

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DISERTAČNÍ PRÁCE



RNDr. Pavel Galář

Ultrarychlá laserová spektroskopie hybridních nanosystémů

Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí disertační práce: prof. RNDr. Petr Malý, DrSc.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Kvantová optika a optoelektronika

Praha 2015

V prvé řadě bych rád poděkoval svému vedoucímu, prof. RNDr. Petru Malému, DrSc. za ochotu, trpělivost a čas, který se mnou strávil nad četnými odbornými diskuzemi. Děkuji mu také za podmíněné rady a připomínky týkající se nejen vědecké a publikační činnosti, ale i psaní této práce. Nedocenitelná byla během mého studia také příjemná a tvůrčí atmosféra, která díky přístupu prof. Malého v naší vědecké skupině panovala. Ze stejného důvodu bych také rád poděkoval doc. RNDr. Františku Trojánkovi, Ph.D. a ostatním členům a studentům našeho oddělení.

Moje další velké poděkování patří doc. RNDr. Bohuslavu Rezkovi, Ph.D., RNDr. Alexandru Kromkovi, Ph.D. a jejich vědeckým skupinám z Fyzikálního ústavu Akademie věd České republiky za přípravu a základní charakterizaci většiny vzorků použitých v této práci. Převším bych chtěl poděkovat doc. Rezkovi za mnoho podmíněných konzultací a rad vycházejících z jeho mnohaleté zkušenosti se studovanými materiály a za jeho celkový přístup k mé práci, který dalece přesahoval rámec povinností konzultanta. Rád bych také poděkoval Mgr. Anně Fučíkové, Ph.D. a prof. RNDr. Janu Valentovi, Ph.D. za umožnění využívat jejich experimentální uspořádání, určené k měření prostorově rozlišené luminiscence.

Velký dík patří i mé partnerce, MUDr. Martině Junkové, a mé rodině za podporu a pomoc při překonávání nejrůznějších překážek, se kterými jsem se během mého studia setkával.

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V dne.....

podpis

Název práce: Ultrarychlá laserová spektroskopie hybridních nanosystémů

Autor: RNDr. Pavel Galář

Katedra / Ústav: Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí disertační práce: prof. RNDr. Petr Malý, DrSc.

Abstrakt: Disertační práce se zabývá fyzikálními jevy na rozhraní hybridního nanosystému tvořeného polykrystalickým diamantem a polymerem polypyrrolem. Hlavní metodou experimentálního studia byla ultrarychlá laserová spektroskopie, která umožnila získat nové poznatky o elektronových rekombinačních procesech v polykrystalických diamantových vrstvách, polypyrrolu a v jejich hybridních strukturách. Výzkum se soustředil na vzájemné ovlivňování obou komponent, zejména na přenos energie a náboje. V prvním kroku výzkumu byla provedena optická charakterizace různých typů polypyrrolu a komplexní studie dynamik rekombinačních procesů fotoexcitovaných nosičů probíhajících v polykrystalickém diamantu. Měření byla realizována pomocí metod časově rozlišené luminiscenční a transmisní spektroskopie na časové škále od pikosekund do milisekund. Získané výsledky vedly k vytvoření modelu vysvětlujícího původ luminiscenčního signálu spojeného s různými typy elektronových rekombinačních procesů v nediamantové fázi a na povrchových defektech diamantových zrn v polykrystalických vrstvách. Práce obsahuje obdobnou experimentální studii provedenou na hybridu, která prokázala vliv polymeru na rekombinační procesy excitovaných nosičů v diamantu až do hloubky 200 nm od rozhraní obou komponent. Pozorované změny vnitřních vlastností diamantu byly interpretovány na základě prostorové separace nosičů náboje vyvolané přítomností polymeru. Dalším původním výsledkem práce je objev modifikace luminiscenční odezvy polypyrrolu vyvolané ultrafialovým zářením. Součástí práce je podrobná studie tohoto jevu spolu s jeho interpretací.

Klíčová slova: časově rozlišená laserová spektroskopie, fotoluminiscence, polykrystalický diamant, polypyrrol, hybridní nanostruktury.

Title: Ultrafast spectroscopy of hybrid nanosystems

Author: RNDr. Pavel Galář

Department: Department of Chemical Physics and Optics

Supervisor: prof. RNDr. Petr Malý, DrSc.

Abstract: This Ph. D. thesis is focused on physical phenomena located at the interface of hybrid nanostructure composed of polycrystalline diamond and polymer polypyrrole. The main method used in our experimental study was ultrafast laser spectroscopy that allowed us to gain new findings about electron recombination processes in polycrystalline diamond layers, polypyrrole and in their hybrid structures. The research was focused on mutual influence of both components, especially through energy and charge transfer. In the first step of our research we carried out optical characterisation of different kinds of polypyrrole and complex study of recombination processes dynamics of photoexcited charge carriers in polycrystalline diamond. The measurements were realized by the methods of time-resolved photoluminescence and transmission spectroscopy in the time scale from picoseconds to milliseconds. On the basis of the obtained results the model explaining the origin of luminescence signal related to the different kinds of electron recombination processes in non-diamond phase and on surface defects of diamond grains in polycrystalline layers was created. The thesis also contains similar experimental study carried out on the hybrid that proved influence of the polymer on the recombination processes of excited charge carriers in diamond up to a depth 200 nm far from the interface. Observed modifications of diamond internal properties were interpreted in terms of charge carriers spatial separation caused by the presence of polypyrrole. Additional original result of this work is a discovery of polypyrrole luminescence modification induced by the ultraviolet irradiation. The detailed study of this phenomenon along with its interpretation is also part of this thesis.

Keywords: time-resolved laser spectroscopy, photoluminescence, polycrystalline diamond, polypyrrole, hybrid nanostructures

Obsah

Předmluva	1
1. Experimentální metody	3
1.1 Úvod.....	3
1.2 Transmisní a fotoluminiscenční spektroskopie.....	3
1.3 Časově rozlišená luminiscenční spektroskopie.....	5
1.4 Časově rozlišená transmisní spektroskopie	8
2. Polypyrrol	10
2.1 Historie vodivých polymerů	10
2.2 Polypyrrol	11
2.2.1 Vodivé polymery.....	11
2.2.2 Struktura a vlastnosti polypyrrolu	12
2.2.3 Změna vodivosti polypyrrolu – dopování	13
2.2.4 Transportní mechanismus nosičů náboje v polypyrrolu	16
2.2.5 Energetická struktura a optické vlastnosti polypyrrolu.....	17
2.2.6 Metody přípravy polypyrrolu.....	19
2.2.7 Aplikace polypyrrolu	22
2.3 Úvod do experimentální části	23
2.4 Příprava polypyrrolu	24
2.5 Optická charakterizace polypyrrolu	27
2.5.1 Absorbance.....	27
2.5.2 Luminiscence	29
2.6 Optimalizace přípravy polypyrrolu.....	34
2.6.1 Vliv depozičního el. proudu.....	34
2.7 Fotomodifikace polypyrrolu pomocí UV záření.....	39
2.7.1 Optická a strukturní charakterizace.....	40
2.7.2 Vliv intenzity a vlnové délky záření	42
2.7.3 Role vnějších podmínek a tepelné energie.....	48
2.7.4 Stabilita modifikací	50
2.7.5 Mechanismus změn fotoluminiscence v UV modifikovaném polypyrrolu.....	50
2.7.6 Model strukturních změn polypyrrolu během UV modifikace	53
2.8 Shrnutí.....	55
3. Polykrystalický diamant.....	57
3.1 Diamant jako symbol moci i vědeckého pokroku.....	57
3.2 Diamant a jemu podobné materiály	58

3.3	Monokrystalický diamant	59
3.3.1	Mechanické, tepelné a chemické vlastnosti	59
3.3.2	Elektrické vlastnosti	60
3.3.3	Optické vlastnosti diamantu	62
3.4	Polykrystalický diamant.....	65
3.4.1	Metody charakterizace	67
3.4.2	Struktura rozhraní zrn.....	68
3.4.3	Mechanické, tepelné a chemické vlastnosti	69
3.4.4	Elektrické vlastnosti	70
3.4.5	Optické vlastnosti	71
3.4.6	Metody přípravy	74
3.4.7	Aplikace	76
3.5	Diamantu podobný uhlík.....	77
3.5.1	Vlastnosti a metody přípravy	77
3.5.2	Aplikace	78
3.6	Úvod do experimentální části	79
3.7	Příprava a základní charakterizace.....	80
3.7.1	SEM a Ramanova spektroskopie.....	80
3.7.2	Optická propustnost a luminiscence.....	82
3.8	Časově rozlišená fotoluminiscence	84
3.8.1	Měření za běžných podmínek	85
3.8.2	Měření za snížených teplot a tlaků.....	89
3.8.3	Vliv vlnové délky a hustoty energie excitačních pulzů.....	92
3.8.4	Vliv pnutí uvnitř membrán a velikosti diamantových zrn.....	95
3.9	Časově rozlišená transmise – metoda excitace a sondování	98
3.9.1	Měření přechodné propustnosti	99
3.9.2	Vliv velikosti hustoty energie excitačních pulzů	100
3.10	Strukturní a energetický model polykrystalického diamantu	104
3.10.1	Model pro polykrystalický diamant s vysokou hodnotou fq	104
3.10.2	Model pro polykrystalický diamant s nízkou hodnotou fq	107
3.11	Shrnutí.....	108
4.	Hybrid polykrystalický diamant/polypyrrol.....	110
4.1	Hybrid diamant/organická látka.....	110
4.2	Terminace diamantu.....	111
4.2.1	Terminace vodíkem.....	111
4.2.2	Terminace kyslíkem	112
4.2.3	Terminace halogeny	112

