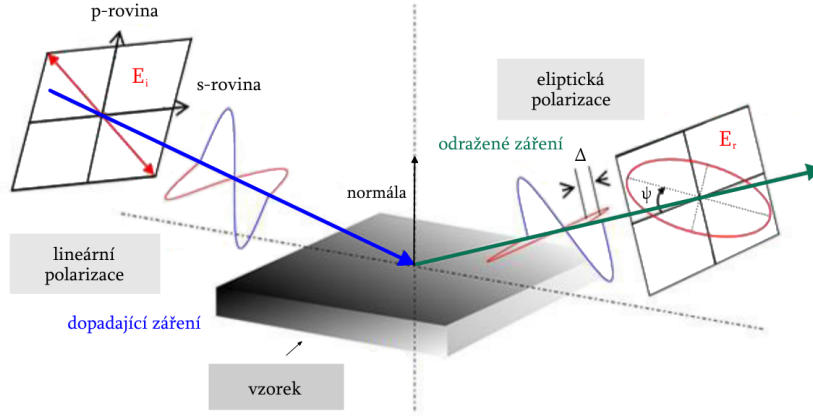
Měření je prováděno pomocí elipsometru, který je společně s rotujícím analyzátozem uveden na obrázku 2.21. Toto uspořádání je vhodné pro konstrukci spektroskopického elipsometru a je shodné s konstrukcí elipsometru, který pracuje se dvěma vlnovými délkami. Elipsometr obsahuje zdroj světla, polarizátor, rotační analyzátoz a detektor odraženého záření, popř. může být doplněn o kompenzátoz vložený do zdrojové větve. Odražený paprsek prochází rotujícím analyzátozem a detektorem je zaznamenána jeho intenzita v závislosti na úhlu natočení analyzátozu. Jedná se o zrcadlovou optickou metodu, kdy se úhel dopadu záření rovná úhlu jeho odrazu. [53]



Obrázek 2.21: Schematické uspořádání elipsometru s rotačním analyzátozem, převzato a upraveno z [51]

Touto metodou jsou měřeny parametry elipticky polarizovaného světla, které je odraženo od vzorku, na který dopadá světlo lineárně polarizované. Světelné elektromagnetické pole je obecně tvořeno dvěma složkami, první se nachází v rovině dopadu ( $p$ ), druhá je k ní kolmá ( $s$ ) dle obrázku 2.22. [53]

Obě složky mají různý a nezanedbatelný vliv na útlum a fázový posun odraženého paprsku. Elipsometr měří parametry popisující elipsu tvořenou koncovým bodem výsledného vektoru intenzity elektrického pole  $\vec{E}$  (závislost intenzity odraženého světla na úhlu natočení analyzátozu je v polárních souřadnicích obrazem této elipsy) tzv. elipsometrické úhly  $\Delta$  a  $\psi$ . [53]



Obrázek 2.22: Schéma dopadu a odrazu záření od povrchu vzorku, princip elipsometrie, převzato a upraveno z [53]

Úhel  $\Delta$  vyjadřuje změnu fázového rozdílu kolmo na sebe polarizovaných vln  $p$  a  $s$ :

$$\Delta = \delta_p - \delta_s, \quad (2.35)$$

kde  $\delta_p$  a  $\delta_s$  jsou fázové rozdíly jednotlivých složek vln  $p$  a  $s$ . [53]

Úhel  $\psi$  vyjadřuje poměr velikostí Fresnelových koeficientů, které lze obecně vyjádřit komplexním číslem:

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{|\tilde{r}_p|}{|\tilde{r}_s|}, \quad (2.36)$$

a pro které platí:

$$r_p = \frac{E_p^r}{E_p^i}, \quad r_s = \frac{E_s^r}{E_s^i}, \quad (2.37)$$

kde  $E_p^i$  a  $E_s^i$  jsou složky intenzity lineárně polarizovaného světla a  $E_p^r$  a  $E_s^r$  složky odraženého světla od povrchu vzorku v  $p$  a  $s$  rovinách. [53]

Z těchto vztahů lze vyjádřit základní elipsometrickou rovnici:

$$\rho = \operatorname{tg} \psi e^{i\Delta}, \quad (2.38)$$

kde  $\rho$  je komplexní elipsometrický parametr [51]. Výsledky naměřené spektrálním elipsometrem Woollam M-2000 uvedené v experimentální části práce odpovídají rovnou tloušťce deponované vrstvy na křemíkovém substrátu.

Významnou výhodou elipsometrie je nedestruktivnost, neovlivňování strukturálních procesů probíhajících na povrchu vzorku a rychlost celého měření, které může být využito např. při sledování růstu vrstvy na povrchu v reálném čase. Přesto je realizace měření omezena malou drsností měřeného povrchu a podmínkou šikmě dopadajícího světelného záření k povrchu vzorku. [52]

## Kapitola 3

# Experimentální část

V práci jsou zaznamenány kroky celého depozičního procesu tenkých molekulárních vrstev, od přípravy roztoků barviv a mezivrstev, povrchových úprav substrátů až k realizaci jednotlivých metod depozice. Popsány jsou také podmínky měření spektroskopických a optických vlastností.

Praktická část byla vypracována v laboratořích Katedry elektrotechnologie Fakulty elektrotechnické ČVUT v Praze, zejména pak v Centru pokročilé fotovoltaiky (CAP).

### 3.1 Laboratorní příprava roztoků pro depozici tenkých molekulárních vrstev

Jako fluorescenční sondy tenkovrstvé depozice byla vybrána organická barviva ze dvou chemických skupin. Jako zástupci heterocyklických sloučenin byla zvolena barviva se strukturou rhodaminů a kumarinů, z barviv substituovaných aromatických uhlovodíků pak perylen.

Během laboratorní přípravy byly zhotoveny roztoky barviv a vhodně vybraných rozpouštědel, mezivrstev (*spacerů*) respektujících charakter depozice (u techniky Langmuir-Blodgettové – kyselina stearová – SA, u metody *spin-coating* – polymethylmethakrylát – PMMA různých koncentrací). Depozice vrstev byly realizovány za neměnných podmínek laboratoře.

Všechny nanášené roztoky barviv byly připravovány o molární koncentraci  $c = 10^{-6}$  M dle vztahu:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} = \frac{m}{MV}, \quad (3.1)$$

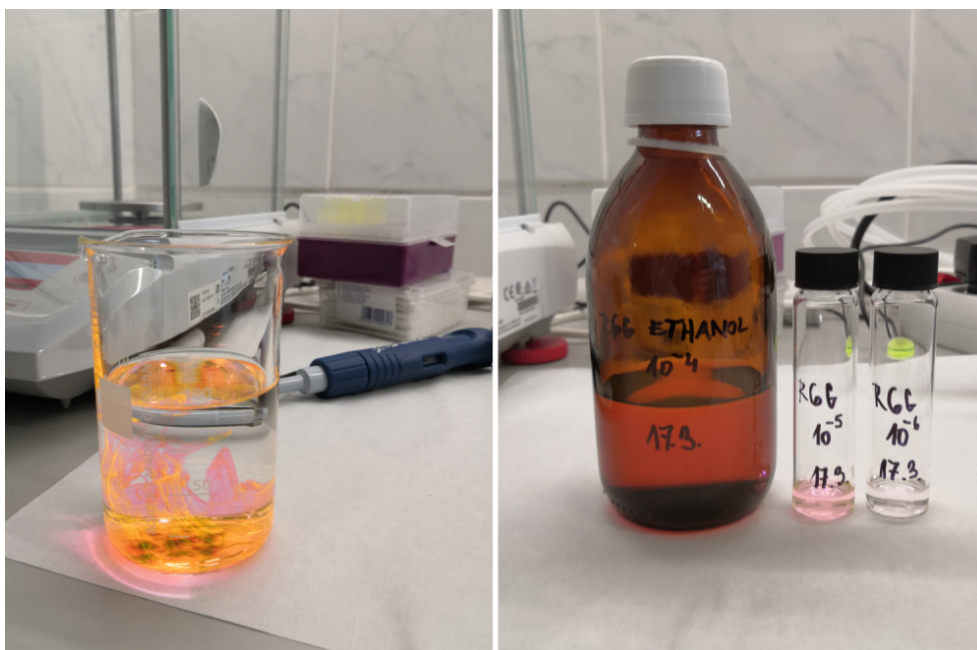
kde  $m$  je hmotnost použitého barviva,  $M$  je molární hmotnost použitého barviva a  $V$  je objem použitého rozpouštědla. [54]

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

---

#### 3.1.1 Rhodamin 6G (R 6G)

Výsledný roztok barviva Rhodaminu 6G (R 6G) o žádané koncentraci  $10^{-6}$  M byl připraven z roztoku o původní koncentraci  $10^{-4}$  M, který vznikl rozpuštěním 4,6 mg rhodaminu v 96 ml 99,997 % ethanolu UV dle obrázku 3.1. K 200  $\mu$ l tohoto roztoku bylo přidáno 1,8 ml ethanolu, ke snížení celkové koncentrace roztoku na  $10^{-5}$  M. Pro dosažení finální koncentrace  $10^{-6}$  M bylo opakovaně k 200  $\mu$ l nového roztoku ( $c = 10^{-5}$  M) přidáno 1,8 ml rozpouštědla. Molární hmotnost pro R 6G je  $M = 479,02$  g/mol.

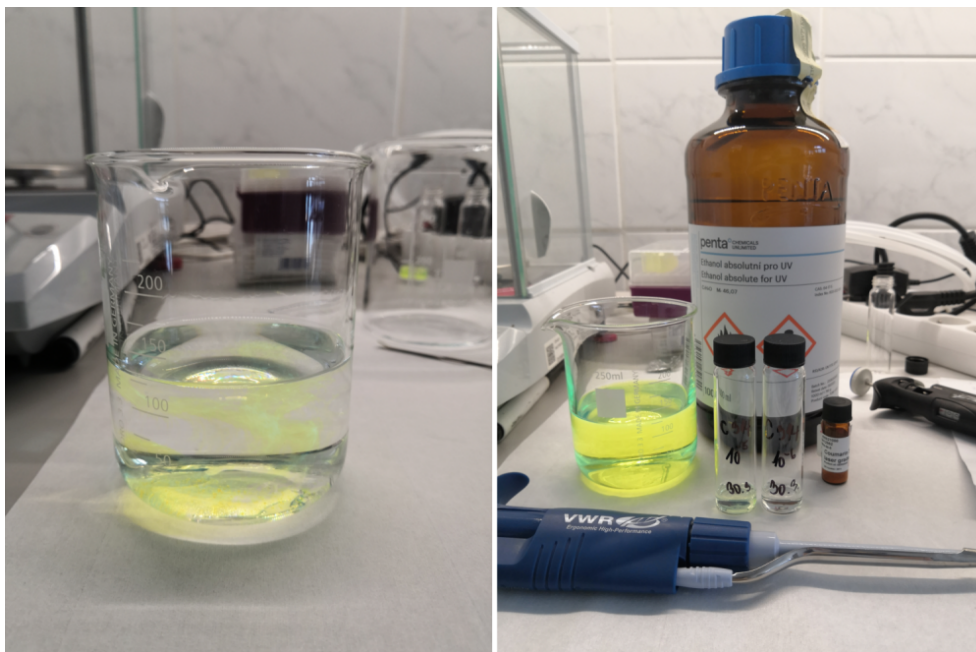


Obrázek 3.1: Rozpouštění Rhodaminu 6G a připravené různé koncentrované roztoky tohoto barviva

#### 3.1.2 Coumarin 314

Nanášený roztok barviva Coumarin 314 koncentrace  $10^{-6}$  M byl taktéž připraven z roztoku koncentrace vyšší ( $c = 10^{-4}$  M), který vznikl rozpuštěním 4 mg kumarinu v 127 ml 99,997 % ethanolu UV dle obrázku 3.2. Dvojím opakovaním stejného postupu ředění jako u Rhodaminu 6G, tedy smíchání 200  $\mu$ l roztoku a 1,8 ml rozpouštědla, bylo dosaženo požadované koncentrace  $10^{-6}$  M. Molární hmotnost užitého Coumarinu 314 je  $M = 313,35$  g/mol.

### 3.1. Laboratorní příprava roztoků pro depozici tenkých molekulárních vrstev



Obrázek 3.2: Rozpuštění Coumarinu 314 a připravené roztoky tohoto barviva o různých koncentracích

#### 3.1.3 BASF Lumogen F Red 305

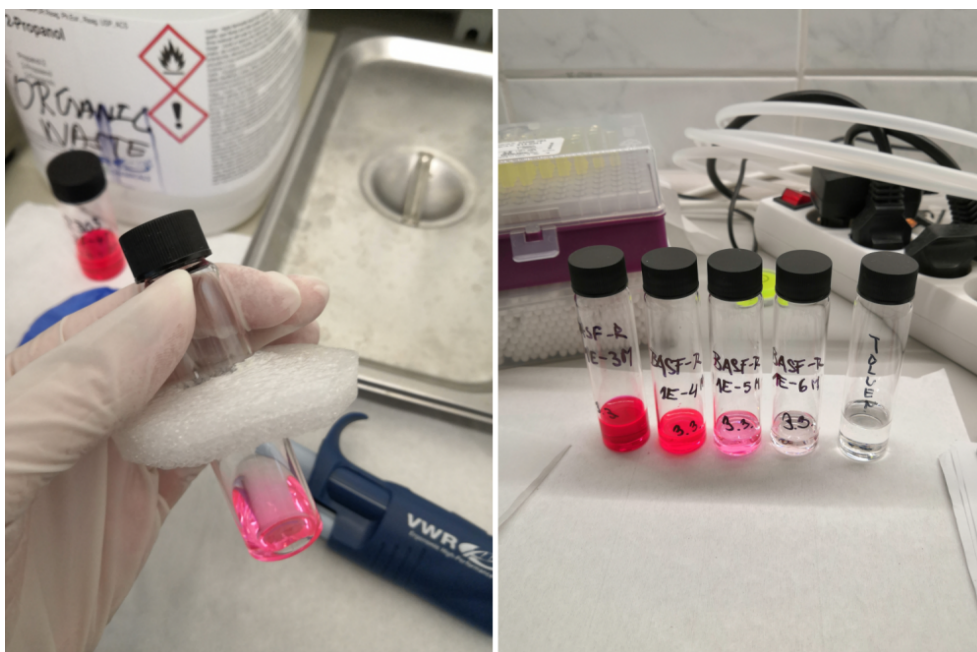
Roztok barviva BASF Lumogen F Red 305 výsledné koncentrace určené k depozici byl připraven z roztoku o koncentraci vyšší ( $c = 10^{-3}$  M), který vznikl rozpuštěním 4,7 mg perylenu v 4,35 ml toluenu. Snížení koncentrace bylo provedeno pomocí přidání vždy 2 ml toluenu k 200  $\mu$ l připraveného roztoku. Opakováním procesu (celkově 3x) bylo dosaženo výsledné koncentrace  $10^{-6}$  M. Molární hmotnost barviva BASF Lumogen F Red 305 je  $M = 1079,56$  g/mol.

Dále byly připraveny roztoky s polymethylmethakrylátem (PMMA) rozpuštěné v roztoku barviva s toluenem dle tabulky 3.1 a obrázku 3.3, kde hustota toluenu je 867 g/l. Rozpuštění PMMA bylo dosaženo ponecháním roztoků po dobu 10 minut v ultrazvukové čističce značky ULTRAZVUK.

Tabulka 3.1: Roztoky polymethylmethakrylátu (PMMA) s barvivem BASF Lumogen F Red 305 deponované metodou *spin-coating*

hmotnostní poměr	PMMA [mg]	roztok [mg]	roztok [ml]
60:1	5,85	351	0,405
100:1	0,72	432	0,498
250:1	1,8	450	0,519
1000:1	1	1000	1,153

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST



Obrázek 3.3: Připravený roztok barviva BASF Lumogen F Red 305 a jeho další připravené koncentrace

#### 3.1.4 Roztoky mezivrstev

Při depozici mezivrstev technikou Langmuir-Blodgettové byla využita kyselina stearová (SA), která má amfifilní strukturu molekul. Užitý roztok byl vytvořen smícháním v poměru 1:1 práškové kyseliny stearové a chloroformu, tedy rozpuštěním např. 1 mg SA v 1 ml chloroformu dle obrázku 3.4. Pro dokonalé rozpuštění byl roztok ponechán 5 min v ultrazvukové čističce značky ULTRAZVUK.

Při nanášení výsledných struktur vrstev metodou *spin-coating* byl jako *spacer* použit různě koncentrovaný roztok polymethylmethakrylátu (PMMA), který vznikl rozpouštěním práškové formy PMMA v toluenu na obrázku 3.5. Koncentrace deponovaných mezivrstev s použitými poměry mezi hmotnostmi sloučenin jsou uvedeny v tabulce 3.2, kde hustota toluenu je 867 g/l. Připravené roztoky byly ponechány 10 min v ultrazvukové čističce.

