

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta
DIPLOMOVÁ PRÁCE

Veronika Slunečková

**Příprava a vlastnosti tenkých vrstev
konjugovaných polyelektrolytů**

Katedra fyzikální a makromolekulární chemie

Vedoucí diplomové práce: Prof. RNDr. Jiří Vohlídal, CSc.

Školitel-konzultant: RNDr. Jiří Pflieger, CSc.

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Makromolekulární chemie, navazující magisterské
studium

2010

Na tomto místě bych chtěla poděkovat svým školitelům Prof. RNDr. Jiřímu Vohlídalovi CSc. a RNDr. Jiřímu Pfliegerovi CSc., a dále Mgr. Kláře Podhájecké, PhD. za konzultace, cenné rady a připomínky při tvorbě této práce.

Prohlašuji, že jsem tuto magisterskou práci vypracovala samostatně pod vedením školitelů Prof. RNDr. Jiřího Vohlídala CSc. a RNDr. Jiřího Pfliegera, CSc. a všechny použité prameny jsem řádně citovala.

Místo a datum:

Podpis

Obsah

1	Úvod	1
1.1	Vlastnosti a využití konjugovaných polymerů	1
1.1.1	Porovnání vlastností anorganických a organických polovodičů	2
1.1.2	Konjugované polymery	3
1.1.3	Polyelektrolyty	4
1.1.4	Fázová rozhraní a dynamika sorpce	5
1.1.5	Graetzelovy články	7
1.1.6	Faktory ovlivňující konjugací délku polymerů	11
1.2	Metody přípravy a charakterizace polymerních vrstev	15
1.2.1	Metody nanášení polymerních vrstev	15
1.2.2	Princip mikroskopie skenující sondou	18
1.2.3	Mikroskopie atomárních sil (AFM)	18
2	Cíle práce	24
3	Experimentální část	25
3.1	Použité materiály	25
3.1.1	Kationtový polymer	25
3.1.2	Aniontový polymer	26
3.1.3	Podložky s TiO ₂	26
3.1.4	Slída	27
3.1.5	Silanizace křemenného skla	27
3.1.6	Rozpouštědla	27

3.1.7	Čištění laboratorního skla	28
3.2	Příprava a charakterizace	28
3.2.1	UV-VIS optická absorpční spektroskopie	28
3.2.2	Optické vlastnosti roztoků polymerů	28
3.2.3	Teplotní závislost absorpčního spektra PMHT-Br v pevné fázi	29
3.2.4	Měření AFM obrazu 1 – 2 vrstev polymerů na slídě	29
3.2.5	Sorpce iontových polymerů na substráty ze silanizovaného křemenného skla	30
3.2.6	Sorpce iontových polymerů na TiO ₂ substráty	30
3.2.7	Měření elektrických a fotoelektrických charakteristik	33
4	Výsledky a diskuze	34
4.1	Závislost vnitřní struktury PMHT-Br na interakcích s pozpouštědly	34
4.2	Teplotní závislost absorpčního spektra filmu PMHT-Br v pevné fázi	39
4.3	Adsorpce polymerů na slídu	41
4.4	Adsorpce polymerů na silanizované sklo	46
4.5	Adsorpce polymerů na čistý TiO ₂	49
4.6	Depozice alternujících multivrstevných systémů	51
4.7	Fotovoltaické charakteristiky	56
5	Závěry	65
6	Seznam použitých zkratk	67

Seznam obrázků

1.1	Příklady konjugovaných polymerů typu P	4
1.2	Diády a triády P3AT	12
1.3	Vliv regioregularity na absorpční spektra P3HT	13
1.4	Lennard-Jonesův potenciál	19
1.5	Posuny amplitud a frekvencí hrotu AFM mikroskopu způsobené interakcí se vzorkem	22
4.1	Absorpční spektra 1.10^{-3} M PMHT-Br v závislosti na poměru složení rozpouštědla	35
4.2	Závislost absorpčního maxima 1.10^{-3} M roztoku PMHT-Br v THF a MeOH na obsahu THF	36
4.3	Závislost tvaru absorpčního spektra vodného roztoku PMHT-Br na čase	36
4.4	Časová závislost absorpčního maxima PMHT-Br ve vodě . . .	37
4.5	Závislost absorbance roztoku PMHT-Br ve vodě na koncentraci použitého roztoku.	38
4.6	Teplotní závislost absorpčního spektra filmu PMHT-Br v pevné fázi	40
4.7	Teplotní závislost maxima absorbance filmu PMHT-Br v pevné fázi	40
4.8	Porovnání dvou reprezentativních oblastí povrchu slídy pokrytého PMHT-Br	43

4.9	Porovnání dvou reprezentativních oblastí povrchu slídy pokrytého PMHT-Br, profily	44
4.10	Topografie AFM prvních dvou vrstev PMHT-Br a PTTA na slídě	45
4.11	Závislost absorpčního spektra na počtu nanesených vrstev na silanizované sklo	46
4.12	Závislost maximálních přírůstků absorpce polyelektrolytů v závislosti na počtu nanesených vrstev na oxidu titaničitém a na silanizovaném křemenném skle	47
4.13	Časový průběh absorpce vrstev PTTA adsorbovaných z roztoku v methanolu o různých koncentracích	49
4.14	Závislost absorpce vzorku č. 2 na počtu vrstev alternujících polymerů	53
4.15	Závislost absorpce vzorku č. 5 na počtu vrstev alternujících polymerů	54
4.16	Závislost absorpce vzorku č. 6 na počtu vrstev alternujících polymerů	55
4.17	Voltampérové charakteristiky struktury TiO_2 /(PTTA a PMHT-Br) za tmy a při osvětlení bílým světlem o intenzitě 20 mW/cm^2 . Měřeno při pokojové teplotě	57
4.18	Určení parametrů článku TiO_2 /(PTTA a PMHT-Br) z voltampérové charakteristiky. Měřeno při pokojové teplotě	58
4.19	Závislost rozdílu fotonového proudy a temnotního proudy struktury TiO_2 /(PTTA a PMHT-Br) na intenzitě světla při osvětlení monochromatickým světlem o vlnové délce 450 nm. Měřeno při pokojové teplotě.	59
4.20	Spektrální účinnost fotovoltaického článku TiO_2 /(PTTA a PMHT-Br) měřená při pokojové teplotě	60
4.21	Náhradní elektrické schéma fotovoltaického článku TiO_2 /(PTTA a PMHT-Br)	62

- 4.22 Voltampérové charakteristiky struktury TiO_2 /(PTTA a PMHT-Br) za tmy a při osvětlení bílým světlem o intenzitě 20 mW/cm^2 .
Měřeno při teplotě 100°C 63
- 4.23 Voltampérové charakteristiky struktury TiO_2 /(PTTA a PMHT-Br) za tmy a při osvětlení bílým světlem o intenzitě 20 mW/cm^2 .
Měřeno při teplotě 10°C 64

Seznam tabulek

3.1	Podmínky nanášení multivrstev na TiO_2	32
-----	---	----

Abstrakt

The study shows strong influence of the conformation of the main chains of polythiophenes in solutions on their spectroscopic properties. The conformational changes affect strength of interactions between neighboring chains and lead to the formation of aggregates of stacked polythiophene chains. Stacked chains show red shift of the optical absorption and lead to visible vibronic structure of absorption bands. Multilayered systems prepared by periodic adsorption of the cationic and anionic polythiophene polyelectrolytes on various substrates show proportionality of the overall layer thickness to the number of coatings, which allows a control of the layer thickness. Adsorption of the conjugated polyelectrolytes on the anatase form of titanium dioxide show better penetration of the anionic polythiophene to porous anatase. The adsorption of polymer into the mesoporous structure is not complete: maximum adsorption of PTTA (poly(thiophene-3-ylacetic acid)) adsorbed on anatase do not correspond to the inner surface of mesoporous anatase. Alternating adsorption from the solutions of polythiophene with anionic and cationic side groups on mesoporous anatase allows preparation of the Graetzel-like photovoltaic cell provided that the adsorption process starts with the anionic polythiophene and the layers are deposited from sufficiently diluted solutions. The absorption should be ceased before reaching the saturation, which can be explained by a blockage of the substrate mesopores with superfluous PTTA. Also it was shown that the absorption of cationic polythiophene on the layer of anionic polythiophene is strongly affected by Coulombic interactions that do not allow good ordering of the cationic polymer layer to stacked structures. As a result, the molar absorption coefficient of the polymer layer is lower than it might be expected on the basis of known absorption coefficients of parent polythiophene polyelectrolytes. The absorption maximum of layered system is blue-shift compared to the absorption maxima of layers of their constituents. The layered system prepared was subject to

test photovoltaic efficiency which has proved its functionality. The tests performed include volt-ampere characteristics measured in the dark and under illumination as well as photoelectric characterization of the systems. They have shown rather low efficiency of the system, in particular, at increased temperature; nevertheless, the system has a potential of further tuning.

Kapitola 1

Úvod

1.1 Vlastnosti a využití konjugovaných polymerů

Polymery našly uplatnění v širokém spektru aplikací především pro svoji nízkou hustotu, mechanickou pevnost, snadnost zpracování, stabilitu, odolnost vůči korozi a nízkou cenu. Převážná většina polymerů má izolační vlastnosti, proto od svého objevu polymery našly uplatnění též v elektronice, kde slouží především jako izolátory. Již od konce sedmdesátých let jsou ale známy i polymery, které vykazují odlišné vlastnosti. Na rozdíl od izolantů s lokalizovanými elektrony, tyto nové materiály obsahují systém konjugovaných vazeb s delokalizovanými π -elektrony. Právě charakter těchto vazeb ovlivňuje jejich vlastnosti tak, že jsou řazeny mezi polovodiče. Jako první byly objeveny polovodivé vlastnosti polyacetylenů. Jejich π -elektrony pocházejí z dvojných vazeb hlavního uhlíkatého řetězce. Po dotování mají dobrou vodivost a stabilitu vůči oxidaci. Nejsou však dobře rozpustné v běžných rozpouštědlech a proto se začaly hledat jiné materiály s podobnými vlastnostmi. Tento problém byl překonán především syntézou alkyl-substituovaných konjugovaných polymerů, v nichž alkylové boční skupiny zajišťují jejich rozpustnost v organických rozpouštědlech. Nejpoužívanějšími jsou poly (3-alkylthiofeny), které se kromě dobré rozpustnosti a vysoké stability v oxidovaném i neoxidova-

ném stavu vyznačují snadností strukturní modifikace a kontrolovatelnými elektrickými vlastnostmi. Ze strukturního hlediska obsahují navíc i kruhy s heteroatomy síry a dusíku, které se do konjugace zapojují svými volnými elektronovými páry.

1.1.1 Porovnání vlastností anorganických a organických polovodičů

I když se vlastnosti organických polovodičů rychle zlepšují, jejich elektrické vlastnosti jsou stále horší, než materiálů anorganických, které jsou známy delší dobu. Vývoj polovodičů se proto ubírá hlavně ve dvou základních směrech. Prvním směrem je vývoj anorganických polovodičů a druhou je studium a vývoj polovodičů obsahujících pouze organické látky, případně kombinaci organických a anorganických materiálů.

Anorganické a organické polovodiče mají značně odlišnou strukturu, tudíž i rozdílné vlastnosti, mechanismy generace a transportu náboje a jiná specifika:

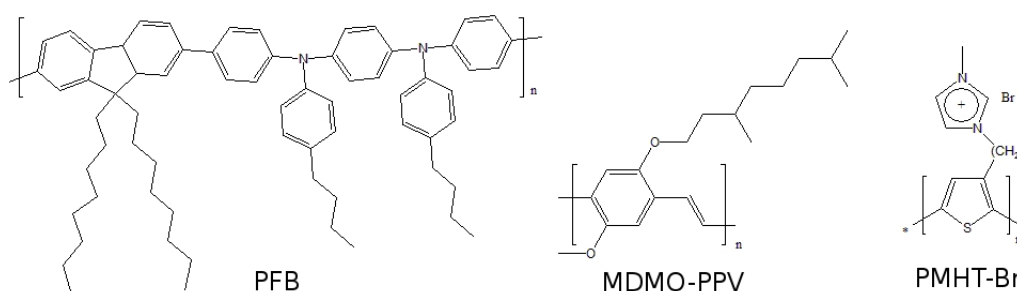
- Jedním z markantních rozdílů je například povaha a množství přítomného dopantu pro zlepšení vodivosti polovodičů. U anorganických polovodičů již malé množství příměsí významně ovlivňuje vodivostní charakteristiky materiálu, u polovodičů organických tomu tak není. Ty pro svoji vyšší účinnost vyžadují příměsi řádově v procentech až desítkách procent.
- Přenos náboje v organickém materiálu je hodně prostorově omezený. Náboj, až na výjimky, je schopen se přenášet pouze podél konjugovaných vazeb polymeru. Z molekulové povahy organických materiálů plyne nutnost přenosu náboje mezi molekulami, pravděpodobnost kterého prudce klesá s vzájemnou vzdáleností řetězců. Transport náboje je realizován přeskokovým mechanismem.
- Vlastnosti organických materiálů jsou do značné míry ovlivněny morfo-

logií vzorku, kterou lze měnit nejen v průběhu přípravy, ale i v průběhu zpracování vzorku. Podobnou vlastnost anorganické materiály nemají.

- Anorganické a organické materiály se též liší průběhem separace náboje. Anorganické polovodiče většinou tvoří kovalentně vázané atomy v krystalech, mají vyšší dielektrickou konstantu, proto po excitaci zářením vzniká přímo pár volného elektronu a díry. V organických polovodičích jednotlivé molekuly navzájem interagují hlavně pomocí van der Waalových interakcí. Organické materiály mají malou dielektrickou konstantu a po excitaci světlem vzniká exciton, neboli Coulombicky vázaný pár elektron – díra. Na jeho disociaci je nutné dodání energie, nejčastěji ve formě tepla nebo elektrického pole.

1.1.2 Konjugované polymery

Jak již bylo řečeno výše, pro elektronické aplikace jsou vhodné polymery obsahující π -konjugované vazby. Ty díky své delokalizaci snižují energetický rozdíl mezi HOMO a LUMO a umožňují transport elektronů podél řetězce. V zásadě jsou možné dva typy materiálů. A to polymery s vodivostí typu N a s vodivostí typu P. Materiály s vodivostí typu P, tedy materiály snadno přenášející kladný náboj, jsou častější. Jejich základní vlastnosti jsou zde popsány na příkladu polythiofenu. Atom síry thiofenového kruhu relativně snadno ztrácí elektron a vytváří se kladně nabitá monomerní jednotka. Kladný náboj se pak pohybuje po řetězci systémem π -konjugovaných vazeb. Polovodiče typu P jsou citlivé na přítomnost oxidantů včetně kyslíku nebo jódu, které jsou schopny akceptovat elektron ze základního stavu S_0 organického polovodiče a tím zvyšovat koncentraci volných nábojů (děr) v polymeru. Pro lepší vodivost byly konjugované thiofeny dopovány jodem nebo kyslíkem. Od jejich používání se upustilo kvůli poklesu koncentrace těchto plynů v materiálu s časem. Nejpoužívanějšími představiteli polymerních polovodičů typu P jsou polymery na bázi poly-(fenylenvinylenu), poly-(thiofenu) a poly-(fluorenu) jako například MDMO-PPV neboli (poly[2-methoxy-5-(3,7-



Obrázek 1.1: Příklady konjugovaných polymerů typu P

dimethyloktyloxy)-1,4-fenylenvinylen]), P3HT (poly{3-[6-(1-methylimidazolium-3-yl)hexyl]thiophen-2,5-diyl bromid} a PFB (poly[9,9'-dioktylfloren-co-bis-*N,N'*-(4-butylfenyl)-bis-*N,N'*-fenyl-1,4-fenylendiamin]).

1.1.3 Polyelektrolyty

Polyelektrolyty jsou polymery, které obsahují funkční skupiny, schopné disociace. Jejich počet je porovnatelný s počtem monomerních jednotek.

Podle poměru nabitých a nenabitých monomerních jednotek se dělí na polyelektrolyty silné, kdy podíl nabitých jednotek f je blízký jedničce, a na polyelektrolyty slabé, kdy tento podíl je malý, $f \ll 1$. Obecně existují dva základní způsoby kontroly parametru f . První typ se získá syntézou kopolymerů obsahujících silně kyselé nebo zásadité monomerní jednotky a monomerů neutrálních. Tento přístup poskytuje polyelektrolyty velmi dobře rozpustné ve vodě. Jejich nevýhodou je neměnnost poměru nabitých a nenabitých monomerních jednotek po polymerizaci. Druhý přístup je založen na zavedení slabých kyselin a zásad do struktury polymeru. Celkový náboj těchto polymerů je snáze ovlivnitelný, než u silných polyelektrolytů. Je kontrolovatelný například vlivem pH roztoku a lokálním elektrickým polem.

Protionty mají vliv hlavně na rozpustnost a osmotický tlak polymeru. Konformace polymeru je určována především intramolekulárními Coulombickými odpudivými silami nabitých monomerů, které způsobují více expandovaný a protáhlý tvar molekul v roztoku oproti neutrálním analogům.

V poslední době se objevila řada prací o π -konjugovaných polyelektrolytech. Tyto polymery kombinují vodivost elektronovou nebo děrovou s vodivostí iontovou, což umožňuje jejich použití jako pevných elektrolytů se zvýšenou vodivostí při pokojové teplotě [1], v použití jako materiálů pro elektroluminiscenční aplikace [2] a jsou vhodné jako materiály pro chemisenzory, biosenzory, fotosenzibilizátory a jiné foto a optoelektronické aplikace. [3],[4]. V naší práci jsme použili vysoce regioregulární poly{3-[6-(1-methylimidazolium-3-yl)hexyl]thiofen-2,5-diyl bromid} (PMHT-Br) a neregulární poly(thiofen-3-yloctovou kyselinu) (PTTA).

1.1.4 Fázová rozhraní a dynamika sorpce

Sorpce polymeru na povrchu.

V případě rovnovážné adsorpce na pevný povrch k adsorbci dojde, pokud jsou interakce s povrchem příznivější (objemová frakce polymeru u povrchu je větší, než v objemu rozpouštědla), než interakce s rozpouštědlem. Pokud tomu tak není, dochází k desorpci polymeru z povrchu. Chování polymeru v blízkosti povrchu z teoretického pohledu závisí na koncentraci polymeru v blízkosti povrchu, jeho konformaci a celkovém množství adsorbovaného polymeru.

Dále na adsorbci mají vliv přítomnost elektrostatického pole v blízkosti povrchu, chemická a tvarová nehomogenita substrátu, vlastnosti povrchu, povaha dalších látek přítomných v roztoku atd.

V případě, že polymer se na povrch neadsorbuje, lze využít nerovnovážné adsorpce. Využívá dvě základní možnosti, jak zakotvit polymer na povrch: buď navázáním polymeru pomocí koncové funkční skupiny na povrch, nebo přípravou diblokového kopolymeru, který obsahuje polymerní bloky, které se dobře vážou na povrch. Dále na adsorbci má též vliv topologie polymeru. V našem případě polyelektrolytů na bázi polythiofenu lze polymer považovat za lineární.

Sorpce rozpouštědla na povrchu.

Sorpce polymeru z roztoku může být dále ovlivněna interakcí rozpouš-

tědla s polymerem. Například volný povrch čerstvě na vzduchu vyžíhaného anatasu je silně hydrofilní a většina jeho povrchu je neporušena. V místech poruch se adsorpce projevuje odlišně. Podle experimentálních studií [5], kdy byl anatasový nebo rutilový vzorek osvícen UV zářením a ponechán buď ve vakuu nebo v slabé atmosféře rozpouštědel, případně kyslíku, se zjistilo, že povrch je z větší části pokryt neredukovanými skupinami Ti(VI)–OH a po zachycení elektronu se mění na Ti(III)–OH. Při kontaktu daného povrchu s rozpouštědly nastane buď chemisorpce, nebo fyzisorpce. K chemisorpci dochází v případě methanolu, kdy se při kontaktu s povrchem pevně naváže a změní na methoxy skupinu. Při zahřátí na 330 K ve vakuu většina methanolu se desorbuje a zůstává pouze v místech defektů povrchu v podobě methoxy nebo hydroxy skupin. Autoři této práce předpokládají vznik kladně nabitých skupin Ti(IV)(CH₃OH)⁺. Vznik podobných skupin, a to TiO(CH₃OH)⁺ byl popsán v článku [6]. Přítomnost vody v systému nemá na adsorpci methanolu příliš vliv, protože je jím vytlačována z povrchu. Přítomnost kyslíku má zřejmě vliv na termální oxidaci methanolu při fotooxidaci organických látek na povrchu TiO₂.

Adsorpce tetrahydrofuranu na anatas nebyla experimentálně studována, ale dá se odhadnout na základě vypočtení semiempirických Hildebrandových parametrů a Hansenových kohezních parametrů. Hildebrandův parametr rozpustnosti δ je odmocnina z hustoty kohezní energie a obvykle je definován jako:

$$\delta = \sqrt{\frac{(\Delta H_V - RT)}{V_M}}$$

a představuje výparné teplo H_V jednotkového molárního objemu. Je vhodný pro posouzení rozpustnosti látek, ve kterých se uplatňují dipolární interakce a vodíkové vazby. V_M je molární objem, T je teplota a R je univerzální (molární) plynová konstanta. Jednotlivé příspěvky:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

Výraz $\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$ je odvozen na základě semiempirických rovnic [7] byl

použit na teoretický rozklad Hildebrandových parametrů na příspěvky odpovídající jednotlivým typům interakcí, kde δ_d , δ_p , δ_h představují Hansenovy kohezní parametry, mající původ v disperzních, dipolárních a vodíkových interakcích. Počítají se na základě znalosti dielektrických konstant, vnitřních tlaků a dipólových momentů.

1.1.5 Graetzelovy články

Další významnou vlastností polovodivých polymerů je, že z nich lze připravit struktury, které vykazují fotovoltaický efekt.

Při ozáření příslušného materiálu elektromagnetickým zářením dochází v materiálu ke vzniku elektrického napětí. Podobným jevem je fotoelektrický jev, kdy dochází k separaci dvojice elektron – díra a elektron je vyzářen vzorkem. V případě fotovoltaického efektu v organických látkách nedochází k vyzáření elektronu, pouze dojde ke vzniku excitonu, který se po dodání další energie rozpadá na P – N rozhraní na samostatný elektron a díru.

Na základě fotovoltaického jevu fungují Graetzelovy cely. Jejich princip i základní komponenty jsou popsány níže.

Graetzelův článek je složen z TiO_2 , nízkomolekulární organické látky absorbující viditelné světlo a kapalného elektrolytu. Kapalným elektrolyt představuje výrazné omezení pro použití z životnost článku. Proto jsou snahy tento elektrolyt nahradit pevnou fází.

Po ozáření článku slunečním zářením, záření projde nosným vodivým sklem, sloužícím jako systém odvádějící elektrony z mezoporézní oxidové vrstvy. Prošlé záření excituje chemicky sorbovaný polymer absorbující ve viditelné oblasti a ten se oxiduje odevzdáním elektronu oxidové vrstvě. Elektrony jsou následně odvedeny přes semitransparentní elektrodu do vnějšího elektrického obvodu, kdežto barvivo je redukováno do své aktivní podoby prostřednictvím mediátoru. Mediátorem zvykne být iodidový/triiodidový redoxní systém. Cyklus je uzavřen regenerací mediátoru redukcí na katodě.