4.3	Funkcionalizace diamantu	113
4.3.1	Fotochemická metoda	113
4.3.2	Elektrochemická metoda	114
4.3.3	Chemická metoda	114
4.4	Aplikace hybridních diamantových struktur	115
4.4.1	Bioelektronika a biosenzory	115
4.4.2	Cílené směřování léčiv a další medicínské aplikace	116
4.5	Úvod do experimentální části	118
4.6	Příprava a základní charakterizace	119
4.7	Optická propustnost a luminiscence	121
4.8	Časově rozlišená fotoluminiscence	129
4.9	Strukturní a energetický model vlivu polypyrrolu na rekombinční procesy v polykrystalickém diamantu	135
4.10	Shrnutí	138
	Závěr	139
	Seznam použitých zkratk	142
	Seznam publikací autora	144
	Seznam použité literatury	145

Předmluva

Elektronická a optoelektronická zařízení jsou tradičně konstruována pomocí anorganických materiálů, jako jsou polovodiče a kovy. Jejich využití v některých moderních technologiích však začíná být limitováno vysokou cenou vzácných kovů a čistého křemíku, stejně jako nevhodnými vlastnostmi pro některé aplikace, například v medicíně. V poslední době se ukazuje, že oba tyto nedostatky se dají kompenzovat nahrazením zmíněných materiálů organickou látkou a to buď samostatně, anebo ve formě hybridů kombinujících organickou a anorganickou složku. Mezi v dnešní již běžné aplikace hybridních struktur patří organické luminiscenční diody, solární panely, fotodiody, tranzistory a různé biosenzory [1; 2; 3; 4].

Vývoj bioelektronických zařízení a jiných hybridních struktur však s sebou často nese řadu úskalí. Substráty hybridů musí splňovat mnoho kritérií a náročná bývá i jejich funkcionalizace organickou složkou, která často rychle degraduje. Jako velmi perspektivní se v současné době jeví hybrid kombinující polykrystalický diamant (PCD) a vodivý polymer polypyrrol (PPy). Diamant vykazuje vysokou mechanickou i chemickou odolnost, nízkou absorpci světla, je biokompatibilní a není toxický [5]. Vodivý polymer je stabilní, jeho vodivost se dá měnit v širokém intervalu hodnot a je citlivý na změnu okolních podmínek. Na rozdíl od biologických molekul také vykazuje výrazně nižší míru degradace [6]. Obě látky jsou navíc složeny z atomů uhlíku, což jim umožňuje vzájemně vytvářet silné kovalentní vazby, které vedou ke vzniku stabilního uchycení PPy na diamantovém substrátu a zvyšují kvalitu přenosu signálu na rozhraní hybridu [7].

Tato disertační práce je věnována výzkumu elektrických a optických vlastností jak zmíněného hybridu, tak i jeho jednotlivých složek. V našem výzkumu jsme se zaměřili především na studium vlivu polymeru na rekombinační procesy nosičů náboje v PCD pomocí metod časově integrované a rozlišené laserové spektroskopie, které jsou k tomuto účelu velmi perspektivní. Výhodná je především aplikace metody časově rozlišení luminiscence. PPy totiž vykazuje pouze zanedbatelnou luminiscenční odezvu, což nám umožňovalo sledovat vlivy polymeru na vlastnosti PPy bez parazitních signálů od této složky. Značná část práce byla věnována i komplexní analýze rekombinačních procesů v různých typech PCD, optických a strukturních vlastností PPy a vlivu podmínek přípravy na tyto

charakteristiky. Bez těchto znalostí bychom totiž nebyli schopni správně pochopit a interpretovat výsledky získané na studovaném hybridu.

Disertace je členěna do čtyř kapitol. **Kapitola 1** obsahuje popis a schémata experimentálních uspořádání spektroskopických metod, které byly použity v rámci řešení disertační práce. Následující tři kapitoly obsahují nejdůležitější výsledky získané během výzkumu zmíněného hybridu a jeho jednotlivých složek. Z důvodů komplexnosti výzkumu obsahuje každá kapitola samostatnou rešeršní a experimentální část. **Kapitola 2** je věnována výzkumu PPy. Obsahuje studii optických vlastností různých typů PPy, optimalizaci přípravy PPy určeného pro náš hybrid a studii fotomodifikačních vlivů UV záření na jeho luminiscenční odezvu [8]. Výzkumu PCD je věnována **kapitola 3**. Tato kapitola obsahuje popis přípravy tří různých PCD filmů, jejich základních charakterizací a komplexní studii vlivu nediamantové uhlíkové fáze a povrchových defektů na rekombinační procesy fotoexcitovaných nosičů včetně interpretací pozorovaných jevů [9]. V poslední kapitole prezentujeme postup přípravy našich hybridů, jejich základní optickou a strukturní charakterizaci a studii vlivu PPy na optické vlastnosti PCD, především pomocí metod časově integrované a rozlišené laserové spektroskopie [10]. Celá práce je zakončena závěrečným shrnutím prezentovaných výsledků.

1. Experimentální metody

1.1 Úvod

V rámci řešení této disertační práce bylo použito okolo deseti experimentálních metod, které sloužily jak k charakterizaci morfologie, struktury a složení našich vzorků, tak i ke studiu jejich optických a vnitřních vlastností. Páteří celé práce jsou výsledky získané čtyřmi spektroskopickými metodami, které byly realizovány na Katedře chemické fyziky a optiky, na Matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy v Praze. Jedná se o měření optické propustnosti/absorbance vzorků (**kap. 1.2**), standardní časově integrované fotoluminiscence (**kap. 1.2**), časově rozlišené fotoluminiscence pomocí rozmítací (z angl. streak) kamery (**kap. 1.3**) a měření přechodné propustnosti vzorků pomocí metody excitace a sondování (z angl. pump and probe, **kap. 1.4**). Podrobný rozbor jak principu jednotlivých metod, tak i příslušných experimentálních uspořádání, tvoří obsah této kapitoly.

1.2 Transmisní a fotoluminiscenční spektroskopie

Transmisní spektroskopie je jednou ze základních a široce používaných optických technik. Transmisí (propustností) vzorku rozumíme podíl světla propustěného vzorkem k intenzitě dopadajícího záření. Závislost propustnosti na vlnové délce (frekvenci) se nazývá spektrem propustnosti. Ztráty světla mohou být způsobeny odrazem, rozptylem nebo absorpcí. Tato technika může být použita ke studiu chemického složení nebo struktury látky, stavu jejího povrchu a dalších vlastností. V našem výzkumu byla transmisní spektroskopie použita především k určování kvality různých druhů vzorků PPy, studiu fotoindukovaných změn PPy, základní charakterizaci složení PCD a vlivu PPy na jeho optické vlastnosti. U PPy vzorků bylo možno zanedbat vliv rozptylu a odrazivosti na spektrální průběh jejich optické propustnosti $T(\lambda)$. Výsledky měření na PPy byly proto na základě vztahu:

$$A = -\log(T), \quad (1.1)$$

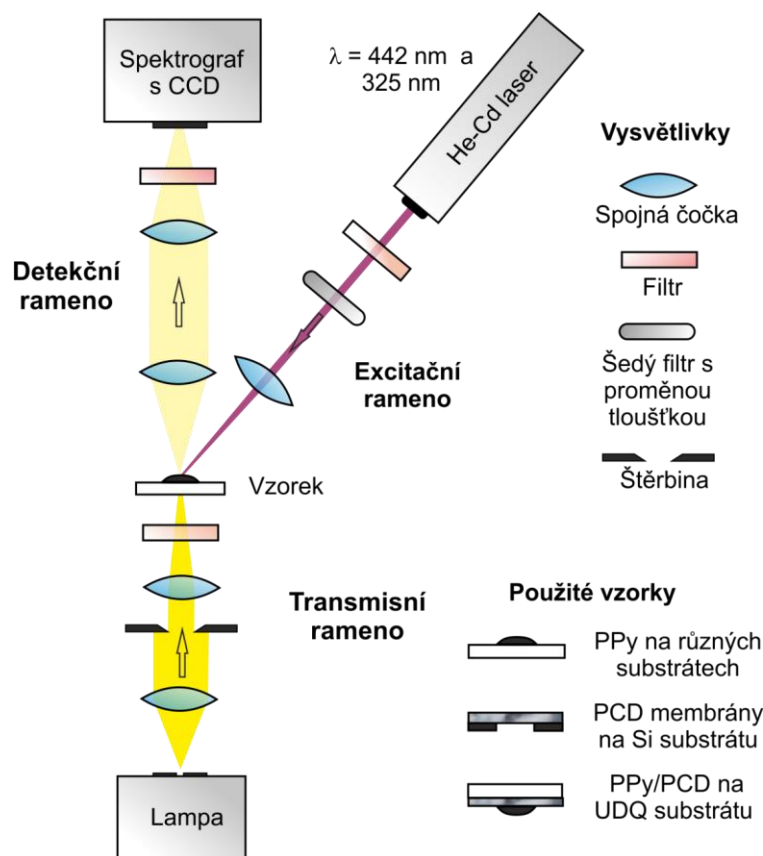
přepočítány na absorbanci $A(\lambda)$. U PCD byla měření uváděna ve tvaru $T(\lambda)$.