Tabulka 3.2: Rozdílné koncentrace roztoků mezivrstvy polymethylmethakrylátu (PMMA) při depozici metodou *spin-coating*

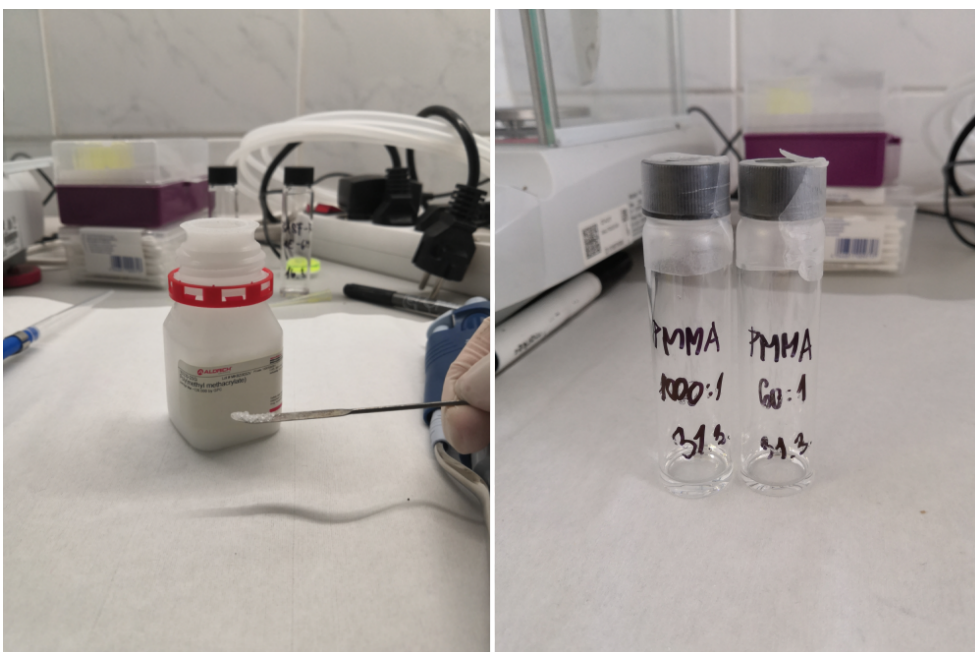
hmotnostní poměr roztoku	PMMA [mg]	toluen [mg]	toluen [ml]
60:1	11,7	704,4	0,81
600:1	0,72	433,5	0,5
1000:1	1	1008,1	1,160



### 3.1. Laboratorní příprava roztoků pro depozici tenkých molekulárních vrstev



Obrázek 3.4: Příprava roztoku kyseliny stearové (SA) rozpuštěné v chloroformu a využití ultrazvukové čističky



Obrázek 3.5: Roztoky různé koncentrace polymethylmethakrylátu (PMMA) rozpuštěné v toluenu

## 3.2 Depozice tenkých molekulárních vrstev

Tenké molekulární vrstvy vznikaly nanašením připravených roztoků barviv pomocí depozičních metod: *drop-casting*, *spin-coating* a v kombinaci s technikou Langmuir-Blodgettové. Před samotnou depozicí vrstvy byly všechny křemíkové destičky (nebo jejich úlomky) rozměru přibližně 2 x 2,5 cm podrobeny totožnému způsobu čištění. Vybrané substráty byly ošetřeny např. leptáním nebo změnou hydrofility povrchu vzorku.

### 3.2.1 Proces čištění substrátů depozice

Nejdříve byly depoziční substráty vzorků ponechány v acetonové lázni v ultrazvukové čističce po dobu 5 minut. Takto ošetřené substráty byly dočištěny isopropylalkoholovou (IPA) lázní a následně osušeny dusíkem.

Následně byl substrát vzorků očištěn roztokem piraňa, směsí kyseliny sírové ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), vody a peroxidu vodíku ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) dle obrázku 3.6. Tento roztok se používá k dočištění organických zbytků a celkové hydroxylaci povrchu, tedy zvýšení jeho celkové hydrofility. Roztok byl připravován v poměru 3:1 smícháním 10 ml 30% peroxidu vodíku v 30 ml 95% kyseliny sírové. Připravená směs vykazuje silné exotermické vlastnosti (dosahuje teploty až 80 °C), proto je nutné pokračovat v čištění vzorků až po jejím zchladnutí na pokojovou teplotu. Dočištění vzorků bylo provedeno opakovaným oplachem v deionizované vodě a jejich osušením pomocí dusíku. [55]

Před samotnou depozicí byly chemicky očištěné a osušené substráty ponechány po dobu 10 minut v UV ozonové čističce značky Osilla. Kombinací UV záření a ozonu jsou rozloženy zbytky sloučenin na těkavé prvky a jejich odpařením z křemíkového substrátu je povrch dokonale dočištěn.

### 3.2.2 Ošetření substrátů depozice

Vybrané substráty depozice byly leptány po dobu 90 s pomocí 2% kyseliny fluorovodíkové (HF), připravené z 34,5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  a 1,5 ml 48% HF. Tento proces zaručuje odleptání stále vznikající vrstvy oxidu křemičitého  $\text{SiO}_2$  na povrchu vzorků.

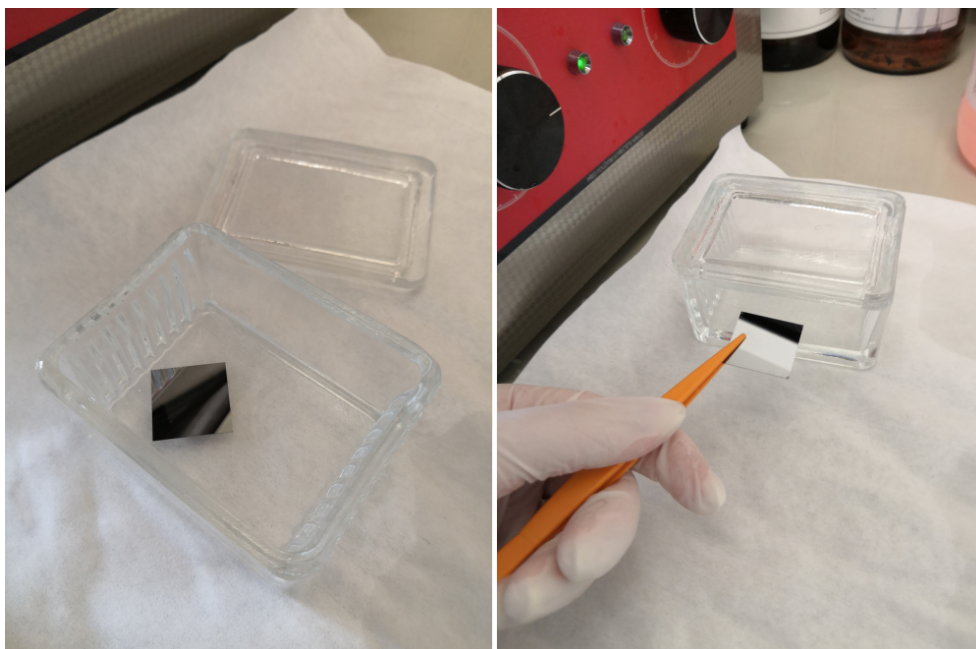
Charakter depozičního procesu techniky Langmuir-Blodgettové se odvíjí od povrchových vlastností substrátů. Očištěná křemíková destička (s vrstvou oxidu křemičitého  $\text{SiO}_2$ ) má silně hydrofilní povrch. K získání hydrofobního povrchu byl vzorek přes noc vystaven výparům několika kapek hexamethyldisilazánu (HMDS). Proces je uveden na obrázku 3.7.



### 3.2. Depozice tenkých molekulárních vrstev



Obrázek 3.6: Čištění křemíkových substrátů, vzorky čištěné pomocí roztoku piraňa a jejich umístování do UV ozonové čističky



Obrázek 3.7: Proces získávání hydrofobního povrchu vzorku pomocí výparů hexamethyldisilazánu – HDMS (před uzavřením nádoby), finálně ošetřený povrch vzorku

### 3.2.3 *Drop-casting*

Laboratorní pipetou bylo na povrch vzorku nanášeno 200 $\mu$ l připraveného roztoku barviva. Vzorek s takto deponovaným roztokem byl ponechán při teplotě okolí v laboratorní digestoři až do úplného odpaření použitého rozpouštědla a vytvoření vrstvy jak je uvedeno na obrázku 3.8.

### 3.2.4 *Spin-coating*

K depozici rotačním nanášením, byl použit *spincoater* značky Laurel Technologies. Na vzorek umístěný ve vakuovém držáku bylo aplikováno 200  $\mu$ l roztoku vybraného barviva dle obrázku 3.9, které bylo deponováno dle nastavení *spincoateru* uvedeném v tabulce 3.3.

Tabulka 3.3: Nastavení *spincoateru* při depozici vrstev rotačním nanášením

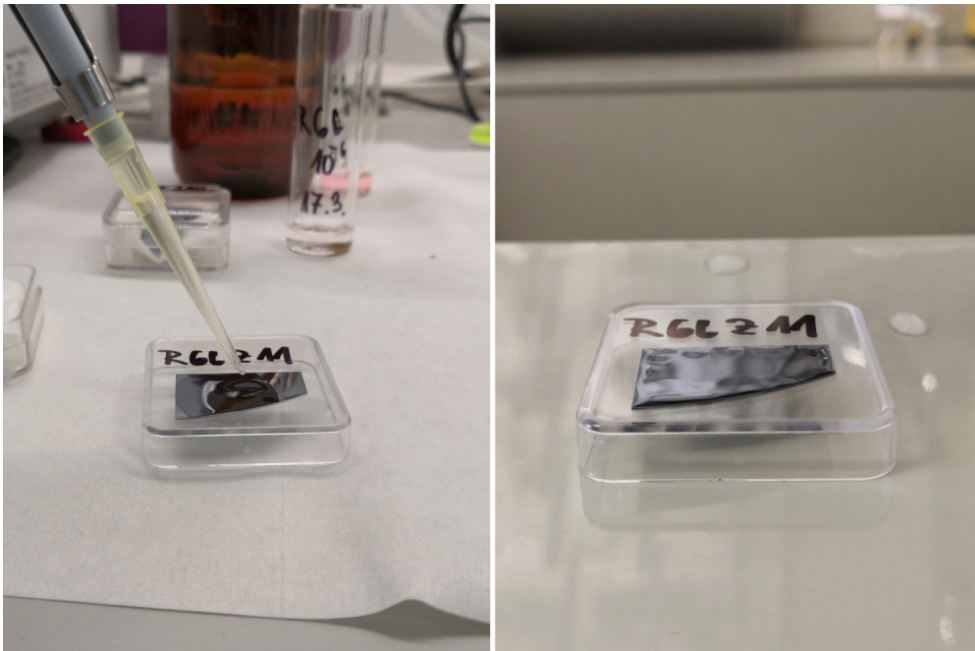
číslo kroku	čas [s]	rychlost [ot/min] (RPM)
1	5	500
2	1,5	500
3	1,5	1000
4	60	1000
5	1	0

Při nanášení mezivrstvy (*spaceru*) tvořené 200  $\mu$ l roztoku různě koncentrovaného polymethylmethakrylátu (PMMA) byl využíván stejný proces depozice jako při depozici roztoku barviv, popř. byla upravena rychlost kroku 4 zvýšením na 4000 RPM.

### 3.2.5 Technika Langmuir-Blodgettové

Před začátkem depozice byly komponenty celé LB nanášecí aparatury očištěny pomocí chloroformu. Do Langmuirovy vaničky byla napuštěna demineralizovaná voda a opakovaným způsobem dočišťování povrchu kapaliny doplněným o pohyb bariér bylo dosaženo neměnné hodnoty povrchového napětí. Na celý povrch kapalně subfáze byla rovnoměrně nanášena aktivní vrstva 30–100  $\mu$ l kyseliny stearové (SA) na obrázku 3.10. Kontrolou rychlosti pohybu vzorku a stlačování bariér, resp. vrstvy SA, pomocí řídicího softwaru byly vynořováním (pro hydrofilní povrch) a ponořováním (pro hydrofobní povrch) nanášeny LB filmy. Proces depoziční techniky je uveden na obrázku 3.11. Vhodným opakováním depozičního procesu by došlo k nanášení více filmů. Na vytvořenou mezivrstvu (*spacer*) byl metodou *spin-coating* deponován roztok barviva.

### 3.2. Depozice tenkých molekulárních vrstev



Obrázek 3.8: Metoda *drop-casting*, nanášení roztoku na substrát a odpařování rozpouštědla z vrstvy (tvorba povrchových nedokonalostí)



Obrázek 3.9: Metoda *spin-coating*, nanášení připraveného roztoku na vzorek a proces nanášení při rychlosti 1000 RPM

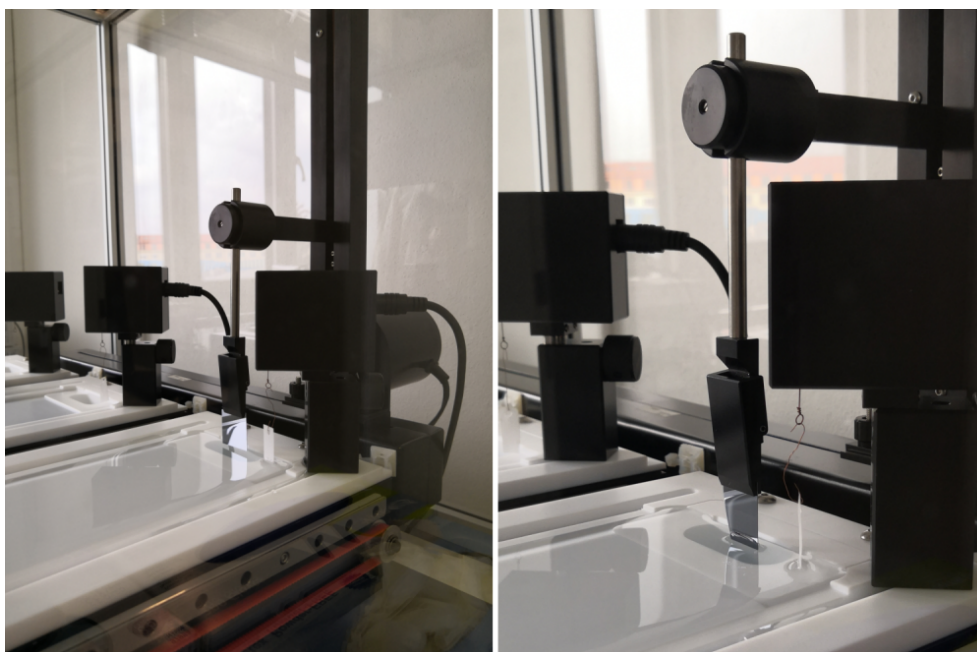


### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

---



Obrázek 3.10: Technika Langmuir-Blodgettové, nanášení aktivní vrstvy kyseliny stearové (SA)



Obrázek 3.11: Technika Langmuir-Blodgettové, nanášení LB filmu, ponořování a vynořování vzorku

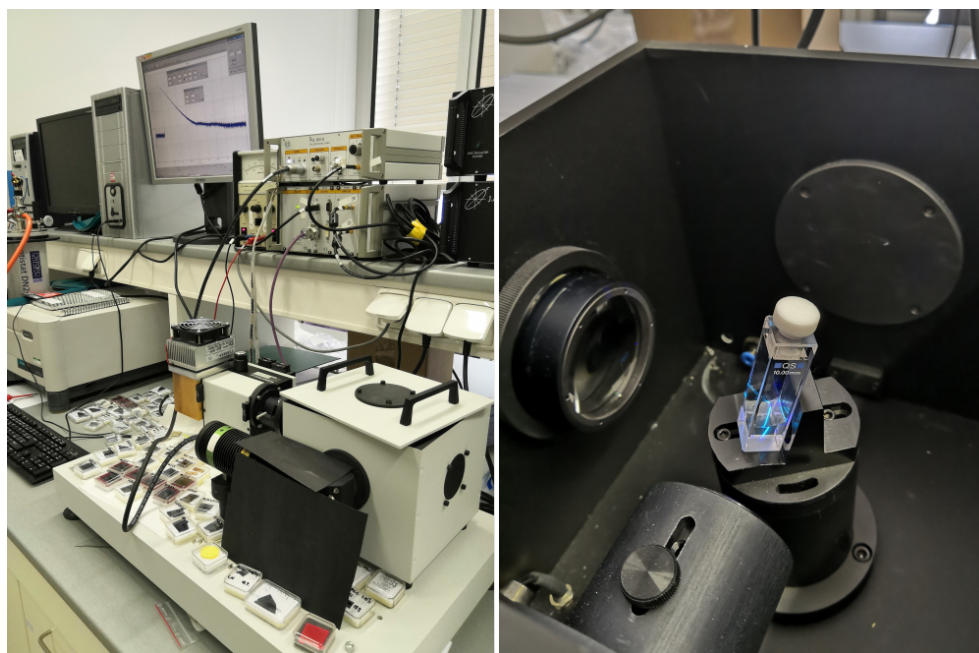
### 3.3 Měření vlastností tenkých molekulárních vrstev

Na připravených vzorcích byly sledovány spektroskopické a optické vlastnosti. Doplňkově byly pořízeny snímky struktury vrstvy Rhodaminu 6G na mezi-vrstvě PMMA laserovým skenovacím konfokálním mikroskopem Keyence VK-X1000 uvedené v kapitole 4.1.1.2.

#### 3.3.1 Časově rozlišená fluorescenční spektroskopie

Spektroskopický charakter vzorků byl měřen v časově rozlišené oblasti s 4 ps krokem záznamu s využitím modulárního fluorescenčního spektroskopu PicoQuant FluoTime 200 s laserem o výkonu 0,77 mW a vlnovou délkou 445 nm, s frekvencí pulzů 20 MHz s pulzní šířkou 200 ps. Před měřením vzorků byla zaznamenána přístrojová odezva (IRF), kdy byl laser pomocí filtru utlumen a zaznamenávala se jeho odezva v detektoru aparatury.