Nejlepší dosažené efektivní konverze solárních článků tohoto typu dosa-

hují 10,4%, což je hodnota porovnatelná s účinností amorfních křemíkových solárních článků.

Volba materiálů a naladění parametrů všech součástí daného typu solárního článku pro co nejvyšší účinnost není snadná. Níže jsou shrnuty základní požadavky na jednotlivé součásti článku.

Semitransparentní nosná vodivá elektroda je z materiálu, propouštějícího co největší část spektra slunečního záření. Sluneční záření, dopadající na zemský povrch je složeno převážně z viditelného a blízkého infračerveného záření, obsahuje jen malé množství UV záření. Proto pro konstrukci elektrody jsou vhodné materiály s velkou šířkou zakázaného pásu, které absorbují až v UV oblasti a viditelné světlo neabsorbují a neodráží.

Velký důraz je kladen na strukturu porézního materiálu a na něj vázaného polymeru. Pro co nejvyšší efektivitu je vhodné, aby daná vrstva byla aspoň 100 – 200 nm tlustá, aby bylo zachyceno co nejvíce fotonů slunečního záření. Jelikož k separaci náboje dochází na mezifázi, je nutné, aby mělo co největší plochu a aby polymer co nejlépe přiléhal a interagoval s pevnou maticí. Další požadavek vyplývá z faktu, že excitony, které vznikají při ozáření polymeru, poskytují samostatný elektron a díru pouze v případě, že za svoji krátkou dobu života dodifundují k mezifázi s maticí. Za průměrnou dobu života exciton neurazí více, než přibližně 10 nm. To je dolní strop heterogenity vzorku. Pokud jsou jednotlivé domény výrazně větší, snižuje se efektivita článků zánikem excitonů v místě jejich vzniku. Horní strop heterogenity vzorku určuje fakt, že získaný samostatný elektron nebo díru je potřebné co nejrychleji dopravit mimo místo vzniku, aby nedošlo k jejich opětovnému sjednocení. Proto musí být 3D struktura jednotlivých vodivých materiálů dostatečně propojená, aby obsahovala dostatečné množství kanálů pro snadný transport vzniklého náboje. Mezi možnostmi, jak připravit požadovanou heterostrukturu patří tvorba plných nebo porézních multivrstev, nebo otevřených pórů, vyplněných polymerem, případně dalších typů heterostruktur. Kromě podmínek prostorových je nutné vyladit i vzájemnou polohu energetických hladin jednotlivých komponent solárního článku. Zatím nejvhodnějšími materiály pro

daný systém jsou mezoporézní struktury z TiO_2 a bipyridilové komplexy ruthenia a osmia, známé pod komerčním označením N3, jejich všeobecný vzorec je $\text{ML}_2(\text{X}_2)$, kde L je 2,2'-bipyridyl-4,4',4''-trikarboxylová kyselina, M představuje ruthénium nebo osmium a X představuje halogen, kyanid nebo thiokyanát. V posledních letech se jako vhodný nástupce jeví černé barvivo tri-(kyanáto)2,2'-terpyridyl-4,4',4''-trikarboxylát ruthénatý, který vykazuje lepší fotoelektrickou responzi v blízké infračervené oblasti, než barvivo N3.

Pro výrobu mezoporézních oxidových elektrod byly použity ZnO , SnO_2 , Nb_2O_3 nebo TiO_2 . Až na výjimky se nejvíce osvědčil oxid titaničitý.

Pro účely daného typu článku se jeví jako nejvhodnější barviva, mající následující vlastnosti:

- vysoký extinkční koeficient a absorpci v co možná nejširším intervalu vlnových délek slunečního záření, s absorpčním maximem nejlépe kolem 900 nm, případně co nejlépe kopírujícím distribuci vlnových délek v přirozeném slunečním světle,
- dobrá sorpce na povrchu polovodičového anorganického oxidu,
- schopnost poskytovat elektrony vodivostnímu pásu anorganického oxidu s co možná nejvyšším kvantovým výtěžkem,
- stabilita, počet redoxních cyklů řádově 10^8 krát.

V organicko-anorganických heterogenních systémech se anatasová forma oxidu titaničitého stala prakticky výlučně používaným polovodivým materiálem typu N pro tyto články. Příčinou jsou následující vlastnosti materiálu:

- dobrá elektronová mobilita,
- vhodná poloha vodivostního pásu vůči HOMO a LUMO hladinám používaných senzibilizátorů,
- dobře propracovaná metodika přípravy dobře definovaných tenkých mezoporézních polykrystalických vrstev,

- nízká cena, celková stabilita a vysoká čistota TiO_2 .

Pro lepší účinnost článku se používá jeho mezoporézní nanokrystalická forma, která má větší aktivní plochu.

TiO_2 vrstvy pro solární články jsou nejčastěji připravovány na transparentních elektrodách buď metodou rotačního nanášení, metodou doctor-blading z vodních roztoků, disperzí v organických rozpouštědlech, pomocí chemické depozice z plynné fáze nebo metodou sol-gel z vhodných prekurzorů, jako jsou například isopropoxid titaničitý.

Vrstvy připravené metodou rotačního nanášení nebo doctor-blading jsou tlusté desítky nanometrů až několik μm , ale mají špatně definovanou poréznost a homogenitu. Metoda sol-gel a metoda chemické depozice z plynné fáze poskytují lépe definované vrstvy, které ale běžně nepřesahují tloušťku několika stovek nanometrů.

Úskalím Graetzelových článků je nestabilita některých jejich komponent a obtíže, vyplývající z přítomnosti kapalného mediátoru, který zhoršuje manipulaci s článkem a tím snižuje perspektivy jeho hromadného používání.

Alternativou může být systém, pracující na základě pevných anorganicko-organických systémů. Nejjednodušší variantou je nahradit kapalným elektrolytem polymerem s dobrou iontovou vodivostí. Pro správnou činnost je přitom podstatná vysoká pohyblivost iontů a dobrý kontakt polyelektrolytu s celým nanostrukturním povrchem mezoporézní anorganické vrstvy, aby mohlo dojít po přechodu elektronu do vodivostního pásu anorganického polovodiče k rychlé opětovné redukci molekul senzibilizátoru a zamezilo se tak zpětné rekombinaci nábojů. I přes dané nedostatky jsou polymery slibnými kandidáty díky svým nízkým výrobním nákladům, poměrně snadné manipulaci, plasticitě a dalším vlastnostem.

Na tyto účely mohou posloužit polovodivé π -konjugované polymery. Ty mohou jak zastávat transportní funkci, tak i funkci senzibilizátoru. V tomto případě polovodivý polymer typu P a TiO_2 jako polovodič typu N představují velice jednoduchý funkční systém. Polymer zachytí záření, na rozhraní s oxida-

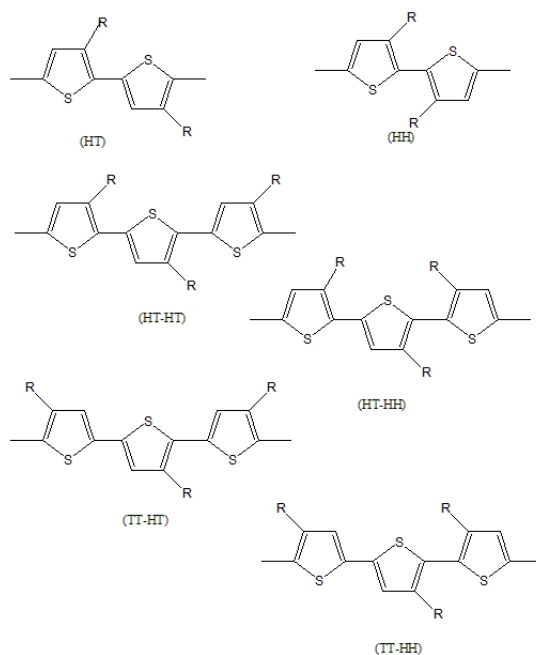
dem dojde k separaci náboje. Elektrony jsou transportovány oxidem a díry polymerem až k příslušné elektrodě. Pro dobrou efektivitu takového systému je nezbytný dobrý vzájemný kontakt na všech mezifázových rozhraních solárního článku.

1.1.6 Faktory ovlivňující konjugační délku polymerů

Promyšlenou volbou syntetického postupu a další manipulace s polymerem lze do značné míry ovlivnit jeho fyzikální vlastnosti, včetně šířky zakázaného pásu. Vlastnosti polymeru lze v mnohém ovlivnit jak počas syntézy, a to uváženou volbou kovalentní struktury připravovaného polymeru, tak i po ní, ovlivněním konformace polymeru. Výsledné vlastnosti polymeru do značné míry závisí na regioregularitě získaného polymeru a chemické povaze vedlejšího řetězce, jeho délce, objemnosti. Dále lze strukturu připraveného materiálu ovlivnit volbou rozpouštědla, přidáním iontů, teplotou, interakcí s dalšími látkami atd.

Vliv regioregularity Zavedením vedlejšího řetězce v pozici 3 do monomerní jednotky polythiofenu vznikají různé možnosti vzájemné orientace dvou monomerních jednotek, z kterých nejdůležitější jsou hlava-pata (head-to-tail, HT) a hlava-hlava (head to head, HH). I když HT uspořádání je obecně při chemických reakcích mírně preferováno, konkrétní zastoupení závisí na povaze monomeru a na způsobu přípravy polymeru. Lepší elektrické, magnetické vlastnosti a efekty nelineárních optických jevů poskytují polymery s vysokým obsahem HT. HH spojky v takovém řetězci způsobují zhoršení daných vlastností a proto jsou nežádoucí. Informace o zastoupení typů diád lze zjistit z NMR spekter jejich roztoků. Pro pevné vzorky je vhodná metoda CPMAS (cross-polarisation magic angle spinning). Ve spektrech nejsou vidět přímo diády, ale triády, kterých je dvanáct. Jednotlivé typy diád a triád jsou uvedeny na obrázku č. 1.2. V ^1H NMR spektrech se objevují čtyři signály, příslušející jednotlivým triádám: píky u 6,98, 7,00, 7,02 a 7,05 ppm přísluší HT-HT, HT-HH, TT-HT a HH-TT spojením. V ^{13}C NMR se obje-

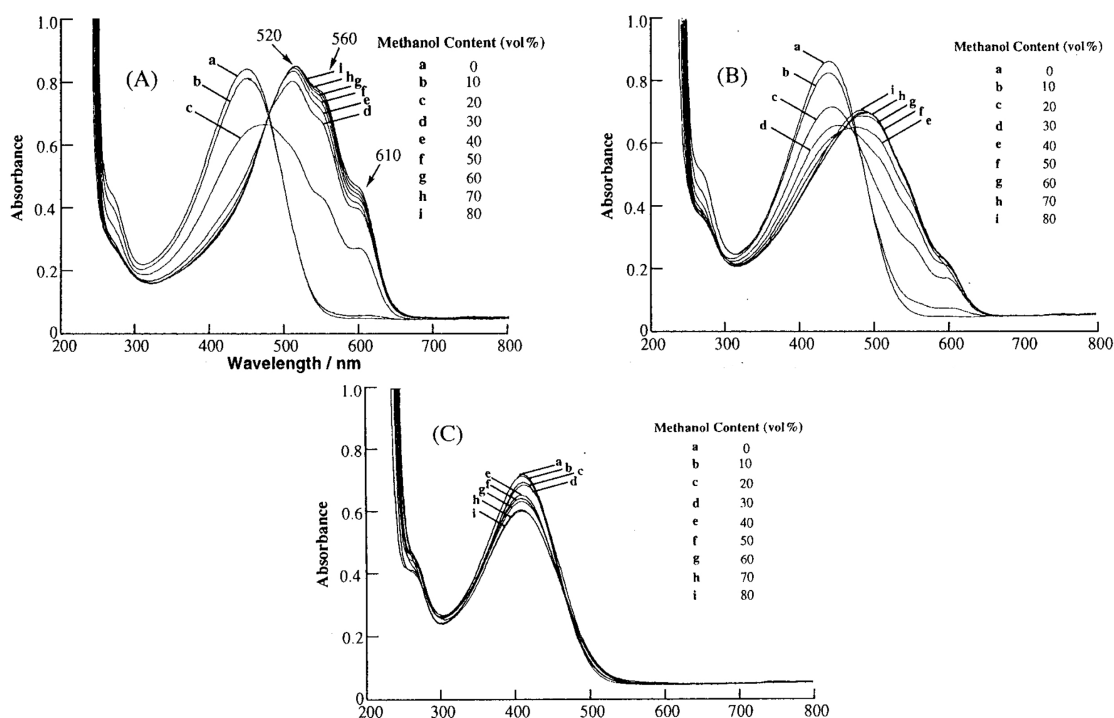
vuje do 16 sad píků v rozmezí 125 až 144 ppm. Podle jejich intenzit lze určit relativní zastoupení jednotlivých diád.



Obrázek 1.2: Ukázka některých diád a triád poly(alkylthiofenů)

V literatuře je dobře popsán vliv regioregularity polymerů polyalkylthiofenového typu na jeho optické vlastnosti například v práci [8],

kde autoři použili poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) o poměrech HT/HH 10/0, 7/3 a 1/2. Z obrázku č. 1.3 je zřetelné, že po přidání špatného rozpouštědla k roztoku polymeru dochází u polymeru s nejvyšším zastoupením HT jednotek (A) k bathochromnímu posunu π - π^* absorpčního pásu. U polymerů o vyšším zastoupení HT diád dochází v roztoku ke vzniku koloidních částic s krystalickými doménami, což se ve spektrech projeví posunem hrany absorpčního pásu k delším vlnovým délkám a výskytu dalších absorpčních maxim odpovídajících vibronické struktuře excitovaného stavu polymeru. Zároveň dochází k poklesu intenzity původního píku, případně dojde k jeho úplnému vymizení u vysoce regioregulárního polymeru s maximálním za-



Obrázek 1.3: Absorpční spektra poly(3-hexylthiophene-2,5-diylu) po přidávání špatného rozpouštědla, poměr HT/HH 10/0 (A), 7/3 (B) a 1/2 (C). [8]

stoupením HT diád (A). V případě triád HH totiž dochází ke sterickému bránění vlivem objemných bočních skupin polymeru, čímž dochází k torzi halvního řetězce a zmenšení elektronové delokalizace. V případě HT jednotek jsou snadnější intermolekulární a intramolekulární interakce, mající za následek lepší delokalizaci elektronů.

Vliv teploty, termochromizmus Studium vlivu teploty na elektronické vlastnosti polythiofenů byla věnována řada prací. Pozornost se soustředila jak na roztoky, tak i na pevnou fázi. V UV-VIS spektrech substituovaných polythiofenů se, na rozdíl od nesubstituovaného polythiofenu [9] objevuje hypsochromní efekt. Při změně teploty se někdy objevuje přechod mezi dvěma fázemi polymeru doprovázený výskytem isosbestického bodu. Ve spektrech se

objeví minimálně jedno další maximum, všechny křivky se protínají v jednom bodě. Jde o fázový přechod. Hypsochromní posun, neboli posun absorpčního maxima směrem ke kratším vlnovým délkám souvisí s přerušением konjugace hlavního řetězce v důsledku pohybu vedlejších řetězců, přičemž teplota, při které dochází k posunu absorpčního píku, klesá s rostoucí délkou vedlejšího řetězce. [10] S rostoucí teplotou zřejmě stoupá četnost *gauche* konformace, o které se předpokládá, že způsobuje růst torzního úhlu θ mezi thiofenovými kruhy a pokles konjugace v důsledku porušení koplanarity thiofenových řetězců podél hlavního řetězce [11], [12], [13], [14], [15], zvětšení zakázaného pásu a následnou změnu zbarvení [14], [15], [16].

Další specifikum některých spekter je isosbestický bod. Většina autorů jeho vznik přičítá změně koplanárních rigidních tyčkovitých struktur při nižších teplotách na klubka při vyšších teplotách [13], [14], [15], [17].

Je možné, že při vyšších teplotách dochází k tvorbě twistonů, konformací, snižujících délku konjugace. Vznikají vlivem velkých substituentů, jako je tomu například u poly[3-oktyloxy]-4-methylthiofenu (POMT) a poly(3-dodecyl-thiofenu) (P3DDT). Na druhou stranu u polymerů, obsahujících vedlejší skupiny s menšími prostorovými nároky nebo naopak, s velmi velkými substituenty daný jev nebyl pozorován [18].

Termochromizmus byl studován především na P3HT [9], [11], [12], [13], [14], [19], [20], [21], [22], [23], [24], [25], [26] a poly(3-dodecyl-thiofenu) (P3DDT) [9], [13], [14], [16], [26], [27], [28], [29], [30], [31], ale byl studován i u jiných polymerů [9], [16], [20], [21], [25], [26], [27], [28], [32], [33], [34], [35], [36], [37], [38], [39], [40].

Vliv rozpouštědla, solvatochromizmus Zbarvení roztoku polymeru závisí na volbě rozpouštědel [11], [16], nebo jejich směsí [41]. Získané absorpční spektrální pásy jsou široké, což zle přičítá distribuci konjugačních délek. Toto pozorování lze vysvětlit na základě stejných úvah, jako v případě termochromizmu. Rozpuštěním v lepším rozpouštědle se absorpční maximum posouvá do oblasti s kratší vlnovou délkou, protože se snižuje konjugační

délka. Molekuly polymeru v lepších rozpouštědlech zřejmě přecházejí z tyčinkovité do klubkovité konformace [42] a tím se zvětšuje šířka zakázaného pásu. Tento jev je reversibilní. Jako příklad lze uvést studii [8], kde zvyšovali podíl methanolu jako špatného rozpouštědla v roztoku P3HT v chloroformu za laboratorní teploty. Autoři této práce pozorovali nejen posun absorpčního maxima směrem k delším vlnovým délkám, ale i vznik dalších píků u vyšších vlnových délek, spojených s poklesem intenzity původního píku a protínáním se jednotlivých křivek ve společném isosbestickém bodě. Existence několika píků byla přiřčena koexistenci rozpuštěné formy se suspenzí mikrokrystalickeho polymeru[19].

Vliv iontů Přidáním iontů do roztoku polymeru může dojít k ovlivnění konformace vedlejších řetězců a tím i ovlivnění organizace hlavního řetězce prostřednictvím nekovalentních náboj-dipólových, a v případě polyelektrolytů též náboj-nábojových interakcí. Daného efektu lze dosáhnout jak změnou iontové síly, tak povahou přidané soli. Tato vlastnost, spolu s afinitochromismem vedlejších řetězců se jeví slibnou při vývoji senzorů.

Pomimo termochromizmus a solvatochromizmus [11] [16], [19], [43], [44] polymery typu P3ATs vykazují též piezochromizmus[13], [45] a elektrochromizmus [46], [47].

1.2 Metody přípravy a charakterizace polymerních vrstev

1.2.1 Metody nanášení polymerních vrstev

Metoda rotačního nanášení (Spin coating) je jedna z metod, umožňující dobře reprodukovatelné nanášení tenkých uniformních polymerních vrstev [48] na ploché podložky pomocí rotujícího disku. Pro přípravu kvalitních tenkých vrstev je důležitá dobrá rozpustnost polymeru, vhodná teplota varu rozpouštědla, která ovlivňuje rychlost vysychání vrstvy a dobrá

adheze systému polymer-rozpouštědlo k podložce. Připravené vrstvy dosahují tloušťky od několika nanometrů až po řádově mikrometry. Pro fotoelektronické aplikace se používají skleněné podložky pokryté semitransparentní elektricky vodivou vrstvou (ITO). Pro odstranění nečistot a prachu z připravených roztoků se používá filtrace nebo centrifugace, operace při přípravě vzorku se provádějí v digestoři nebo v případě nutnosti v ultra čistém prostředí. Skleněné destičky se očistí acetonem a sonifikují v roztoku saponátu, destilované vodě, metanolu a nakonec se očistí isopropanolem. Pro tenké vrstvy a vrstvy s nerovností povrchu jsou vhodné i plátky čerstvě rozstřípnuté slídy, na kterých odpadá problém s čištěním povrchu od nečistot.

Při rotačním nanášení se nejprve nanese vrstva roztoku polymeru o vhodné viskozitě, která se roztočí rychlostí řádově stovky až tisíce rpm po dobu několika sekund až minut. Získané vrstvy vykazují tloušťku již od několika desítek nanometrů.

Na výslednou tloušťku a morfologii připravené vrstvy mají vliv především koncentrace polymeru, rychlost rotací, molární hmotnost polymeru a použité rozpouštědlo [49].

Metoda nalití roztoku polymeru na podložku (drop-casting)
Jde o nejjednodušší metodou přípravy polymerních vrstev [49]. Metoda je vhodná pro přípravu silnějších vrstev, tloušťky řádově desítek μm . Podložka musí být přesně vyrovnaná do horizontální polohy a povrch upraven pro dobrou adhezi roztoku polymeru. Rozpouštědla se volí s vyšším bodem varu, neboť kvalitní vrstvy vznikají pouze při pomalém vysychání roztoku. Výhodou metody je možnost určení tloušťky vrstvy z koncentrace roztoku a naneseného množství, nanesené vrstvy však bývají často nehomogenní a polymer musí být velmi dobře filmotvorný, jinak po vyschnutí polymerní vrstvy často praskají.

Roztírání polymerního roztoku po podložce (Dr. Blading) Při této metodě se roztok nalitý na podložku roztírá ostrou hranou nebo šnekem pohybujícím se v definované vzdálenosti nad povrchem substrátu. Po-

dobně jako v předchozím případě metoda poskytuje silnější vrstvy o tloušťce jednotek až desítek mikrometrů, nanesené vrstvy jsou však homogennější s kvalitnějším povrchem.

Namáčení či vytahování podložky z roztoku (dip-coating) Jde o metodu používanou pro přípravu tenkých vrstev. Většinou poskytuje velmi kvalitní tenké vrstvy o tloušťkách stovek nanometrů až jednotek mikrometrů, jejichž kvalita však velmi závisí na povrchových vlastnostech podložky a konstantní rychlosti vytahování z roztoku.

Dalšími v laboratorním měřítku řidčeji používanými metodami je především *příprava vrstev metodou Langmuir-Blodgettové*, vhodná pro přípravu velmi tenkých, až monomolekulárních vrstev organických amfifilních molekul, a *metoda sítotisku*, která se používá především pro nanášení polymerních roztoků na velké plochy v průmyslovém měřítku. Existuje řada metod nanášení ve vakuu (vakuová sublimace, CVD apod.) ty však většinou pro nanášení polymerů vhodných pro elektronické aplikace nejsou dobře použitelné.