Druhou metodou, kterou jsme využili k základní charakterizaci našich vzorků, byla standardní časově integrovaná fotoluminiscenční (FL) spektroskopie. U této metody sledujeme spektrální závislost světla vyzářeného látkou jako reakci na

dopadající fotony (excitace). Obdobně jako u transmisní spektroskopie se jedná o nedestruktivní metodu, která studuje energetické hladiny v látce a je schopna určit její složení, strukturu a další vlastnosti, jako je například rekombinační mechanismus fotoexcitovaných nosičů. Svou podstatou se do určité míry jedná o doplňkovou metodu k absorpční spektroskopii. Její výhodou je schopnost detekce látek o velmi malé koncentraci, pokud vykazují intenzivní luminiscenční odezvu (efektivní zářivá rekombinace). Fotoluminiscenční spektroskopie je tedy velmi užitečnou metodou při detekci nečistot, příměsí a defektů v látce, která sama o sobě nevykazuje intenzivní luminiscenci. V rámci mé práce byla fotoluminiscenční spektroskopie použita jako citlivá metoda k určení kvality PPy a charakterizaci jeho fotoindukovaných změn. U PCD sloužila ke studiu jeho defektních stavů, příměsí a energetických hladin spojených s uhlíkem v nediamantové fázi.

Obě zmíněné metody byly realizovány za pomoci jednoho komplexního experimentálního uspořádání (**obr. 1.1**). Uspořádání se skládalo ze tří ramen. První rameno (excitační) sloužilo k vedení laserové svazku, který na vzorku generoval luminiscenční odezvu. Jako zdroj laserového svazku byl použit kontinuální He-Cd laser (Omnichrome T2056-MA03, Melles Griot), který je schopen generovat záření o vlnové délce 442 nm (2,81 eV, max. výkon 35 mW) a 325 nm (3,82 eV, 15 mW). Za výstupem z laseru se nacházel interferenční filtr přesně vymežující vlnovou délku excitace, šedý filtr s proměnnou tloušťkou umožňující spojitou změnu excitační intenzity a spojná čočka fokusující svazek na vzorek. Polychromatické (bílé) světlo určené k měření optické propustnosti bylo na vzorek vedeno transmisním ramenem. Zdrojem světla na intervalu 300–800 nm byla halogenová lampa se stabilizovaným zdrojem. Pro měření na vlnových délkách $\lambda < 300$ nm byla použita deuteriová lampa (Model No. 63945, Oriol). Bílé světlo bylo kolimační technikou (dva spojně dublety) přivedeno do stejného místa vzorku jako excitační laserový svazek. Intenzita bílého světla byla regulována štěrbinou s proměnným průměrem, která současně sloužila i ke zlepšení příčného profilu polychromatického svazku. Za účelem snížení šumu při měření optické propustnosti vzorků byla spektrální závislost intenzity bílého světla modifikována barevným filtrem. Na transmisní rameno plynule navazovala poslední část uspořádání (detekční rameno), která vedla pomocí kolimační optiky optický signál ze vzorku do detektoru. K detekci světelného signálu byl použit mřížkový spektrograf s CCD čipem (iDus DV420, Andor). Čip byl chlazen dvojitým Peltierovým článkem na -60 °C. Pro případ detekce luminiscence bylo nutno před

detektor umístít hranový filtr odstraňující ze spektra signál od excitačního svazku. Díky tomuto uspořádání bylo možné měřit postupně jak luminiscenční, tak i transmisní spektra vzorků a bez zásahu do experimentu detekovat fotoindukované změny optické propustnosti. Měřená spektra byla korigována na spektrální citlivost uspořádání.



Obrázek 1.1. Zjednodušené experimentální uspořádání použité pro měření FL a optické propustnosti/absorbance vzorků. Obrázek obsahuje i schematické znázornění vzorků použitých v našem výzkumu. Poloha vzorků odpovídá jejich umístění do uspořádání.

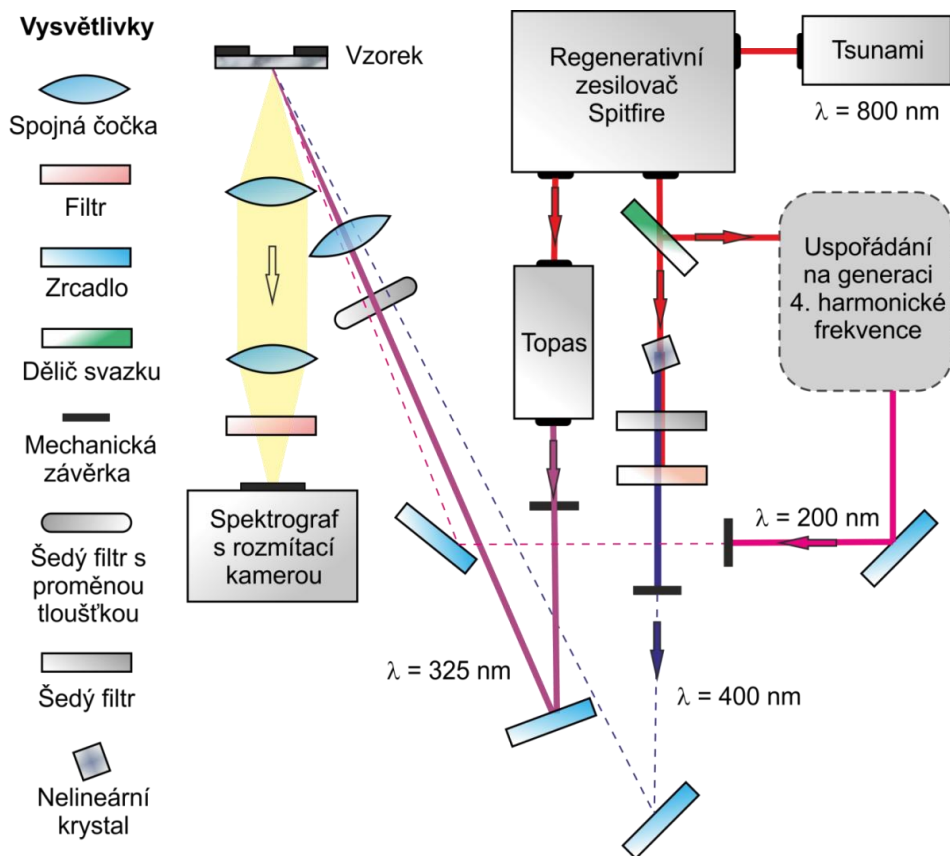
1.3 Časově rozlišená luminiscenční spektroskopie

Časově rozlišené spektroskopie jsou metody schopné studovat dynamiky různých procesů v látkách v časových škálách ne výjimečně klesajících k stovkám femtosekund. Tyto metody jsou založeny na převedení látky do nerovnovážného stavu, často pomocí laserového pulzu, a následné detekci dynamiky její relaxace. Informace obsažené v těchto dynamikách bývají zásadní pro studium a klasifikaci rekombinačních procesů a transportních mechanismů excitovaných nosičů v látce.

Jednou z takových metod je i časově rozlišená laserová spektroskopie. Její princip spočívá v detekci doznívání luminiscence látky, vyvolané laserovým pulzem. Detekce luminiscence může probíhat několika způsoby. Nejjednodušší metodou je přímá detekce pomocí jednokanálového detektoru spojeného s osciloskopem. Technická nenáročnost a jednoduchost metody je bohužel vykoupena časovým rozlišením, které se pro tuto metodu pohybuje na hranici jednotek nanosekund. Lepších výsledků je možno dosáhnout pomocí složitějších detekčních metod využívajících nelineárních optických jevů (generace součtové frekvence). Jejichž časové rozlišení je mnohdy omezeno až časovou délkou pulzu. V této práci jsme k detekci doznívání luminiscence používali metodu využívající tzv. rozmítací kamery, která kombinuje výhody přímé detekce s dobrým časovým rozlišením.