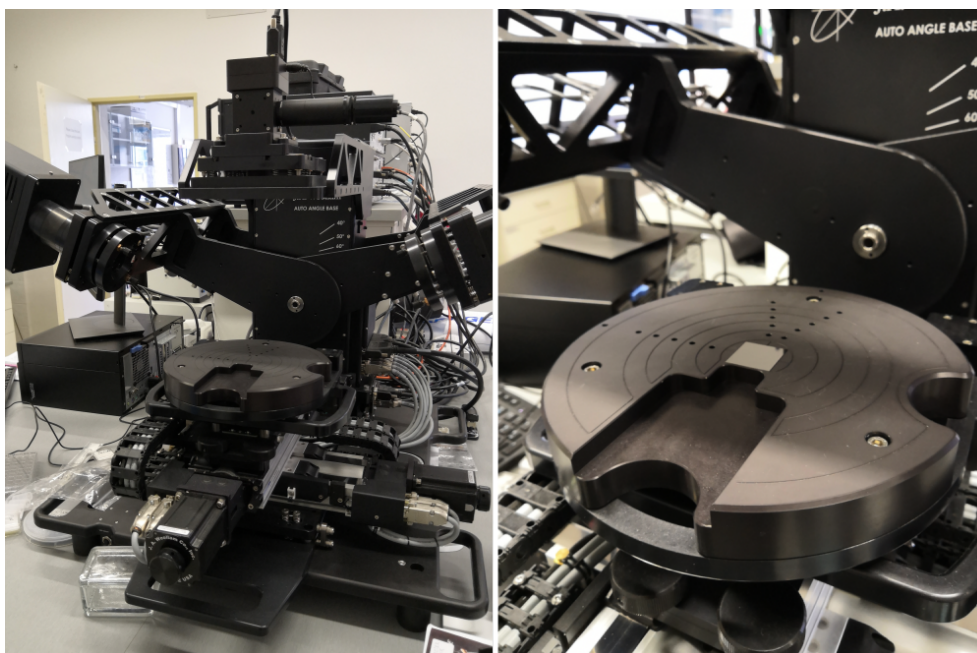
Měření odezvy deponovaných vrstev byla prováděna ve spektrálním rozsahu od 500 do 700 nm (pro R 6G a perylen) a od 460 do 660 nm (pro Coumarin 314) po dobu 50 ns. Ustálená spektra byla získána integrací signálů fluorescenčních dohasínání ve zmíněných rozsazích. Doplňkově byly změřeny parametry roztoků barviv v kyvetě a deponované vrstvy na křemenném skle metodou *spin-coating*.



Obrázek 3.12: Modulární fluorescenční spektroskop PicoQuant FluoTime 200, měření roztoku barviva v kyvetě

#### 3.3.2 Spektroskopická elipsometrie

K měření tloušťky nanosených vrstev či očištěných povrchů substrátů před samotnou depozicí byl použit elipsometr Woollam M-2000 se širokospektrálním rozsahem od 193 do 1690 nm, který zpracovává naměřená data programem Complete EASY 6. Měření bylo prováděno dle velikosti a tvaru vzorků ve formátu 1,5 x 1,5 cm nebo 2 x 2 cm.



Obrázek 3.13: Elipsometr Woollam M-2000, měření připraveného vzorku

## Kapitola 4

# Výsledky a diskuze

V práci jsou srovnána tři rozdílná barviva, z řad heterocyklických sloučenin – Rhodamin 6G a Coumarin 314, z barviv substituovaných aromatických uhlovodíků perylen – BASF Lumogen F Red 305. Charakter nanesených tenkých vrstev byl porovnán pro depoziční metody – *drop-casting* a *spin-coating*.

U vzorků byla pomocí elipsometrických měření sledována tloušťka a povrchová struktura deponovaných vrstev. Spektroskopickým měřením časově integrovaných spekter a doby života fluorescenčního dohasínání pak byly sledovány vlastnosti nezářivého přenosu energie.

### 4.1 Charakter deponovaných tenkých molekulárních vrstev

Spektrálním elipsometrem Woollam M-2000 byla mapováním povrchu deponovaných tenkých vrstev v rozsahu od 1,5 x 1,5 cm popř. 2,5 x 2,5 cm dle velikosti připraveného vzorku měřena jejich tloušťka. Výsledné hodnoty tloušťky jsou vyjádřeny střední hodnotou a odpovídající směrodatnou odchylkou.

#### 4.1.1 Vliv metody depozice vrstev

K depozici tenkých molekulárních vrstev bylo zvoleno několik přístupů, aby byly respektovány vlastnosti užitých barviv a byl podpořen rozvoj z oblasti nezářivého přenosu energie. Schematicky je přehled uveden na obrázku 4.1.

Primárně měly být vrstvy všech barviv deponovány na mezivrstvy, a to v různé vzdálenosti od křemíkového povrchu. K depozici mezivrstvy polymethylmethakrylátu (PMMA) měla být využita metoda *spin-coating*, jejíž aplikace je jednoduchá, ale tloušťka deponovaných vrstev je obtížně kontrolovatelná – závisí na mnoha faktorech (viskozitě, koncentraci, rychlosti otáček) [13]. Vůči tomu měly být nanášeny mezivrstvy kyseliny stearové (SA) deponované technikou Langmuir-Blodgettové, které lze nanášet s monomolekulární přesností [42]. Vzhledem k časové nenáročnosti a jednoduchosti aplikace, byla příprava navíc doplněna o depozici vrstev metodou *drop-casting* [41].

Během přípravy bylo zjištěno, že kombinací roztoků perylenu BASF Lumogen F Red 305 a PMMA je možné nanášet vrstvy dobře definované tloušťky

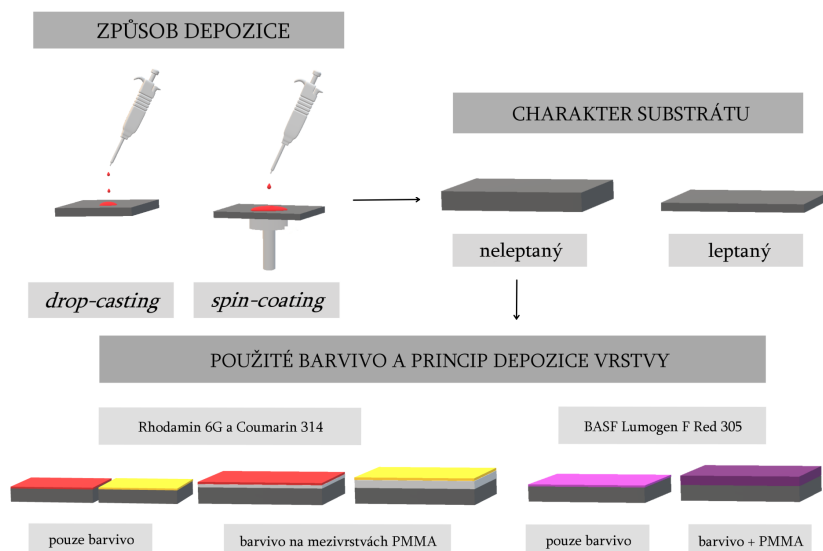


(bez depozice samostatné mezivrstvy). Tento způsob depozice bylo možné aplikovat pouze v případě perylenu, který je stejně jako PMMA dobře rozpustný v toluenu, a proto bylo možné tyto dvě látky kombinovat v jednom roztoku. Stejná kombinace u ostatních využívaných roztoků barviv nebyla možná.

Vrstvy byly během přípravy tedy deponovány metodou *drop-casting* nebo *spin-coating*. Depozice roztoků barviva metodou *spin-coating* byla dále rozvíjena, a to na neleptaných křemíkových substrátech s vrstvou oxidu křemičitého  $\text{SiO}_2$  a na substrátech leptaných, u kterých byla tato vrstva odstraněna, pomocí kyseliny fluorovodíkové. Všechna barviva byla deponovaná i samostatně na očištěný křemíkový povrch. V tomto případě je nutné ve výsledných parametrech uvažovat i tloušťku oxidové vrstvy na povrchu substrátů. Takto deponované vzorky jsou též označovány jako deponované na vrstvě oxidů.

Při depozici vrstvy barviv Rhodamin 6G a Coumarin 314 byla sledována její struktura při nanesení na mezivrstvy různé koncentrace (a tloušťky) PMMA deponované metodou *spin-coating*. Tento způsob rozvíjel vliv vzdálenosti deponované vrstvy barviva stále tloušťky od povrchu křemíku na její vlastnosti a výsledný nezářivý energetický přenos.

Roztoky perylenu BASF Lumogen F Red 305 v kombinaci s různě koncentrovaným PMMA byly naopak deponovány přímo na křemíkový substrát, popř. na mezivrstvy SA. Tím byl sledován vliv tloušťky výsledné deponované vrstvy na její strukturu a na parametry nezářivého přenosu energie.



Obrázek 4.1: Schematický přehled připravovaných vzorků

#### 4.1.1.1 Depozice metodou *drop-casting*

Depoziční metodou *drop-casting* byly připraveny velmi nerovnoměrné vrstvy s viditelnými nedokonalostmi povrchů patrných již z obrázku 4.2. Nedokonalosti vznikly během nestejnomyšerného odpařování rozpouštědla z deponovaného

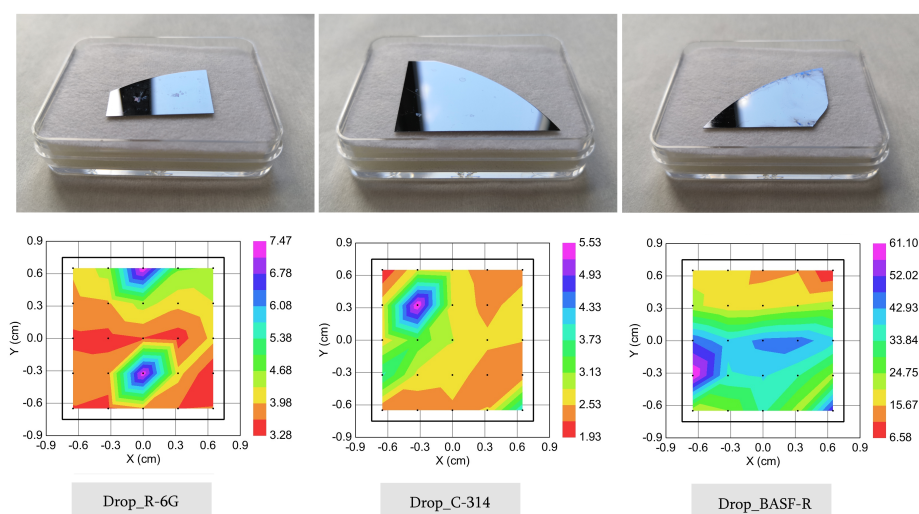


#### 4.1. Charakter deponovaných tenkých molekulárních vrstev

objemu roztoku barviva. Charakter tloušťky a struktury deponovaných vrstev zobrazují mapy odpovídající obrázku 4.2.

Dle elipsometrického měření tloušťky byla nanášena nejrovnoměrnější a nejtenčí vrstva při depozici barviva Coumarin 314, jejíž výsledná hodnota se pohybuje mezi  $2,59 \pm 0,73$  nm. Naopak vrstva největší tloušťky odpovídající  $29,43 \pm 13,83$  nm byla naměřena při depozici BASF Lumogen F Red 305. Vrstva Rhodaminu 6G byla nerovnoměrná a dosahovala tloušťky  $3,97 \pm 1,05$  nm.

Výsledné hodnoty tloušťky nanášených vrstev doplněné o výchozí tloušťku křemíkového substrátu s vrstvou oxidů měřenou těsně před depozicí roztoku barviva jsou uvedeny v tabulce 4.1.



Obrázek 4.2: Vzorky s vrstvami barviv a mapy tloušťky měřené pomocí elipsometru při depozici pomocí metody *drop-casting*

Tabulka 4.1: Elipsometrické tloušťky při depozici metodou *drop-casting*

Vzorek	Křemíkový substrát [nm]	Deponovaná vrstva [nm]
Drop_R-6G	$2,69 \pm 0,27$	$3,97 \pm 1,05$
Drop_C-314	$1,67 \pm 0,09$	$2,59 \pm 0,73$
Drop_BASR-R	$1,61 \pm 0,06$	$29,43 \pm 13,83$

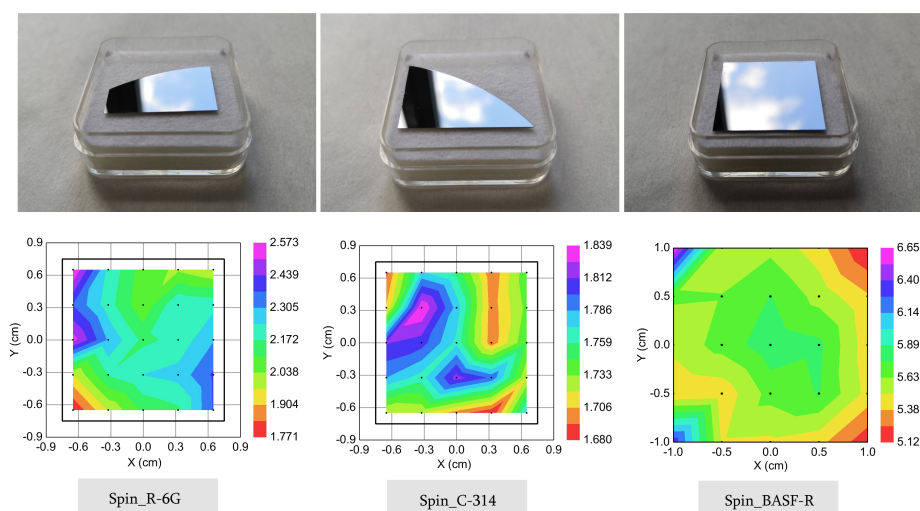
##### 4.1.1.2 Depozice metodou *spin-coating*

U depozice metodou *spin-coating* bylo porovnáno několik variací depozičních postupů. Nanášen byl samostatně roztok barviva, roztok perylenu BASF Lumogen F Red 305 v kombinaci s polymethylmethakrylátem (PMMA) či připravené roztoky barviv na mezivrstvě PMMA, kyseliny stearové (SA) nebo na leptaný povrch substrátu. Sledován byl i vliv změny nastavení parametrů rychlosti *spincoateru* na výslednou strukturu deponované vrstvy.

### Depozice roztoků barviv bez mezivrstev

Při deponování roztoků barviv byly vytvořeny rovnoměrné tenké vrstvy bez známky zřejmých povrchových nedokonalostí zobrazené na obrázku 4.3.

Stejně jako při depozici metodou *drop-casting*, byla nejtenčí vrstva v rozsahu  $1,75\pm 0,05$  nm nanášena barvivem Coumarin 314. Povrch této struktury je však dle obrázku 4.3 značně nerovnoměrný, např. ve srovnání s vrstvou Rhodaminu 6G s tloušťkou v rozmezí  $2,18\pm 0,18$  nm. Depozicí BASF Lumogen F Red 305 byla vytvořena rovnoměrná vrstva s tloušťkou  $5,61\pm 0,33$  nm. Hodnoty elipsometrie jsou uvedeny v tabulce 4.2. U všech takto deponovaných vzorků je nutné v naměřené tloušťce uvažovat i nezanedbatelnou vrstvu oxidů na povrchu křemíkového substrátu.



Obrázek 4.3: Vzorky s vrstvami barviv a mapy tloušťky měřené pomocí elipsometru při depozici pomocí metodou *spin-coating*

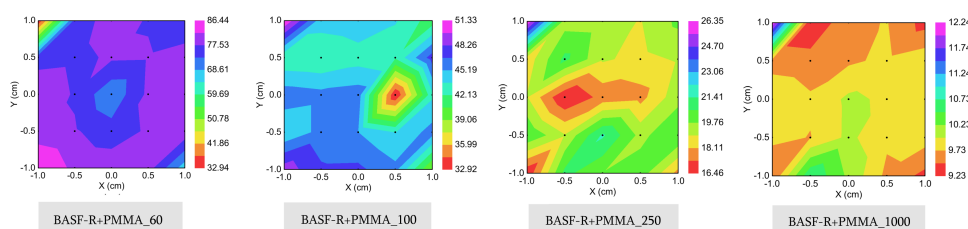
Tabulka 4.2: Elipsometrické tloušťky při depozici metodou *spin-coating*

Vzorek	Křemíkový substrát [nm]	Deponovaná vrstva [nm]
Spin_R-6G	$2,19\pm 0,41$	$2,18\pm 0,18$
Spin_C-314	$1,72\pm 0,05$	$1,75\pm 0,05$
Spin_BASR-R	$1,99\pm 0,11$	$5,61\pm 0,33$

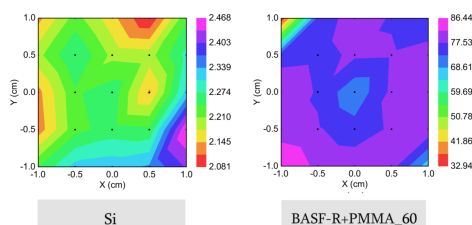
### Depozice roztoků barviva s polymethylmethakrylátem

V případě perylenu – BASF Lumogen F Red 305 byly deponovány i vrstvy roztoku tohoto barviva kombinovaného s různě koncentrovaným roztokem polymethylmethakrylátu (PMMA). Povrchová struktura takto nanesených vrstev uvedená na obrázku 4.4 ve srovnání s vrstvou samostatně deponovaného barviva je značně nerovnoměrná.

Z naměřených hodnot tloušťky uvedených v tabulce 4.3 je zřejmá závislost mezi koncentrací roztoku PMMA v roztoku barviva a výslednou tloušťkou deponované vrstvy. Při nižších koncentračních poměrech, tedy větším množství PMMA v roztoku, bylo dosaženo větší tloušťky vrstev. Větší hmotnostní podíl PMMA tvoří roztok hustším, to ovlivňuje jeho optimální depozici rotací a výsledné vrstvy jsou silnější se zřetelnými povrchovými nedokonalostmi.