Metoda nanášení layer-by-layer, (LbL) Jde o metodu nanášení nanometrových až několik set nanometrových vrstev alternujících polymerů. Jednotlivé vrstvy vzájemně drží elektrostatickými silami nebo vodíkovými vazbami. Při nanášení další vrstvy dojde nejen k vykompenzování náboje předchozí vrstvy, ale i k přepólování povrchového náboje. To umožňuje nanášení další vrstvy. Střídají se tak tenké vrstvy opačně nabitých polymerů. Metoda je vhodná na nanášení tenkých vrstev s dobře kontrolovatelnou tloušťkou a složením. Povrch podložky se nejprve chemicky upraví tak, aby byl pokryt funkčními skupinami, schopnými navázat první vrstvu polymeru. Například na zlato se nanáší alifatické uhlovodíky na jedné straně obsahující merkaptoskupinu, která se naváže na kov a na druhé straně mají jinou funkční skupinu, například aminovou, na kterou se může vázat polymer. Pro lepší sorpce na křemeni a skle se provádí jejich silanizace.

1.2.2 Princip mikroskopie skenující sondou

Mikroskopie skenující sondou (Scanning probe microscopy, SPM) Podle typu fyzikální interakce mezi sondou a povrchem zkoumaného vzorku rozeznáváme různé druhy SPM. První metodou, která je založená na principu skenování povrchu vzorku pomocí sondy, která se postupně pohybuje po povrchu vzorku nebo těsně nad ním, je optická mikroskopie v blízkém poli (NFM). Na její princip poukázal již Syngge v roce 1928. Přišel s představou přiblížit objektiv vzorku na vzdálenost menší, než je vlnová délka světla a tak získat podrobnější informace o vlastnostech povrchu v měřítku, které je jinými optickými metodami kvůli difrakci světla nedostupné. Klasická konstrukce objektivu je ale pro tyto účely nepostačující a proto byla nahrazena sondou s ostrou špičkou. V důsledku použití hrotu sice dostaneme lepší rozlišení, ale získané informace pochází pouze z jednoho bodu nebo jeho těsného okolí. Proto je nutné povrch vzorku zkoumat systematickým posouváním hrotu nad povrchem vzorku, neboli skenováním. Tvar a velikost sondy jsou přizpůsobeny potřebám a principům jednotlivých metod.

1.2.3 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

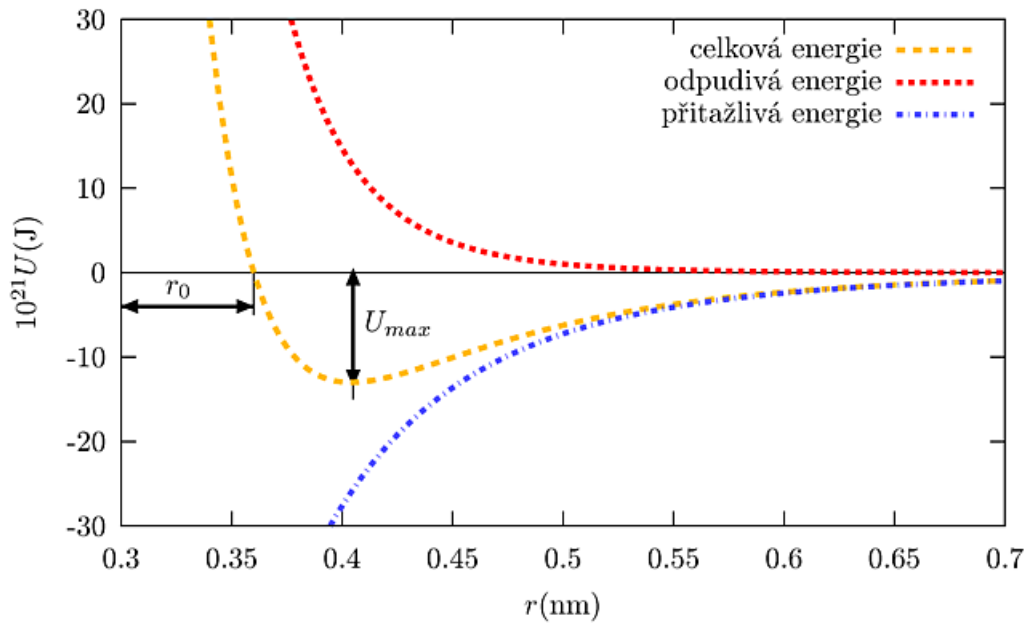
Pro měření topografie nevodivých vzorků byla navržena samostatná metoda, *mikroskopie atomárních sil*. Je založena na měření sil krátkého dosahu: přitažlivých van der Waalsových a Pauliho odpudivých sil.

Závislost interakce dvou atomů na vzdálenosti r lze v nejjednodušším případě popsat pomocí Lennard-Jonesova 6-12 potenciálu [50]:

$$U(r) = 4U_{max} \left(\left(\frac{r_0}{r} \right)^6 - \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right), \quad (1.1)$$

kde U_{max} představuje maximální hodnotu přitažlivého potenciálu (udává hloubku potenciálové jámy), r_0 udává hodnotu, pro něž platí $U(r) = 0$, r je vzdálenost dvou atomů a U je potenciální energie.

Při velkých vzdálenostech se uplatňují přitažlivé van der Waalsovy disperzní



Obrázek 1.4: Lennard-Jonesův potenciál

síly založené na interakci dipól-dipól, se zmenšující se vzdáleností začínají převažovat Pauliho odpudivé síly, pramenící z Pauliho vylučovacího principu. Vysokého rozlišení lze dosáhnout v oblastech strmé závislosti potenciální energie na vzdálenosti atomů. Tyto oblasti jsou dvě: pro malé vzdálenosti $r < r_0$ je hrot v kontaktu s povrchem vzorku a převládají odpudivé síly, pro větší vzdálenosti za minimem potenciální energie převládají přitažlivé síly a zařízení pracuje v bezkontaktním módu. Zvláštním módem je mód poklepnový, který představuje modifikaci módu bezkontaktního a bude popsán níže.

Kontaktní mód Kontaktní mód využívá odpudivých interakcí ($r < r_0$) a jde o nejstarší a nejjednodušší způsob měření, při kterém je hrot vtlačován přímo do vzorku. Tento mód je provozován buď v režimu s konstantní výškou nebo s konstantní silou.

V případě režimu s konstantní výškou je jeden konec nosníku je fixován v určité výšce a druhý se dotýká prostřednictvím hrotu povrchu vzorku. Po-

kud se hrot dostane do prohlubně, nosník se částečně narovná, naopak v případě, že hrot je přitlačen na vyvýšeninu, se prohnutí nosníku zvětší. Hlavní výhodou daného režimu je velká rychlost skenování, nevýhodou je nelinearita závislosti prohnutí nosníku na síle, která na něj působí.

Pro odstranění zmíněné nelinearity se používá *režimu konstantní síly* (*resp. ohnutí*), který vyžaduje měření se zpětnou vazbou. Během skenování je pak porovnáváno okamžité ohnutí nosníku δ s nastavenou hodnotou δ_0 . V případě, že se liší, je nosník nadzvednut ($\delta > \delta_0$), nebo snížen ($\delta < \delta_0$) o $\Delta\delta$ tak, aby opět bylo dosaženo nastavené hodnoty δ_0 .

Hlavní výhodou kontaktního módu je snadná interpretovatelnost snímků a vysoké rozlišení, dosahující atomární úrovně. Pro měkké vzorky je však nevhodný, protože může dojít k jejich deformaci nebo poškození vlivem velkého přitlaku. Metoda není vhodná ani pro měření povrchů se slabě vázanými částicemi, které mohou vlivem hrotu měnit svoji polohu vůči podložce.

Bezkontaktní mód V bezkontaktním módu se pracuje dále od vzorku, v oblasti přitažlivých sil. Mód je vhodný pro práci s měkkými, například biologickými vzorky a má obecně nižší rozlišení než mód kontaktní. Pro snížení šumu v signálu je nosník rozkmitáván s danou amplitudou poblíž své rezonanční frekvence a měří se změna amplitudy při skenování po povrchu vzorku.

Dynamiku oscilujícího hrotu lze popsat následující rovnicí:

$$\frac{md^2z}{dt^2} = -kz - \left(\frac{m\omega_0}{Q}\right) \frac{dz}{dt} + F_{vzh} + F_b \cos \omega t. \quad (1.2)$$

První člen na pravé straně odpovídá síle podle Hookova zákona a k představuje tuhost nosníku, z je okamžitá výchylka. Druhý člen popisuje tlumení oscilací a třetí člen představuje sílu interakce hrotu se vzorkem, ovlivňuje dynamiku nosníku a fázový kontrast. Poslední člen představuje budící sílu oscilací. Úhlová rychlost $\omega = \sqrt{(k/m)}$ je rezonanční frekvence volných kmitů pro $Q = \infty$, kde Q je činitel jakosti (představuje počet oscilací potřebných

na snížení rezonanční amplitudy tlumených kmitů na hodnotu $1/e$ bez působení budící síly).

Za předpokladu, že hrot neinteraguje se vzorkem, lze amplitudu buzených kmitů vyjádřit jako:

$$A = QA_d/(x^2 + Q^2(1 - x^2)^2)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.3)$$

kde A_d představuje amplitudu netlumených kmitů, a $x = \omega/\omega_0$ je poměr rezonančních frekvencí tlumených a netlumených kmitů.

Pro posun fáze φ kmitů hrotu vzhledem k budícímu oscilátoru platí vztah:

$$\varphi = \arctan(x/Q(1 - x^2)). \quad (1.4)$$

V případě, že je pohyb hrotu ovlivněn interakcí se vzorkem, lze v prvním přiblížení systém aproximovat soustavou pružin k_i , paralelně zapojených k hlavní pružině k_0 :

$$F = k_0(z - z_0) + \sum F_i(z), \quad (1.5)$$

$$\frac{dF}{dz} = k_0 + \sum \frac{dF_i(z)}{dz} = k_0 + \sum k_i \quad (1.6)$$

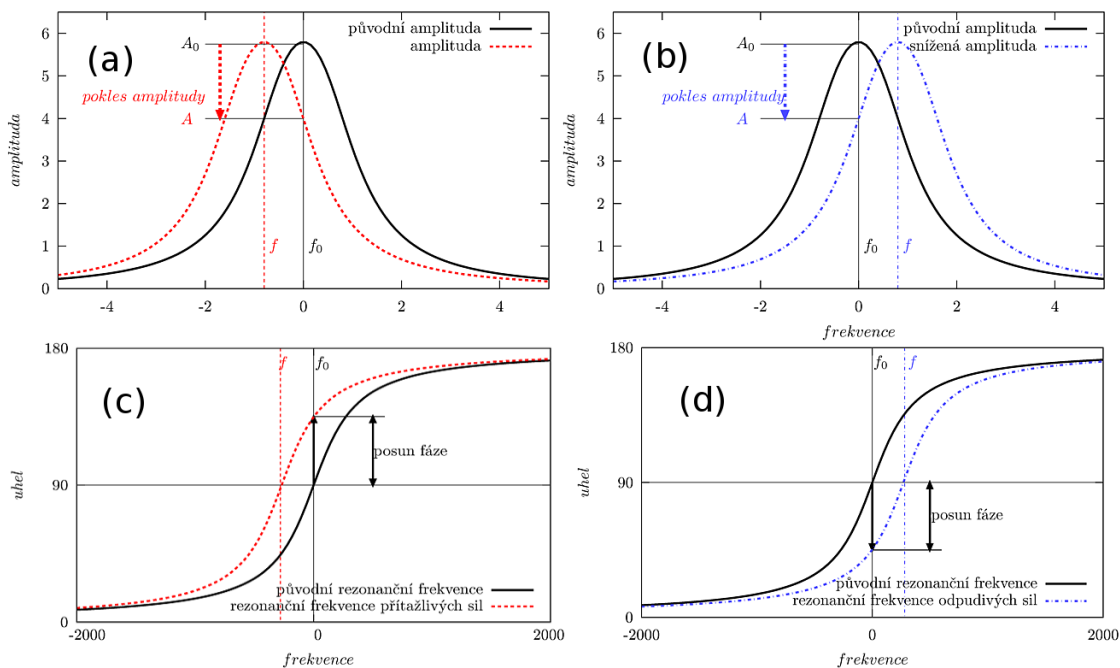
Interakcí se vzorkem se tedy změní efektivní tuhost k výsledné pružiny a rezonanční frekvence oscilátoru f :

$$k \rightarrow k^* = k_0 + \sum \left\langle \frac{dF_i}{dz} \right\rangle, \quad (1.7)$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k_0}{m}} \rightarrow \omega_0^* = \sqrt{\frac{k^*}{m}} \quad (1.8)$$

kde $\sum \langle \frac{dF_i}{dz} \rangle$ znamená sumu středních hodnot gradientů všech polí působících na hrot.

Vliv interakce hrotu se vzorkem na amplitudu a frekvenci oscilací je znázorněn na obrázku č. 1.5.



Obrázek 1.5: Pokles amplitudy (a) a nárůst fázového posunu (c) v poli přitažlivých sil, pokles amplitudy (b) a fázového posunu (d) v poli odpudivých sil.

V případě, že působící síly jsou přitažlivé, výsledná tuhost pružiny a rezonanční frekvence se posunou směrem k nižším hodnotám, fázový rozdíl vzroste. V případě opačném dojde ke zvětšení konstanty tuhosti a rezonanční frekvence, fázový posuv klesne. V obou případech dojde k posunu rezonanční křivky (vyjadřuje závislost amplitudy na frekvenci kmitů) a tedy k poklesu amplitudy pro původní rezonanční frekvenci, který je měřitelný.

Používají se dva režimy měření: *režim s konstantní výškou* a *režim s konstantní amplitudou*. V prvním případě se zaznamenávají změny amplitudy. Závislost poklesu amplitudy na působící síle je ale nejednoznačná, protože frekvence závisí na derivaci síly podle z , ne na síle jako takové. Z toho důvodu se častěji používá režim s konstantní amplitudou. Hodnota amplitudy je korigována pomocí zpětné vazby, kdy v případě odchylky od nastavené

hodnoty se změni svislá poloha nosníku o takové Δr , aby platilo $A = A_0$.

Bezkontaktní mód je obtížnější na realizaci experimentu i na interpretaci získaných dat. Další nevýhodou je negativní vliv kapilárních sil v důsledku kondenzace vzdušné vlhkosti na povrchu vzorku. Tyto síly mohou způsobit zachycení hrotu a ztrátu obrazu. Vrstvička vody je přítomna na většině povrchů a dá se odstranit pouze zahříváním na vysokou teplotu ve vakuu, což ale není u většiny vzorků vhodné.

Pokleповý mód Tento mód kombinuje výhody předchozích dvou módů. V porovnání s bezkontaktním režimem je méně citlivý na přítomnost rušivých laterálních sil. S větší amplitudou kmitu se zvýší i jeho energie, která postačuje na překonání těchto sil. Jelikož hrot po většinu času kmitu není v kontaktu s povrchem, je šetrnější vůči vzorku, než je tomu u kontaktního módu, a dá se použít i na poměrně měkké organické vzorky. Se zvýšením amplitudy ale klesá rozlišení, proto je vhodné zvolit takovou frekvenci a rychlost skenování, aby se hrot dotkl jednoho bodu několikrát. Tím se dosáhne rozlišení srovnatelné s kontaktním režimem.

Kapitola 2

Cíle práce

1. Studium optických vlastností π -konjugovaných polyelektrolytů v roztocích, zejména vlivu interakce polymeru s rozpouštědlem na změny elektronově-vibrační struktury polymeru.
2. Příprava tenkých alternujících polymerních vrstev pomocí adsorpce na podložku za využití přitažlivých Coulombických interakcí mezi opačně nabitými bočními skupinami polymeru.
3. Studium morfologie tenkých vrstev polyelektrolytů pomocí mikroskopie atomárních sil.
4. Příprava fotovoltaického článku Graetzelova typu na bázi TiO_2 /polymer s využitím tenké alternující multivrstvy kationtového a aniontového polymeru jako děrové transportní vrstvy. Změření základních fotoelektrických charakteristik takto připraveného článku.

Kapitola 3

Experimentální část

3.1 Použité materiály

3.1.1 Kationtový polymer

Regioregulární poly{3-[6-(1-methylimidazolium-3-yl)hexyl]thiofen-2,5-diyl bromid}, PMHT-Br byl připraven na PřF UK (Mgr. Bondarev) a byl použit bez dalších úprav. Syntéza polymeru je popsána v článku [51]. Příprava polymeru probíhala ve čtyřech krocích. 3-(6-bromohexyl)thiofen byl připraven podle postupu uvedeného v článku [52]. K roztoku 3-(6-bromohexyl)thiofenu v DMSO byl přidán NBS a potom také voda, z tohoto roztoku byl produkt vyextrahován pomocí hexanu. Připravený prekurzor polymeru byl dočištěn chromatografií na hliníkové koloně. Polymerizace 2,5-dibrom-3-(6-bromohexyl)thiofenu byla provedena podle modifikovaného postupu uvedeného v článku [53]. 2,5-dibrom-3-(6-bromohexyl)thiofen byl rozpuštěn v THF a potom byl přidán CH_3MgBr v ethyletheru a následně ještě $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$. Vzniklý polymer byl vysrážen po přidání roztoku HCl v methanolu do reakční směsi a odfiltrován. Následně byl purifikován extrakcí do diethylétheru. Regioregulární poly{3-[6-(1-methylimidazolium-3-yl)hexyl]thiofen-2,5-diyl bromid} byl připraven reakcí poly[3-(6-bromohexyl)thiofenu] s 1-methylimidazolem ve směsi acetonitrilu a DMSO. Výsledný polymer byl získán další precipitací

polymeru přidavkem THF do reakční směsi a promyt rozpouštědly.

Základní charakteristiky získaného poly{3-[6-(1-methylimidazolium-3-yl)-hexyl]thiofen-2,5-diyl bromidu} jsou: $M_n = 14\ 700$, $M_W = 17\ 800$, regioregularita je 92% HT a funkcionalizace bočních skupin je 100%.

3.1.2 Aniontový polymer

Poly(thiofen-3-yloctová kyselina) byla připravena podle modifikovaného postupu uvedeného v literatuře [54] na PŘF UK (Mgr. Bondarev). Příprava polymeru probíhala ve třech krocích.

Nejprve byl připraven *methyl thiofen-3-ylacetát* reakcí thiofen-3-yloctové kyseliny s thionyl chloridem a následným oddestilováním thionyl chloridu. Získaný chlorid karboxylové kyseliny byl přidán k přebytku methanolu. Purifikovaný produkt byl získán v podobě nažloutlé kapaliny.

Dále byl připraven *poly(methyl thiofen-3-ylacetát)* přidáním roztoku poly-(methyl thiofen-3-ylacetátu) v suchém chloroformu k suspenzi FeCl_3 v suchém chloroformu. Produkt byl vysrážen a odfiltrován, promyt a usušen. Byla získána cihlově červená pevná látka. Nakonec byla připravena *poly(thiofen-3-yloctová kyselina)* přidáním vodního roztoku NaOH k poly-(methyl thiofen-3-yl acetátu). Získaný polymerní roztok byl vysrážen vodním roztokem HCl. Precipitát byl izolován, promyt vodou, methanolem, diethyletherem a nakonec usušen ve vakuu. Získaný produkt byl tmavohnědou pevnou látkou. $M_n = 10\ 200$, $M_W = 22\ 100$.

3.1.3 Podložky s TiO_2

Byly použity dva typy vodivých, opticky transparentních vzorků, tvořených F : SnO_2 pokrytými skleněnými podložkami s naneseným TiO_2 v anatasové krystalové modifikaci a byly očíslovány pro lepší přehlednost:

1. vzorky 1 – 4, velikost porů 5 – 10 nm.
2. vzorky 5 a 6, vysoce sintrovaná nehomogenní mesoporézní vrstva, při-

pravená pomocí iontové kapaliny na ÚFCH JH AV ČR (prof. Kavan) obsahující oblasti s překrytými strukturou s otevřenými póry o šířce 40 – 70 nm, v neotevřených oblastech vrstvy je velikost částic asi 15 – 20 nm.

Oba systémy jsou jednovrstvé, o tloušťce 250 – 300 nm, póry dosahují od povrchu až k substrátu (nejsou ale přímé). Substráty jsou pokryty z jedné strany F:SnO₂ a TiO₂, z druhé strany pouze TiO₂. Substráty obsahují i menší, dobře definované oblasti pokryté pouze F:SnO₂ nebo oblasti bez pokrytí.

3.1.4 Slída

Slída od SPI Supplies, MICA V-1 GRADE 15x15 mm PK/20, před použitím čerstvě rozštípnutá a použita pro nanášení vrstev do 2 – 3 minut po odloupení.

3.1.5 Silanizace křemenného skla

Byl připraven 4% roztok 3-aminopropyltriethoxysilanu v suchém acetonu a roztok byl ponechán 12 h v uzavřené skleněné nádobě. Řádně očištěné křemenné substráty byly ponořeny do roztoku na 1 min a poté byly opláchnuty střídavým ponořením substrátů na 1 min do roztoků čistého acetonu a na 1 min do destilované vody. Proces oplachování byl zopakován 4 krát. Následně substráty byly usušeny na vzduchu v neprašném prostředí [55], [56].

3.1.6 Rozpouštědla

Ve všech experimentech byly používány rozpouštědla kvality p.a. a redestilovaná voda, která byla získávána dvoustupňovou destilací deionizované vody se specifickým odporem 18 MΩ cm v křemenné aparatuře.

3.1.7 Čištění laboratorního skla

Laboratorní sklo bylo mechanicky očištěno a opláchnuto acetonem, ponecháno sonifikovat 10 min v deionizované vodě s detergentem při 60 °C, dále 10 min v deionizované vodě při 60 °C, 5 min v ethanolu a 5 min v acetonu při 40 °C. Mezi jednotlivými sonifikacemi bylo laboratorní sklo opláchnuto destilovanou vodou.

Pro odstranění zbytků adsorbovaných polymerů byla používáno i čištění drobného laboratorního skla ve směsi peroxidu vodíku 30% p.a. – H₂O₂ (Lachema) a kyseliny sírové 96% p.a. v poměru 1:3. Následně bylo sklo několikrát opláchnuto destilovanou vodou.

3.2 Příprava a charakterizace

3.2.1 UV-VIS optická absorpční spektroskopie

UV-VIS spektra byla měřena v roztocích polymerů a na tenkých vrstvách. Absorpční spektra roztoků byla měřena v křemenných kyvetách s optickou dráhou 1 cm nebo 1 mm. Pro měření tenkých vrstev byly vzorky umístěny do držáku pevných vzorků, u nehomogenních vzorků byl paprsek vymezen aperturou o průměru 2 mm umístěnou do měřicí optické dráhy UV-VIS spektrofotometru. Teplotní závislosti byly měřeny umístěním 1 mm kyvety nebo pevného vzorku na křemenném skle do zahřívané cely spektrofotometru.

3.2.2 Optické vlastnosti roztoků polymerů

Koncentrační závislost absorpce PMHT-Br v MeOH

Koncentrační závislost absorpance PMHT-Br v H₂O byla měřena na roztocích o koncentraci 2.10⁻³M, 1.10⁻³M, 5.10⁻⁴M a 1.10⁻⁵M připravených postupným ředěním ze zásobního roztoku o koncentraci 0,02 M, 6 dní po přípravě.