Funkce rozmítací kamery je založena na principu převodu časového doznívání detekovaného signálu (luminiscence) do prostorové závislosti. Luminiscenční fotony po vstupu do rozmítací kamery dopadají na fotokatodu. Zde jsou pomocí vnějšího fotoefektu přeměny na volné elektrony, které jsou urychlovány a směřovány mezi rozmítací elektrody. Tyto elektrody generují časově proměnné pole, kolmé na směr šíření elektronů, které způsobí vychýlení elektronů procházejících mezi elektrodami s různým časovým zpožděním do různých směrů. Prostorově separované elektrony následně dopadají na fosforescenční stínítko, jehož odezva je detekována pomocí CCD. Největší výhodou rozmítací kamery je, že díky své konstrukci měří současně závislost intenzity fotoluminiscence na čase i vlnové délce. Spektrální citlivost námi použité rozmítací kamery (Hamamatsu C5680-24) se pohybovala na intervalu 200–850 nm. Časové okno kamery pro námi používaný laserový systém bylo možno měnit od 1 ns do 1 ms. Časová rozlišovací schopnost kamery pro nejnižší okno činila 70 ps.

Experimentální uspořádání použité pro měření časově rozlišené luminiscence pomocí rozmítací kamery je znázorněno na **obrázku 1.2**. Ke generaci pulzů sloužil femtosekundový laserový systém, jehož základem byl pevnolátkový Ti-safírový pulzní laser Tsunami 3960 (Newport/Spectra-Physics) čerpaný pevnolátkovým laserem Millenia X. Výstupní pulzy (délka pulzu 100 fs, opakovací frekvence 80 MHz, vlnová délka 800 nm a energie v pulzu 25 nJ) byly dále zesilovány Ti-safírovým regenerativním zesilovačem Spitfire Pro-F1KXP (Newport/Spectra-Physics) čerpaným pevnolátkovým laserem Empower (Newport/Spectra Physics). Výstupem z popsané soustavy byly femtosekundové pulzy o délce 100 fs, opakovací



Obrázek 1.2. Zjednodušené experimentální uspořádání použité pro měření časově rozlišení fotoluminiscence vzorků excitovaných pulzy o vlnové délce 400, 325 a 200 nm.

frekvenci 1 kHz, vlnové délce 800 nm (1,55 eV) a energii v pulzu 3,5 mJ. Část výstupního záření byla vyvedena do parametrického zesilovače TOPAS (Newport/Spectra-Physics), který umožňoval generovat pulzy o vlnové délce 235–2600 nm. V našem uspořádání sloužil ke generaci pulzů o vlnové délce 325 nm (3,82 eV). Zbývající část záření byla použita ke generaci 2. (400 nm, 3,10 eV) a 4. harmonické frekvence (200 nm, 6,20 eV), která probíhala v nelineárním krystalu BBO (β -boritan barnatý), respektive na soustavě určené ke generaci 4. harmonické frekvence [11]. Všechny tři svazky byly pomocí zrcadel vhodných pro danou vlnovou délku směřovány na studovaný vzorek, kde sloužily ke generaci časově proměnné luminiscence. Změna excitační vlnové délky byla realizována pomocí mechanických závěrek. Energie pulzů byla regulována šedými filtry. Svazky byly před dopadem na vzorek fokusovány spojnou čočkou. Výsledná luminiscence byla, obdobně jako u předešlé metody, vedena pomocí kolimační optiky do rozmítací kamery. Před kamerou byl předřazen hranový filtr odstraňující signál excitačního záření. Při experimentech za snížených teplot či tlaků byl vzorek navíc umístěn do

komory kryostatu s uzavřenou cirkulací helia, napojené na kaskádu složenou z olejové a turbomolekulární pumpy. Zmíněná zařízení nám umožňovala kontrolovat tlak v rozsahu od 10^5 – 10^{-3} Pa a teplotu od 300–15 K.

1.4 Časově rozlišená transmisní spektroskopie

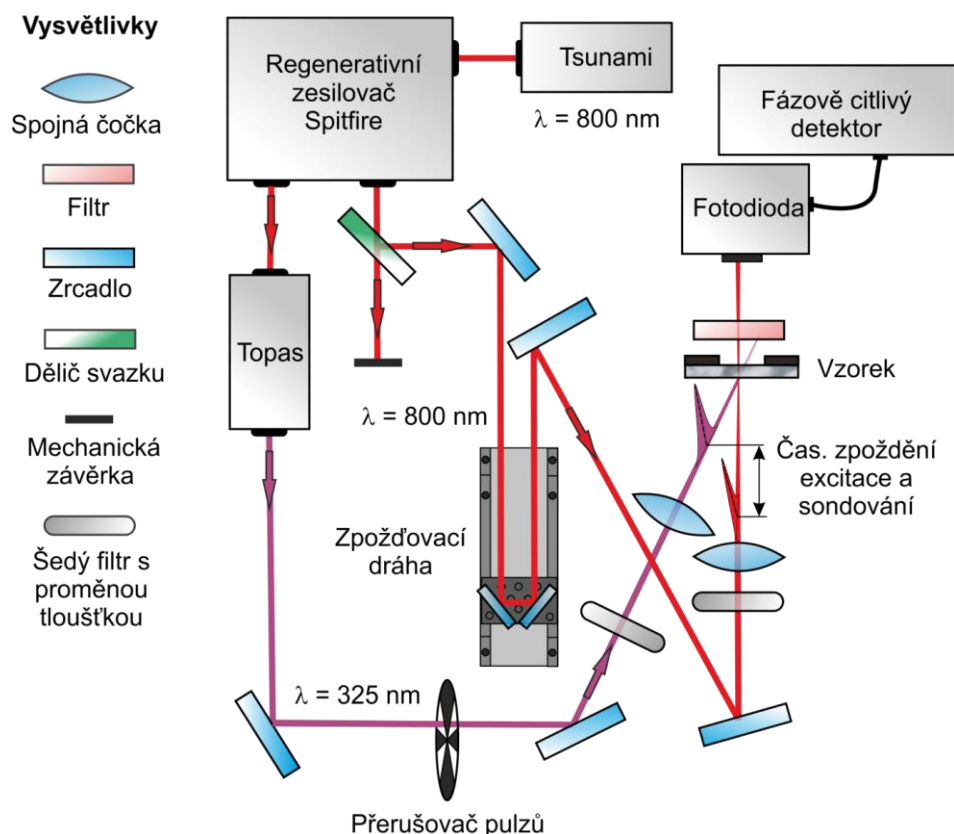
Ke studiu dynamik fotoexcitovaných nosičů na časovém intervalu pod časovou rozlišovací schopností rozmitací kamery byla použita metoda excitace a sondování. I v tomto případě se jedná o metodu časově rozlišené spektroskopie, která je na rozdíl od časově rozlišené luminiscence založena na sledování změny optické propustnosti nebo odrazivosti látky způsobené přítomností fotoexcitovaných nosičů. Podstatou této metody je expozice určitého místa vzorku dvěma navzájem časově zpožděnými laserovými pulzy. První pulz (excitační) je vzorkem částečně absorbován, což způsobí generaci elektron-děrových párů a vede ke změně optické propustnosti/absorpce a indexu lomu látky. S určitým časovým zpožděním do stejného místa vzorku dopadá pulz druhý (sondovací), kterým měříme aktuální hodnotu propustnosti/odrazivosti látky. Pro minimalizaci vlivu sondovacích pulzů na množství fotoexcitovaných nosičů je nutno optimalizovat jejich vlnovou délku a energii v pulzu (řádově 100krát nižší než mají excitační pulzy). Časová rozlišovací schopnost metody je dána šířkou pulzu, která v našem nastavení odpovídala 100 fs. Výhodou této metody je kromě vysokého časového rozlišení i možnost sledovat časový vývoj fotoexcitovaných nosičů i za situace, kdy vzorek nevykazuje silnou luminiscenční odezvu.