Obrázek 4.4: Mapy tloušťky deponovaných vrstev BASF Lumogen F Red 305 v kombinaci s různě koncentrovanými roztoky PMMA měřené pomocí elipsometru



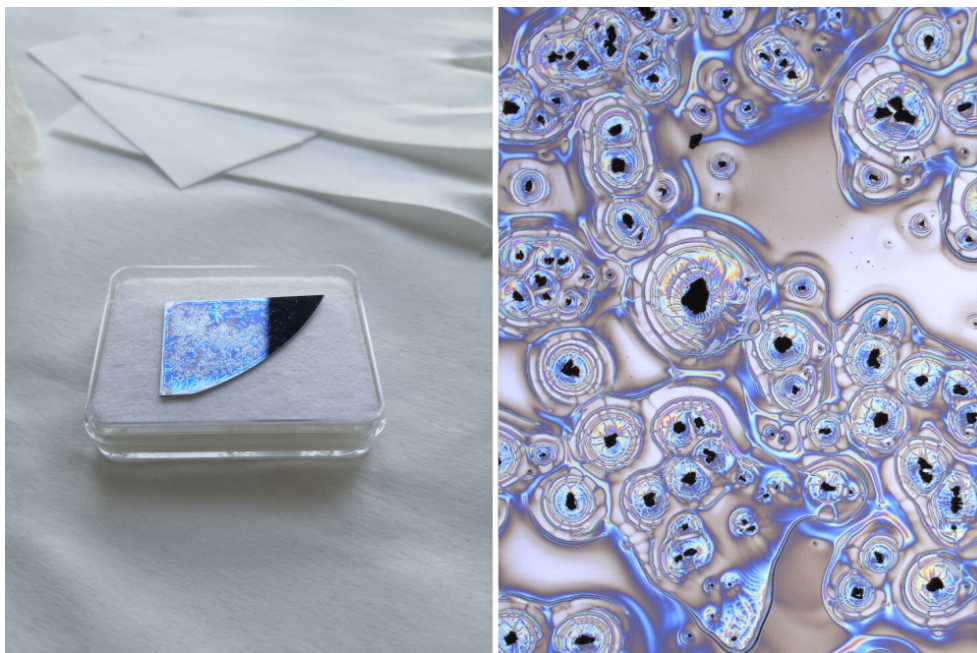
Obrázek 4.5: Mapy elipsometrické tloušťky: křemíkový substrát před depozicí, deponovaná vrstva barviva BASF Lumogen F Red 305 s roztokem PMMA o koncentraci 60:1

Tabulka 4.3: Elipsometrické tloušťky při depozici vrstev BASF Lumogen F Red 305 v kombinaci s různě koncentrovanými roztoky PMMA

Vzorek	Křemíkový substrát [nm]	Deponovaná vrstva [nm]
BASF-R+PMMA_60	2,23±0,09	76,07±09,83
BASF-R+PMMA_100	2,11±0,12	44,39±3,53
BASF-R+PMMA_250	1,98±0,25	19,42±1,91
BASF-R+PMMA_1000	2,02±0,08	9,85±0,57

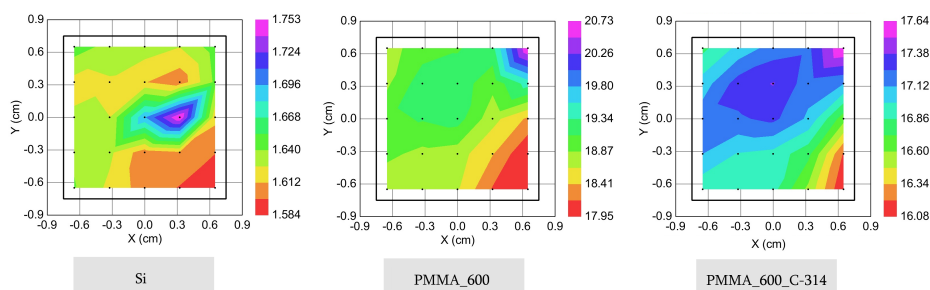
### Depozice roztoků barviv na mezivrstvě polymethylmethakrylátu

Připravené roztoky barviv byly deponovány na různě koncentrované mezivrstvy polymethylmethakrylátu – PMMA. Z depozice mezivrstvy je zřejmé, že s rostoucí koncentrací PMMA v roztoku roste i tloušťka deponované mezivrstvy a pravděpodobnost výskytu nerovnoměrností ve struktuře povrchu. Nedokonalosti povrchu jsou zobrazeny na obrázku 4.6 a 4.8.



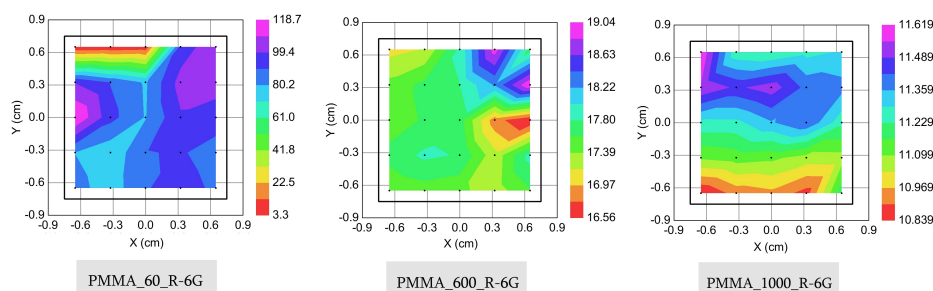
Obrázek 4.6: Vzorek s vrstvou Rhodaminu 6G na mezivrstvě PMMA koncentrace 60:1, detail povrchové struktury měřený laserovým skenovacím konfokálním mikroskopem Keyence VK-X1000

Strukturální charakter vrstvy je závislý na povrchových vlastnostech substrátu (resp. mezivrstvy) a respektuje je, jak je zřejmé z obrázku 4.7.



Obrázek 4.7: Mapy elipsometrické tloušťky: křemíkový substrát, deponovaná mezivrstva PMMA o koncentraci 600:1 a vrstva Coumarin 314

#### 4.1. Charakter deponovaných tenkých molekulárních vrstev



Obrázek 4.8: Mapy tloušťky deponovaných vrstev Rhodaminu 6G na různé koncentrované mezivrstvě PMMA měřené pomocí elipsometru

Z naměřených tlouštěk deponovaných vrstev uvedených v tabulkách 4.5 a 4.6 je zřejmé, že výsledné vrstvy jsou tenčí v porovnání s tloušťkou příslušných mezivrstev. To je pravděpodobně způsobeno rozpouštěním mezivrstvy rozpouštědlem roztoku barviva. Rozpouštění je zřejmé i u BASF Lumogen F Red 305 na mezivrstvě PMMA koncentrace 60:1. Právě u tohoto barviva byl zaznamenán největší pokles tloušťky výsledné vrstvy, který dosahoval až 14 nm. V porovnání s ostatními byl perylen rozpuštěn v toluenu (R 6G i Coumarin 314 v ethanolu). Typ rozpouštědla tedy ovlivňuje intenzitu rozpouštění vrstvy. Dodatečně byl deponován roztok R 6G na mezivrstvě PMMA s koncentrací 2000:1. Tloušťka vrstvy se pohybovala v rozmezí  $7,17 \pm 0,7$  nm a potvrdila sledovaný trend.

Tabulka 4.4: Elipsometrické tloušťky měřené při depozici vrstvy barviv s mezivrstvou PMMA koncentrace 60:1

Vzorek	Křemík [nm]	PMMA [nm]	Vrstva [nm]
PMMA_60_R-6G	$1,67 \pm 0,12$	$79,68 \pm 44,96$	$80,08 \pm 30,52$
PMMA_60_C-314	$1,71 \pm 0,08$	$15,01 \pm 14,79$	$100,72 \pm 5,59$
PMMA_60_BASR-R	$1,66 \pm 0,22$	$19,93 \pm 1,13$	$9,79 \pm 2,38$

Tabulka 4.5: Elipsometrické tloušťky měřené při depozici vrstvy barviv s mezivrstvou PMMA koncentrace 600:1

Vzorek	Křemík [nm]	PMMA [nm]	Vrstva [nm]
PMMA_600_R-6G	$1,66 \pm 0,15$	$19,19 \pm 0,96$	$17,65 \pm 0,54$
PMMA_600_C-314	$1,62 \pm 0,03$	$18,88 \pm 0,54$	$16,99 \pm 0,35$
PMMA_600_BASR-R	$1,61 \pm 0,09$	$19,93 \pm 1,13$	$5,69 \pm 0,31$

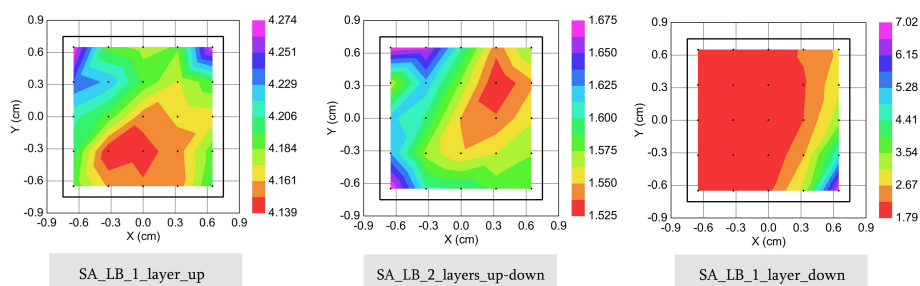
Tabulka 4.6: Elipsometrické tloušťky měřené při depozici vrstvy barviv s mezivrstvou PMMA koncentrace 1000:1

Vzorek	Křemík [nm]	PMMA [nm]	Vrstva [nm]
PMMA_1000_R-6G	$1,67 \pm 0,06$	$12,82 \pm 0,27$	$11,25 \pm 0,21$
PMMA_1000_C-314	$1,76 \pm 0,05$	$8,68 \pm 0,26$	$7,84 \pm 0,13$
PMMA_1000_BASR-R	$1,56 \pm 0,05$	$8,98 \pm 0,29$	$4,98 \pm 0,10$

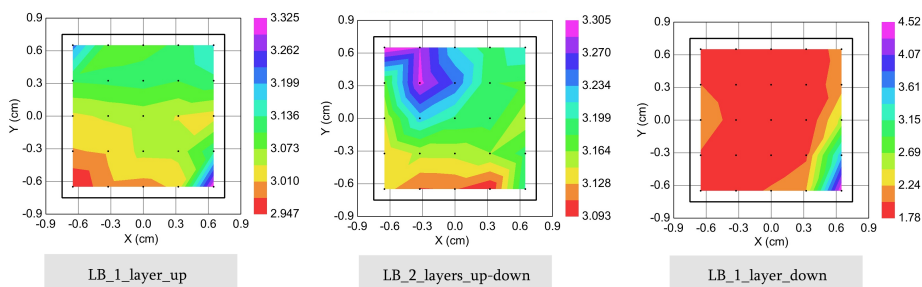


### Depozice roztoků barviv na mezivrstvě kyseliny stearové

Nanášení mezivrstvy kyseliny stearové (SA) technikou Langmuir-Blodgettové bylo provedeno pomocí několika principů, které ovlivnily výslednou strukturu vrstvy barviva dle obrázků 4.9 a 4.10. Při depozici vynořováním (UP) byla na hydrofilní povrch křemíku nanášena mezivrstva SA v rozmezí  $4,19 \pm 0,36$  nm, která byla nanášením roztoku perylenu rozpuštěna na tloušťku  $3,07 \pm 0,17$  nm. Při depozici ponořováním (DOWN) byla na hydrofobní povrch substrátu deponována mezivrstva tloušťky  $4,10 \pm 0,35$  nm, na kterou byla nanášena vrstva barviva tloušťky  $10,95 \pm 2,73$  nm. Při depozici dvou LB filmů, kombinované depozici vynoření a ponoření (UP-DOWN), došlo ke snížení tloušťky při depozici mezivrstvy v porovnání s tloušťkou křemíkového substrátu. Proto lze uvažovat, že se žádná mezivrstva SA na vzorek nenanesla. Výsledná vrstva deponovaného barviva dosahovala  $3,18 \pm 0,06$  nm.



Obrázek 4.9: Mapy elipsometrické tloušťky mezivrstvy kyseliny stearové (SA) nanášené technikou Langmuir-Blodgettové před depozicí barviva



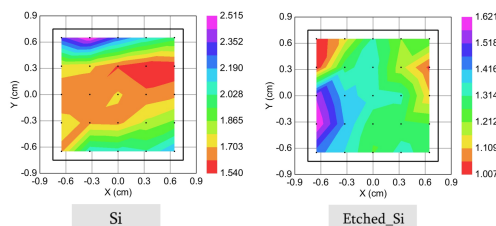
Obrázek 4.10: Mapy elipsometrické tloušťky vrstev barviva BASF Lumogen F Red 305 deponované metodou *spin-coating* na mezivrstvě kyseliny stearové

Tabulka 4.7: Elipsometrické tloušťky při depozici barviva BASF Lumogen F Red 305 metodou *spin-coating* na mezivrstvě kyseliny stearové

Vzorek	Křemík [nm]	SA [nm]	Vrstva [nm]
LB_1_layer_up	$1,88 \pm 0,165$	$4,19 \pm 0,36$	$3,07 \pm 0,17$
LB_2_layers_up-down	$1,89 \pm 0,23$	$1,58 \pm 0,04$	$3,18 \pm 0,06$
LB_1_layer_down	$1,51 \pm 0,03$	$4,10 \pm 0,35$	$10,95 \pm 2,73$

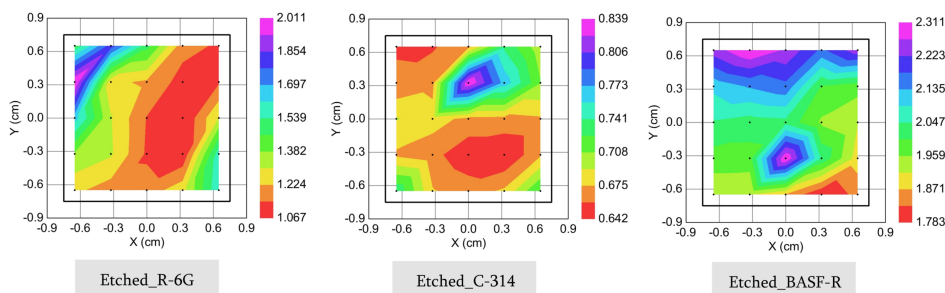
### Depozice roztoků barviv na leptaný povrch substrátů

Leptáním kontrolního vzorku křemíkového substrátu došlo ke snížení tloušťky vzorku z rozpětí  $1,82 \pm 0,27$  nm na  $1,28 \pm 0,15$  nm a povrch depozice se stal rovnoměrnějším dle obrázku 4.11. Aby bylo u ostatních leptaných vzorků předcházeno růstu vrstvy oxidu křemičitého  $\text{SiO}_2$ , byly vrstvy deponovány okamžitě po odleptání a referenční měření křemíkových substrátů bylo vynecháno.



Obrázek 4.11: Mapy elipsometrické tloušťky: křemíkový substrát před leptáním, leptaný křemíkový substrát

Dle naměřených map tloušťky deponovaných vrstev barviv z obrázku 4.12 je zřejmé, že leptání povrchu substrátu značně ovlivňuje charakter nanesené vrstvy. Výsledné hodnoty tloušťky uvedené v tabulce 4.8 jsou ve srovnání s depozicí samotného roztoku barviva na neleptaný povrch substrátu značně tenčí, to je způsobeno nižší výchozí tloušťkou leptaných substrátů těchto vzorků.



Obrázek 4.12: Mapy elipsometrické tloušťky: deponovaných vrstev barviv na leptaných substrátech, leptaného křemíkového substrátu

Tabulka 4.8: Výsledky elipsometrického měření tloušťky při leptání povrchu křemíkového substrátu a depozici barviv metodou *spin-coating*

Vzorek	Křemíkový substrát [nm]	Deponovaná vrstva [nm]
Etched_R-6G	$1,73 \pm 0,09$	$1,30 \pm 0,24$
Etched_C-314	$1,75 \pm 0,15$	$0,69 \pm 0,04$
Etched_BASR-R	$1,77 \pm 0,14$	$2,03 \pm 0,15$

### 4.1.2 Výsledky elipsometrických měření

Z měření tloušťky a struktury povrchů, která byla provedena pomocí elipsometru Woollam M-2000, lze usoudit následující závěry, které byly uváženy při spektroskopických měřeních a sledování nezářivého přenosu energie.

Deponováním pomocí metody *drop-casting* byly vytvořeny nerovnoměrné vrstvy s mnoha strukturálními nedokonalostmi. Proto tato metoda nebyla označena jako vhodná pro podrobnější sledování a rozvoj.

Přestože bylo očekáváno, že u metody *spin-coating* bude kontrola tloušťky deponovaných vrstev obtížná, její využití při depozici vrstev barviv a mezivrstev polymethylmethakrylátu (PMMA) se ukázalo jako velmi vhodné. Takto deponované vrstvy byly rovnoměrné a bez nedokonalostí povrchů. Při přípravě byl uvážen i vliv rychlosti nastavení *spincoateru*, především kroku 4 z kapitoly 3.2.4. Změna rychlosti z 1000 na 4000 RPM neměla na deponovanou vrstvu barviva žádný vliv. Stejná změna v rychlosti však zvýšila rovnoměrnost deponovaných mezivrstev PMMA. I při změně rychlosti depozice, bylo stále možné deponovat vrstvy s dobře definovatelnou výslednou tloušťkou.

Při depozici vrstev perylenu BASF Lumogen F Red 305 byl roztok barviva kombinován s PMMA. Obě látky byly rozpuštěny v toluenu, proto při samostatné depozici vrstvy perylenu na mezivrstvu PMMA docházelo k jejímu rozpuštění a narušení. Ostatní barviva (Rhodamin 6G a Coumarin 314) byla rozpuštěna v ethanolu, proto je bylo možné na mezivrstvy PMMA deponovat.

Využití techniky Langmuir-Blodgettové se navzdory monomolekulární přesnosti depozice nepotvrdilo jako vhodné. LB filmy kyseliny stearové (SA) se opakovanou depozicí strhávaly, popř. vrstva perylenu deponovaná metodou *spin-coating* interagovala s deponovanou mezivrstvou SA a narušovala ji.