Závislost absorpčního spektra PMHT-Br na složení rozpouštědla

Byly připraveny roztoky PMHT-Br ve směsi MeOH a THF s 70%; 75%; 80%; 85%; 90%; 92,5%; 95%; 97,5%; 99% podílem THF přidáváním 30 μm 0,1 M PMHT-Br v methanolu do roztoku THF a methanolu. Výsledný objem činil 3,0 ml. VIS spektra měřena v 1 mm kyvetě.

S roztokem s 70% obsahem THF a 30% obsahem MeOH byla změřena i teplotní závislost absorbance v rozmezí 10 až 60 °C a po následném ochlazení na 10 °C.

Závislost absorpčního spektra PMHT-Br ve vodě na koncentraci a čase

Ředěním ze zásobního roztoku o koncentraci $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$ byly připraveny roztoky PMHT-Br ve vodě o koncentracích $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $1 \cdot 10^{-4}\text{M}$ a $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$. Absorpční spektra byla měřena 20 min po přípravě, 6 h, 24 h a 120 h po přípravě. Tři nejkoncentrovanější roztoky byly měřeny v 1 mm kyvetě, ostatní v 10 mm kyvetě.

3.2.3 Teplotní závislost absorpčního spektra PMHT-Br v pevné fázi

Metodou rotačního nanášení byl na silanizované křemenné sklo nanesen roztok PMHT-Br v MeOH o koncentraci $4,6 \cdot 10^{-2}\text{M}$, rychlost nanášení 750 rpm. Vzorek byl vysušen volně na vzduchu a následně zahříván v intervalu 10 – 100°C, po dosažení dané teploty byl vzorek temperován po dobu 10 min a bylo změřeno příslušné transmisní absorpční spektrum. Po ochlazení vzorku na výchozí teplotu bylo změřeno další transmisní spektrum. Po několika dnech skladování byl vzorek sušen ve vakuu po dobu pěti hodin při 40°C a celý postup byl zopakován, pouze interval teplot byl 30 – 90°C.

3.2.4 Měření AFM obrazu 1 – 2 vrstev polymerů na slídě

Byly připraveny 4 substráty čerstvě rozřízlé slídy. Dva substráty byly ponořeny do roztoku PTTA v THF o koncentraci $2,2 \cdot 10^{-3}\text{M}$, dva substráty byly

ponoženy do roztoku PMHT-Br v methanolu o koncentraci $2,2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ po dobu 30 min. Následně byly opláchnuty v příslušných rozpouštědlech a ponechány vyschnout. Jeden substrát s adsorbovaným PTTA byl ponořen do roztoku PMHT-Br a jeden substrát s adsorbovaným PMHT-Br byl ponořen do roztoku PTTA za stejných podmínek, jak je uvedeno výše. Na vzduchu byla změřena topografie daných vzorků v poklepovém módu AFM.

3.2.5 Sorpce iontových polymerů na substráty ze silanizovaného křemenného skla

Pro pokusy se sorpcí polyelektrolytů na silanizované křemenné sklo byly připraveny roztoky PTTA v THF a PMHT-Br v methanolu. Koncentrace roztoků činila $2 \cdot 10^{-3} \text{M}$.

Silanizované křemenné sklo bylo ponořeno do roztoku PTTA v tetrahydrofuranu po dobu 20 min. Posléze bylo vytaženo z roztoku, opláchnuto příslušným rozpouštědlem a usušeno proudem vzduchu a byla změřena transmisní spektra. Následně se pokračovalo s nanášením dalších 19 alternujících vrstev střídavým ponořováním substrátů do roztoků polymerů PMHT-Br a PTTA na dobu 30 min.

3.2.6 Sorpce iontových polymerů na TiO_2 substráty

Pro pokusy se sorpcí polyelektrolytů na TiO_2 substráty byly připraveny roztoky PTTA v THF a PMHT-Br v methanolu. Koncentrace roztoků PTTA činili $2,2 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $4,4 \cdot 10^{-4} \text{M}$ a $4,4 \cdot 10^{-5} \text{M}$. Koncentrace PMHT-Br činili $2,2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ a $2,2 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

Sorpce PTTA a PMHT-Br na TiO_2 :

Ze substrátů TiO_2 bylo nařezáno 6 vzorků o rozměrech 1,5 cm x 2,5 cm. Ty byly vypékány na vzduchu v pícce při teplotě 450 – 460°C po dobu 30 min. Po ochlazení na teplotu 65°C byly ponořeny do příslušných roztoků (viz. tabulka č. 3.1) PTTA v THF a PMHT-Br v MeOH na dobu 1h 10 min

– 1h 20 min. Následně byly substráty opláchnuty příslušnými rozpouštědly a byla změřena transmisní spektra.

Příprava multivrstevných vzorků polymerů:

Získané substráty byly opětovně ponořovány do roztoků s cílem zjistit maximální adsorpci polymerů na daném substrátu a s cílem připravit alternující multivrstvy daných polymerů. Po každé sorpci byly substráty opakovaně opláchnuty příslušným rozpouštědlem a byla změřena UV-VIS transmisní spektra. Nanášení první vrstvy bylo ukončeno po dosažení saturace optické absorpce. Následně se pokračovalo s nanášením alternujících vrstev střídaným ponořováním substrátů do roztoků polymerů PMHT-Br a PTTA. Podmínky experimentu jsou popsány v tabulce č. 3.1.

Vzorky č. 2 a 5 byly zahřáty na teplotu 120°C po dobu 30 min ve vakuu a po ochlazení byly přeneseny do inertní dusíkové atmosféry. Metodou nalití roztoku polymeru na podložku bylo na vzorky č. 2 a 5 nanášeno po 100 μl roztoku PMHT-Br o koncentraci 10 $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$. Vzorky byly nejprve ponechány v inertní atmosféře samovolně vyschnout. Následně byly zahřívány ve vakuu při teplotě 120°C po dobu 30 min. Pro elektrická měření na ně byly vakuově napařeny zlaté elektrody o tloušťce 40 nm. Rychlost napařování činila přibližně 1 nm/s.

Tabulka 3.1: Podmínky nanášení multivrstev na TiO_2

vzorek č.	polymer	koncentrace	čas	počet opakování
1	PTTA	$4,4 \cdot 10^{-5} M$	60 min	5x
	PMHT-Br	$2,2 \cdot 10^{-4} M$	30 min	7x
2	PTTA	$4,4 \cdot 10^{-4} M$	60 min	4x
	PMHT-Br	$2,2 \cdot 10^{-3} M$	30 min	1x
	PMHT-Br	$2,2 \cdot 10^{-3} M$	30 min	3x
	PTTA	$4,4 \cdot 10^{-4} M$	30 min	
	PMHT-Br	$2,2 \cdot 10^{-3} M$	30 min	1x
	PMHT-Br	$2,2 \cdot 10^{-3} M$	30 min	3x
	PTTA	$4,4 \cdot 10^{-4} M$	30 min	
	PMHT-Br	$2,2 \cdot 10^{-3} M$	30 min	1x
3	PTTA	$2,2 \cdot 10^{-3} M$	60 min	4x
4	PMHT-Br	$2,2 \cdot 10^{-3} M$	60 min	6x
5	PTTA	$2,2 \cdot 10^{-3} M$	60 min	5x
	PMHT-Br	$2,2 \cdot 10^{-4} M$	30 min	3x
	PTTA	$2,2 \cdot 10^{-3} M$	30 min	
	PMHT-Br	$2,2 \cdot 10^{-4} M$	30 min	1x
	PMHT-Br	$2,2 \cdot 10^{-4} M$	30 min	6x
	PTTA	$2,2 \cdot 10^{-3} M$	30 min	
6	PTTA	$4,4 \cdot 10^{-4} M$	60 min	6x
	PMHT-Br	$2,2 \cdot 10^{-4} M$	30 min	12x
	PTTA	$4,4 \cdot 10^{-4} M$	30 min	

3.2.7 Měření elektrických a fotoelektrických charakteristik

Elektrické a fotoelektrické charakteristiky byly měřeny v zapojení vzorku v elektrickém obvodu sestávajícím ze stabilizovaného zdroje napětí Keithley K 230 a elektrometru K 617 zapojených do série se vzorkem. Elektrometr byl připojen k Au elektrodě, zdroj napětí k elektrodě F:SnO₂. Alternativně byla elektroda F:SnO₂ uzemněna pro měření fotoproudu nakrátko. Při měření byl vzorek umístěn ve vakuovém kryostatu ve vakuu $\sim 10^{-3}$ Pa. Kryostat byl čerpán turbomolekulární vývěvou. Při měření byl vzorek temperován pomocí teplotního stabilizátoru s Peltierovým článkem firmy Con Brio. Pro získání fotovoltaiických charakteristik byl vzorek osvětlován stacionárním osvětlovacím systémem složeným z Xe lampy (Mueller Elektronik) a monochromátoru (Jobin-Yvon, $f = 25$ cm). Systém umožňoval měření intenzity dopadajícího světla pomocí referenční fotodiody umístěné v bočním paprsku odvozeném pomocí křemenné destičky umístěné pod úhlem 45°. Pro vyloučení vlivu změn intenzity světla způsobených odrazem horizontálně polarizovaného světla na optické mřížce monochromátoru byl použit polarizátor a vzorek osvětlován vertikálně polarizovaným světlem.

Měření probíhalo automatizovaně pomocí speciálního měřicího softwaru. Při měření fotoelektrických spektrálních charakteristik bylo měření prováděno v režimu světlo – tma a temnotní proud byl odečítán od fotoproudu. Pro vyloučení vlivu relaxačních procesů při osvětlení byly hodnoty fotoproudu vždy odečítány v pevných časových intervalech po otevření optické závěrky.

Byly měřeny dva typy elektrických charakteristik: voltampérové charakteristiky ve tmě a při osvětlení bílým světlem (intenzita 20 mW/cm²) a spektrální charakteristiky účinnosti IPCE (incident photon to collected electron).

Kapitola 4

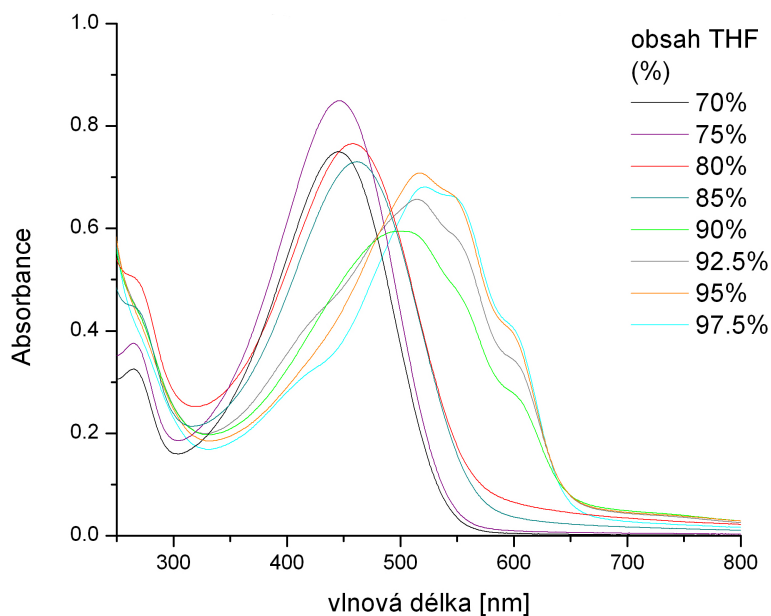
Výsledky a diskuze

4.1 Závislost vnitřní struktury PMHT-Br na interakcích s rozpouštědly

Spektrum PMHT-Br v závislosti na poměru THF a methanolu je uvedeno na obrázku č. 4.1. Se stoupajícím obsahem tetrahydrofuranu se zbarvení roztoku mění ze světleoranžové přes oranžovočervenou až po tmavofialovou. Z roztoku s 99% podílem THF došlo k vysrážení polymeru z roztoku. Při 70% podílu THF ve směsném rozpouštědle je absorpční pás polymeru široký a bez struktury, s absorpčním maximem při 446 nm. Se stoupajícím obsahem THF se posouvá absorpční maximum až ke 520 nm při 97,5% podílu THF (obrázek 4.2 a od 92% podílu THF ve směsném rozpouštědle se objevují i další dva absorpční pásy u 550 nm a 600 nm. S dalším nárůstem obsahu THF dochází k zvýraznění píků při delších vlnových délkách a poklesu absorpčního maxima a k strukturalizaci píků. Absorpční hrana se posouvá od 540 nm (70%) až k 650 nm pro (97,5%).

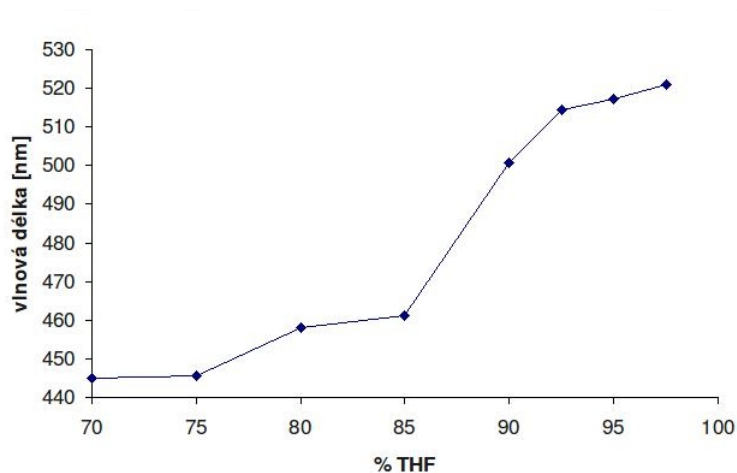
Časová závislost absorpčních optických spekter vodného roztoku PMHT-Br o koncentraci $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ připravených ředěním z koncentrovaného roztoku ($1 \cdot 10^{-2} \text{M}$) je uvedena na obrázku 4.3. Obdobně vypadají i spektra roztoků o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$, $1 \cdot 10^{-4} \text{M}$ a $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$. Ve všech případech se absorpční pás s časem zužuje a absorpční maximum pro danou koncentraci se

posouvá směrem ke kratším vlnovým délkám (obrázek 4.4). Posun absorpčního maxima roste s klesající koncentrací polymeru v roztoku v rozmezí 9 – 17 nm.

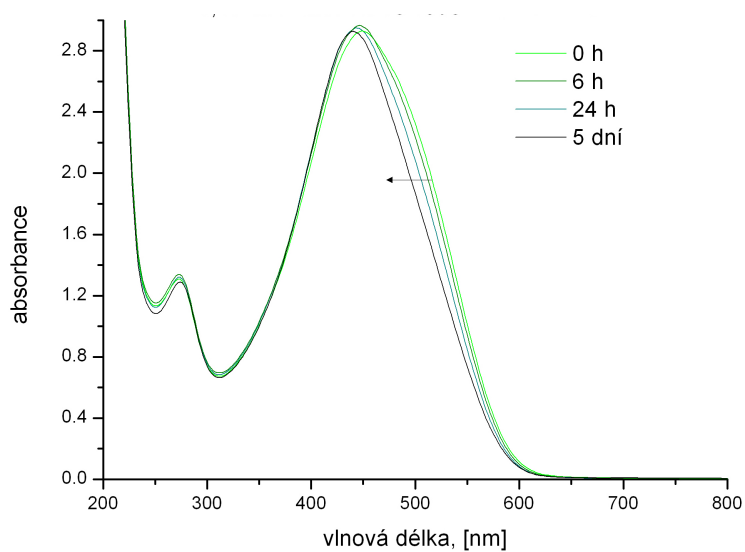


Obrázek 4.1: Absorpční spektra 1.10^{-3}M PMHT-Br v závislosti na poměru složení rozpouštědla (směs THF a methanolu). Měřeno při pokojové teplotě v 1 mm kyvetě.

Koncentrační závislost absorpčních optických spekter 5 – 6 dnů starého vodného roztoku PMHT-Br je ukázána na příkladu ředění 2.10^{-3}M roztoku PMHT-Br na obrázku 4.5. Molární extinkční koeficient byl vypočítán podle vztahu $\epsilon = A / (c \cdot l)$ odvozeného na základě Lambertova-Beerova zákona, kde ϵ představuje lineární molární extinkční koeficient, A absorbanci roztoku, c molární koncentraci polymeru a l délku optické dráhy paprsku světla procházejícího roztokem. Hodnota molárního extinkčního koeficientu se pohybuje kolem hodnoty $(9700 \pm 300) \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a vlnová délka absorpčního maxima (439 nm) se při ředění roztoku nemění.

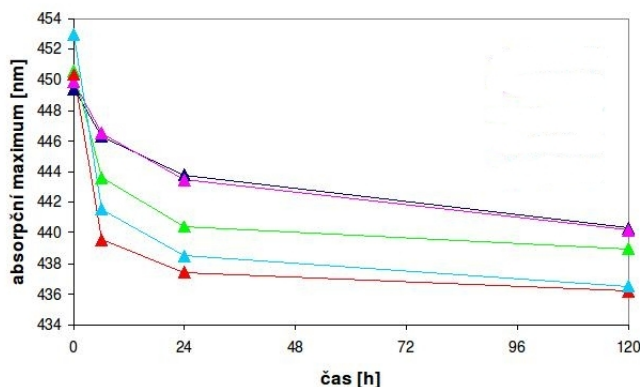


Obrázek 4.2: Závislost absorpčního maxima roztoku 1.10^{-3}M PMHT-Br v THF a MeOH na obsahu THF. Měřeno při pokojové teplotě v 1 mm kyvetě.



Obrázek 4.3: Závislost tvaru absorpčního spektra vodného roztoku 5.10^{-3}M PMHT-Br na čase pro 0 h, 6 h, 24 h a 120 h. Měřeno při pokojové teplotě v 1 mm kyvetě.

Posun absorpčního maxima a přítomnost vibronické struktury na obrázku

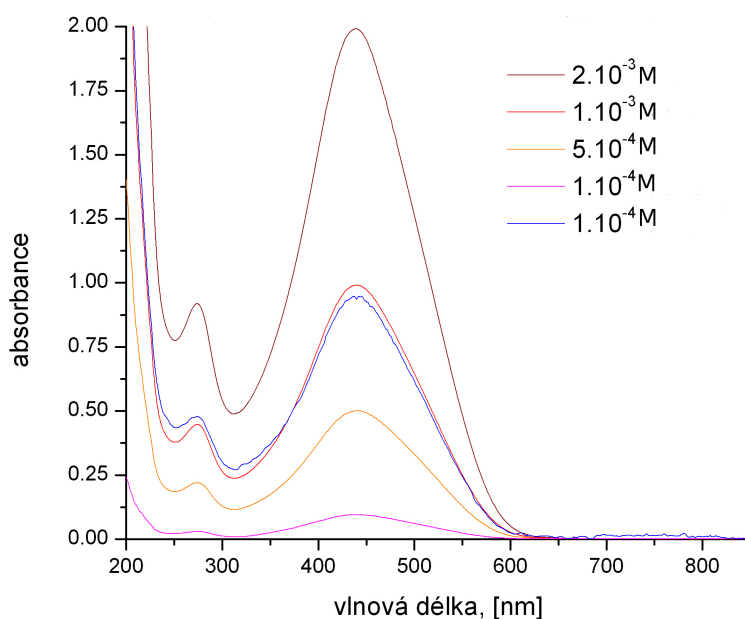


Obrázek 4.4: Časová závislost absorpčního maxima $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ (tmavomodrá křivka), $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ (fialová křivka), $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ (zelená křivka), $1 \cdot 10^{-4} \text{M}$ (červená křivka) a $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ (světlemodrá křivka) PMHT-Br ve vodě po 0 h, 6 h, 24 h a 120 h. Měřeno při pokojové teplotě.

4.1 při koncentracích THF větších než 90 % nasvědčuje tvorbě krystalické struktury a agregaci jednotlivých molekul PMHT-Br v koloidním roztoku.

Na obrázku 4.2 je vynesena závislost prvních absorpčních maxim roztoků $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ PMHT-Br v THF a MeOH na obsahu THF, jednotlivá spektra jsou uvedena na obrázku 4.1. Vlnové délky absorpčních maxim lze rozdělit do tří oblastí. První, při 70-75% obsahu THF, druhá přechodná oblast a třetí, při obsahu THF nad 90%. Druhé oblasti odpovídají roztoky, které jsou nestabilní a řádově po několika dnech až týdnech z nich vypadává polymer. Roztoky v první a třetí oblasti jsou stabilní.

V 70% roztoku THF jsou molekuly polyelektrolytu dobře solvatovány díky přítomnosti molekul methanolu, který je dobrým rozpouštědlem pro daný polymer, a vzájemná interakce polythiofenových kruhů je potlačena. Přidáváním dalších podílů THF, který pro daný polymer představuje špatné rozpouštědlo, dochází k snížení interakce polyelektrolytu s rozpouštědly a tím se umožňují slabé interakce polythiofenových řetězců, založené na disperzních



Obrázek 4.5: Závislost absorbance roztoku PMHT-Br ve vodě na koncentraci použitého roztoku. Použity roztoky o koncentraci 2.10^{-3}M , 1.10^{-3}M , 5.10^{-4}M a 1.10^{-4}M (modrá křivka – měřeno v 10 mm kyvetě, ostatní v 1 mm), zásobní roztok o koncentraci 2.10^{-3}M byl použit po 6 dnech. Měřeno při pokojové teplotě.

interakcích π -orbitalů polythiofenových kruhů. Dochází k agregaci polymerních řetězců a k nárůstu pravidelného uspořádání polythiofenových kruhů v rovinách a následný růst konjugací délky hlavního řetězce a snížení šířky zakázaného pásu. Šířka zakázaného pásu pro absorpční hranu u 650 nm je o něco vyšší ($E_g \sim 1,9 \text{ eV}$) než hodnota, uváděná pro čistý poly(3-hexylthiofen) (absorpční hrana u 730 nm, $E_g = 1,7 \text{ eV}$) [57], [58], [59] a její zvýšení je zřejmě způsobeno nižší regioregularitou PMHT-Br (92%) a přítomností elektricky nabitých imidazolových skupin bránících lepšímu uspořádání molekul polymeru. Absorpční hrana PMHT-Br v roztoku s 97,5% podílem THF se blíží hodnotě naměřené pro daný polymer v pevné fázi. Tedy struktura polymeru v roztoku je podobná pevné fázi. Jde o koloidní roztok obsahující značné množství agregátů molekul polymeru v rovnováze s dobře rozpuštěnými sa-

mostatnými molekulami polyelektrolytu.