V této práci byla metoda excitace a sondování použita v uspořádání pro detekci změny optické propustnosti vzorků (přechodné propustnosti, **obr. 1.3**). V tomto nastavení měřený signál odpovídá výrazu:

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{T_e - T_0}{T_0}, \quad (1.2)$$

kde T_0 a T_e značí optickou propustnost vzorku před, respektive po dopadu excitačního pulzu. Jako zdroj laserových pulzů byl použit stejný laserový systém jako v **kap. 1.3**. K excitaci byly použity pulzy o vlnové délce 325 nm, generované parametrickým zesilovačem TOPAS. Sondování bylo realizováno výstupními pulzy regenerativního zesilovače Spitfire o vlnové délce 800 nm. Energie pulzů byla regulována šedými filtry s proměnou tloušťkou. Zpoždění mezi pulzy bylo realizováno změnou optické

dráhy sondovacího pulzu pomocí zpožďovací dráhy. Pulzy byly na vzorek fokusovány tak, aby stopa excitačních pulzů byla větší než pulzů sondovacích. Detekce sondovacího pulzu byla realizována pomocí křemíkové fotodiody, připojené za účelem využití synchronní detekce (zlepšení poměru signál/šum) k fázově citlivému zesilovači (z angl. lock-in amplifier). Přerušován byl excitační svazek, a to na poloviční frekvenci než byla opakovací frekvence laseru (500 Hz). Před fotodiódou byl umístěn filtr blokuující excitační pulzy.



Obrázek 1.3. Zjednodušené experimentální uspořádání použité pro měření přechodné propustnosti. Excitační a sondovací pulzy měly vlnovou délku 325 nm, respektive 800 nm.

2. Polypyrrol

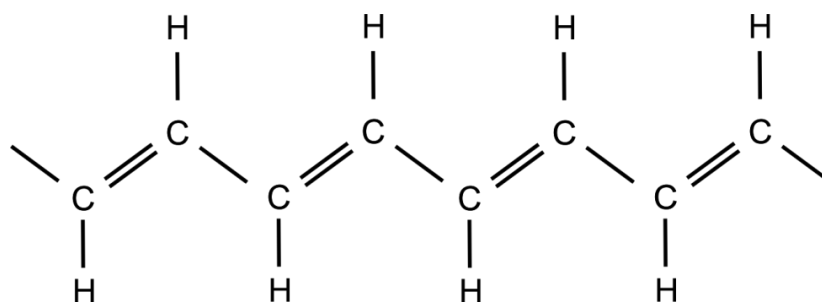
2.1 Historie vodivých polymerů

První zdokumentovaný případ syntézy vodivého polymeru pochází z roku 1862 [12], kdy prof. H. Letheby na Medical College of London Hospital pozoroval během elektrolytických experimentů s roztokem anilinu vznik tenkých modrých filmů na jedné z elektrod. Tato látka byla následně nazvána polyanilin (PANI). Přestože po objevu PANI následovaly další práce zabývající se přípravou a studiem vlastností těchto polymerů, nebyla tomuto odvětví vědeckou veřejností přikládána větší pozornost. Částečně to bylo způsobeno nestabilitou připravených polymerů, které při běžných podmínkách rychle degradovaly, a také prozatím velmi malou hodnotou jejich elektrické vodivosti. Z období těchto pionýrských prací stojí za zmínku především výsledky týmu Bellových laboratoří z 50. let minulého století, kterému se podařilo připravit polymer o vodivosti $\sim 10^{-1}$ S/m [13], a výsledky australské skupiny vedené D. E. Weisse a B. A. Bolta, kteří objevili PPy s vodivostí dosahujícího $\sim 10^{-2}$ S/m [14]. K zásadnímu rozmachu výzkumu vodivých polymerů však dochází až v 70. letech minulého století díky spolupráci profesorů A. Heegera, A. MacDiarmida a H. Shirakawy. Shirakawa využil zkušeností Heegera a MacDiarmida se zvyšováním elektrické vodivosti kovalentních anorganických polymerů pomocí implementace halových prvků a aplikoval je na jím studovaný polyacetylen (PA) [15]. Výsledkem těchto experimentů bylo zvýšení elektrické vodivosti PA až o 11 řádů na hodnotu blízkou 10^5 – 10^6 S/m, což je jen o řád méně než vykazuje stříbro či měď. Těchto výsledků dosáhli dopováním *cis*-PA fluorem. Publikace popisující tento objev vydané v letech 1977 a 1978 znamenaly zvrát ve výzkumu vodivých polymerů [16; 17; 18] a odstartovaly období, které je někdy označováno jako éra syntetických kovů (z angl. synthetic metals) [19]. Za svůj přínos k výzkumu vodivých polymerů získali A. Heeger, A. MacDiarmid a H. Shirakawa v roce 2000 Nobelovu cenu za chemii.

2.2 Polypyrrol

2.2.1 Vodivé polymery

Vodivými polymery je označována skupina intrinsických organických polymerů, jejichž elektrickou vodivost je možné vratně měnit v rozsahu přesahujícím deset řádů. Přestože poloha i šířka tohoto intervalu je specifická pro každý polymer, vodivé polymery mohou nabývat hodnot vodivosti od 10^{-10} S/m, která odpovídá PANI v nedopovaném stavu, do výše zmíněných 10^6 S/m [20]. Mezi nejběžnější zástupce těchto polymerů patří kromě PANI, PA, PPy i poly(3-hexylthiofen) (PT), poly(*p*-fenylen-vinylem) (PPV). Svou strukturou se vodivé polymery řadí mezi tzv. konjugované systémy, které se vyznačují pravidelným střídáním jednoduché a dvojně vazby mezi atomy uhlíku. Na rozdíl od jiných zástupců těchto systémů, jako je například grafen, fulleren či uhlíkové nanotrubky, však vodivé polymery nevytváří plošnou atomární síť [21], ale pouze lineární řetězce. Strukturu nejjednoduššího z vodivých polymerů, PA, můžeme vidět na **obrázku 2.1**. Právě pravidelné střídání jednoduché a dvojně vazby podél páteře polymeru vede ke specifickým vlastnostem vodivých polymerů, které se značně liší od vlastností (vodivost, pevnost atd.) běžných polymerů (polypropylen, PVC) skládajících se z uhlíků vázaných pouze jednoduchými vazbami. Přestože přítomnost konjugovaného systému uhlíkových atomů je nutnou podmínkou pro získání polymeru s vysokou hodnotou vodivosti, není podmínkou dostatečnou, jak bude blíže ukázáno v **kapitole 2.2.3**.



Obrázek 2.1. Strukturní schéma polyacetyleny.

Vodivé polymery nevynikají pouze výbornými a dobře kontrolovatelnými elektrickými vlastnostmi, ale většina jejich zástupců vykazuje také vysokou citlivost na změnu vnějších podmínek [22; 23], snadnou funkcionalizaci povrchu [24] a dobré foto/elektroluminiscenční i mechanické vlastnosti [25; 26]. Výhodami těchto

polymerů je i relativně snadná a levná syntéza, která může být provedena širokým spektrem postupů (**kap. 2.2.6**). Mezi největší omezení a nedostatky většiny vodivých polymerů patří špatná rozpustnost v běžných rozpouštědlech (voda, ethanol) [27], nízká stabilita za pokojových teplot a atmosférického tlaku [28] a snadná degenerace při kontaktu s ultrafialovým (UV) zářením a ozónem [29; 30].

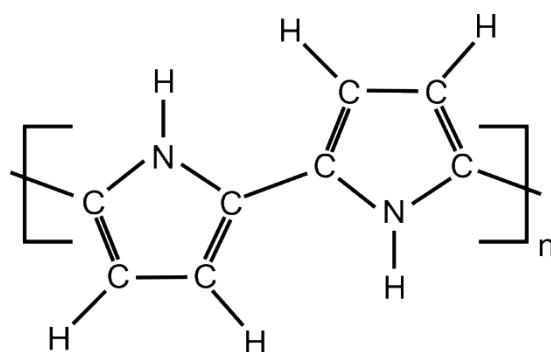
Díky kombinaci výše zmíněných vlastností si vodivé polymery našly cestu k širokému spektru aplikací sahajících od antikoročních (PANI a PT) a antistatických vrstev (PPy) [31; 32], tenkých displejů založených na technologii OLED (z angl. organic light emitting diod, PT) [1], organických solárních článků (PPy) [3] a tzv. tištěné elektroniky (z angl. printed electronics), až po biologické a chemické senzory a nátěry na letadla s technologií neviditelnosti (z angl. stealth) [33; 34; 35].

2.2.2 Struktura a vlastnosti polypyrrolu

Významné postavení mezi vodivými polymery zaujímá PPy. Přestože nebyl objeven mezi prvními a nedosahuje ani nejvyšších hodnot vodivosti ($\sim 10^3$ S/m), dokázal si díky svým specifickým vlastnostem vydobýt pozici nejintenzivněji studovaného vodivého polymeru. Na rozdíl od většiny ostatních vodivých polymerů je PPy za běžných podmínek stabilní, není toxický a vykazuje dokonce dobrou biokompatibilitu [36; 37; 38; 39]. Přes svou stabilitu je citlivý na změny tlaku, teploty a pH ve svém okolí [22; 39]. Syntéza PPy je navíc relativně snadná a levná [30; 36; 38]. Hlavním nedostatkem PPy jsou především jeho špatné mechanické vlastnosti, velmi nízká rozpustnost ve většině rozpouštědel a kvůli silné absorpci i velká náchylnost k UV degeneraci [24].