Leptání povrchu substrátu před depozicí roztoku barviva ovlivňuje tloušťku výsledné vrstvy. Přestože jsou takto deponované vrstvy velmi tenké, jejich povrch je značně nerovnoměrný. Leptání změnilo smáčivost a pravděpodobně i strukturu deponované vrstvy, ale to z provedených měření nebylo možné přesněji posoudit.



## 4.2 Spektroskopické vlastnosti deponovaných tenkých molekulárních vrstev

Spektroskopem PicoQuant FluoTime 200 byla u vybraných vzorků měřena emisní spektra a doby dohasínání fluorescence, sledující závislost odezvy vrstvy barviva deponované v různé vzdálenosti od křemíkového povrchu (u Rhodaminu 6G a Coumarinu 314) a různé tloušťky deponované vrstvy barviva (u perylenu BASF Lumogen F Red 305) na tomto typu substrátu. Výsledky byly doplněny o referenční měření květ s roztoky barviv a deponované vrstvy na skleněných substrátech metodou *spin-coating* s tloušťkou pod 1 nm ( $\sim 1$  nm).

### 4.2.1 Zhodnocení deponovaných vrstev barviv

Měření emisních fluorescenčních spekter bylo provedeno dle charakteru barviv v rozsahu vlnových délek od 500 do 700 nm pro R 6G a perylen 305 a od 460 do 660 nm pro C 314. Doby fluorescenčních dohasínání byly zaznamenány s časovým rozlišením 200 ps po dobu 50 ns.

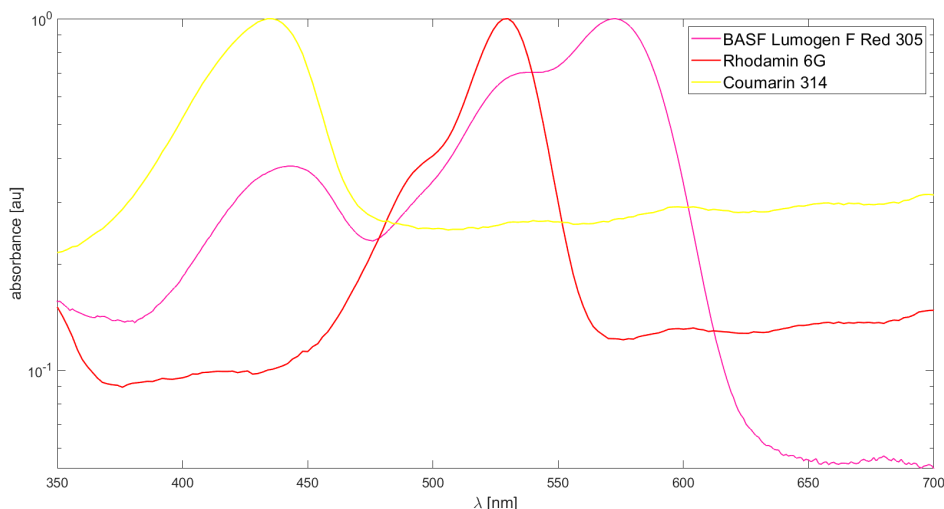
Výsledky jsou vyjádřeny normovanými intenzitami pomocí tzv. *arbitrary unit* (au) – poměrné jednotky. Průběhy dohasínání fluorescence měřené v příslušném emisním maximu jsou uváděny v logaritmickém měřítku. [56]

Měření květ s roztoky barviv reprezentovalo vzorky vykazující prvky nezhášivé luminiscence, měřením deponované vrstvy barviv na skle pak bylo potvrzeno, že zhášení není důsledkem nanosením tenké vrstvy. Volbou nízké koncentrace barviva ( $10^{-6}$  M) byla vyloučena možná reabsorpce záření.

Absorpční spektra barviv lze vyjádřit absorbcí definovanou vztahem:

$$A = \log\left(\frac{I_t}{I_0}\right), \quad (4.1)$$

kde  $I_t$  je intenzita prošlého záření a  $I_0$  je intenzita dopadajícího záření [12]. Tato normovaná spektra jsou uvedena na obrázku 4.13, odkud je zřejmé, že barviva absorbují v různých oblastech viditelného spektra.

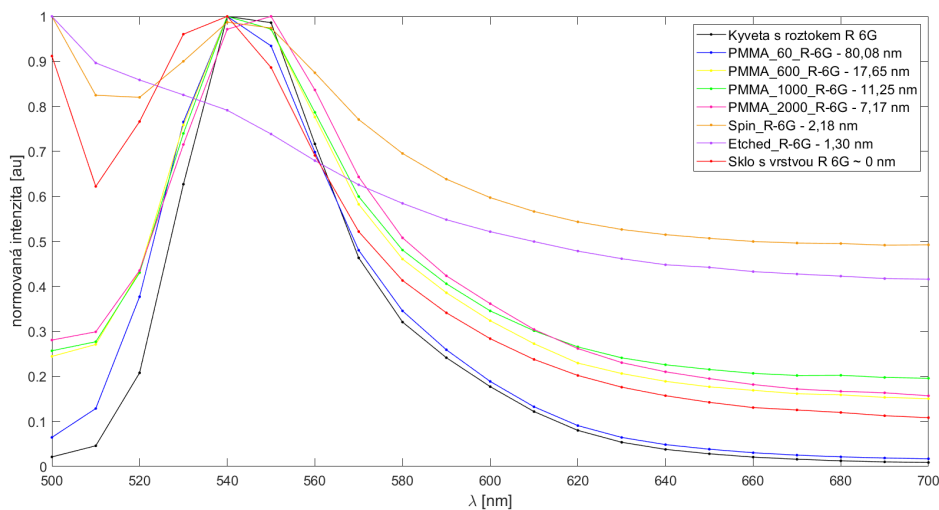


Obrázek 4.13: Absorpční spektra deponovaných barviv.

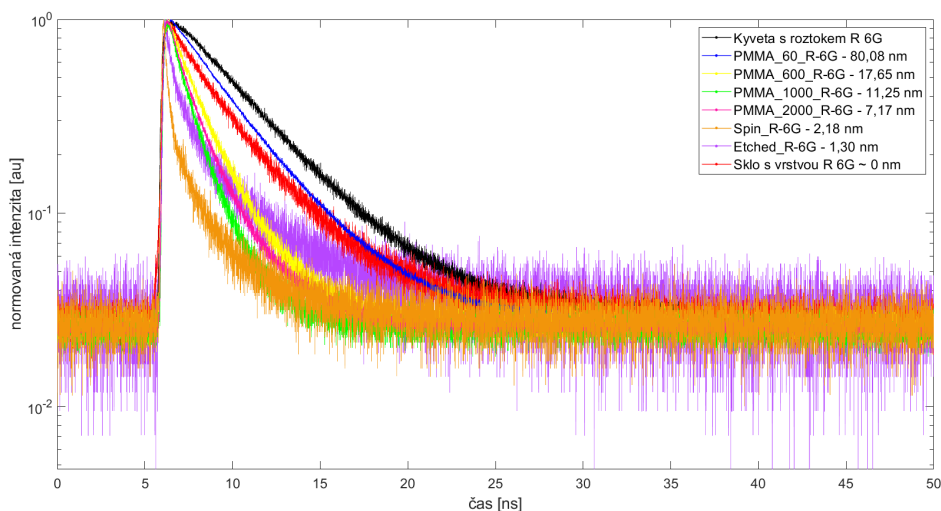
#### 4.2.1.1 Vrstvy barviva Rhodamin 6G

Měření emisních spekter fluorescence uvedených na obrázku 4.14 bylo potvrzeno, že maximum emise barviva Rhodamin 6G leží v rozmezí od 540 do 560 nm. Dle velmi podobného charakteru těchto spekter lze předpokládat, že nedochází k formaci agregátů molekul barviva. Při volbě maxima z referenčního měření kyvety s roztokem pak odpovídá 540 nm. U vzorků s odlišnou odezvou (Spin\_R-6G, Etched\_R-6G a vzorek skla) byl naměřený signál velmi slabý, proto došlo k jeho zkrácení pozadím laseru spektroskopu.

Změřené doby dohasínání fluorescence jsou na obrázku 4.15. Z měření lze mezi určitými vzorky sledovat závislost mezi klesající tloušťkou deponované vrstvy a dobou resp. rychlostí dohasínání. Nejvíce zřejmá je tato závislost mezi vzorky PMMA\_60\_R-6G, PMMA\_600\_R-6G a PMMA\_2000\_R-6G, vzhledem k jejich značným rozdílům v tloušťce vrstvy.



Obrázek 4.14: Emisní fluorescenční spektra vzorků barviva Rhodamin 6G



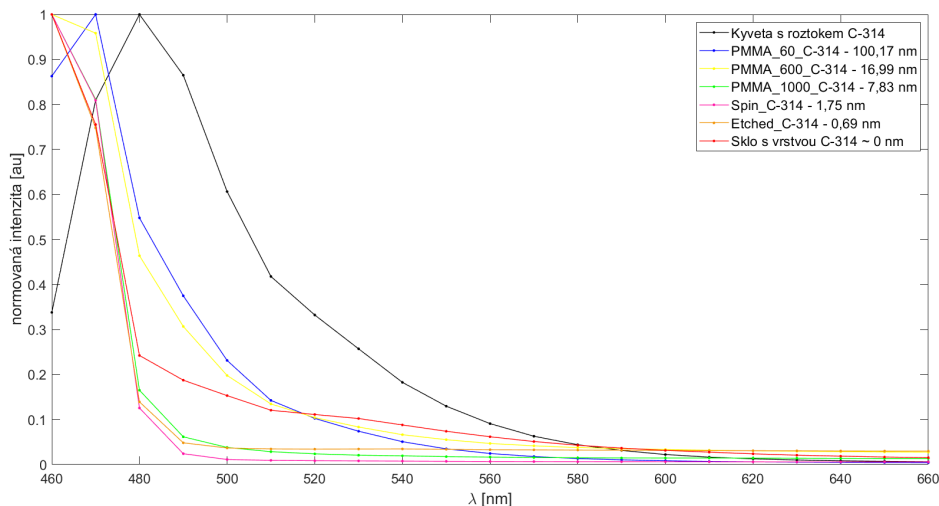
Obrázek 4.15: Fluorescenční dohasínání vzorků barviva Rhodamin 6G

## 4.2. Spektroskopické vlastnosti deponovaných tenkých molekulárních vrstev

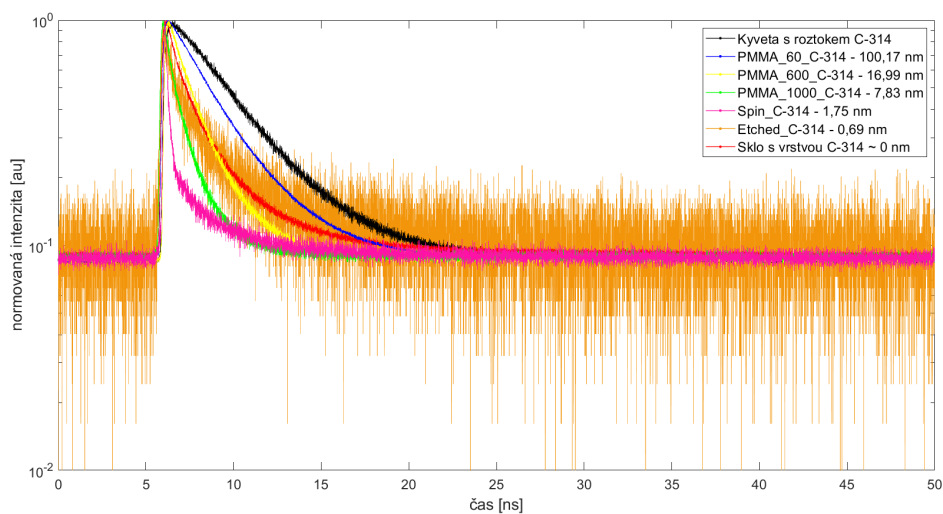
### 4.2.1.2 Vrstvy barviva Coumarin 314

Emisní fluorescenční spektra Coumarinu 314 uvedená na obrázku 4.14 potvrzují maximum v oblasti okolo 480 nm. Při nižších vlnových délkách je u spekter zřejmý rozptyl laseru, proto spektrum kumarinu již není jasně zřejmé. Spektrum barviva v kyvetě je mírně posunuté k červené oblasti, to by mohlo být způsobeno např. reabsorpcí, fluorescenční záření prostupuje relativně velkým objem kyvety a překonává tak delší dráhu, za kterou by se mohlo stačit reabsorbovat.

I v případě Coumarinu 314, při depozici konstantní tloušťky vrstvy barviva na proměnné tloušťky mezivrstev, bylo sledované chování rychlejšího dohasínání fluorescence potvrzeno.



Obrázek 4.16: Emisní fluorescenční spektra vzorků barviva Coumarin 314

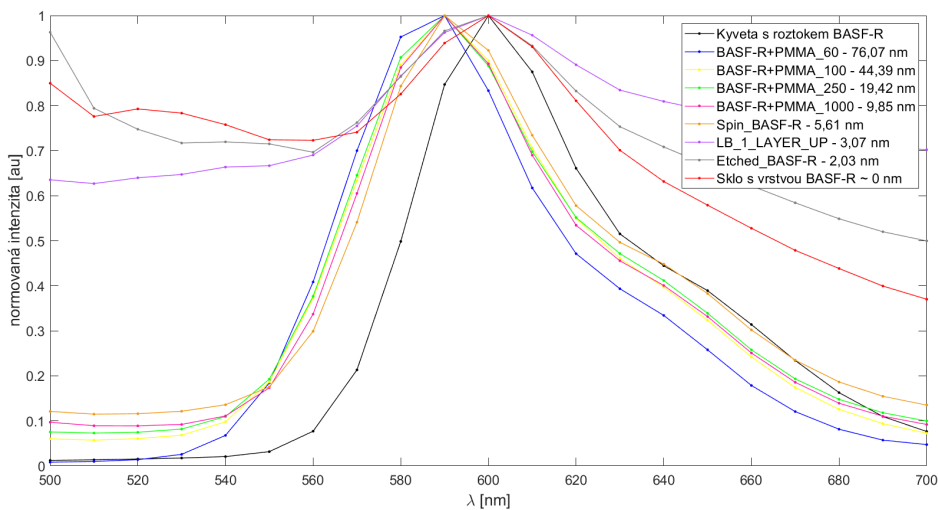


Obrázek 4.17: Fluorescenční dohasínání vzorků barviva Coumarin 314

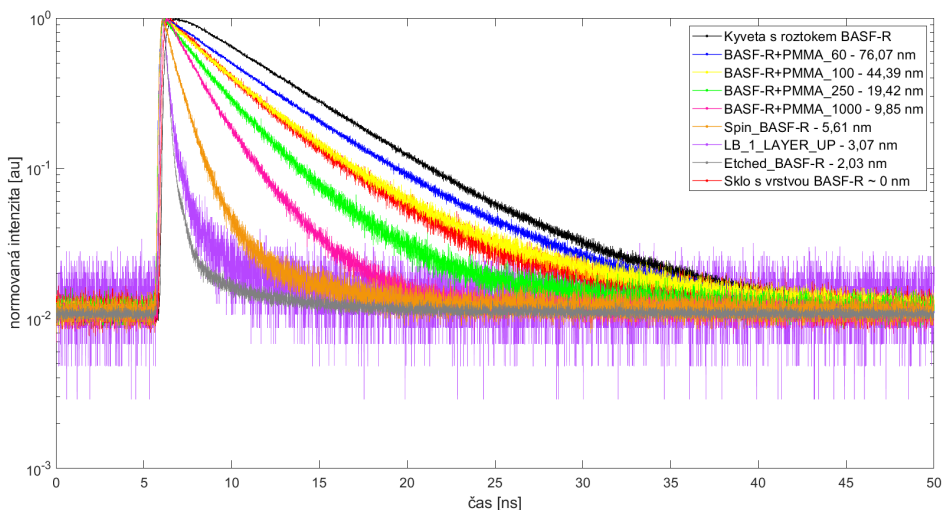
### 4.2.1.3 Vrstvy barviva BASF Lumogen F Red 305

U emisních spekter perylenu BASF Lumogen F Red 305 z obrázku 4.14, lze sledovat obdobnou závislost jako u Rhodaminu 6G. U vzorků s velmi tenkou deponovanou vrstvou je v měřeném signálu promítnuto pozadí laseru. Maximální emise tohoto barviva byla dle referenčního měření kyvety s roztokem stanovena na 600 nm.

Z fluorescenčních dob dohasínání barviva BASF Lumogen F Red, zaznamenaných na obrázku 4.19, je závislost rychlejšího dohasínání na tenčí vrstvě zřejmá.



Obrázek 4.18: Emisní fluorescenční spektra vzorků barviva perylenu BASF Lumogen F Red 305



Obrázek 4.19: Fluorescenční dohasínání vzorků barviva perylenu BASF Lumogen F Red 305

### 4.2.2 Výsledky spektroskopických měření

Z měření spektroskopických vlastností byly potvrzeny následující závislosti, které dále vedly k charakterizaci nezářivého přenosu energie.

Měřená absorpční spektra všech barviv – Rhodaminu 6G, Coumarinu 314 i perylenu BASF Lumogen F Red 305 se pohybují ve viditelné oblasti.

Ustálená spektra byla vždy měřena u kyvety s roztokem slabě koncentrovaného barviva, vrstvy barviva deponované metodou *spin-coating* na vzorku skla a připravených vzorcích. Vzorky skla sloužily ke kontrole sledovaných změn. Při srovnání vůči roztoku v kyvetě bylo zřejmé, že změny nejsou způsobeny pouze samotnou depozicí tenké vrstvy barviva. U všech barviv také nebyl pozorován vznik dalších pásů, které by indikovali formaci agregátů.