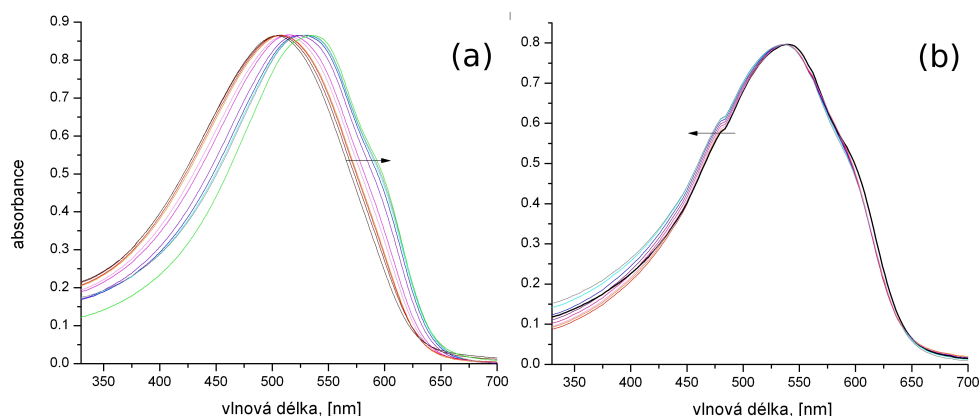
V případě roztoků ve vodě jde o systém, kde je polymer dobře rozpuštěn. Na rozdíl od roztoků PMHT-Br v methanolu a DMSO vodné roztoky daného polyelektrolytu vykazují časovou závislost optických absorpčních spekter. Jde o zúžení tvaru absorpčního pásu, snížení absorpčního maxima postupné zmenšování rozdílu mezi absorpčními maximy roztoků o různých koncentracích v rozmezí 9 až 17 nm, viz. obrázky č. 4.3 a 4.4. V porovnání s nimi jsou absorpční maxima všech roztoků PMHT-Br z obrázku 4.5 prakticky identická a nachází se u 439 nm. Zřejmě jde o stav blízký rovnovážnému s dobře rozpuštěnými molekulami polymeru, které navzájem interagují jen minimálně a další ředění tohoto systému rozpouštědlem nevyvolává větší změny. Vysvětlení se nabízí takové, že ve vodném roztoku se rovnováha mezi jednotlivými konformacemi polymeru ustaluje pomaleji než v jiných dobrých rozpouštědlech. Její ustavení trvá řádově dny a výsledkem je zřejmě systém s vysokým podílem samostatných, jen minimálně vzájemně interagujících molekul polymeru.

4.2 Teplotní závislost absorpčního spektra filmu PMHT-Br v pevné fázi

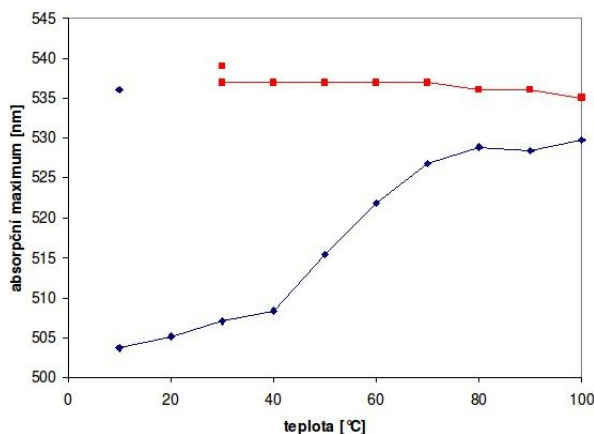
Při prvním zahřívání z 10 na 100 °C absorbance vzorku roste od 0,64 do 0,84, po ochlazení na výchozí teplotu má hodnotu 0,86. Při druhém zahřívání absorbance roste od 0,68 do 0,75, po ochlazení její hodnota dosahuje 0,8.

Růst absorbance je v obou případech děj vratný a po delším čase (hodiny až dny) se vrátí na původní hodnotu.

Absorpční maximum během prvního zahřívání vykazuje výrazný bathochromní efekt (obrázek 4.7 (a)) a posouvá se k delším vlnovým délkám, 503 nm → 530 nm (obrázek 4.7, modrá křivka), po ochlazení povyroste až na hodnotu 536 nm (obrázek 4.7, modrý bod). V druhém kole při zahřívání dochází k malému hypsochromnímu efektu (obrázek 4.7 (b)) a k posunu absorpčního maxima o 2 nm směrem ke kratším vlnovým délkám od 537 nm k 535 nm



Obrázek 4.6: Teplotní závislost absorbance filmu PMHT-Br naneseného metodou rotačního nanášení při 750 rpm po dobu 5 min z roztoku v MeOH o koncentraci 10^{-2}M , teplotní interval pro 1. zahřívání byl 10 – 100°C (a) a pro 2. zahřívání 30 – 90°C (b). Křivky jsou normalizovány.



Obrázek 4.7: Teplotní závislost maxima absorbance filmu PMHT-Br naneseného metodou rotačního nanášení při 750 rpm po dobu 5 min z roztoku v MeOH o koncentraci 10^{-2}M , teplotní interval pro 1. zahřívání byl 10 – 100°C (modrá křivka a bod) a 30 – 90°C pro 2. zahřívání (červená křivka a bod).

(obrázek 4.7, červená křivka), po ochlazení vzorku na 30 °C je absorpční maximum u 539 nm (obrázek 4.7, červený bod)). Přičemž posun absorpčního maxima je nevratný.

Při prvním zahřívání dochází k rekrystalizaci postranních alkylových skupin vlivem snižování obsahu zbytkového methanolu a vlivem teploty. Při stoupající teplotě i v nepřítomnosti rozpouštědla dochází k uvolnění pohybu těchto postranních řetězců a k jejich kompaktnější rekrystalizaci. U polythiofenů s postranními alkylovými řetězci bez funkčních skupin dochází k tomuto typu rekrystalizace při 50 – 60°C[60], [61]. Rekrystalizace hlavního řetězce z polythiofenových jednotek nastává až při teplotách kolem 170°C[60], tudíž lze očekávat, že tento jev k pozorovanému posunu přispívá jen nepatrně.

Při opakovaném zahřátí vzorku je změna absorpčního maxima nevýrazná a nastává až po zvýšení teploty nad 70°C. Lze předpokládat, že už proběhla krystalizace vedlejších řetězců vlivem odpaření methanolu a projeví se příspěvek termálního posunu. Pokud už na počátku prvního kola došlo k odpaření všeskerého rozpouštědla, schopného úniku ze vzorku a rekrystalizace postranních řetězců proběhla v plné míře, může se jednat o slabé přeuspořádání hlavního řetězce, které kompenzuje vliv termálního pohybu vedlejších řetězců. Míra tohoto efektu ale bude nepatrná. Část rozpouštědla zřejmě zůstává zachycena ve struktuře polymeru iont-dipólovou interakcí molekul methanolu s imidazolovými skupinami.

4.3 Adsorpce polymerů na slídu

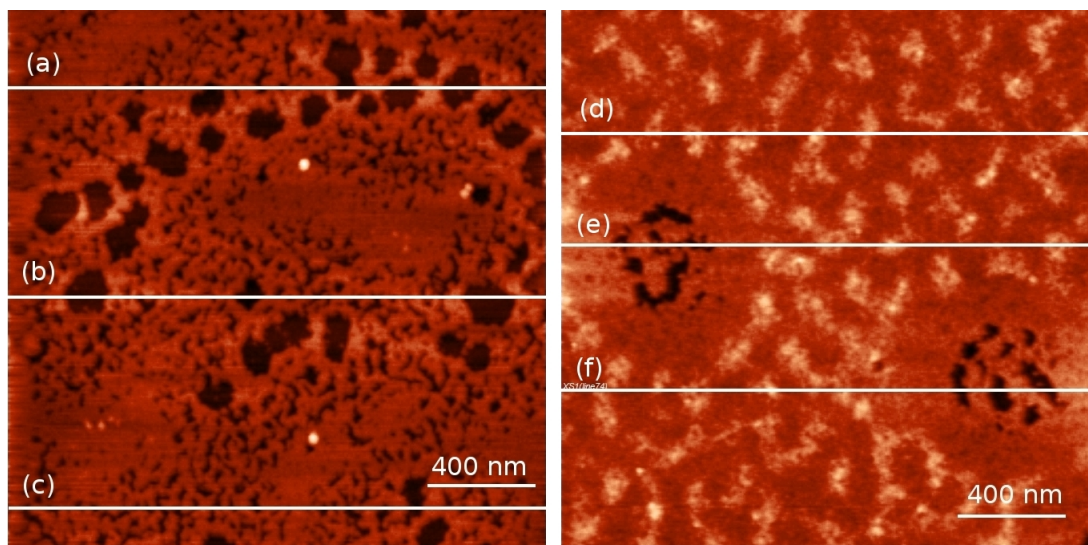
Topografie jednotlivých skenů povrchů slídy pokrytých monovrstvou a dvouvrstvou PTTA a PMHT-Br jsou uvedeny na obrázku 4.8 a příslušné profily na obrázku 4.9, přičemž:

- Při adsorpci první vrstvy PMHT-Br na slídu dochází k vytváření poměrně pravidelně se opakujících ostrůvkovitých struktur na plochách řádově desítky μm . Na povrchu vzorku jsou přítomny oblasti, které jsou polymerem pokryty neúplně a tato struktura dosahuje tloušťky řádově

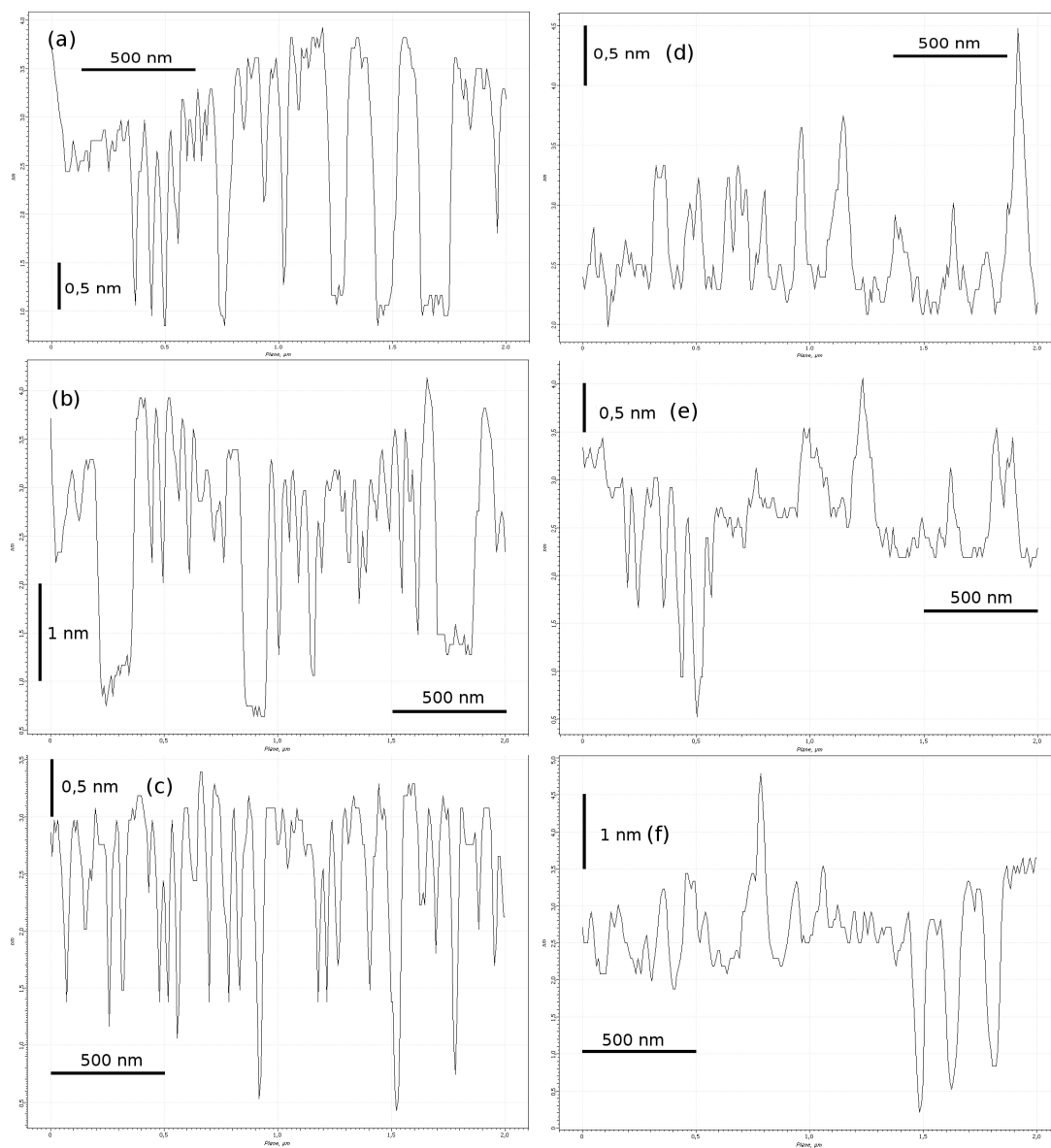
2,5 – 3 nm (obr. č. 4.8, levý obrázek; profily a – c na obrázku č. 4.9). Ta místy přechází do oblastí úplně pokrytých polymerem, ze kterého v poměrně pravidelných intervalech vystupují vyšší oblasti (obr. č. 4.8, pravý obrázek). Značná část vzorku monovrstvy PMHT-Br je plně pokryta polymerní vrstvou přibližné výšky 3 nm (obr. č. 4.8, pravý obrázek; obr. č. 4.9, profil e, f) s mírně zvýšenými oblastmi převyšujícími hlavní rovinu o 2 – 2,5 nm (obr. č. 4.9, profil d).

- Při adsorpci první vrstvy PTTA na slídu nelze při daném laterálním rozlišení topografie rozlišit přítomnost povrchu slídy (obrázek 4.10, (b) a (d)). Povrch vzorku je mnohem nehomogennější než v případě PMHT-Br (obrázek 4.10, (b) a (d)), se strukturami vysokými až 20 nm.
- Po nanesení druhé vrstvy, a to buď PMHT-Br na PTTA nebo naopak, je povrch slídy prakticky úplně pokryt polymerem a jeho topografie je značně členitá, rozdíly mezi vzorky jsou při daném rozlišení nepatrné (obrázek 4.10, (e) a (f)).

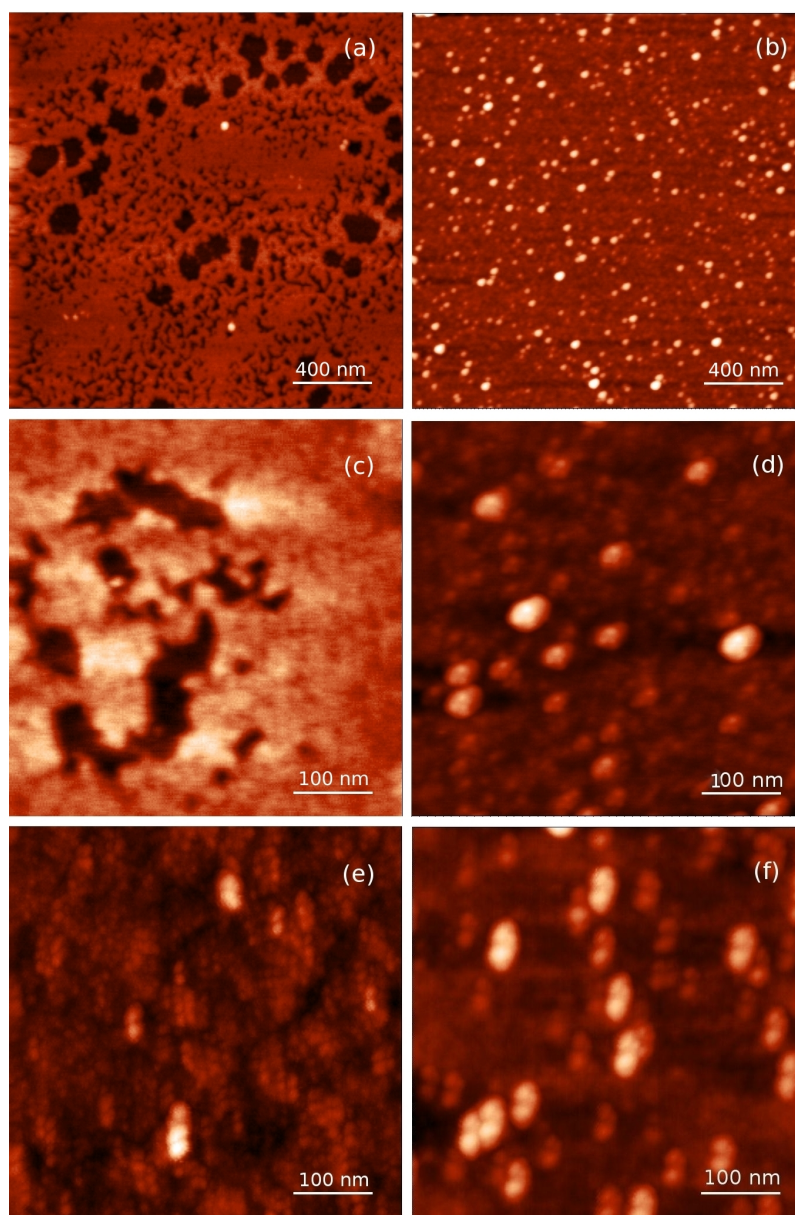
Přítomnost oblastí polymerní vrstvy PMHT-Br vyšších než 3 nm (velikost polymerních klubek PMHT-Br je v dobrém rozpouštědle přibližně 3 nm) nasvědčuje tomu, že při adsorpci molekul polymeru se molekuly polymeru nerozprostírají po celém povrchu slídy, ale zachytí se jenom některou svojí částí. V případě, že se na povrchu zachytilo více molekul polymerů, rostou struktury směrem od substrátu a jeví se jako plně obsazené povrchy s vyššími místy. Naproti tomu první vrstva neregioregulárního PTTA, který není schopen vytvářet organizovanější struktury, je poměrně nehomogenní a nevytváří pravidelné struktury. Nanesení druhé vrstvy, obsahující neregioregulární PTTA vede ke vzniku neuspořádaných struktur, které se při daném laterálním rozlišení výrazněji neliší. Pro detailnější a přesnější studii je nutno dosáhnout lepšího rozlišení měření.



Obrázek 4.8: Porovnání dvou reprezentativních oblastí povrchu slídy pokrytého PMHT-Br, levý obrázek s viditelnou slídou, pravý obrázek obsahuje velké plochy plného pokrytí slídy. Skenovaná plocha $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$.

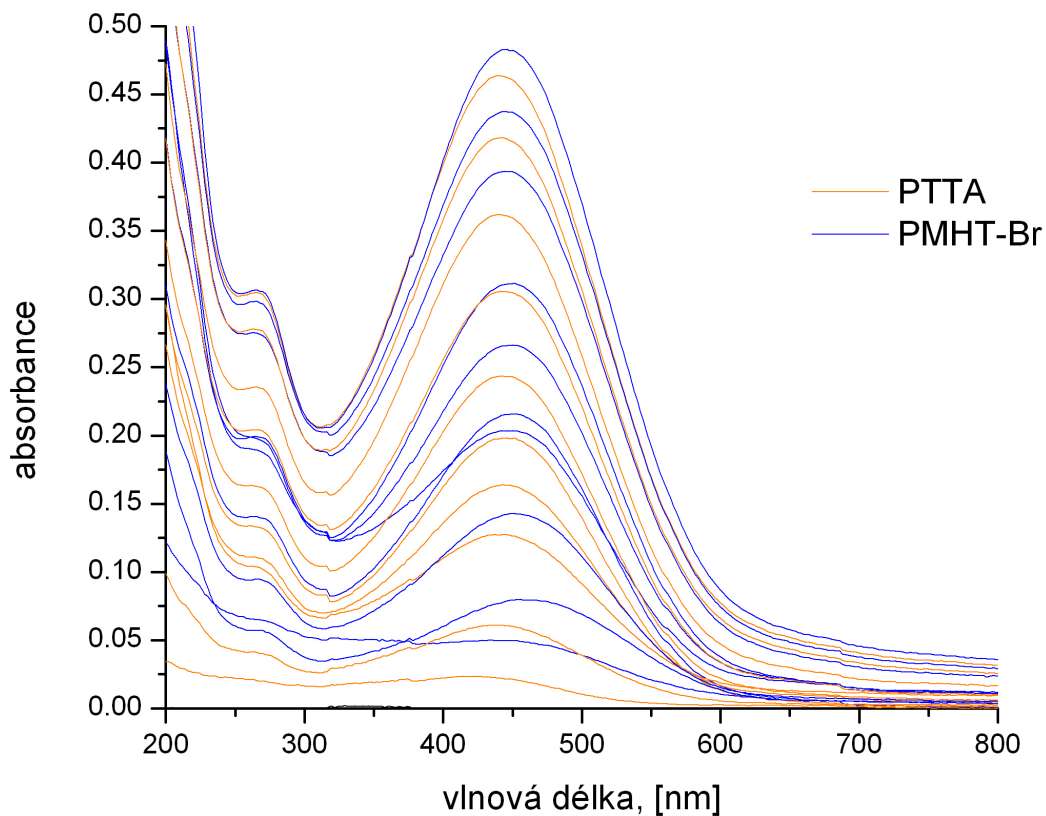


Obrázek 4.9: Porovnání dvou reprezentativních oblastí povrchu slídy pokrytého PMHT-Br, profily k obrázku 4.8.



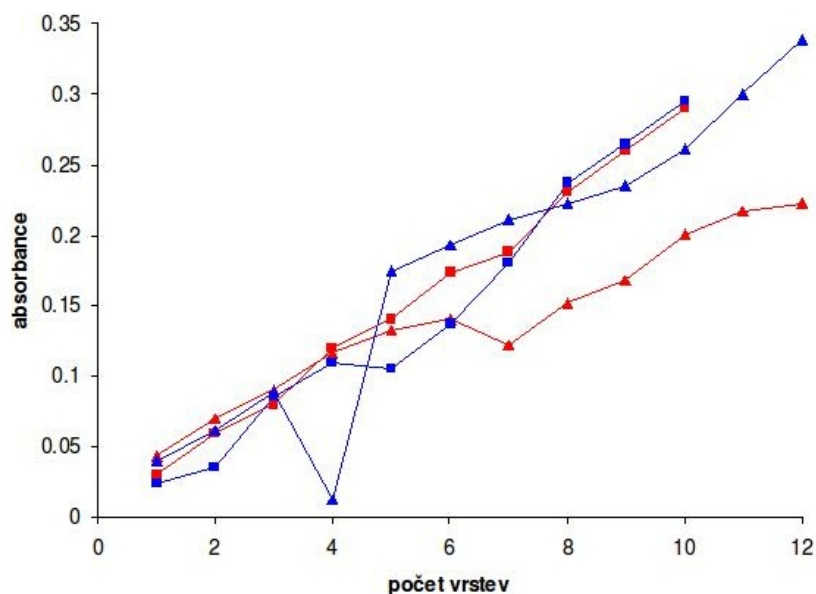
Obrázek 4.10: topografie AFM vzorků deponovaných na slídě. (a), (b): skenovaná plocha $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$, (c) – (f): skenovaná plocha $500\text{nm} \times 500\text{nm}$; jednovrstevné PMHT-Br (a), (c) a PTTA (b), (d); dvouvrstvé PMHT-Br + PTTA (e) a PTTA + PMHT-Br (f).

4.4 Adsorpce polymerů na silanizované sklo



Obrázek 4.11: Závislost absorpčního spektra na počtu nanesených vrstev PTTA v THF o koncentraci $2 \cdot 10^{-3}$ (červené křivky) a PMHT-Br v MeOH o koncentraci $2 \cdot 10^{-3}$ (modré křivky) na silanizované sklo. Čas depozice jedné vrstvy 20 min, naneseo 20 vrstev. Měřeno při pokojové teplotě.