Struktura PPy je zachycena na **obrázku 2.2**. Páteř PPy je složena ze vzájemně propojených pyrrolových monomerů (prstenců), které obsahují 4 atomy uhlíků v hybridizaci sp^2 , a jednoho atomu dusíku. Atomy uhlíku přímo sousedící s dusíkem se nacházejí v tzv. pozici α , ostatní pozice jsou označovány jako β . Při absenci degenerací je vazba mezi pyrrolovými prstenci realizována pouze pomocí uhlíků v α pozicích [41]. Nejsilnější vazbu v PPy tvoří $C_\alpha - C_\beta$, což je dáno především přítomností dvojně vazby. Nejslabší vazbou je spojení $C_\alpha - C_\alpha$ mezi pyrrolovými prstenci. Právě v tomto místě dochází nejčastěji k roztržení polymerového řetězce [41]. Díky sp^2 hybridizaci obsahuje každý atom uhlíku tři silně vázané elektrony vytvářející kovalentní σ vazby a jeden slabě vázaný elektron tvořící

vazbu π . Ve vodivých polymerech je efekt lokalizace π elektronů ještě výrazněji zeslaben spojitým překrytím π orbitalů mezi sousedními atomy v celém polymeru, což vede k delokalizaci π elektronů podél celého řetězce [42]. Takto delokalizované elektrony však nezpůsobují vysokou elektrickou vodivost polymeru, přestože by tomu tak u běžných materiálů bylo. Důvodem je právě pravidelné střídání jednoduché a dvojně vazby mezi atomy uhlíku. Jednoduché vazby jsou kratší než dvojně. U PPy se jedná o přibližně 1,38 Å a 1,49 Å. Překryv π orbitalů je tedy spojitý, ale ne homogenní, což vytváří bariéry pro volné šíření elektronů podél řetězce a vede ke vzniku energetické struktury podobné té, která je přítomna u anorganických polovodičů [43]. Obdobou valenčního pásu u PPy tzv. nejvyšší obsazený molekulový orbital – HOMO (z angl. highest occupied molecular orbital) a vodivostního pásu tzv. nejnižší neobsazený molekulární orbital – LUMO (z angl. lowest unoccupied molecular orbital). Jelikož LUMO je obsazen elektrony vytvářejícími π vazbu, bývá také označován jako hladina π a HOMO jako π^* . Excitaci elektronu mezi těmito hladinami potom nazýváme přechodem $\pi - \pi^*$. Šířka zakázaného pásu se u PPy pohybuje okolo 3,2 eV [44].

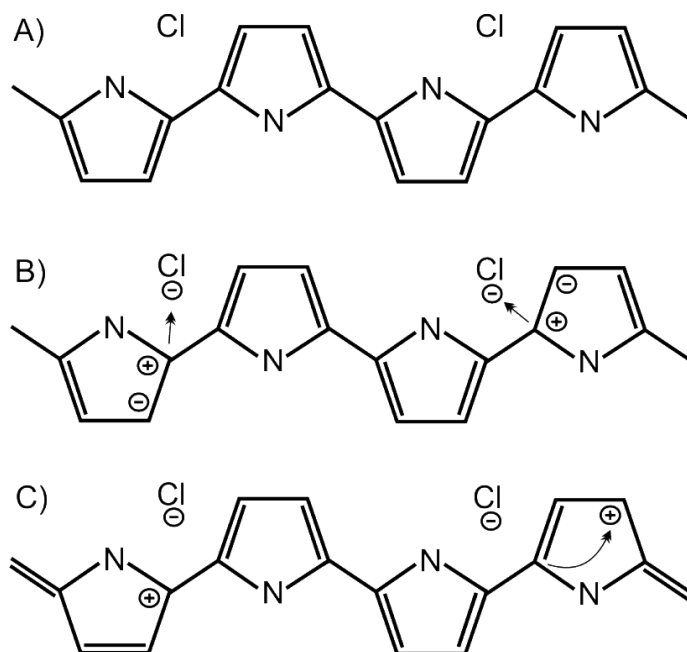


Obrázek 2.2. Strukturní schéma PPy.

2.2.3 Změna vodivosti polypyrrolu – dopování

Zvyšování elektrické vodivosti vodivých polymerů se dosahuje disociací π vazeb. V analogii s anorganickými polovodiči je tento proces nazýván dopováním, přestože samotný mechanismus změny vodivosti je u obou typů materiálů odlišný. Jsou rozlišovány dva základní druhy dopování vodivých polymerů, a to redoxní, kdy dochází ke změně celkového počtu elektronů na polymerovém řetězci, a neredoxní, kdy dochází pouze ke změnám lokálního rozložení náboje [20]. Redoxní dopování může být prováděno pomocí vhodného dopantu [45], světlem [46] či přímým

vstříkáním náboje [47]. Nejběžnější z těchto metod je redoxní dopování pomocí dopantu, jehož mechanismus je také zachycen na **obrázku 2.3**. Do roztoku, ať už s hotovým polymerem nebo během polymerizace, je přidán dopant, v našem případě oxidační činidlo v podobě halového prvku (**obr. 3A**). Ten způsobí disociaci π vazby a odebere polymeru jeden elektron. Tím zůstane na řetězci nevykompenzovaný elektron a proton (**obr. 3B**). Druhý elektron se může volně pohybovat podél řetězce a je z něj odveden, například přes pracovní elektrodu, pokud dochází k dopování elektrochemickou cestou. Naproti tomu kladný náboj, který vznikl po odebrání elektronu, na řetězci zůstává a díky silné interakci s páteří polymeru vytváří kladně nabitý polaron (**obr. 3C**) [44]. Polaron je stabilní kvazičásticí a jeho interakce s páteří polymeru způsobí lokální zvýšení jeho elektrické vodivosti prostřednictvím prodloužení blízkých dvojitých vazby a zkrácení těch jednoduchých [48]. Polarony nejsou plně lokalizované a mohou se částečně pohybovat podél řetězce (**obr. 3C**), mají však spíše tendenci zůstat v blízkosti dopantu, a to především kvůli coulombické interakci s ním. S rostoucím dopováním se zvyšuje četnost kontaktů dvou polaronů, a tím i pravděpodobnost vzniku energeticky výhodnější kvazičástice – bipolaronu. Bipolarony způsobí další zvýšení vodivosti polymeru. Dostatečným



Obrázek 2.3. Mechanismus redoxního dopování PPy pomocí halového prvku. A) Počáteční stav redoxní reakce. B) Oxidace polymeru a vznik polaronu. C) Transport polaronu podél páteře řetězce.

dopováním může v ideálním případě přejít polymer ke kovové vodivosti. Proces dopování je u vodivých polymerů reverzibilní a je tedy možné obdobným způsobem i snižovat jejich vodivost, například pomocí redukčního dopování alkalickým kovem [20].

Výsledná hodnota vodivosti polymeru není ovlivněna jen mírou dopování, ale také zásadním způsobem závisí na dalších dvou důležitých parametrech. Prvním z nich je množství a typ strukturních defektů řetězce. Množství strukturních defektů charakterizuje tzv. konjugační délka řetězce, která označuje množství jednotek řetězce, které nejsou zasaženy žádným defektem. S rostoucí konjugační délkou řetězce roste i jeho vodivost a velikost difúzního koeficientu, protože jsou π elektrony delokalizovány na větším prostoru [49]. Každý defekt v polymerovém řetězci znamená bariéru pro šíření náboje a má také vliv na stabilitu kvazičástic [50]. Bylo ukázáno, že nosiče náboje mají tendenci se samovolně přemisťovat do oblastí s největší konjugační délkou [51]. Konjugační délka má také vliv na mechanické vlastnosti polymerů. S narůstajícím počtem defektů dochází k růstu jeho tuhosti [49]. Druhým parametrem ovlivňujícím výslednou vodivost je míra interakce mezi jednotlivými řetězci polymeru. Makroskopický materiál totiž není složen z jediného řetězce, nýbrž ze soustavy řetězců. K získání dostatečné elektrické vodivosti je tedy důležité, aby probíhal i efektivní transport nosičů mezi jednotlivými řetězci. Vzájemná vazba mezi řetězci je zprostředkovávána především díky interakci elektronového přenosu (z angl. electron transfer interaction), která je u těchto polymerů výrazně silnější než síly van der Waalsovy a vodíkové můstky [52]. Za nosič náboje, který by měl zprostředkovávat přenos náboje mezi jednotlivými řetězci polymeru, je nejčastěji považován bipolaron [53].

Princip zvyšování vodivosti je u všech vodivých polymerů stejný. Nicméně u některých typů nedochází s rostoucím dopováním ke vzniku bipolaronů, ale k vytváření jiných kvazičástic, a to solitonů. Rozhodujícím faktorem je v tomto procesu degenerace základní energetické hladiny, tedy HOMO pásu. Polymery s nedegenerovaným základním pásem vytvářejí prioritně bipolarony (PPy, PT, PPV). Solitony se naopak vyskytují u polymerů, jejichž základní pás je degenerovaný (PA). Do úplného výčtu kvazičástic, které se vyskytují na vodivých polymerech, nám chybí ještě exciton, přesněji řečeno exciton-polaron. Vlastnosti této kvazičástice budou blíže popsány v kapitole 2.2.5.