U Rhodaminu 6G jsou spektra jednotlivých vzorků velmi podobná, s klesající vzdáleností od povrchu křemíku klesá i intenzita fluorescence (kvůli zhášení energetického přenosu) a více se projevují spektra pozadí, zejména pak rozptyl laseru (to bylo nejvíce zřejmé u vzorku s leptaným křemíkovým substrátem).

Zhodnocení vzorků Coumarinu 314 je problematické. Maximální emise tohoto barviva byla zaznamenána při 480 nm, kde byl rozptyl laseru nejsilnější. U tenkých vzorků a kontrolního vzorku skla již bylo spektrum kumarinu překryté rozptylem, proto je u výsledků vliv reabsorpce pouze předpokládán.

U perylenu BASF Lumogen F Red 305 byla spektra pozorována ve všech případech. U spektra roztoku v kyvetě bylo sledováno posunutí k vyšším vlnovým délkám, které mohlo být způsobeno např. reabsorbí, přestože byla koncentrace roztoku kyvety nízká, poskytla kyveta dost dlouhou optickou dráhu, která by mohla vznik reabsorpce podpořit.

### 4.3 Sledování nezářivého přenosu energie

Výskyt nezářivého přenosu energie byl sledován u tří různých typů barviv Rhodaminu 6G, Coumarinu 314 a perylenu BASF Lumogen F Red 305. Porovnání připravených vzorků byly provedeno pomocí účinností přenosů, vypočtených z konstant dohasínání fluorescence, diskutovaných pro dva různé principy sledujících závislost tloušťky deponovaných vrstev.

#### 4.3.1 Metodika vyhodnocení nezářivého přenosu energie

Pro vyhodnocení nezářivého přenosu energie byla využita data fluorescenčního dohasínání připravených vzorků. Časové konstanty doby života byly určeny proložení křivek dohasínání mono nebo dvojitou exponenciálou, kterou lze vyjádřit ve tvaru:

$$f(t) = A_1 \exp\left(-\frac{x}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{x}{\tau_2}\right). \quad (4.2)$$

Z měřené doby dohasínání v emisním maximu každého barviva byla stanovena časová konstanta pro rozptyl na křemíkovém substrátu  $\tau_2$ , která byla brána do úvahy pouze v případech, kdy se rozptyl na měřeném signálu projevil. Ostatní parametry modelu – amplitudy  $A_1$ ,  $A_2$  a časová konstanta doby života fluorescenčního dohasínání  $\tau_1$  byly určeny z proložení programem MATLAB. Parametr  $x$  reprezentuje časovou osu doby měření. Při vyhodnocení dat bylo uvažováno, že nezářivý přenos energie druhou exponenciálou neovlivňuje, proto výsledky vychází z konstant mono exponenciálních.

Výslednou účinnost nezářivého přenosu energie lze vyjádřit dle uvedeného vztahu 2.25 pomocí:

$$E = k_T \tau_{DA} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D}, \quad (4.3)$$

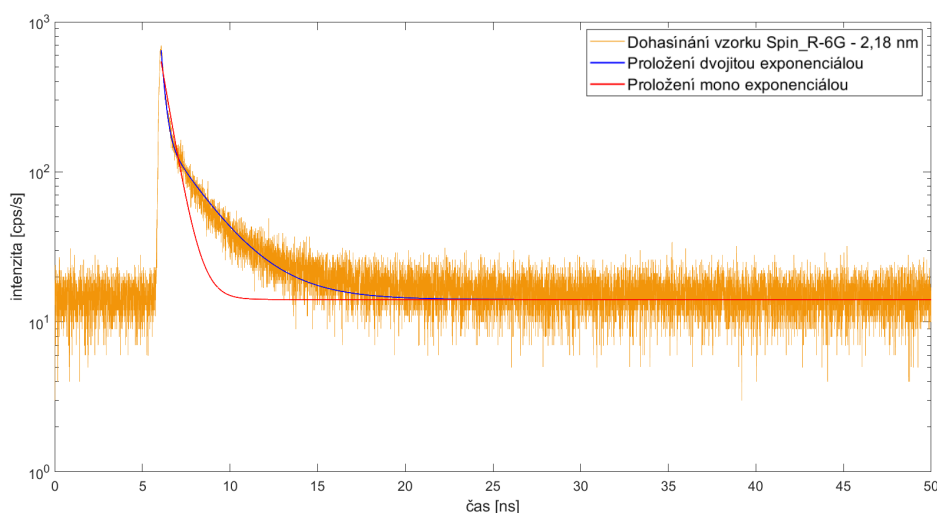
kde  $k_T$  je rychlostní konstanta energetického přenosu mezi dvěma fluorofory,  $\tau_{DA}$  je doba života donoru vyskytující se ve vhodně blízké vzdálenosti od akceptoru (reprezentována časovou konstantou dohasínání  $\tau_1$  jednotlivých vzorků) a  $\tau_D$  je doba života donoru, který se v blízkosti akceptoru nevyskytuje (tedy časová konstanta  $\tau_1$  získaná z referenčního měření kvety s roztokem barviva) [22].

#### 4.3.2 Nezářivý přenos energie u vrstev barviv

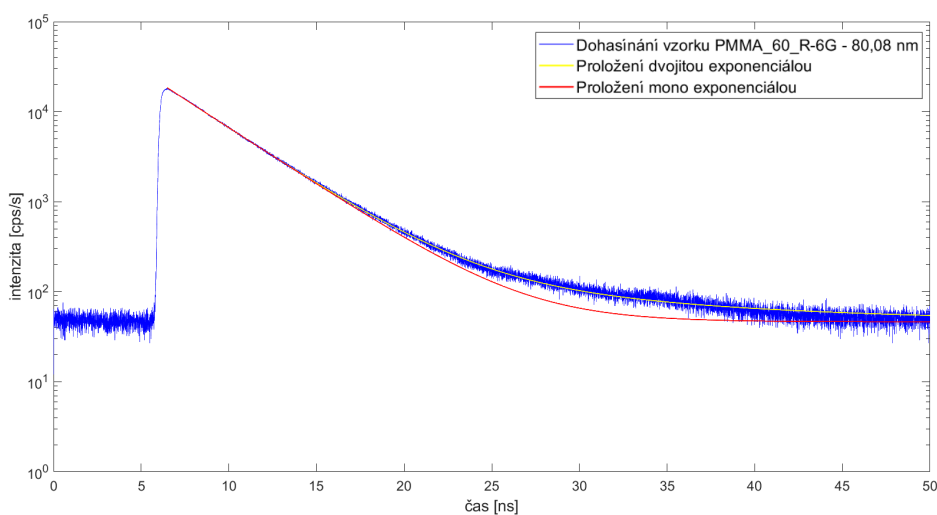
Pro vybraná molekulární barviva byly zvoleny dva způsoby vedoucí k možné charakterizaci nezářivého přenosu energie. U heterocyklických sloučenin (R 6G, Coumarin 314) byla sledována závislost energetického přenosu na vzdálenosti vrstvy barviva od křemíkového substrátu. Roztoky těchto barviv byly deponovány na různě tlusté mezivrstvy (*spacery*) polymethylmethakrylátu (PMMA). Roztoky perylenu, z řad substituovaných aromatických uhlovodíků, byly naopak deponovány v různých tloušťkách přímo na křemíkový substrát, díky kombinaci roztoku barviva a sloučeniny mezivrstev (PMMA, SA).

### 4.3.2.1 Rhodamin 6G

Křivky fluorescenčního dohasínání Rhodaminu 6G byly nejdříve proloženy mono a následně dvojitou exponenciálou. Proklad mono exponenciálou je více vhodný pro větší vzdálenosti, naopak při kratších vzdálenostech, kdy se v důsledku fluorescenčního zhašení více projevuje rozptyl, je vhodnější exponenciála dvojitá. Proklady pro vrstvy tloušťky 2,18 a 80,08 nm jsou uvedeny na obrázcích 4.20 a 4.21.



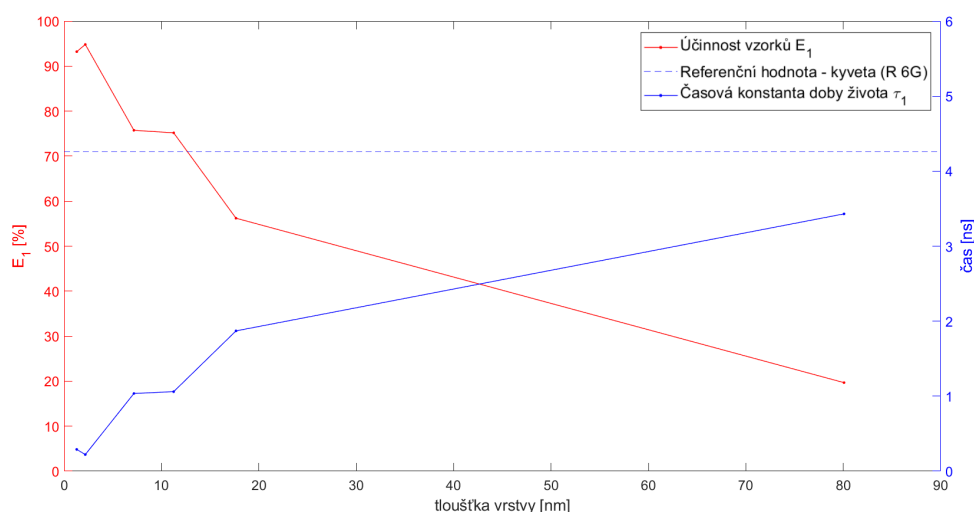
Obrázek 4.20: Proložení křivky dohasínání vzorku Spin\_R-6G



Obrázek 4.21: Proložení křivek dohasínání vzorku PMMA\_60\_R-6G

#### 4. VÝSLEDKY A DISKUZE

Účinnost nezářivého energetického přenosu u vzorků barviva R 6G je závislá na tloušťce deponované vrstvy, resp. na vzdálenosti vrstvy barviva od křemíkového substrátu. Z obrázku 4.22 je zřejmé, že s klesající tloušťkou vzdálenosti klesá časová konstanta doby života  $\tau_1$  a naopak tedy roste účinnost energetického přenosu  $E_1$ . Konstanta rozptylu, odpovídající druhé (fixně stanovené) exponenciále dvojitě exponenciály prokladu, změřená na vzorku čistého křemíku při 540 nm  $\tau_2$  odpovídá 2,33 ns.



Obrázek 4.22: Závislost časových konstant a účinností nezářivých přenosů energie u vzorků barviva Rhodamin 6G

Nejvyšší účinnost dosahující 94,80 % byla naměřena u vzorku Spin\_R-6G tloušťky 2,18 nm. Dále byla zaznamenána vysoká účinnost (93,21 %) u vzorku s leptaným křemíkovým substrátem Etched\_R-6G tloušťky 1,3 nm. Výsledky uvedené v tabulce 4.9 jsou doplněny i o hodnoty vrstvy barviva deponované na skleněném substrátu, které jsou srovnatelné s vrstvou největší tloušťky vzorku PMMA\_60\_R-6G.

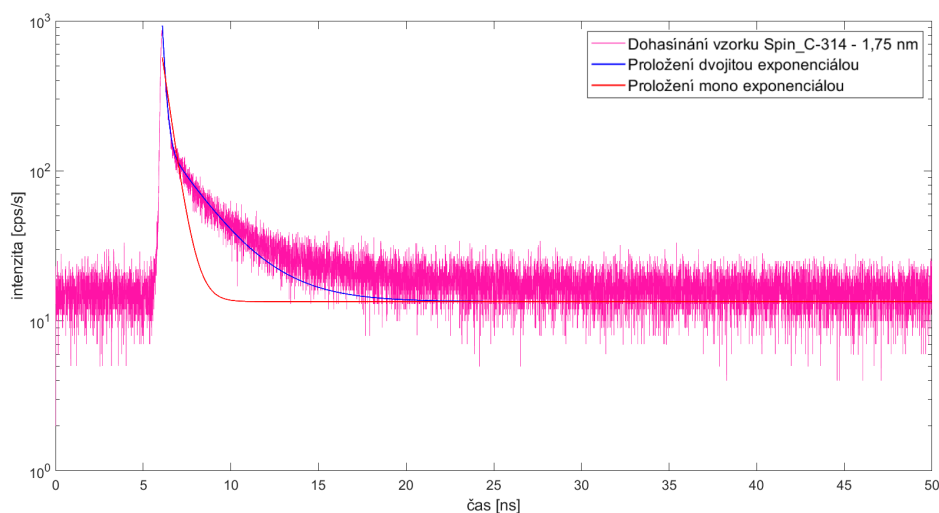
Tabulka 4.9: Časové konstanty a účinnosti nezářivých přenosů energie vybraných vzorků barviva Rhodamin 6G

Vzorek	Vrstva [nm]	$\tau_1$ [ns]	$E_1$ [%]
sklo s vrstvou R 6G	~ 1	3,17	–
Etched_R-6G	1,30	0,29	93,21
Spin_R-6G	2,18	0,22	94,80
PMMA_2000_R-6G	7,17	1,04	75,74
PMMA_1000_R-6G	11,25	1,06	75,18
PMMA_600_R-6G	17,65	1,87	56,21
PMMA_60_R-6G	80,08	3,43	19,67

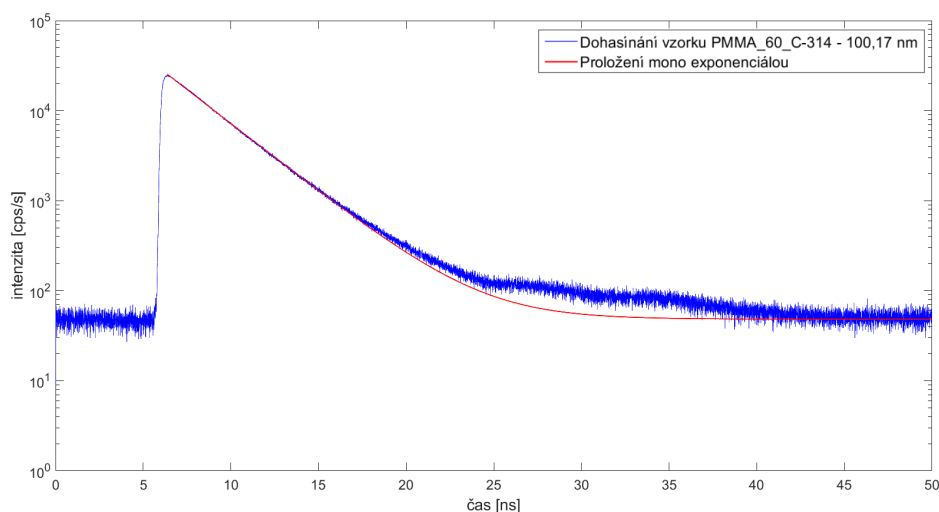


### 4.3.2.2 Coumarin 314

Srovnání prokladů křivek dohasínání fluorescence pomocí dvojitě a mono exponenciály bylo provedeno i u Coumarinu 314. Na obrázcích 4.23 a 4.24 jsou uvedeny výsledná proložení pro vzorky tloušťky 1,75 a 100,17 nm. U vzorku Spin\_C-314 s tenčí vrstvou je patrnější vhodnost proložení dvojitou exponenciálou, i zde je uplatněn vliv rozptylu. Naopak u vzorku PMMA\_60\_C-314 s vrstvou přibližně 50x širší splývá proklad obou exponenciál v mono exponenciálu, je zřejmé, že doba dohasínání se zkracuje.



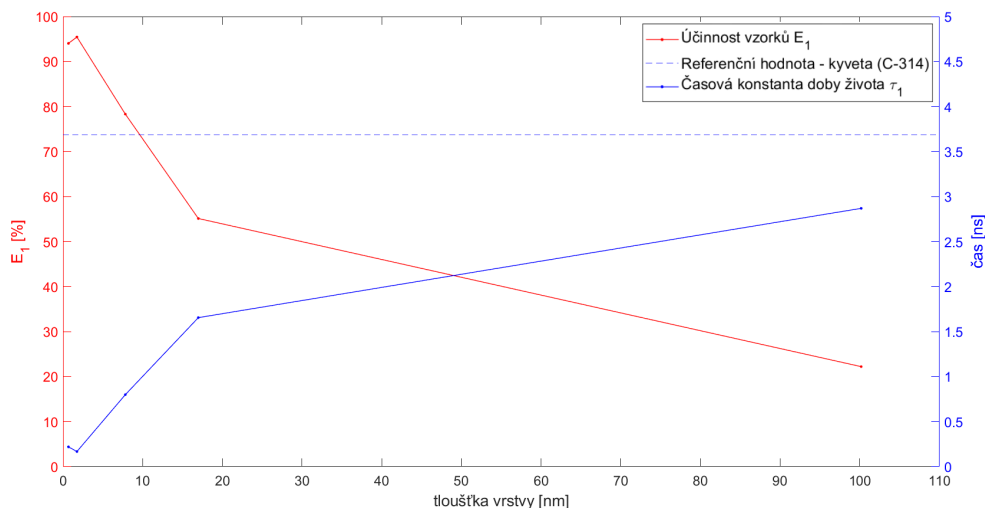
Obrázek 4.23: Proložení křivek dohasínání vzorku Spin\_C-314



Obrázek 4.24: Proložení křivek dohasínání vzorku PMMA\_60\_C-314

#### 4. VÝSLEDKY A DISKUZE

I u Coumarinu 314 je účinnost energetického přenosu závislá na výsledné tloušťce deponované vrstvy s mezivrstvou, resp. stejně jako u Rhodaminu 6G na vzdálenosti vrstvy barviva od povrchu křemíku. Tato závislost je evidentní z obrázku 4.25. Konstanta rozptylu křemíku  $\tau_2$ , druhá exponenciála prokladu, stanovená při 480 nm byla 2,37 ns.