- Níže uvedené hodnoty absorbancí se vztahují k oboustranně naneseným vrstvám polymerů na substráty ze silanizovaného křemenného skla
- Použité roztoky PTTA a PMHT-Br mají absorpční maxima při 397 a 439 nm.
- Na podložku tvořenou silanizovaným křemenným sklem bylo adsorbováno celkem 20 alternujících vrstev PTTA a PMHT-Br. První nane-



Obrázek 4.12: Závislost maximálních přírůstků absorbance polyelektrolytů v závislosti na počtu nanesených vrstev:

na oxidu titaničitém: PMHT-Br (vzorek č. 6) – červené trojúhelníky, měřeno při 485 – 506 nm, PTTA (vzorek č. 6) – modré čtverce, měřeno při 363 – 371 nm; na silanizovaném křemenném skle: PMHT-Br – červené čtverce, měřeno při 481 – 492 nm, PTTA – modré trojúhelníky, měřeno při 422 – 427 nm. Měřeno při pokojové teplotě.

sená vrstva PTTA měla absorpční maximum u 424 nm a první vrstva PMHT-Br u 481 nm. První dvouvrstva nejvíce absorbovala u 438 nm. Celková absorbance multivrstevného polymerního systému činila cca 0,48. Přírůstek absorbance příslušející PTTA činil 0,30 a jeho absorpční maximum se pohybovalo kolem 480 nm. Přírůstek absorbance příslušející PMHT-Br činil 0,29 a absorpční maximum se pohybovalo v rozmezí 480 až 492 nm. Přírůstek odpovídající jedné vrstvě PMHT-Br byl prakticky neměnný (0,3 na jednu vrstvu). Absorpční maximum celkového příspěvku se pohybovalo v rozmezí od 424 do 460 nm. Pro úplnost jsou uvedeny i obdobné hodnoty pro první vrstvu PTTA adsorbovanou na

slídu, která měla absorpční maximum při 433 nm a první dvouvrstva adsorbovaná na slídu měla absorpční maximum při 471 nm.

- Přírůstek odpovídající jedné průměrné vrstvě PMHT-Br multivrstvy na silanizovaném křemenném skle byl prakticky neměnný a mírně vyšší, než průměrný přírůstek odpovídající jedné vrstvě PMHT-Br multivrstvy na TiO_2 (vzorek č. 6, obrázek 4.12).
- Pokles absorpance 4. vrstvy PTTA má náhodný charakter a byl způsoben chybami měření spojenými s ručním provedením experimentu. Nasvědčuje tomu stabilní růst sousedních vrstev opačně nabitého PMHT-Br viz. obrázek 4.12.

Absorpční maxima obou polymerů jsou posunuta k delším vlnovým délkám oproti roztokům, ale nedosahují hodnot pevné fáze (660 nm pro PMHT-Br). Optické vlastnosti prvních 2 – 3 vrstev adsorbovaných polymerů jsou silně ovlivněny substrátem, který svojí translační symetrií ovlivňuje vlastnosti a uspořádanost adsorbovaného polymeru. V daném případě slída podporuje uspořádanost nanášených polymerů více, než silanizované sklo. Povrch slídy představuje hladký substrát s krystalickou strukturou, kdežto povrch silanizovaného křemenného skla není rovný a proto zabraňuje uspořádávání se adsorbovaných polymerních řetězců.

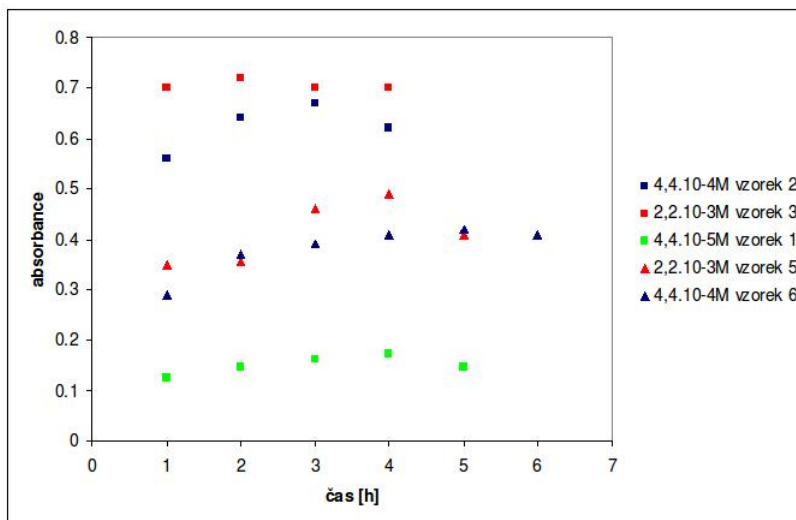
Přírůstek odpovídající jedné průměrné vrstvě PMHT-Br multivrstvy na silanizovaném křemenném skle je prakticky neměnný a mírně vyšší, než průměrný přírůstek odpovídající jedné vrstvě PMHT-Br multivrstvy na TiO_2 (vzorek č. 6, obrázek 4.12). Zmíněný rozdíl je zřejmě způsoben odstraněním části polymerních vrstev nanášených na TiO_2 a jejich příčiny jsou blíže popsány v podkapitole 4.6. Pomineme-li odmyváání části multivrstev deponovaných na oxidu titaničitým, za povšimnutí stojí přibližně stejná absorpance vrstev nanesených na obou typech podložek (obrázek 4.12). Vzhledem k tomu, že křemenné sklo lze považovat za relativně rovný povrch, jsou zřejmě multivrstvy polyelektrolytů v systému s oxidem titaničitým deponovány na relativně rovném povrchu oxidu titaničitého s plně vyplněnými póry PTTA

polymerem nebo prostorová struktura porézního oxidu titaničitého potlačuje růst multivrstev. Preferenční sorpci PTTA v průběhu nanášení multivrstev lze též vyloučit, protože v daném případě by přírůstek PTTA převyšoval přírůstek PMHT-Br v porovnání s obdobným systémem na silanizovaném křemenném skle.

4.5 Adsorpce polymerů na čistý TiO_2

Celkový vzhled vzorků: adsorbované polymerní vrstvy na substrátech č. 2, 3, 5 a 6 jsou pozorovatelné pouhým okem a jsou výrazné. Vzorky s adsorbovaným čistým polymerem PTTA jsou zbarveny žlutě a vzorky s PMHT-Br nebo alternujícími vrstvami polymerů jsou zbarveny oranžově až červeně.

Vzorek č. 3 byl ponechán jako reference pro další měření



Obrázek 4.13: Časový průběh absorbance vrstev PTTA adsorbovaných z roztoku v methanolu o různých koncentracích; velikost pórů TiO_2 vzorků 1 – 3 byla 5 – 10 nm, velikost pórů TiO_2 vzorků 5 a 6 byla 40 – 70 nm. Měřeno při pokojové teplotě.

Analýzou optických absorpčních spekter po adsorpci první vrstvy na TiO_2 substráty byla učiněna následující pozorování (viz. obrázek 4.13):

- Hodnota absorpce adsorbované vrstvy PTTA z roztoků o koncentracích $2,2 \cdot 10^{-3}$ M a $4,4 \cdot 10^{-4}$ M v případě adsorbce na substráty se stejnou strukturou pórů je podobná, přičemž absorpce první vrstvy nanesené na substráty o velikosti pórů 5 – 10 nm činí přibližně 0,7 pro roztok o koncentraci $2,2 \cdot 10^{-3}$ M (vzorek č. 2) a 0,6 pro roztok o koncentraci $4,4 \cdot 10^{-4}$ M (vzorek č. 3). Absorpce první vrstvy nanesené na anatasové substráty o velikosti pórů 40 – 70 nm je pro oba použité roztoky stejná a dosahuje hodnoty přibližně 0,4 (vzorky č. 5 a 6). Absorpce polymerní vrstvy adsorbované z roztoku PTTA o koncentraci $4,4 \cdot 10^{-5}$ M na substrát s póry o velikosti 5 – 10 nm je výrazně nižší a její hodnota činí 0,12.
- K adsorpci polymeru PTTA na povrch TiO_2 dochází během první hodiny po ponoření substrátu do roztoku polymeru pro všechny testované koncentrace. Další podíly polymeru se adsorbují pomaleji. Adsorpce je prakticky ukončena mezi 4. až 6. hodinou.
- Maximální množství adsorbovaného PTTA je závislé jak na koncentraci polymeru, tak na velikosti pórů v TiO_2 .
- Maximální absorpce vrstvy PMHT-Br polymeru na anatasu (vzorek č. 4) nepřevyšuje 0,1 po první depozici.

Absorpce první vrstvy PTTA z roztoků o koncentraci $2,2 \cdot 10^{-3}$ M a $4,4 \cdot 10^{-4}$ M je výrazně vyšší oproti obdobně naneseným vrstvám na hladké povrchy (například slída, silanizované křemenné sklo). Jde o důsledek větší adsorpční plochy mezoporézního anatasového substrátu. Póry o velikosti 5 – 10 nm mají zřejmě větší povrch, který umožňuje adsorpci většího množství polymeru oproti vzorkům s většími póry. K vyšší absorpenci v případě vzorků č. 2 a 3 oproti vzorkům č. 5 a 6 může přispívat i změna absorpčního koeficientu v důsledku intenzivnějších interakcí mezi molekulami polymeru

a substrátu nebo v jeho vyšší schopnost rozptylovat záření a tím ovlivňovat výsledné transmisní optické spektrum vzorků.

V případě vzorku č. 1 nanášeného z roztoku o nejnižší použité koncentraci je maximální množství adsorbovaného polymeru dáno jeho nízkou koncentrací v roztoku a proto po dosažení rovnováhy mezi adsorbovaným množstvím polymeru na substrátu a množstvím polymeru v roztoku. Množství adsorbovaného polymeru je nižší, než maximální možné množství polymeru adsorbovaného na substrát o daných parametrech.

4.6 Depozice alternujících multivrstevných systémů

Experiment se prováděl ručně a ne automaticky, proto se při měření absorpčních spekter měnilo místo měření a tudíž ne všechna optická absorpční spektra pocházejí ze stejného místa. Vzhledem ke značné nehomogenitě vzorku jsou proto možné jisté odlišnosti některých spekter od ostatních.

Při analýze závislosti absorpance na počtu a typu nanesených polymerních vrstev se zjistilo, že:

- V případě PMHT-Br (vzorek č. 1) je absorpance polymeru z roztoku o koncentraci $2,2 \cdot 10^{-3}$ M přibližně rovna 0,17 a prakticky se s časem nemění.
- Maximální absorpance multivrstev se silnou první vrstvou činí 0,35 na jednu vrstvu TiO_2 (vrstva TiO_2 je na obou stranách vzorku), v případě vzorku č. 6 je absorpance nižší a růst multivrstvy má stoupající tendenci.
- Při nanášení většího množství alternujících vrstev v případě vzorků č. 2 a 5 nedochází ke kontinuálnímu růstu multivrstev, nárůst a pokles absorpance nese náhodný charakter.

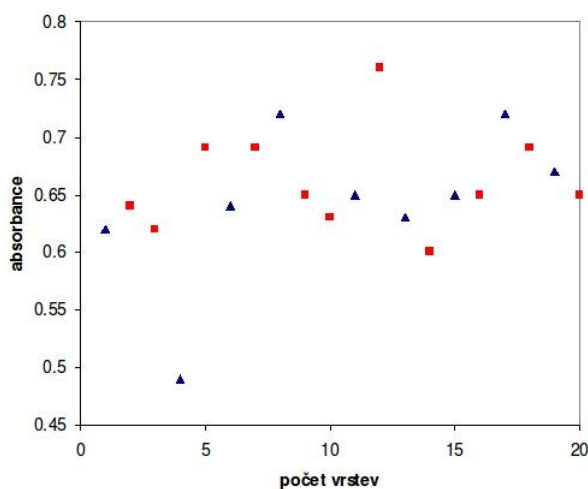
- Absorbance vzorku č. 6 po nanesení první vrstvy činila 0,2 přepočteno na jednu vrstvu TiO_2 a následně došlo k postupnému růstu poměrně stabilní multivrstvy. Celkové maximum absorpční křivky je na obrázku č. 4.16 vyneseno v závislosti na počtu nanesených vrstev. Absorpční maximum se pohybovalo v intervalu 417 – 427 nm. Pokles bodu č. 10 je zřejmě vyvolán chybou měření. Vzorek je nehomogenní a proto data získaná z různých míst se mohli značně lišit. Tuto myšlenku podporuje i fakt, že absorbance předchozí a následující vrstvy PTTA na obrázku č. 4.16 a absorbance bodu č. 5 na obrázku č. 4.12 tomuto poklesu nenasvědčují.
- Na obrázku č. 4.12 je též zřetelné, že při nanášení 7. vrstvy PMHT-Br došlo k odmytí části multivrstvy. Vysvětluje to i mírný pokles absorbance počínaje bodem č.16 na obrázku č. 4.16. Pokles celkové absorbance bodů č. 22 a 24 na obrázku č. 4.16 a neustálý růst absorbance při nanášení vrstev č. 23 a 25 lze vysvětlit posunem absorpčního maxima příspěvku nanášených vrstev PMHT-Br k 485 – 508 nm, které již méně přispívají k celkovému absorpčnímu maximu u 417 – 427 nm.
- Ve spektrech jsou přítomna další maxima. Tato maxima při vynášení absorpčních spekter na ose $1/\lambda$ vykazují periodicitu.

Na základě těchto pozorování byly vyvozeny následující závěry:

- Na základě periodicity maxim ve spektrech vzorku č. 6 byla pomocí vztahu

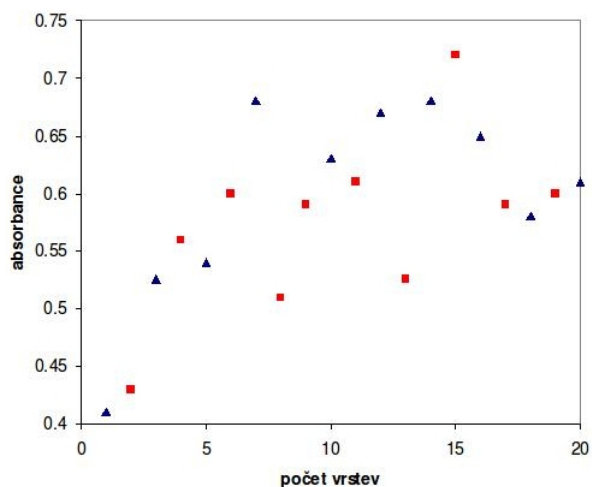
$$d = \frac{1}{2n} \left(\frac{1}{\lambda_{k+1}} - \frac{1}{\lambda_k} \right)^{-1} \quad (4.1)$$

kde λ_{k+1} a λ_k jsou vlnové délky sousedících maxim a n je index lomu anatasu = 2,49 vypočtena předpokládaná tloušťka TiO_2 vrstvy vzorku č. 6, 1,0 μm . Reálná tloušťka dané vrstvy činí 200 – 300 nm. Nejpravděpodobněji je periodicitu maxim způsobena vyšší reflexí na rozhraní anorganické složky a vrchní vrstvy polymeru, která způsobuje vznik interference.



Obrázek 4.14: Závislost absorbance vzorku č. 2 na počtu vrstev alternujících polymerů. Použity roztoky PTTA v THF o koncentraci $4,4 \cdot 10^{-4} \text{M}$ (modré trojúhelníky) a PMHT-Br v MeOH o koncentraci $2,2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ (červené čtverce); velikost pórů TiO_2 5 – 10 nm; $\lambda_{max} = 412 - 416 \text{ nm}$. Měřeno při pokojové teplotě.

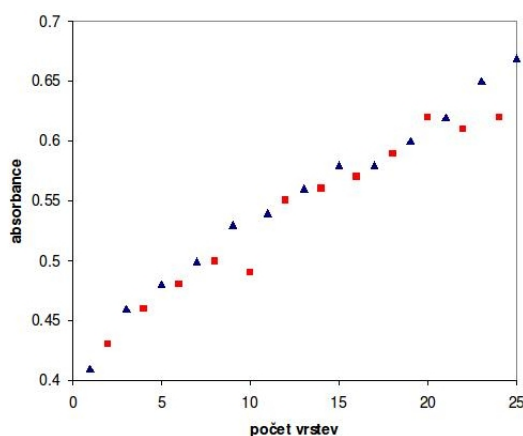
- Absorbance vrstvy PMHT-Br (vzorek č. 4) je v porovnání s absorbancí PTTA z roztoku o stejné koncentraci nevýrazná (0,17), ale stále převyšuje absorbanci podobně připravených vrstev na silanizovaném křemenu zhruba 2 – 3 krát. Absorbance dané vrstvy PMHT-Br řádově odpovídá průměrné absorbanci přírůstku PMHT-Br vrstvy vzorku č. 6, který byl připraven z roztoku polykationtu o stejné koncentraci. Daný přírůstek je s časem prakticky neměnný a tudíž na nanesení jedné vrstvy PMHT-Br postačuje 30 – 60 min.
- Taktéž lze předpokládat, že PMHT-Br není vhodný na sorpci první vrstvy protože je stejně nabitý, jako povrch anatasu a odpuzivé síly mezi jejich nabitými funkčními skupinami brání výraznější adsorpci PMHT-Br.
- Popsaná zjištění jsou v souladu s předpokladem, že PTTA je prefe-



Obrázek 4.15: Závislost absorbance vzorku č. 5 na počtu vrstev alternujících polymerů. Použity roztoky PTTA v THF o koncentraci $2,2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ (modré trojúhelníky) a PMHT-Br v MeOH o koncentraci $2,2 \cdot 10^{-4} \text{M}$ (červené čtverce); velikost pórů TiO_2 40 – 70 nm; $\lambda_{max} = 402 - 415 \text{ nm}$. Měřeno při pokojové teplotě.

renčně sorbováno na povrch TiO_2 .

- V případě vzorků č. 2 a 5 zřejmě dojde k zaplnění pórů nebo adsorpci a ucpání pórů již při nanesení první vrstvy. Vrstva je tlustá a ne všechny molekuly PTTA jsou vázány k povrchu Coulombicky. Proto při nanesení vrstvy opačně nabitého polymeru buď dochází k jejich uvolnění do roztoku opačně nabitého polymeru. Uvolňování polyelektrolytu do roztoku polymeru obsahujícího opačně nabitě skupiny vede ke vzniku sraženiny. Vznik sedimentu však nebyl pozorován. Nové vrstvy polymeru mohou být též smývány při oplachování vzorků rozpouštědly.
- V případě nanášení multivrstev na vzorek č. 6 nedošlo k odmývání vrstev polymerů. V důsledku nižší koncentrace použitého roztoku PTTA a větší velikosti pórů nedošlo po adsorpci první vrstvy k úplnému vyplnění pórů dostatečným množstvím materiálu.



Obrázek 4.16: Závislost absorbance vzorku č. 6 na počtu vrstev alternujících polymerů. Použity roztoky PTTA v THF o koncentraci $4,4 \cdot 10^{-4} \text{M}$ (modré trojúhelníky) a PMHT-Br v MeOH o koncentraci $2,2 \cdot 10^{-4} \text{M}$ (červené čtverce); velikost pórů TiO_2 činí 40 – 70 nm; $\lambda_{max} = 414 - 427 \text{ nm}$. Měřeno při pokojové teplotě.

- Pokus o nanášení multivrstev v případě vzorku č. 5, kdy koncentrace PTTA je řádově vyšší, než PMHT-Br, došlo k rychlému růstu druhé vrstvy PTTA a k destabilizaci multivrstvy v důsledku odpuzivých sil mezi jednotlivými molekulami PTTA a snazšímu odmytí vznikající multivrstvy. Destabilizaci vrchní části multivrstev v důsledku odpuzivých sil uvnitř tlustší vrstvy PTTA a odmytí vzorku při oplachování nelze od sebe, vzhledem k povaze postupu nanášení vrstev, jasně odlišit.
- Na rozdíl od tlustých filmů PHMT-Br a polymeru rozpuštěného ve špatném rozpouštědle při přechodu polymerního roztoku do pevné fáze nebyl pozorován posun absorpčního maxima k delším vlnovým délkám. To znamená, že vzájemná interakce π -orbitalů sousedních řetězců je v takto připravených vrstvách omezena. K omezení uspořádanosti polymeru dochází obecně v tenkých vrstvách, kdy se při růstu vrstvy uplatní interakce s podložkou a vzájemné interakce polymerních řetězců jsou potlačeny. Tyto silné interakce mohou obecně mít jak pozitivní, tak

negativní vliv na uspořádanost polymeru. V případě, že podložka má uspořádanou strukturu a translační symetrie na povrchu podložky odpovídá periodicitě v polymerním řetězci, může docházet k epitaxnímu růstu a vzniku uspořádané vrstvy.

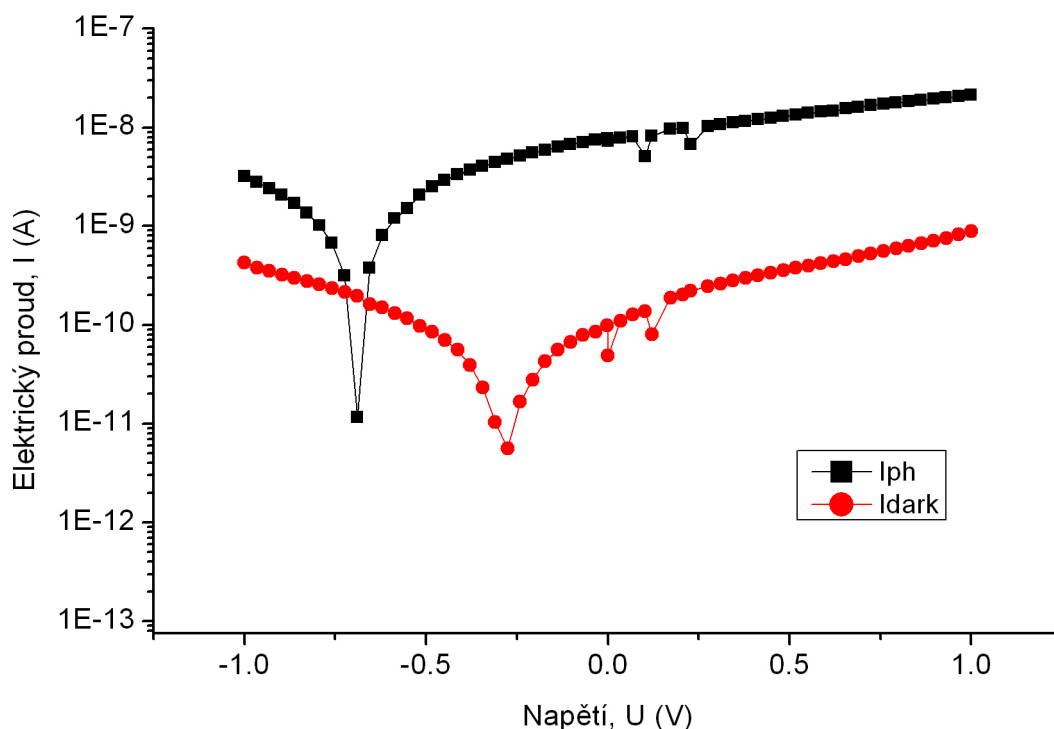
4.7 Fotovoltaické charakteristiky

Na obrázku 4.17 jsou zobrazeny voltampérové charakteristiky vzorku $\text{TiO}_2/$ / (PTTA a PMHT-Br) , vzorek č. 2, měřené ve tmě a při osvětlení ve vakuu za pokojové teploty. Měřený elektrický proud je překvapivě velmi nízký, avšak charakteristiky článku byly dobře měřitelné. Při kladném napětí na F:SnO₂ elektrodě byl proud v absolutní hodnotě překvapivě vyšší, což je v rozporu s charakterem nosičů náboje v TiO_2 , který je polovodičem typu N v polythiofenu, který je známý jako polovodič typu P. V tom případě by měl být vzorek při kladném napětí na F:SnO₂ elektrodě v závěrném směru.