2.2.4 Transportní mechanismus nosičů náboje v polypyrrolu

Transport nosičů náboje podél polymerového řetězce je v PPy nejčastěji popisován pomocí teorie tzv. přeskoků na proměnné vzdálenosti (z angl. variable range hopping – VRH), která byla odvozena Mottem pro neuspořádané polovodičové struktury [54]. VRH je založen na předpokladu, že elektron se neustále snaží přeskočit mezi blízkými semi/lokalizovanými stavy s co možná nejmenší aktivační energií. Teplotní závislost vodivosti je v rámci tohoto modelu dána jako [55]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{d+1}} \right], \quad (2.1)$$

kde σ_0 udává hodnotu vodivosti při nekonečné teplotě, T_0 je parametr nazývaný Mottova teplota, který je závislý na množství stavů na Fermiho hladině a d je korekční člen na dimenzi struktury, jehož hodnota se nachází v intervalu od 1 do 3. Pravděpodobnost přeskočení elektronu mezi centry se dá pomocí VRH vyjádřit vztahem [55]:

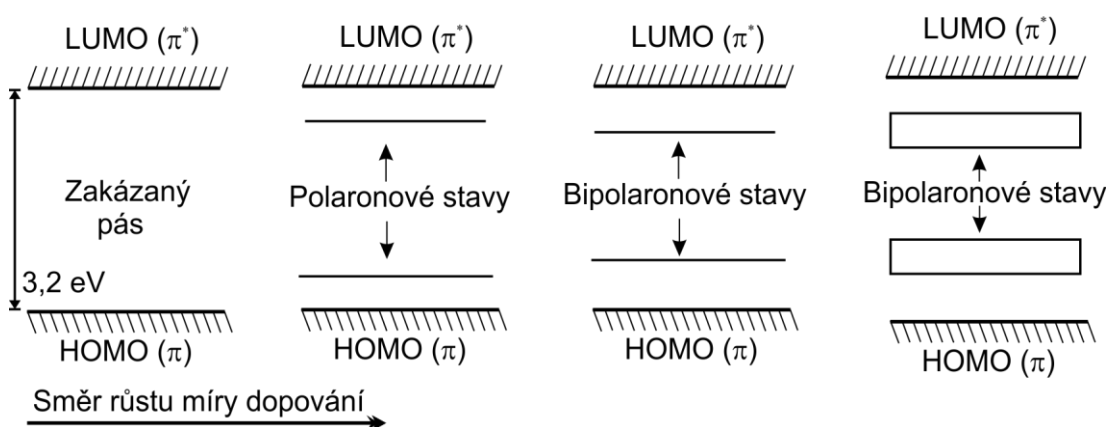
$$P \sim \exp \left[- \frac{2r}{a} - \frac{\Delta E}{k_b T} \right], \quad (2.2)$$

kde r charakterizuje optimální vzdálenost mezi centry, a je lokalizační vzdálenost a ΔE aktivační energie přeskočení. Tento popis dobře vystihuje model zvyšování vodivosti během dopování, kdy s rostoucím počtem polaronů klesá vzdálenost mezi centry, a tím roste pravděpodobnost přeskočení nosičů. Oprávněnost tohoto modelu potvrzuje i fakt, že termoelektrická síla PPy je kladná a Hallův koeficient záporný [56]. Přesto vztah (2.1) neplatí univerzálně pro všechny typy PPy a za všech podmínek. Nepřesnosti nastávají při vysokém stupni dopování (nutné korekce pro bipolarony), při příliš nízkých nebo vysokých teplotách a přestože vztah (2.1) obsahuje korekci na dimenzi polymeru, tak i pro nízkodimenzionální struktury [56]. Bylo také ukázáno, že změny množství defektů mají natolik zásadní vliv na transport nosičů v polymeru, že jeho mechanismus nemůže být jednoduše popsán pouze jediným obecným modelem pro různé koncentrace defektů [57]. Mezi další modely, které byly navrženy pro popis transportního mechanismu nosičů a vystihující některé z publikovaných dat na vodivých polymerech patří Poole-Frenkelova emise [58] a

kvantově-mechanické tunelování [59].

2.2.5 Energetická struktura a optické vlastnosti polypyrrolu

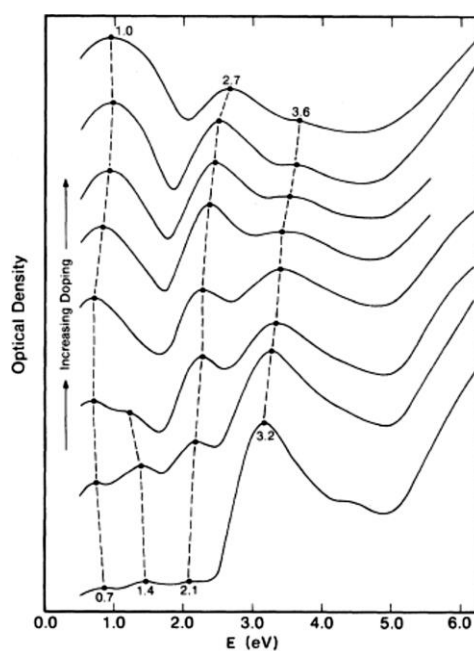
Míra dopování neovlivňuje pouze vodivost polymerů, ale i strukturu jejich energetických stavů, jak je demonstrováno na **obrázku 2.4** [48]. Neutrální polymer se chová jako anorganický polovodič, v němž je valenční pás oddělen od vodivostního oblastí zakázaných energií. Po započítání dopování dochází ke vzniku dvou nových hladin v zakázaném pásu, které odpovídají vazebnému (blíže HOMO) a antivazebnému (blíže LUMO) polaronovému stavu. Přechody jsou možné mezi všemi hladinami. S nárůstem dopování dochází k mírnému rozšiřování zakázaného pásu a ke vzniku bipolaronové vazebné a antivazebné hladiny v zakázaném pásu. Vytvoření bipolaronu je pro polarony energeticky výhodné a jejich hladiny jsou tedy položeny dále od HOMO/LUMO. S dalším dopováním se tyto hladiny rozšiřují až do vzájemného překrytí obou pásů s HOMO/LUMO, což by znamenalo přechod ke kovové vodivosti. Ze strukturálních důvodů však u PPy, na rozdíl od jiných vodivých polymerů, tento přechod nenastává. PPy také patří k malému množství vodivých polymerů, u kterých dochází k dopování již během přípravy, takže jde neutrálního stavu polymeru (bez stavů v zakázaném pásu) dosáhnout jen po odebrání polaronů. Energetická struktura běžného PPy tedy obsahuje kombinaci polaronových a bipolaronových stavů.



Obrázek 2.4. Změny energetických hladin v závislosti na míře dopování polymeru [48].

V návaznosti na změny v energetické struktuře dochází i ke změnám optických vlastností tohoto polymeru během dopování. Za běžných podmínek vykazuje PPy velmi silnou absorpci napříč celým viditelným spektrem. Jen ve

výjimečných situacích, kdy je množství polaronů a bipolaronů výrazně sníženo, má jinou barvu než temně černou. Pro tuto svou vlastnost byl také PPy v dřívějších dobách označován jako černý pyrrol (z angl. pyrrole black). Spektrální závislost absorpce v závislosti na míře dopování je uvedena na **obrázku 2.5** [44]. Při nízké hodnotě dopování je spektrální závislost absorpce dominována přechodem mezi $\pi - \pi^*$ stavy. Jsou zde patrná maxima i na energiích 0,7, 1,4 a 2,1 eV, která odpovídají postupně přechodům mezi HOMO a vazebným polaronovým stavem, vazebným a antivazebným polaronovým stavem a vazebným polaronovým stavem a LUMO (**obr. 2.4**). S rostoucím dopováním dochází k růstu absorpce a změně průběhu jeho spektrální závislosti. Tato změna se projevuje modrým posunem maxima absorpce v UV oblasti, který je způsoben rozšiřováním zakázaného pásu. Dále maximum na 1,4 eV zaniká v důsledku transformace polaronů na bipolarony a spektrum je již dále dáno převážně přechody mezi bipolaronovými stavy. Průběh absorpce může být modifikován přítomností různých druhů defektů a dopantů.



Obrázek 2.5. Spektrální závislost absorpce PPy na míře dopování [44].