Obrázek 4.25: Závislost časových konstant a účinností nezářivých přenosů energie u vzorků barviva Coumarin 314

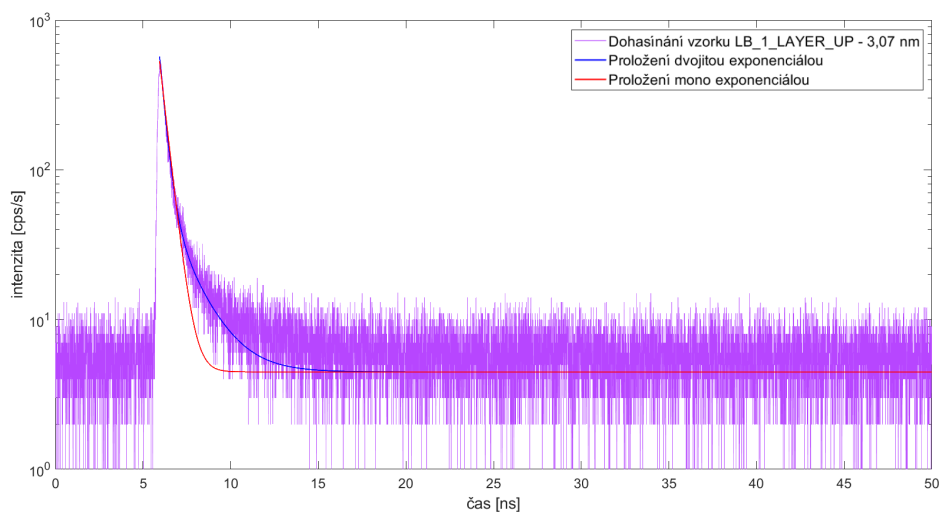
Nejvyšší účinnost rovna 95,45 % byla zaznamenána u vzorku Spin\_C-314 s tloušťkou deponované vrstvy 1,75 nm. Další vysoká účinnost (94,04 %) byla naměřena u vzorku s leptaným substrátem Etched\_C-314. U vzorků s velmi slabým signálem byl uvažován zvýšený vliv rozptylu na křemíkovém substrátu.

Tabulka 4.10: Časové konstanty a účinnosti nezářivých přenosů energie vybraných vzorků barviva Coumarin 314

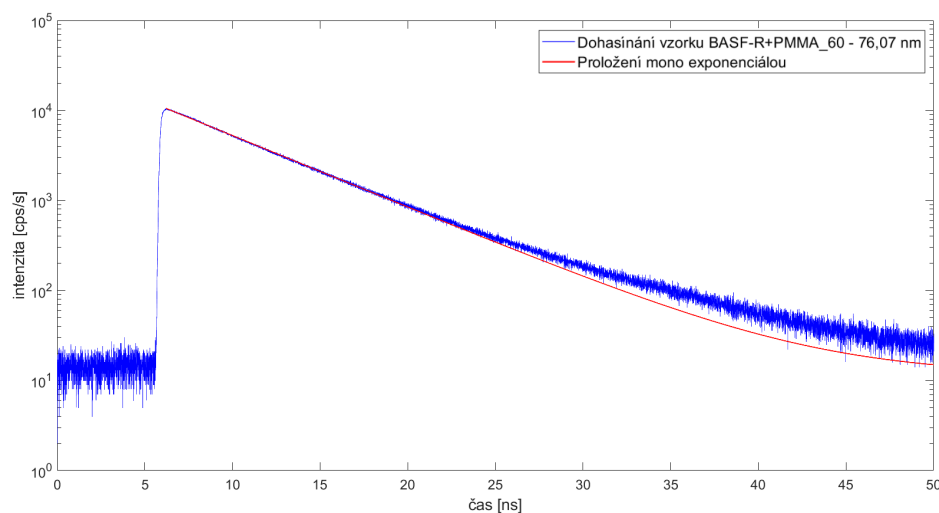
Vzorek	Vrstva [nm]	$\tau_1$ [ns]	$E_1$ [%]
sklo s vrstvou C 314	~ 1	2,61	–
Etched_C-314	0,69	0,22	94,04
Spin_C-314	1,75	0,17	95,45
PMMA_1000_C-314	7,83	0,80	78,31
PMMA_600_C-314	16,99	1,66	55,13
PMMA_60_C-314	100,17	2,87	22,22

### 4.3.2.3 BASF Lumogen F Red 305

Vrstvy perylenu BASF Lumogen F Red 305 byly ve srovnání s R 6G a Coumarin 314 deponovány odlišným způsobem. Proklad dvojitou a mono exponenciálou je pro tenkou vrstvu (3,07 nm) a pro vrstvu silnější (76,07 nm) uveden na brázcích 4.26 a 4.27. Přestože byl princip depozice vrstev odlišný, je i pro tyto proklady křivky zřejmá vhodnost proložení dvojitou exponenciálou pro vrstvy tloušťky několika nm a mono exponenciálou pro vrstvy v řádu jejich desítek.



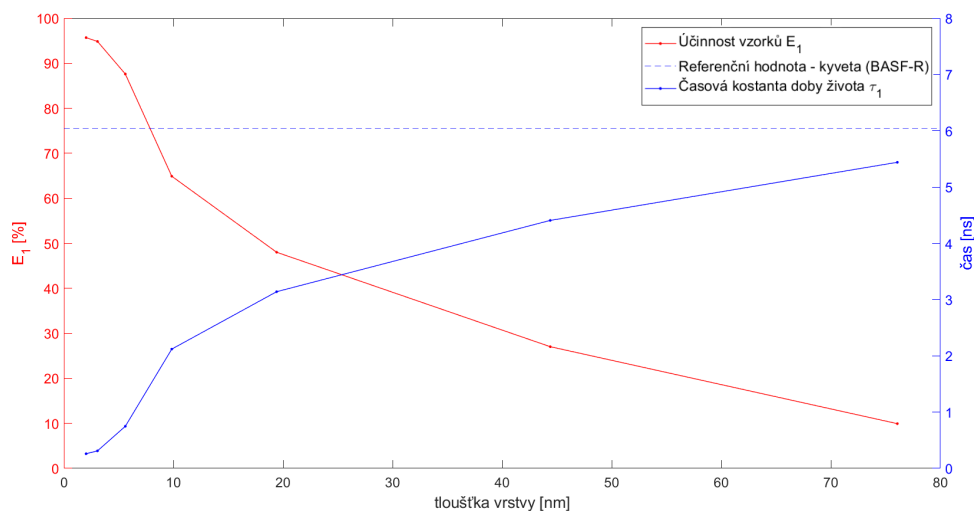
Obrázek 4.26: Proložení křivek dohasínání vzorku LB\_1\_layer\_up



Obrázek 4.27: Proložení křivek dohasínání vzorku BASF-R+PMMA\_60

#### 4. VÝSLEDKY A DISKUZE

Účinnost nezářivého přenosu energie vzorků perylenu je závislá na tloušťce deponované vrstvy s barvivem. Dle obrázku 4.28 je tato závislost srovnatelná s principy, které byly sledovány u R 6G a Courmarin 314, jejichž vrstvy byly nanášeny v různých vzdálenostech od povrchu křemíku. S klesající tloušťkou vrstvy roste účinnost nezářivého přenosu energie. Konstanta rozptylu na křemíku  $\tau_2$  při 600 nm určena na 1,47 ns.



Obrázek 4.28: Závislost časových konstant a účinností nezářivých přenosů energie u vzorků barviva BASF Lumogen F Red 305

Nejvyšší účinnost ze všech připravených vzorků rovna 95,69 % byla naměřena u vzorku s leptaným substrátem Etched\_BASF-R tloušťky 2,03 nm. Vysoké účinnosti byly zaznamenány i u dalších vzorků, např. u LB\_1\_layer\_up tloušťky 3,07 nm (94,85 %) a Spin\_BASF-R tlouťky 5,61 nm (87,62 %).

Tabulka 4.11: Časové konstanty a účinnosti nezářivých přenosů energie vybraných vzorků barviva BASF Lumogen F Red 305

Vzorek	Vrstva [nm]	$\tau_1$ [ns]	$E_1$ [%]
sklo s vrstvou BASF-R	~ 1	4,14	–
Etched_BASF-R	2,03	0,26	95,69
LB_1_layer_up	3,07	0,31	94,85
Spin_BASF-R	5,61	0,75	87,62
BASF-R+PMMA_1000	9,85	2,12	64,90
BASF-R+PMMA_250	19,42	3,14	48,01
BASF-R+PMMA_100	44,39	4,41	27,03
BASF-R+PMMA_60	76,07	5,44	9,94

### 4.3.3 Zhodnocení parametrů nezářivého přenosu energie

Výskyt nezářivého přenosu energie byl zaznamenán u všech vzorků, které byly sledování těchto vlastností podrobeny. Srovnání připravených vzorků bylo provedeno vyjádřením účinností přenosů, stanovených z časových konstant dob fluorescenčního dohasínání. Charakteristické vlastnosti nezářivých přenosů energie z realizovaných měření lze shrnout v následujících tvrzeních. Ke stanovení časových konstant dob fluorescenčního dohasínání byly křivky prokládány mono exponenciálou, popř. dvojitou exponenciálou u vzorků s vrstvami deponovanými v těsné blízkosti povrchu křemíku, kde byl zaznamenán vliv rozptylu laseru. Hodnota dohasínání byla pak zafixována na hodnotě konstanty rozptylu křemíku a k vyhodnocení nezářivého přenosu energie bylo použito druhé komponenty.

Zhodnocení účinností nezářivých přenosů energie bylo provedeno v závislosti na tloušťce deponované vrstvy. U Rhodaminu 6G a Coumarinu 314 byl sledován vliv vzdálenosti vrstvy barviva od křemíkového substrátu. Tloušťka výsledné vrstvy byla měněna depozicí různě koncentrované mezivrstvy polymethylmethakrylátu (PMMA). U perylenu BASF Lumogen F Red 305 byl hodnocen vliv tloušťky vrstvy deponované přímo na povrch křemíku. Změna tloušťky takto deponovaných vrstev byla řízena poměrem příměsí PMMA, popř. rozpouštěním vrstvy kyseliny stearové (SA) roztokem barviva. U všech barviv, tedy u obou srovnávaných způsobů změny tloušťky deponované vrstvy, byla sledována totožná závislost, kdy s klesající tloušťkou vrstvy roste účinnost nezářivého přenosu energie.

Tento výsledek je u depozice vrstev perylenu kombinovaného s PMMA překvapivý. Každá část takto deponované vrstvy nacházející se v jiné vzdálenosti od křemíkového substrátu by měla vykazovat jinou dobu zhasnutí fluorescence. Ve výsledku by se měla tato distribuce promítnout do dob života fluorescence ve formě pozorování komplexnějších tvarů než je mono exponenciála (např. sledováním multi exponenciály nebo stretch exponenciály [14]). Získané výsledky pravděpodobně prokazují, že dochází k excitaci primárně horní vrstvy barviva, kdy zbytek tloušťky vrstvy pod ní funguje jako mezivrstva (*spacer*), která k pozorovanému signálu téměř nepřispívá. Proto i v případě perylenu byl nezářivý přenos energie stanoven využitím pouze jedné komponenty fluorescenčního dohasínání.

Pozorováno bylo výrazné zrychlování dohasínání, které indikuje efektivní nezářivý přenos energie. U vzorků s tloušťkou deponované vrstvy okolo 2 nm byl zaznamenán přenos o účinnosti přibližně 95 %, u vrstev tenčích pak okolo 94 %. Takto vysoké hodnoty účinností nezářivého přenosu energie nebyly dosud běžně pozorovány. Nejvyšší zaznamenaná účinnost byla naměřena u vzorků perylenu deponovaného technikou Langmuir-Blodgettové na pasivovaném křemíkovém substrátu, která dosahovala 90 % [4]. Při nejkratších dobách dohasínání bylo však měření provedeno na mezi rozlišení spektroskopu (200 ps), skutečná účinnost přenosu tak může být vyšší. Pro přesnější měření

by bylo vhodné využít experimentální techniky s lepším časovým rozlišením, např. použitím rozmítací kamery.

U výsledků nelze jednoznačně rozlišit příspěvek Försterova rezonančního přenosu energie (FRET) a tunelování fotonů sledovaného nezářivého přenosu energie – oba se projevují zkracování doby dohasínání fluorescence. K jejich rozlišení by musely být zvoleny menší vzdálenosti mezi molekulami barviva a povrchem křemíku, popř. deponováním dosáhnout slabších vrstev. Pak by bylo teoreticky možné zaznamenat rozdíl v závislosti na vzdálenosti, která by byla kubická pro FRET [21] a exponenciální u tunelování fotonů [23]. Tunelování fotonů je závislé na počtu módů, které se mohou šířit substrátem [23]. Počet módů v rámci této práce nebylo možné určit, ale při srovnání s výsledky [34], by tunelováním nemohlo být dosaženo výraznějšího zrychlení dohasínání, které ale bylo sledováno. I tloušťka vrstev vzorků odpovídá výsledkům nejnovějších publikací z oboru [4], a proto bylo rychlejší dohasínání pravděpodobně způsobeno jevem FRET. U vzorků nebyl uvažován vliv nezářivého přenosu energie pomocí Dexterova mechanismu, který se uplatňuje ještě na kratších vzdálenostech [6].

Pro podrobnější studium jevu FRET by bylo vhodné přistoupit k přímému navázání molekul k povrchu křemíku kovalentní vazbou [34], čímž lze dosáhnout ještě kratších vzdáleností mezi molekulou a křemíkem. Také by bylo možné zaměřit se na sledování zvýšené luminiscence vznikající v zakázaném pásu [14]. Detekce této luminiscence je obtížná a vyžaduje velmi citlivé detektory v infračervené oblasti [14].

# Závěr

Cílem této diplomové práce bylo charakterizovat nezářivý přenos energie, tedy sledovat vlastnosti senzitivizačních procesů u křemíkových struktur, s využitím tenkých molekulárních vrstev barviv, a to ve vzájemně navazujících částech – teoretické, experimentální a diskuzní, shrnující dosažené výsledky a závěry.

Teoretická část přinesla souhrn a vysvětlení pojmů z probírané problematiky. Nejdříve byly objasněny základní principy senzitivizace křemíkových struktur, vlastnostmi a postupy vyhodnocení fluorescence a mechanismy zářivých a nezářivých přenosů energie, pro které byla vypracována rešerše. Dále byly charakterizovány tenké vrstvy určené k senzitivizačním procesům, popisem užitých molekulárních barviv a depozičních procesů z realizované přípravy. Nakonec byly vysvětleny mechanismy měřících metod – fluorescenční spektroskopie a spektroskopické elipsometrie.

Experimentální část zaznamenala kroky laboratorní přípravy a provedených měření. Prvně byly popsány přípravy roztoků vybraných molekulárních barviv – Rhodaminu 6G, Coumarinu 314 a perylenu BASF Lumogen F Red 305 a sloučenin pomocných mezivrstev – kyseliny stearové (SA) a polymethylmethakrylátu (PMMA). Dále byl uveden proces depoziace tenkých vrstev, od čištění a ošetření substrátů vzorků až k popisu parametrů užitých depozičních způsobů – metod *drop-casting*, *spin-coating* a techniky Langmuir-Blodgettové. Nakonec byla charakterizována aplikovaná spektroskopická a elipsometrická měření připravených vzorků.

Diskuzní část shrnula a prezentovala výsledky, kterých bylo v rámci této diplomové práce dosaženo. Nejdříve byla zhodnocena tloušťka a povrchová struktura deponovaných vrstev pomocí elipsometrických měření. Dále byly spektroskopickým měřením časově rozlišených spekter a doby života dohasínání fluorescence sledovány vlastnosti nezářivého přenosu energie.

Práce podporuje rozvoj tematiky nezářivého přenosu energie depoziací tenkých molekulárních vrstev barviv – z řad heterocyklických sloučenin Rhodaminu 6G a Coumarinu 314 a ze substituovaných aromatických uhlovodíků perylenu BASF Lumogen F Red 305.

Z depoziace tenkých vrstev vybraných barviv byla jako nejvhodnější vyhodnocena metoda *spin-coating*, pomocí které lze deponovat rovnoměrné vrstvy, bez značných nedokonalostí povrchů s dobře definovatelnou výslednou tloušťkou. Vrstvy barviv R 6G a C 314 rozpuštěných v ethanolu byly deponovány

v různých vzdálenostech od křemíkového povrchu nanášením na mezivrstvy polymethylmethakrylátu (PMMA) různé koncentrace (tloušťky). Roztok perylenu byl kombinován s PMMA a až takto deponován na křemíkový substrát. Roztoky obou látek byly připraveny využitím toluenu a jejich separovanou depozicí byla mezivrstva PMMA vrstvou barviva narušena.

Účinnost nezářivých přenosů energie byla sledována v závislosti na tloušťce deponované vrstvy u obou zmíněných mechanismů. Výsledná závislost byla pro oba principy stejná – s klesající tloušťkou vrstvy rostla účinnost nezářivého přenosu energie. Proto je pravděpodobné, že v případě vrstev perylenu kombinovaných s PMMA dochází k excitaci primárně horní vrstvy barviva a zbytek tloušťky deponované vrstvy funguje jako mezivrstva, resp. mechanismus aplikovaný u barviva R 6G a C 314.

Připravené vzorky molekulárních barviv vykazovaly vysoké hodnoty účinností nezářivých přenosů energie, které pro 2 nm vrstvy dosahovaly až 95 %. Takto vysoké hodnoty nebyly dosud naměřeny. Pro srovnání vzorky vrstvy perylenu deponované technikou Langmuir-Blodgettové na pasivovaný křemíkový substrát dosahovaly účinnosti okolo 90 % [4] a vzorky hybridní dvojevrstvy CdTe deponované na křemíku pak 80 % [31].