Temnotní charakteristika však vykazuje nesymetrii vzhledem k polaritě elektrod – voltampérová charakteristika protíná osu x při hodnotě napětí $U_i = -0,28 \text{ V}$. Při nulovém napětí protéká obvodem elektrický proud $I(0) \sim \sim 10^{-10} \text{ A}$, přičemž vrchní Au elektroda byla vzhledem k F:SnO₂ elektrodě polarizována kladně. Tento proud byl po dobu měření cca 4 hodiny stabilní. Vzhledem k napětí U_i byla voltampérová charakteristika symetrická, usměrňující chování článku nebylo pozorováno.

Při osvětlení bílým světlem se napětí U_i posunulo o 0,4 V směrem k záporným hodnotám. Směr posunu je v souladu s předpokládaným typem vodivosti TiO_2 a polymeru.

Z voltampérové charakteristiky vzorku při osvětlení vynesené v lineární škále (obr. 4.18) byla odečtena hodnota napětí naprázdno $U_{oc} = 0,68 \text{ V}$ a hodnota fotoproudu nakrátko $I_{sc} = 7,2 \cdot 10^{-9} \text{ A}$. Kvalitu fotočlánku udává plnicí faktor $FF = U_{oc} \cdot I_{sc} / U_{max} \cdot I_{max}$, který určuje poměr maximálního odebíratelného výkonu k výkonu článku při optimálním průběhu voltampérové charakteristiky. Plnicí faktor byl velmi malý, dosahoval hodnoty $FF = 0,5$. Ze



Obrázek 4.17: Voltampérové charakteristiky struktury $\text{TiO}_2/(\text{PTTA}$ a PMHT-Br) (vzorek 2) za tmy (červená křivka) a při osvětlení bílým světlem o intenzitě 20 mW/cm^2 (černá křivka). Proud vyneseno v absolutních hodnotách, polarita vztažena k F:SnO_2 elektrodě. Měřeno při pokojové teplotě.

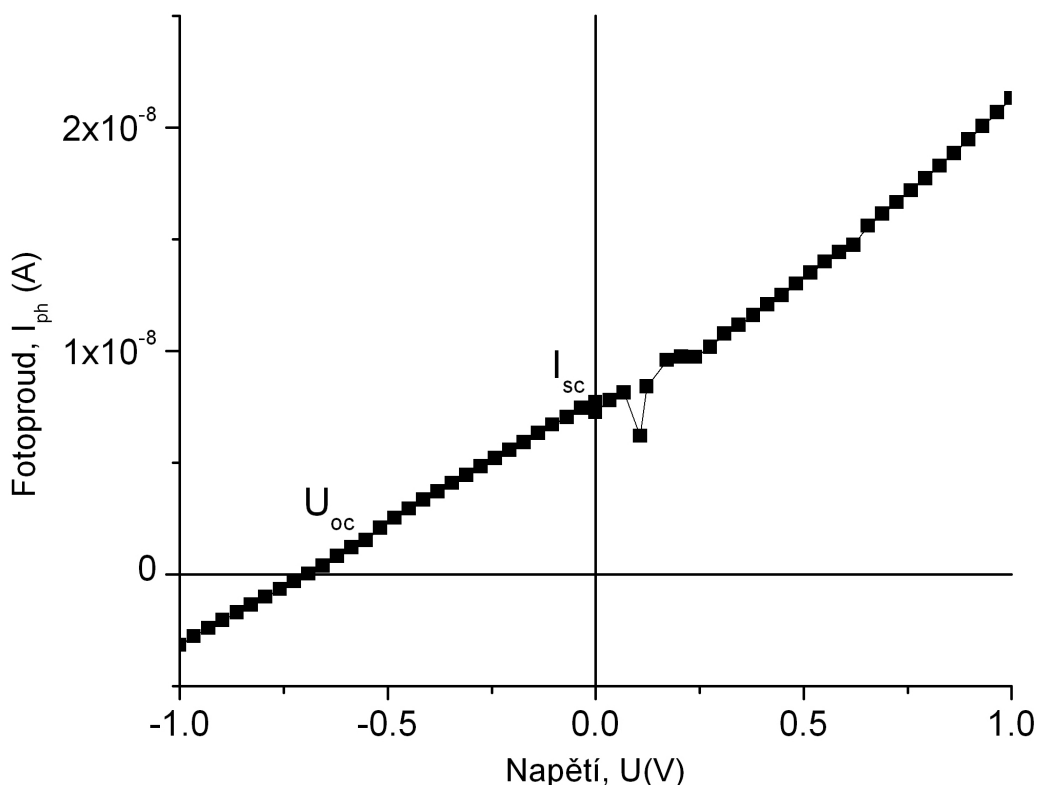
změřených parametrů článku a z intenzity světla byla určena energetická účinnost článku podle vztahu

$$\eta = U_{oc} \cdot I_{sc} FF / \Phi \quad (4.2)$$

kde Φ je intenzita dopadajícího bílého světla. Energetická účinnost byla velmi nízká, dosahovala zanedbatelné hodnoty $2 \cdot 10^{-4}\%$.

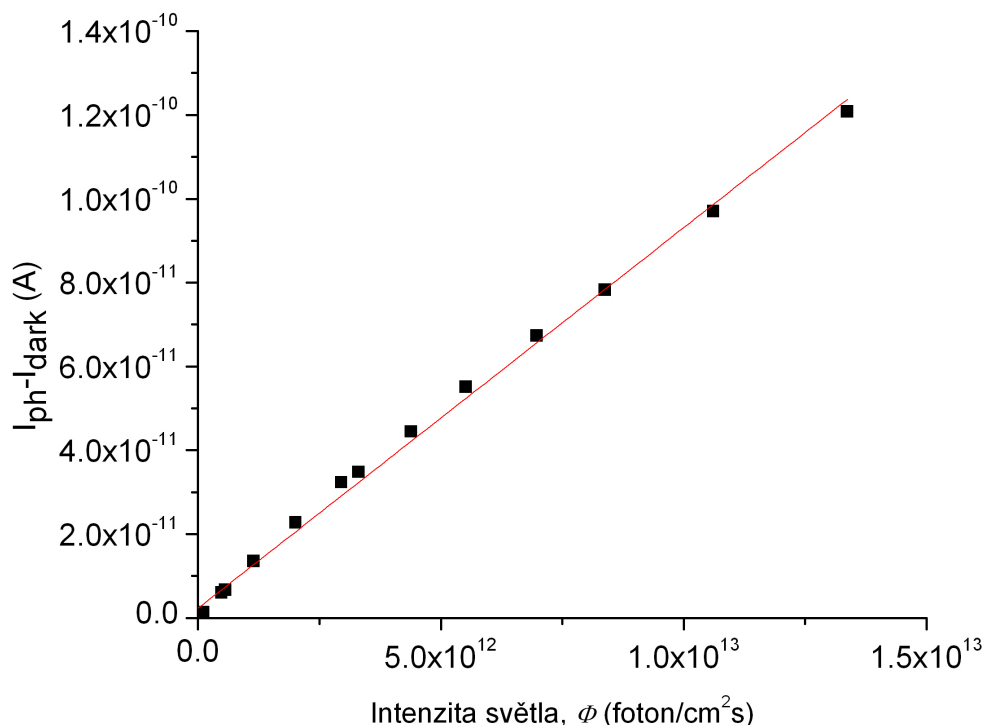
Na obrázku 4.19 je vynesena závislost fotoproudu I_{sc} na intenzitě dopadajícího monochromatického světla o vlnové délce 450 nm .

Závislost I_{sc} na intenzitě světla je lineární a proto bylo možno určit spektrální účinnost článku normováním na dopadající intenzitu světla a nebylo



Obrázek 4.18: Určení parametrů článku TiO_2 /(PTTA a PMHT-Br) (vzorek 2) z voltampérové charakteristiky. Měřeno při pokojové teplotě.

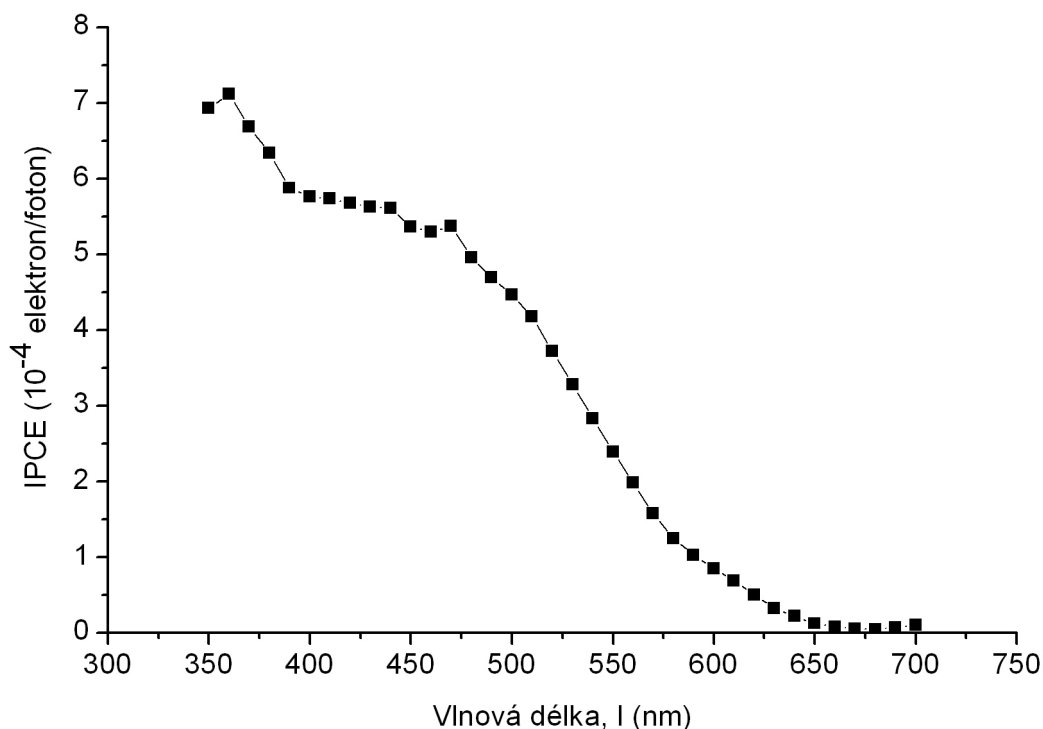
nutno měřit při konstantní intenzitě dopadajícího světla, což by bylo při nízkých hodnotách fotoproudu obtížné. Tato spektrální závislost je uvedena na obrázku 4.20. Ve spektru jsou patrné dvě oblasti: (i) oblast 400 – 650 nm, která odpovídá optické absorpci kationtového a aniontového polymeru, a (ii) nárůst absorpce krátkovlnné oblasti světla $\lambda < 400\text{nm}$, která odpovídá fotoexcitaci TiO_2 . K diskuzi funkce fotovoltaiického článku je třeba uvážit vzájemnou polohu energetických hladin TiO_2 , a polymeru. Anatasová forma TiO_2 má polohu hrany valenčního pásu $E_v = -7,3$ eV a vodivostního pásu $E_c = -4,3$ eV. Poloha HOMO orbitalu polythiofenu je $E_{LUMO} = -5,2$ eV a $E_{LUMO} = -2,9$ eV. Všechny energetické úrovně jsou uváděny vzhledem k energetické hladině vakua. I když nebylo možno polohu HOMO hladiny polymeru PMHT-



Obrázek 4.19: Závislost rozdílu fotoproudu nakrátko a temnotního proudu struktury $TiO_2/(PTTA$ a $PMHT-Br)$ (vzorek 2) na intenzitě světla při osvětlení monochromatickým světlem o vlnové délce 450 nm. Měřeno při pokojové teplotě.

Br v pevné fázi stanovit, lze na základě dat uvedených v literatuře očekávat, že energetická struktura tohoto typu polymeru je dána především hlavním řetězcem a nikoliv bočními skupinami, které nejsou s hlavním řetězcem v konjugaci. Tvaru spektrální závislosti IPCE pak odpovídá následující mechanismus:

- Při osvětlení ve spektrální oblasti 400 – 650 nm dochází po absorpci fotonu polymerem ke vzniku excitonu a následnému přechodu elektronu z LUMO hladiny polymeru do vodivostního pásu TiO_2 , který je díky vzájemné poloze hladin možný.
- Při osvětlení světlem s vlnovou délkou 400 – 600 nm se navíc uplatní



Obrázek 4.20: Spektrální účinnost fotovoltaičského článku TiO_2 /(PTTA a PMHT-Br) (vzorek 2) měřená při pokojové teplotě.

účinná absorpce fotonů ve vrstvě TiO_2 a vytváření volného páru elektron – díra. Protože TiO_2 je dobrý transportní materiál pro elektrony, je záporný náboj transportován k elektrodě $\text{F}:\text{SnO}_2$ a díra přechází do polymeru (resp. elektron z HOMO hladiny polymeru kompenzuje díru v TiO_2), což je opět umožněno díky vzájemné poloze energetických hladin. Hodnota napětí naprázdno U_{OC} je dána rozdílem energie vodivostní hladiny TiO_2 a HOMO hladiny polymeru a podle hodnot uvedených výše by mělo být $U_{OC} = 0,9$ V. Měřená hodnota je nižší, což je možno vysvětlit energetickou bariérou mezi TiO_2 a $\text{F}:\text{SnO}_2$.

V řadě prací autoři použili ve fotovoltaičských člancích Graetzelova typu konjugované polymery na bázi polythiofenu a dosažené účinnosti byly vesměs nižší než v člancích s klasickým kapalným elektrolytem. Např. v práci [62]

byl použit jako transportní polymer poly(3,4-ethyldioxythiofen), PEDOT, a dosažená účinnost byla 0,012 %. Tyto nízké hodnoty energetické účinnosti jsou vysvětlovány špatnou penetrací polymeru do mezoporézní struktury TiO_2 . V našem případě však hodnoty absorbance měřené během sorpce polymeru do vrstvy TiO_2 ukazují, že karboxylová skupina polymeru PTTA napomáhá účinné penetraci polymeru do mezoporézní struktury TiO_2 a polymer by tedy měl být v dobrém kontaktu s povrchem anorganického polovodiče.

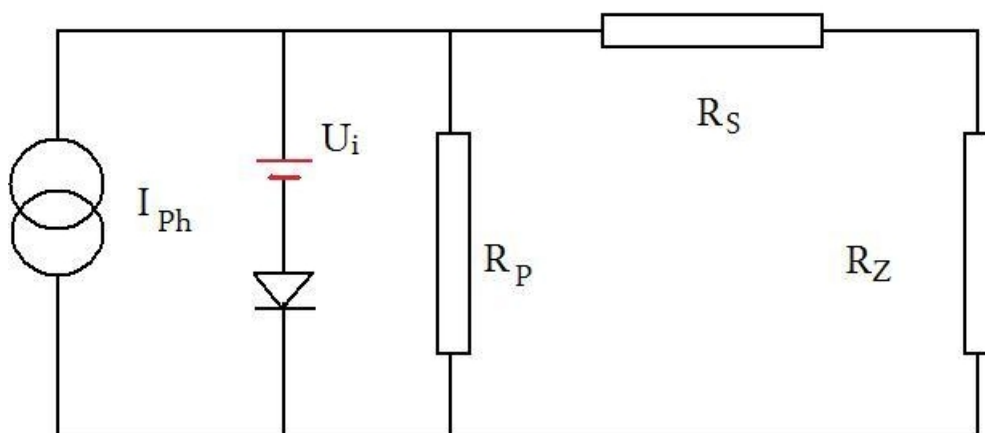
Hodnota IPCE je kromě účinnosti fotogenerace volných nosičů náboje ovlivněna především účinností transportu volných nosičů k příslušné sběrné elektrodě. K diskuzi celkového chování fotovoltaiického článku je třeba uvážit tvar voltampérové charakteristiky. K diskuzi je možno použít náhradní elektrické schéma uvedené na obrázku 4.21. Zde proudový zdroj I_{ph} představuje zdroj fotogenerovaných volných nosičů náboje na rozhraní TiO_2 a polymeru, R_p paralelní odpor k tomuto proudovému zdroji, zahrnující rekombinaci nosičů náboje a tok minoritních nosičů, a R_s je sériový odpor, což je odpor polymerní vrstvy, ve které již nedochází k fotogeneraci náboje (neobsahuje TiO_2 a intenzita světla je po průchodu světla vrstvou vzorku přilehlou ke světelnému zdroji již nízká).

Sériový odpor lze odhadnout ze směrnice voltampérové charakteristiky k_s v bodě U_{OC} a paralelní odpor ze směrnice k_p v bodě $U = 0$. Platí $k_s \sim R_s^{-1}$ a $k_p \sim R_p^{-1}$. V ideálním případě s $FF = 1$, kdy má voltampérová charakteristika pravoúhlý průběh, je $k_s \rightarrow \infty$ a $k_p \rightarrow 0$.

Je zřejmé, že při tvaru V-A charakteristiky tato podmínka splněna není a tyto parazitní odpory negativně ovlivňují funkčnost článku. Zejména velmi malý proud měřený ve tmě i při osvětlení ukazuje na vysokou hodnotu sériového odporu R_s .

Z předchozích měření elektrické vodivosti polymeru PMHT-Br vyplývá, že tento polymer vykazuje nízkou vodivost při pokojové teplotě, ale při zahřátí na teplotu nad 65°C dochází k prudkému nárůstu elektrické vodivosti, která je pravděpodobně iontového typu [51].

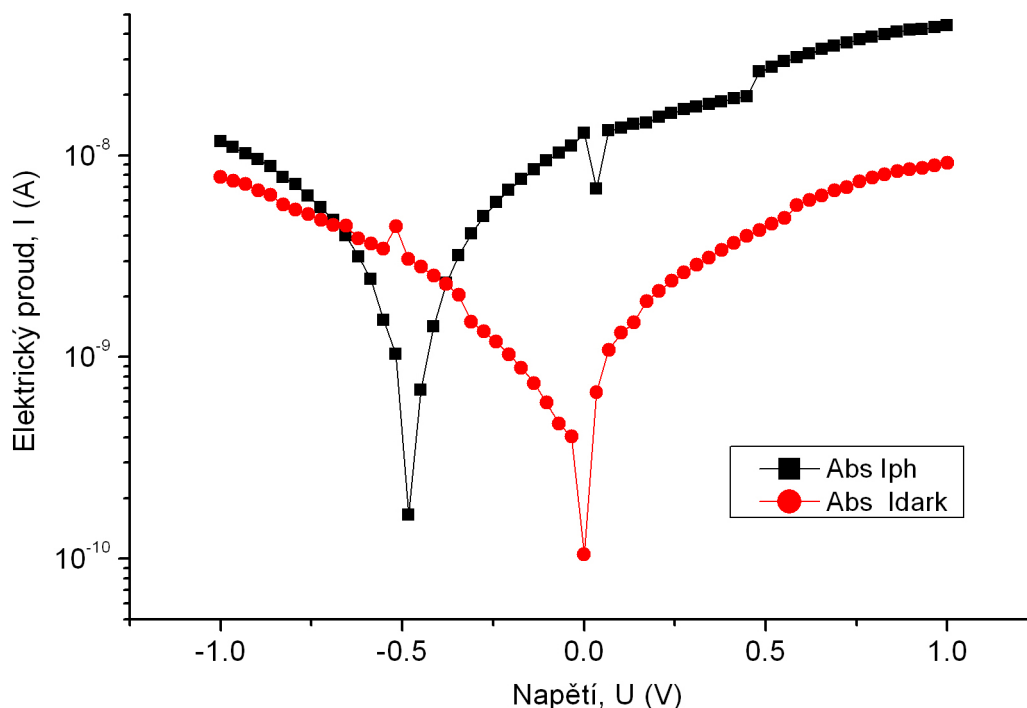
Voltampérové charakteristiky fotovoltaiického článku $\text{TiO}_2/(\text{PTTA a PMHT-}$



Obrázek 4.21: Náhradní elektrické schéma fotovoltaického článku TiO_2 /(PTTA a PMHT-Br). I_{Ph} je zdroj proudu po osvětlení, R_Z je zátěžový odpor, R_S je sériový odpor, R_P je paralelní odpor a U_i je vnitřní galvanické napětí.

Br) ve tmě a při osvětlení bílým světlem měřené při teplotě 100°C a při následném zchlazení na teplotu 10°C jsou uvedeny na obrázcích 4.22 a 4.23. Bylo zjištěno, že při zahřátí na teplotu 100°C dochází k poklesu U_{OC} na hodnotu 0.5 V a nárůstu I_{SC} na hodnotu $1,3 \cdot 10^{-8}\text{ A}$. Zároveň voltampérová charakteristika prochází počátkem, efektivní nárůst U_{OC} je tedy větší. Nárůst vodivosti při vyšších teplotách tedy skutečně zvyšuje účinnost článku, toto zvýšení je však velmi malé, jelikož vrchní vrstva polymeru byla připravena velmi silná, typicky $2\ \mu\text{m}$. U organických fotovoltaických článků na bázi polythiofenu je tato aktivní vrstva běžně v řádu 100 nm . My jsme však použili takto extrémně silné vrstvy, jelikož jsme chtěli omezit možný elektrický zkrat, který je při použití Au vrchní elektrody připravované vakuovou depozicí velmi pravděpodobný. Účelem této práce bylo pouze prokázat možnost použití iontového polymeru v hybridních fotovoltaických článcích a nikoliv optimalizovat parametry článku.

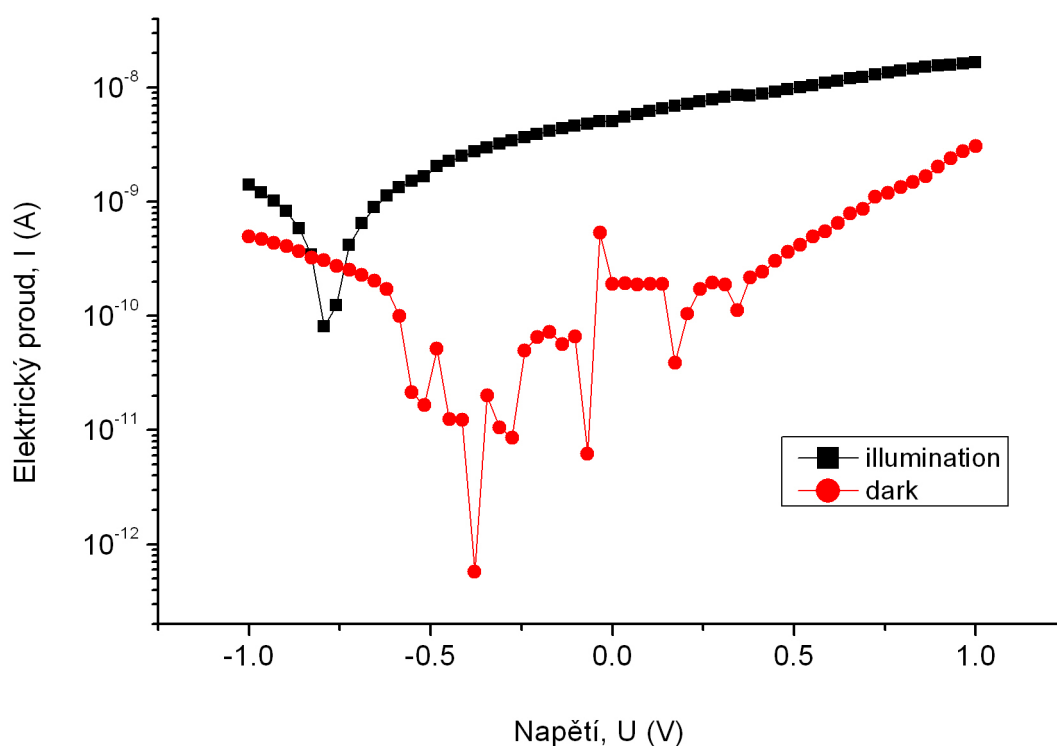
Po opětovném zchlazení článku na teplotu 10°C dochází částečně k návratu parametrů na původní hodnoty, měření jsou však zatížena velkým



Obrázek 4.22: Voltampérové charakteristiky struktury TiO_2 /(PTTA a PMHT-Br) (vzorek 2) za tmy (červená křivka) a při osvětlení bílým světlem o intenzitě 20 mW/cm^2 (černá křivka). Plocha elektrody $0,05 \text{ cm}^{-2}$. Proud vyneseno v absolutních hodnotách, polarita vztažena k F:SnO₂ elektrodě. Měřeno při teplotě 100°C .

elektrickým šumem. Při teplotním cyklu zřejmě došlo k poškození struktury článku, pravděpodobně k přerušení Au elektrody.

Původ proudu ve tmě, který je pozorován při nulovém přiloženém napětí, nebyl sice uspokojivě vysvětlen, ale může být způsoben rozdílem elektrochemických potenciálů Au a TiO_2 a elektrochemickou reakcí na rozhraní TiO_2 /(PTTA a PMHT-Br). Tento rozdíl vytváří elektromotorickou sílu jako v běžném galvanickém článku a v náhradním elektrickém schématu (obrázek 4.21) se projeví jako vnitřní zdroj napětí U_i . Otázkou ovšem zůstává, proč kapacita tohoto článku s rostoucí teplotou klesá.



Obrázek 4.23: Voltampérové charakteristiky struktury TiO_2 /(PTTA a PMHT-Br) (vzorek 2) za tmy (červená křivka) a při osvětlení bílým světlem o intenzitě 20 mW/cm^2 (černá křivka). Proud vyneseno v absolutních hodnotách, polarita vztažena k F:SnO₂ elektrodě. Měřeno při teplotě 10°C .

Kapitola 5

Závěry

1. Spektroskopické studie ukazují na silné ovlivnění konformace polymerního řetězce v roztocích. Tyto konformační změny mají za následek změny v síle interakce mezi sousedními řetězci a projevují se tvorbou agregátů, ve kterých jsou thiofenové skupiny vzájemně uspořádány. Vzájemná interakce π -elektronových orbitalů sousedních řetězců se projevuje posunem optické absorpce k delším vlnovým délkám a vznikem pozorovatelné elektronově-vibrační struktury optických spekter.
2. Byl testován způsob přípravy multivrstvých systémů postupnou sorpcí z roztoku kationtového a aniontového polymeru na různých podložkách. Karboxylový substituent na boční skupině polythiofenu umožňuje lepší penetraci do mezoporézní struktury anatasové formy TiO_2 . Adsorpce polymeru do mezoporézní struktury však není úplná: maximální absorpce polymeru PTTA adsorbovaného na anatas neodpovídá povrchu mezoporezní struktury.
3. Střídavou sorpcí z roztoků polythiofenu s aniontovými a kationtovými bočními skupinami na vrstvu mezoporézní anatasové formy TiO_2 lze připravit fotovoltaický článek Graetzelova typu. Bylo ukázáno, že k účinné adsorpci kationtového polymeru PMHT-Br je třeba provádět adsorpci první vrstvy z polymeru PTTA z roztoku o nízké koncentraci a adsorpci

zastavit před dosažením saturace. Tento jev je možno vysvětlit rychlejší sorpcí polymeru PTTA při ústí pórů a jejich ucpání při vyšším pokrytí polymerem PTTA.

4. Při sorpci polykationtového polymeru na vrstvu neregioregulárního polyaniontového polymeru se uplatňují silné Coulombické interakce, které zamezují pravidelnému uspořádání řetězců kationtového polymeru. To má za následek omezení vzájemných interakcí π -orbitalů hlavních řetězců polykationtového polymeru a proto dochází k posunu absorpčního spektra ke kratším vlnovým délkám oproti tenkým polymerním vrstvám samotného polykationtového polymeru.
5. Fotovoltaický článek byl testován měřením voltampérových charakteristik ve tmě a při osvětlení a byly měřeny spektrální fotoelektrické charakteristiky. Byla potvrzena funkčnost článku, energetická účinnost a stabilita takto připraveného článku při vyšších teplotách však byla velmi nízká.

Kapitola 6

Seznam použitých zkratek

ITO	...	indium tin oxide, směs oxidu inditého a oxidu cíničitého
rpm	...	rotations per minute, počet otáček za minutu
AFM	...	Atomic Force Microscopy, mikroskopie atomárních sil
HOMO	...	Highest Occupied Molecular Orbital, nejvyšší obsazený molekulový orbital
LUMO	...	Lowest Unoccupied Molecular Orbital, nejnižší neobsazený molekulový orbital
PTTA	...	Poly(thiofen-3-yloctová kyselina)
PMHT-Br	...	Regioregulární poly{3-[6-(1-methylimidazolium-3-yl)-hexyl]thiofen-2,5-diyl bromid}
DMSO	...	dimethylsulfoxid
NBS	...	N-bromsukcinimid
THF	...	tetrahydrofuran
P3AT	...	poly(3-alkyl-thiofen-2,5-diyl)
MeOH	...	methanol
UV-VIS	...	ultrafialová a viditelná oblast světla
UV	...	ultrafialová oblast světla
P3HT	...	poly(3-hexylthiofen-2,5-diyl)

Literatura

- [1] Bai, S. J.; Sun, J.-P.; Huang J. -W. and Dang, T. D.: *Solid electrolyte of fully conjugated, water-soluble rigid-rod polymer with articulated backbone for isotropic ionic conductivity*. *Electrochemistry Communications*, 9, 3, 517–521, (2007).
- [2] Elbing, M.; Garcia, A.; Urban, S.; Nguyen, T. Q. and Bazan, G. C.: *In Situ Conjugated Polyelectrolyte Formation*. *Macromolecules*, 41, 23, 9146-9155, (2008).
- [3] (a) Jang, H.; Taranekar, P.; Reynolds, J. R. and Schanze, K. S.: *Conjugated Polyelectrolytes: Synthesis, Photophysics, and Applications*. *Angewandte Chemie-International Edition*, 48, 24, 4300-4316, (2009).
- (b) Hoven, C. V.; Garcia, A.; Bazan G. C. and Nguyen, T. Q.: *Recent Applications of Conjugated Polyelectrolytes in Optoelectronic Devices* *Advanced Materials*, 20, 20, 3793-3810, (2008).
- (c) Taranekar, P.; Qiao, Q.; Jiang, H.; Ghiviriga, I.; Schanze, K. S. and Reynolds, J. R.: *Hyperbranched conjugated polyelectrolyte bilayers for solar-cell applications* *Journal of the American Chemical Society*, 129, 29, 8958-8959, (2007).
- (d) Mwaura, J. K.; Zhao, X.; Jiang, H.; Schanze, K. S. and Reynolds, J. R.: *Spectral broadening in nanocrystalline TiO₂ solar cells based on poly(p-phenylene ethynylene) and polythiophene sensitizers*. *Chemistry of Materials*, 18, 26, 6109-6111, (2006).

- [4] Walters, G. and Parkin, I. V.: *The incorporation of noble metal nanoparticles into host matrix thin films: synthesis, characterisation and applications*. Journal of Materials Chemistry, 19, 5, 574-590, (2009).
- [5] Balcerski, W.; Ryu, S. Y.; Hoffmann, M. R.: *Gas-phase photodegradation of decane and methanol on TiO₂: Dynamic surface chemistry characterized by diffuse reflectance FTIR*. International Journal of Photoenergy, Art. N. 964721, (2008).
- [6] Henderson, M. A.; Otero-Tapia, S.; Castro, M. E.: *The chemistry of methanol on the TiO₂(110) surface: the influence of vacancies and co-adsorbed species*. Faraday Discussions, 114, 114, 313-329, (1999).
- [7] Barton, A. F. M. *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*; CRC Press Inc.: Boca Raton, FL, 1983.
- [8] Yamamoto, T.; Komarudin, D.; Arai, M.; Lee, B.L.; Suganuma, H.; Asakawa, N.; Inoue, Y.; Kubota, K.; Sasaki, S.; Fukuda, T.; Matsuda, H.: *Extensive studies on pi-stacking of poly(3-alkylthiophene-2,5-diyl)s and poly(4-alkylthiazole-2,5-diyl)s by optical spectroscopy, NMR analysis, light scattering analysis, and X-ray crystallography*. Journal of the American Chemical Society, 120, 9, 2047 – 2058, (1998).
- [9] Tashiro, K.; Minagawa, Y.; Kobayashi, M.; Morita, S.; Kawai, T.; Yoshino, K.: *Structure and thermochromic solid-state phase-transition of poly(3-alkylthiophene) - [3] effects of alkyl side-chain length on the phase transitional behavior*. Synthetic Metals, 55, 1, 321-328, (1993).
- [10] Borroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; MacKay, K.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Holmes, A. B.: . Nature, 1990, 347, 539.
- [11] Inganas, O.; Salaneck, W. R.; Osterholm, J. E.; Laakso, J.: *Thermochromic and solvatochromic effects in poly(3-hexylthiophene)*. Synthetic Metals, 22, 4, 395-406, (1988).

- [12] Themans, B.; Salaneck, W. R.; Bredas, J.L.: *Theoretical-study of the influence of thermochromic effects on the electronic-structure of poly(3-hexylthiophene)*. Synthetic Metals, 28, 1-2, C359-C364, (1989).
- [13] Iwasaki, K.; Fujimoto, H.; Matsuzaki, S.: *Conformational-changes of poly(3-alkylthiophene)s with temperature and pressure*. Synthetic Metals, 63, 2, 101-108, (1994).
- [14] Tashiro, K.; Ono, K.; Minagawa, Y.; Kobayashi, M.; Kawai, T.; Yoshino, K.: *Structure and thermochromic solid-state phase-transition of poly(3-alkylthiophene)*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 29, 10, 1223-1233, (1991).
- [15] Chen, S. A.; Ni, J. M.: *Structure properties of conjugated conductive polymers .1. neutral(3-alkylthiophene)s*. Macromolecules, 1992, 25, 23, 6081-6089.
- [16] Yoshino, K.; Nakajima, S.; Gu, H.B.; Sugimoto, R.: *Absorption and emission spectral changes in a poly(3-alkylthiophene) solution with solvent and temperature*. Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters, 26, 12, L2046-L2048, (1987).
- [17] Pron, A.; Lapkowski, M.; Zagorska, M.; Glowczyk, J.; Lefrant, S.: *In-situ Raman spectroscopical studies of poly(3,3'-dibutoxy-2,2'-bithiophene)*. Macromolecules, 28, 13, 4644-4649, (1995).
- [18] Roux, C.; Bergeron, J. Y.; Leclerc, M.: *Thermochromic properties of polythiophenes - structural aspects*. Makromolare Chemie- Macromolecular chemistry and physics, 194, 3, 869-877, (1993).
- [19] Rughooputh, S. D. D. V.; Hotta, S.; Heeger, A. J.; Wudl, F.: *Chromism of soluble polythioenylenes* Journal of Polymer Science Part B -Polymer Physics, 25, 5, 1071-1078, (1987).

- [20] Van De Leur, R. H. M.; De Ruiter, B.; Breen, J.: *Dielectrical and dynamic mechanical properties of three poly(3-N-alkylthiophene)s*. Synthetic Metals, 55-57, 4956-4961, (1993).
- [21] Ahlskog, M.; Paloheimoand, J.; Stubb, H.: *Thermochromism in Langmuir-Blodgett films of polyalkylthiophenes* Synthetic Metals, 55-57, 3830-3835, (1993).
- [22] K. Faid, M. Leclerc, Journal of the Chemical Society-Chemical communications, 11, 962-963, (1993).
- [23] Salaneck, W. R.; Inganas, O.; Themans, B.; Nilsson, J. O.; Sjogren, B.; Osterholm, J. E.; Bredas, J. L.; Svensson, S.: *Thermochromism in poly(3-hexylthiophene) in solid-state - a spectroscopic study of temperature-dependent conformational defects*. Journal of Chemical Physics 89, 8, 4613-4619, (1988).
- [24] Winokur, M. J.; Spiegel, D.; Kim, Y.; Hotta, S.; Heeger, A. J.: *Structural and absorption studies of the thermochromic transition in poly(3-hexylthiophene)*. Synthetic Metals, 28, 1-2, C419-C426, (1989).
- [25] Yoshino, K.; Love, P.; Onoda, M.; Sugimoto, R.: *Dependence of absorption-spectra and solubility of poly(3-alkylthiophene) on molecular structure of solvent* Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters, 27, 12, L2388-L2391, (1988).
- [26] Yoshino, K.; Manda, Y.; Sawada, K.; Onoda, M.; Sugimoto, R.: *Anomalous dependences of luminiscence of poly(3-alkylthiophene) on temperature and alkyl chain-length*. Solid State Communications, 69, 2, 143-146, (1989).
- [27] Roux, C.; Leclerc, M.: *Thermochromic properties of polythiophene derivatives - formation of localized and delocalized conformational defects*. Chemistry of Materials, 6, 5, 620-624, (1994).

- [28] Yoshino, K.; Nakajima, S.; Park, D. H.; Sugimoto, R.: *Thermochromism, photochromism and anomalous temperature-dependance of luminiscence in poly(3-alkylthiophene) film* Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters, 27, 4, L716-L718, (1988).
- [29] Yoshino, K.; Park, D. H.; Park, B.; Onoda, M.; Sugimoto, R.: *Large change of electrical-conductivity and absorption-spectrum of poly(3-alkylthiophene) at the solid-liquid phase-transition.* Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters, 27, 9, L1612-L1615, (1988).
- [30] Watanabe, I.; Shimidzu, T.: *Thermochromic and photoluminescent properties in Langmuir-Blodgett multilayer thin-films containing poly(3-dodecylthiophene).* Thin Solid Films, 205, 2, 270-273, (1991).
- [31] Kawai, T.; Nakazono, M.; Yoshino, K.: *Effects of thermal-treatment on properties and higher-order structure of poly(3-alkylthiophene) an their relaxation behavior.* Synthetic Metals, 69, 1-3, 379-380, (1995).
- [32] Inganas, O.; Gustafsson, G.; Salaneck, W. R.; OSTERHOLM JE.; LAAKSO, J.: *Thermochromism in thin-films of poly(3-alkylthiophenes)* Synthetic Metals, 28, 1-2, C377-C384, (1989).
- [33] Cloutier, R.; Leclerc, M.: *Poly(3,3'-dibutoxy-2,2'-bithiophene) - a new highly conjugated polythiophene derivative.* Journal of Chemical society-chemical communications, 17, 1194-1195, (1991).
- [34] Daoust, G.; Leclerc, M.: *Structure property repationships in alkoxy-substituted polythiophenes.* Macromolecules, 24, 2, 455-459, (1991).
- [35] Leclerc, M., Daoust, G.: *Structural effects in alkyl and alkoxy substituted polythiophenes.* Synthetic Metals, 41, 1-2, 529-532, (1991).
- [36] Roux, C.; Leclerc, M.: *Rod-to-coil transition in alkoxy-substituted polythiophenes.* Macromolecules, 25, 8, 2141-2144, (1992).

- [37] Bolognesi, A; Porzio, W; Provasoli, F., Ezquerra, T.: *The thermal-behavior of low-molecular-weight poly(3-decylthiophene)*. Makromolekulare Chemie - Macromolecular chemistry and Physics, 194, 3, 817-827, (1993).
- [38] Salaneck, W. R.; Inganas, O.; Nilsson, J. O.; Osterholm, J. E.; Thémans, B.; Brdas, J. L.: *Thermochromism in the poly(3-alkylthiophene)s - a study of conformational defects by photoelectron-spectroscopy*. Synthetic Metals, 28, 1-2, C451-C460, (1989).
- [39] C. Lee, K. J. Kim, S. B. Khee, Synth. Met., 1955, 69, p.295.
- [40] Fell, H. J.; Samuelsen, E. J.; Mardalen, J.; Bakken, E.; Carlsen, P. H. J.: *The effect of stereoregularity on the structure of poly(octylthiophene) - an X-ray-diffraction study*. Synthetic Metals, 69, 1-3, 301-302, (1995).
- [41] Lim, K. C.; Heeger, A. J.: *Spectroscopic and light-scattering studies of the conformational (rod-to-coil) transition of poly(diacetylene) in solution*. Journal of Chemical Physics, 82, 1, 522-530, (1985).
- [42] Sandstedt, C. A.; Rieke, R. D.; Eckhardt, C. J.: *Solid-state and solvatochromic spectra of the highly regular polythiophene*. Chemistry of Materials, 7, 6, 1057-1059, (1995).
- [43] O. Inganas, TRIP, 1994, 2, 189.
- [44] K. Yoshino, K. Nakao, M. Onada, R. Sugimoto, Solid State Commun., 1989, 70, 609.
- [45] Yoshino, K.; Nakajima, S.; Onoda, M.; Sugimoto, R.: *Electrical and optical-properties of (3-alkylthiophene)*. Synthetic Metals, 28, 1-2, C349-C357, (1989).
- [46] Hyodo, K.: *Electrochromism of conducting polymers*. Electrochimica Acta, 39, 2, 265-272, (1994).

- [47] Mastragostino, M.; Arbizzani, C.; Ferloni, I.; Marinangeli, A.: *Polymer-based electrochromic devices*. Solid State Ionics, 53-56, 471, Part 1, (1992).
- [48] Chang, J.F.; Baoquan, S.; Breiby, D.W.; Nielsen, MM.; Solling, TI.; Giles, M.; McCulloch, I.; Siringhaus, H.: *Enhanced Mobility of Poly(3-hexylthiophene) Transistors by Spin-Coating from High-Boiling-Point Solvents*. Chemistry of Materials 16, 23, 4772-4776, (2004).
- [49] Verilhac, J.M.; LeBlevenec, G.; Djurado, D.; Rieutord, F.; Chouiki, M.; Travers, JP.; Pron, A. : *Effect of macromolecular parameters and processing conditions on supramolecular organisation, morphology and electrical transport properties in thin layers of regioregular poly(3-hexylthiophene)*. Synthetic Metals, 156, 11-13, 815-823, (2006).
- [50] Moore W.J.: *Fyzikální chemie* Přeložili Čestmír Černý a Alexander Schultz. Praha, SNTL, 1979, s. 149.
- [51] Bondarev, D.; Zednik, J.; Sloufova, I.; Sharf, A.; Prochazka, M.; Pflieger, J.; Vohlidal, J.: *Synthesis and Properties of Cationic Polyelectrolyte with Regioregular Polyalkylthiophene Backbone and Ionic-Liquid Like Side Groups*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 48, 14, 3073-3081, (2010).
- [52] Baeuerle, P.; Wuerthner, F.; Heid, S. *Thiophenes .1. facile synthesis of 3-(omega-haloalkyl)thiophenes as key building-blocks for functionalized thiophenes and polythiophenes*. Angewandte Chemie International Edition, 29, 4, 419-420, (1990)
- [53] Lanzi, M.; Costa-Bizzarria, P.; Paganina, L.; Cesaria, G.: *Synthesis by post-polymerization functionalization of sensitive polythiophenes for selective chemo-recognition purposes*. Reactive and Functional Polymers, 67, 4, 329-340, (2007).

- [54] Kim, B.; Chen, L.; Gong, J.; Osada, Y.: *Titration Behavior and Spectral Transitions of Water-Soluble Polythiophene Carboxylic Acids*. *Macromolecules*, 32, 12, (1999).
- [55] J. P. Robinson, P. Dunnill, and M. D. Lilly.: *Porous glass as a solid support for immobilisation or affinity chromatography of enzymes* *Biochimica et Biophysica Acta*, 242, 3, 659-661, (1971).
- [56] Buechi, M.; Bachi, T.: *Immunofluorescence and electron-microscopy of the cytoplasmic surface of the human-erythrocyte membrane and its interaction with sendai virus*. *Journal of Cell Biology*, 83, 2, 338-347, (1979).
- [57] Chen, T. A.; Wu, X.; Rieke, R. K.: *Regiocontrolled synthesis of poly(3-alkylthiophenes) mediated by Rieke zinc - their characterisation and solid-state properties*. *Journal of the American Chemical Society*, 117, 1, 233-244, (1995).
- [58] Li, Y.; Vamvounis, G.; Holdcroft, S.: *Tuning optical properties and enhancing solid-state emission of poly(thiophene)s by molecular control: A postfunctionalization approach* *Macromolecules*, 35, 18, 6900-6906, (2002).
- [59] Sandstedt, C. A.; Rieke, R. D.; Eckhardt, C. J.: *Solid-state and solvatochromic spectra of highly regular polythiophene*. *Chemistry of materials*, 7, 6, 1057-1059, (1995).
- [60] Wu, Z.; Petzold, A.; Henze, T.; Thurn-Albrecht, T.; Lohwasser, R.H.; Sommer, M.; Thelakkat, K.: *Temperature and Molecular Weight Dependent Hierarchical Equilibrium*. *Macromolecules*, 43, 10, 4646-4653, (2010).
- [61] Malik, S.; Nandi, A. K.: *Crystallization mechanism of regioregular poly(3-alkyl thiophene)s*. *Journal of Polymer Science part B-Polymer physics*, 40, 18, 2073-2085, (2002).

- [62] Saito, Y.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Yanagida, S.: *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as a hole conductor in solid state dye sensitized solar cells*. Synthetic Metals 131, 1-3, 185-187 , (2002).