Přestože v práci nebylo možné přesně rozlišit jednotlivé příspěvky od Försterova rezonančního přenosu energie (FRET) a tunelování fotonů k nezářivému přenosu energie, lze dle sledování výrazného zrychlování dohasínání a srovnání s výsledky [34] a [4] soudit, že tento příspěvek byl tvořen FRET.

Praktické využití nezářivého přenosu energie by mohlo vést ke snížení výrobních nákladů fotovoltaických modulů [3], a to bez ovlivnění jejich účinnosti [4]. Proto je vhodné, dále rozvíjet oblasti této problematiky. Další výzkum by mohl navázat na dosažené výsledky této diplomové práce, dle kterých je zřejmé, že byl pozorován nezářivý přenos energie způsobený FRET, který obecně nevyžaduje silnou vrstvu akceptoru (křemíku). Další experimenty mohly být tvořeny zopakováním popsanych postupů na tenčích křemíkových substrátech. Zhášení fluorescence bylo v práci pozorováno na mezi nastavení rozlišení spektroskopu. Další měření by bylo vhodné provést např. využitím ultrarychlé spektroskopie na pikosekundové škále.



# Seznam použité literatury

1. *Solar PV: Report* [online]. Paris: IEA, 2020 [cit. 2021-04-05]. Dostupné z: <https://www.iea.org/reports/solar-pv>.
2. *PHOTOVOLTAICS REPORT* [online]. Freiburg: Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, 2020 [cit. 2021-04-05]. Dostupné z: <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>.
3. POWELL, D. M.; WINKLER, M. T.; CHOI, H. J.; SIMMONS, C. B.; NEEDLEMAN, D. Berney; BUONASSISI, T. Crystalline silicon photovoltaics: a cost analysis framework for determining technology pathways to reach baseload electricity costs [online]. 2012, roč. 5, č. 3 [cit. 2021-04-05]. ISSN 1754-5692. Dostupné z DOI: 10.1039/c2ee03489a.
4. DANOS, Lefteris; HALCOVITCH, Nathan R.; WOOD, Ben; BANKS, Henry; COOGAN, Michael P.; ALDERMAN, Nicholas; FANG, Liping; DZURNAK, Branislav; MARKVART, Tom. Silicon photosensitisation using molecular layers. *Faraday Discussions* [online]. 2020-06-19, roč. 222, s. 405–423 [cit. 2021-04-05]. ISSN 1359-6640. Dostupné z DOI: 10.1039/C9FD00095J.
5. KUHN, Hans. Classical Aspects of Energy Transfer in Molecular Systems. *The Journal of Chemical Physics*. 1970, roč. 53, č. 1, s. 101–108. ISSN 0021-9606. Dostupné z DOI: 10.1063/1.1673749.
6. DEXTER, D. L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 1953, roč. 21, č. 5, s. 836–850 [cit. 2021-04-05]. ISSN 0021-9606. Dostupné z DOI: 10.1063/1.1699044.
7. O'REGAN, Brian; GRÄTZEL, Michael. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature*. 1991, roč. 353, č. 6346, s. 737–740. ISSN 0028-0836. Dostupné z DOI: 10.1038/353737a0.
8. SARK, Wilfried GJHM van; WILD, Jessica de; RATH, Jatin K; MEIJERINK, Andries; SCHROPP, Ruud EI. Upconversion in solar cells. *Nanoscale Research Letters*. 2013, roč. 8, č. 1. ISSN 1556-276X. Dostupné z DOI: 10.1186/1556-276X-8-81.
9. ANON. *Fluorescence Resonance Energy Transfer* [online] [cit. 2021-04-01]. Dostupné z: <https://chem.libretexts.org/@go/page/2012>.

10. FANG, L.; ALDERMAN, N.; DANOS, L.; MARKVART, T. Silicon sensitisation using light harvesting layers. *Materials Research Innovations* [online]. 2014-12-10, roč. 18, č. 7, s. 494–499 [cit. 2021-04-05]. ISSN 1432-8917. Dostupné z DOI: 10.1179/1433075X14Y.0000000257.
11. PENNER, Thomas L. Energy transfer between J-aggregated dye monolayers. *Thin Solid Films* [online]. 1988, roč. 160, č. 1-2, s. 241–250 [cit. 2021-04-05]. ISSN 00406090. Dostupné z DOI: 10.1016/0040-6090(88)90067-3.
12. VALEUR, Bernard. *Molecular fluorescence: principles and applications*. Weinheim: Wiley-VCH, c2002. ISBN 35-276-0024-8.
13. KOPECKÝ, Dušan. Spin-coating [online]. 2015 [cit. 2020-11-08]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/0048~C3aODwtRSE3JLAEA.pdf?redirected>.
14. LAKOWICZ, Joseph R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. 3rd ed. New York: Springer, 2006. ISBN 03-873-1278-1.
15. CHANCE, R. R.; PROCK, A.; SILBEY, R. Molecular Fluorescence and Energy Transfer Near Interfaces. *Advances in Chemical Physics*. 1978-01-01, s. 1–65. ISBN 9780470142561. Dostupné z DOI: 10.1002/9780470142561.ch1.
16. PREISLER, Jan; TÁBORSKÝ, P. *Molekulová luminiscenční spektroskopie* [online]. Brno: CEITEC a Ústav Chemie Přírodovědecká fakulta Masarykova univerzita, 2007 [cit. 2021-04-03]. Dostupné z: <https://bart.chemi.muni.cz/content/04-teaching/lumin/01-02.pdf>.
17. FIŠAR, Zdeněk. *Principy fluorescenční spektroskopie* [online]. Praha: 1. lékařská fakulta Univerzity Karlovy, 2010 [cit. 2021-04-03]. Dostupné z: <http://www1.lf1.cuni.cz/~zfishar/fluorescence/soubory/principy.htm>.
18. *Definition of the Stokes shift for fluorescence: Figure* [online]. Livingston [cit. 2021-04-03]. Dostupné z: <https://www.edinst.com/blog/what-is-the-stokes-shift/>.
19. PROSSER, Václav. *Experimentální metody biofyziky*. Academia Praha, 1989. ISBN 80-200-0059-3.
20. HOFER. *Pokročilé biofyzikální metody v experimentální biologii: Přednášky, Steady-state* [online]. Brno [cit. 2021-04-03].
21. HERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, Pedro Ludwig; GOVOROV, Alexander O.; DEMIR, Hilmi Volkan. Generalized Theory of Förster-Type Nonradiative Energy Transfer in Nanostructures with Mixed Dimensionality. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013-05-03, roč. 117, č. 19, s. 10203–10212. ISSN 1932-7447. Dostupné z DOI: 10.1021/jp402242y.

22. SILLEN, Alain; ENGELBORGH, Yves. The Correct Use of "Average" Fluorescence Parameters. *Photochemistry and Photobiology* [online]. 1998, roč. 67, č. 5, s. 475–486 [cit. 2021-05-03]. ISSN 0031-8655. Dostupné z DOI: 10.1111/j.1751-1097.1998.tb09082.x.
23. FANG, Liping; KIANG, Kian S; ALDERMAN, Nicholas P; DANOS, Lefteris; MARKVART, Tom. Photon tunneling into a single-mode planar silicon waveguide. *Optics Express*. 2015, roč. 23, č. 24. ISSN 1094-4087. Dostupné z DOI: 10.1364/OE.23.0A1528.
24. CHIAO, R.Y.; KWIAT, P.G.; STEINBERG, A.M. Analogies between electron and photon tunneling. *Physica B: Condensed Matter*. 1991, roč. 175, č. 1-3, s. 257–262. ISSN 09214526. Dostupné z DOI: 10.1016/0921-4526(91)90724-S.
25. NIMMO, Michael T.; CAILLARD, Louis M.; BENEDETTI, William De; NGUYEN, Hue M.; SEITZ, Oliver; GARTSTEIN, Yuri N.; CHABAL, Yves J.; MALKO, Anton V. Visible to Near-Infrared Sensitization of Silicon Substrates via Energy Transfer from Proximal Nanocrystals: Further Insights for Hybrid Photovoltaics. *ACS Nano*. 2013-04-05, roč. 7, č. 4, s. 3236–3245. ISSN 1936-0851. Dostupné z DOI: 10.1021/nn400924y.
26. ALIVISATOS, A. P.; ARNDT, M. F.; EFRIMA, S.; WALDECK, D. H.; HARRIS, C. B. Electronic energy transfer at semiconductor interfaces. I. Energy transfer from two-dimensional molecular films to Si(111). *The Journal of Chemical Physics*. 1987, roč. 86, č. 11, s. 6540–6549. ISSN 0021-9606. Dostupné z DOI: 10.1063/1.452396.
27. PRANCULIS, Vytenis; ŠIMKIENĖ, Irena; TREIDERIS, Marius; GULBINAS, Vidmantas. Excitation energy transfer in porous silicon/laser dye composites. *Physica status solidi (a)*. 2013, roč. 210, č. 12, s. 2617–2621. ISSN 18626300. Dostupné z DOI: 10.1002/pssa.201329299.
28. PILAND, Geoffrey B.; BURDETT, Jonathan J.; HUNG, Tzu-Yao; CHEN, Po-Hsun; LIN, Chi-Feng; CHIU, Tien-Lung; LEE, Jiun-Haw; BARDEEN, Christopher J. Dynamics of molecular excitons near a semiconductor surface studied by fluorescence quenching of polycrystalline tetracene on silicon. *Chemical Physics Letters*. 2014, roč. 601, s. 33–38. ISSN 00092614. Dostupné z DOI: 10.1016/j.cplett.2014.03.075.
29. FANG, Liping; DANOS, Lefteris; MARKVART, Tom; CHEN, Rui. Observation of energy transfer at optical frequency to an ultrathin silicon waveguide. *Optics Letters*. 2020, roč. 45, č. 16. ISSN 0146-9592. Dostupné z DOI: 10.1364/OL.396906.
30. NGUYEN, Hue M.; SEITZ, Oliver; PENG, Weina; GARTSTEIN, Yuri N.; CHABAL, Yves J.; MALKO, Anton V. Efficient Radiative and Nonradiative Energy Transfer from Proximal CdSe/ZnS Nanocrystals into Si-

- licon Nanomembranes. *ACS Nano*. 2012, roč. 6, č. 6, s. 5574–5582. ISSN 1936-0851. Dostupné z DOI: 10.1021/nn301531b.
31. YELTIK, Aydan; GUZELTURK, Burak; HERNANDEZ-MARTINEZ, Pedro Ludwig; AKHAVAN, Shahab; DEMIR, Hilmi Volkan. Excitonic enhancement of nonradiative energy transfer to bulk silicon with the hybridization of cascaded quantum dots. *Applied Physics Letters*. 2013, roč. 103, č. 26. ISSN 0003-6951. Dostupné z DOI: 10.1063/1.4858384.
  32. HUBER, Stefan; CALZAFERRI, Gion. Energy Transfer from Dye–Zeolite L Antenna Crystals to Bulk Silicon. *ChemPhysChem*. 2004-02-20, roč. 5, č. 2, s. 239–242. ISSN 1439-4235. Dostupné z DOI: 10.1002/cphc.200301002.
  33. LIU, Nan; CHEN, Hong-Zheng; CHEN, Fei; WANG, Mang. Förster resonance energy transfer from poly(9-vinyl carbazole) to silicon nanoparticles in their composite films. *Chemical Physics Letters*. 2008, roč. 451, č. 1-3, s. 70–74. ISSN 00092614. Dostupné z DOI: 10.1016/j.cplett.2007.11.057.
  34. ALDERMAN, Nicholas; DANOS, Lefteris; FANG, Liping; GROSSEL, Martin C.; MARKVART, Tom. Light harvesting in silicon(111) surfaces using covalently attached protoporphyrin IX dyes. *Chemical Communications*. 2017, roč. 53, č. 89, s. 12120–12123. ISSN 1359-7345. Dostupné z DOI: 10.1039/C7CC04767C.
  35. KNOLL, Wolfgang; ADVINCULA, Roberto. *Functional Polymer Films: 2 Volume Set*. 1. vyd. Wiley-VCH, 2011. ISBN 978-3527321902.
  36. ZEHENTBAUER, Florian M.; MORETTO, Claudia; STEPHEN, Ryan; THEVAR, Thangavel; GILCHRIST, John R.; POKRAJAC, Dubravka; RICHARD, Katherine L.; KIEFER, Johannes. Fluorescence spectroscopy of Rhodamine 6G: Concentration and solvent effects. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014, roč. 121, s. 147–151. ISSN 13861425. Dostupné z DOI: 10.1016/j.saa.2013.10.062.
  37. *PubChem: National Center for Biotechnology* [online]. U.S. National Library of Medicine [cit. 2021-03-20]. Dostupné z: <https://pubchemdocs.ncbi.nlm.nih.gov/about>.
  38. VENUGOPALA, K. N.; RASHMI, V.; ODHAV, B. Review on Natural Coumarin Lead Compounds for Their Pharmacological Activity. *Bio-Med Research International*. 2013, roč. 2013, s. 1–14. ISSN 2314-6133. Dostupné z DOI: 10.1155/2013/963248.
  39. NELSON, K.; DLOTT, D.D.; FAYER, M.D. EXCITED STATE DYNAMICS IN PURE MOLECULAR CRYSTALS: PERYLEIVE AND THE EXCIMER PROBLEHi. *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*. 1979, roč. 64, number I, s. 6.

40. *Lumogen F: Technical Information, Collector dyes* [online]. Německo: BASF, 1997 [cit. 2021-03-20]. Dostupné z: <http://www2.basf.us/additives/pdfs/p3201e.pdf>.
41. KUMAR, A. Kaliyaraj Selva; ZHANG, Y.; LI, Danlei; COMPTON, Richard G. A mini-review: How reliable is the drop casting technique? *Electrochemistry Communications* [online]. 2020, roč. 121 [cit. 2021-03-12]. ISSN 13882481. Dostupné z DOI: 10.1016/j.elecom.2020.106867.
42. ROBERTS, G. *Langmuir-Blodgett Films*. 1. vyd. New York a London: Plenum Press, 1990. ISBN 978-1-4899-3716-2.
43. BORMASHENKO, E.; BORMASHENKO, Y.; FRENKEL, M. Formation of Hierarchical Porous Films with Breath-Figures Self-Assembly Performed on Oil-Lubricated Substrates. *Materials* [online]. 2019, roč. 12, č. 18 [cit. 2021-03-12]. ISSN 1996-1944. Dostupné z DOI: 10.3390/ma12183051.
44. YILBAS, Bekir Sami; AL-SHARAFI, Abdullah; ALI, Haider. Surfaces for Self-Cleaning. *Self-Cleaning of Surfaces and Water Droplet Mobility* [online]. 2019, s. 45–98 [cit. 2021-03-12]. ISBN 9780128147764. Dostupné z DOI: 10.1016/B978-0-12-814776-4.00003-3.
45. *Lipids: An introduction: Biological Molecules* [online]. BIO-4 (1), 2014 [cit. 2021-03-12]. Dostupné z: <https://www.visionlearning.com/en/library/Biology/2/Lipids/207>.
46. TIAB, Djebbar; DONALDSON, Erle C. Wettability. *Petrophysics* [online]. 2012, s. 371–418 [cit. 2021-03-13]. ISBN 9780123838483. Dostupné z DOI: 10.1016/B978-0-12-383848-3.00006-2.
47. *Langmuir & Langmuir Blodgett: Measurements* [online] [cit. 2021-03-13]. Dostupné z: <https://www.bioline.scientific.com/measurements/langmuir-and-langmuir-blodgett>.
48. VELÁZQUEZ, María Mercedes; ALEJO, Teresa; LÓPEZ-DÍAZ, David; MARTÍN-GARCÍA, B.; MERCHÁN, María Dolores. Langmuir-Blodgett Methodology: A Versatile Technique to Build 2D Material Films. *Two-dimensional Materials - Synthesis, Characterization and Potential Applications* [online]. 2016-08-31 [cit. 2021-03-12]. ISBN 978-953-51-2554-9. Dostupné z DOI: 10.5772/63495.
49. High-Performance Liquid Chromatography: An Established Separation Technique in Food Chemistry. *Handbook of Food Analysis - Two Volume Set*. 2015-6-10, s. 1301–1322. ISBN 9780429153747. Dostupné z DOI: 10.1201/b18668-73.
50. HARRISON, Samuel. Exploring and Exploiting Charge-Carrier Confinement in Semiconductor Nanostructures: Heterodimensionality in Sub-Monolayer InAs in GaAs and Photoelectrolysis Using Type-II Heterojunctions. 2016. Dostupné z DOI: 10.13140/RG.2.2.29386.57286.

51. TICHOPÁDEK, Petr. *Elipsometrie povrchů a tenkých vrstev vývoj a aplikace zařízení: Vědecké spisy VUT v Brně*. 2006. ISBN 1213-4198.
52. HORIBA, Jobin Yvon. *Spectroscopic Ellipsometry: User guide*. France, 2008. ISBN P/N 31 087 134.
53. LINDON, John; JELLISON, Jr. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Academic Press. 2000. ISBN 9780080917771.
54. *ČSN EN ISO 80000-9 (011300): Veličiny a jednotky - Část 9: Fyzikální chemie a molekulová fyzika*. 2020.
55. *Procedure on handling and using Acid Piranha solution: SOP Acid Piranha Solution* [online]. University of Cambridge: Department of Chemistry [cit. 2021-04-11]. Dostupné z: <https://web.archive.org/web/20150615054735/http://www.ch.cam.ac.uk/sites/ch/files/users/meg27/DS0017C%5C%20Acid%5C%20Piranha%5C%20Solution%5C%200911.pdf>.
56. KAMAT, Prashant V. Absolute, Arbitrary, Relative, or Normalized Scale. How to Get the Scale Right. *ACS Energy Letters* [online]. 2019, roč. 4, č. 8, s. 2005–2006 [cit. 2021-05-03]. ISSN 2380-8195. Dostupné z DOI: 10.1021/acsenerylett.9b01571.