Přestože je objemový PPy materiálem, který silně absorbuje dopadající světlo, vykazuje pouze minimální hodnotu fotoluminiscence i elektroluminiscence. Minimální luminiscenční odezva PPy je způsobena především přítomností stabilních polaronů a bipolaronů a absencí exciton-polaronů, které vznikají během fotoexcitace nosičů přes zakázaný pás a jsou u většiny ostatních vodivých polymerů zdrojem silné

luminiscence. Důležitou roli hraje také efektivní prostorová separace fotoexcitoných nosičů, která minimalizuje pravděpodobnost zářivé mezipásové $\pi - \pi^*$ rekombinace.

Exciton-polarony jsou kvazičástice, které vznikají vzájemnou vazbou mezi kladně a záporně nabitým polaronem. Díky interakci s polymerovým řetězcem má exciton-polaron velkou vazebnou energii, která může dosahovat téměř 1 eV [60], takže není disociován fonony (desítky meV). Podle toho, zda je výsledný spin kvazičástice roven 1 nebo 0, dělíme excitony na tripletní, respektive singletní. Zářivá rekombinace singletního excitonu je u kvalitních polymerů velmi efektivní díky dipólově povolenému přechodu a nízkým vlivům nezářivých rekombinačních kanálů. Luminiscence vzniklá touto rekombinací vykazuje exponenciální doznívání s dobou života okolo 1 ns [61]. Právě na rekombinaci těchto částic jsou založeny OLED. Naproti tomu přechody mezi hladinami tripletního excitonu jsou dipólově zakázané, což vede k dlouhé době života těchto kvazičástic, které rekombinují převážně nezářivě.

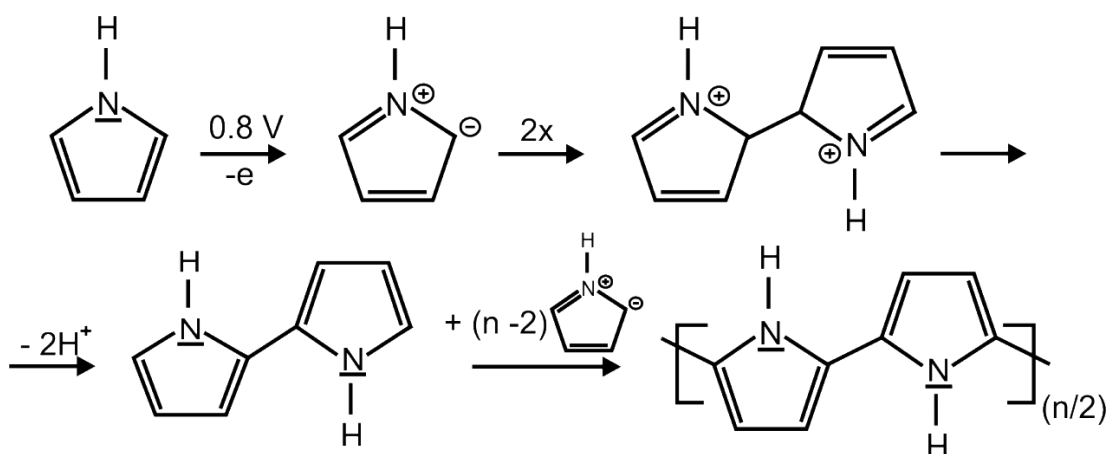
Neschopnost vytvářet excitony objemovým PPy doposud nebyla jednoznačně vysvětlena. Nejčastějším vysvětlením bývá velmi silná interakce mezi jednotlivými řetězci PPy a efektivní transport volných elektronů, což právě vznik exciton-polaronů znemožní [51]. Intenzivní fotoluminiscence je na PPy pozorována jen výjimečně a to u některých nízkodimenzionálních struktur, kde se projevuje výraznější prostorová lokalizace náboje, a tím vzrůstá vliv zářivé mezipásmové rekombinace [61; 62], a u PPy, který obsahuje specifické defekty nebo je u něj výrazně snížena interakce mezi jednotlivými řetězci [59; 63]. Doposud publikované spektrální průběhy luminiscence na PPy se navíc zásadním způsobem lišily a interpretace zdroje této luminiscence bývá často dosti diskutabilní.

2.2.6 Metody přípravy polypyrrolu

Od doby prvního objevu vodivých polymerů bylo vyvinuto více než deset různých metod jejich přípravy. Naprostá většina vodivých polymerů však bývá stále připravována pomocí dvou nejstarších a technicky nejméně náročných metod, a to pomocí chemické a elektrochemické polymerizace. Podrobně si zde uvedeme pouze postup přípravy pomocí těchto tradičních metod, jelikož právě ty byly použity i k přípravě vzorků studovaných v rámci této disertace.

Electrochemická polymerizace

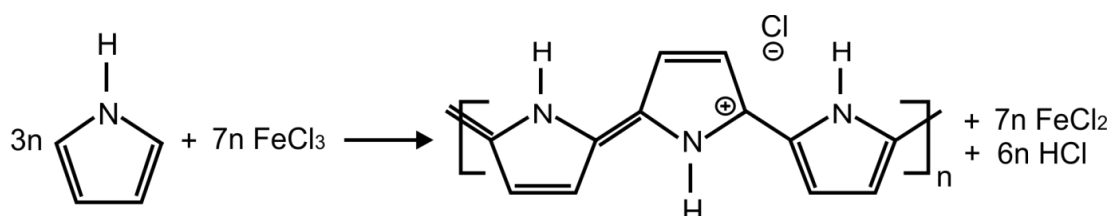
Electrochemickou polymerizací je možné získat polymer s vodivostí dosahující až $\sim 10^4$ S/m. Nutnými složkami tohoto typu přípravy jsou elektrolyt, který musí mít rozpustný potenciál vyšší než je oxidační potenciál pyrrolu (např. voda, metanol) a látka, která dodá vhodný dopant (např. FeCl_3 nebo SDBS) [65]. Polymerizace může probíhat galvanostaticky, potenciostaticky nebo cyklickou voltametrií [65; 66]. Mechanismus elektrochemické polymerizace PPy je zachycen na **obrázku 2.6**. Syntéza je inicializována oxidací monomeru na pracovní elektrodě po přiložení dostatečného napětí na elektrody ($\sim 0,8$ V). Oxidované monomery vytvoří dimer spojením elektronů na atomech uhlíku v α poloze. Dimer se následně stabilizuje eliminací dvou protonů. Atomy uhlíku v α polohách na okraji dimeru jsou následně oxidovány tak, aby mohly navázat další oxidované pyrrolové monomery, čímž dochází k růstu oligomeru. Růst řetězce bývá ukončen defektní reakcí a je tedy dán především podmínkami přípravy. Během polymerizace také dochází, jak již bylo zmíněno, k průběžnému dopování vznikajícího řetězce. Výsledek polymerizace je ovlivněn typem a koncentrací rozpouštědla a dopujícího činidla, složením elektrod, el. proudovou hustotou protékající elektrodami a teplotou elektrolytu během syntézy [67; 68; 69; 70]. Díky postupné a dobře kontrolovatelné syntéze obsahují polymery připravené touto metodou minimální množství defektů. Nevýhodou tohoto postupu je především omezené množství vzniklého polymeru, které je dáno velikostí pracovní elektrody, na které polymer roste, a množstvím použitého elektrického náboje.



Obrázek 2.6. Mechanismus elektrochemické polymerizace PPy [72].

Chemická polymerizace

Na rozdíl od elektrochemické přípravy vykazuje polymer vzniklý chemickou cestou výrazně nižší vodivost $\sim 1-10^4$ S/m. Pro chemickou přípravu PPy je nutno použít vhodné oxidační činidlo, které způsobí iniciaci oxidace pyrrolového monomeru. K tomuto účelu se běžně používají měděné soli, peroxidy a další látky [6; 20; 70]. Nejvyšší hodnota vodivosti výsledného polymeru bývá dosažena při použití FeCl_3 . Sumační rovnice chemické polymerizace je zobrazen na **obrázku 2.7**. Důležitým parametrem chemické přípravy je molární poměr mezi oxidačním činidlem a monomerem. Jako dopant v tomto případě funguje samotné oxidační činidlo. Pro zesílení dopujícího efektu je možné použít další dopant. Výsledek syntézy je také závislý na koncentraci a typu rozpouštědla. Chemická polymerizace PPy probíhá velmi rychle (v řádu minut) [45]. Vzniklý polymer je nižší kvality než PPy připravený elektrochemickou syntézou. Často totiž obsahuje strukturní defekty a křížová propojení více řetězců přes uhlíky v β pozicích, které vedou ke snížení konjugační délky řetězců. I přes nižší kvalitu výsledného produktu je tento způsob přípravy nejběžněji používanou metodou syntézy PPy, což je dáno především její jednoduchostí a množstvím polymeru, které je možno získat.



Obrázek 2.7. Sumační rovnice chemické polymerizace PPy pomocí FeCl_3 [71].

Pyrrol je velmi reaktivní a může v horizontu dnů a týdnů polymerizovat i samovolně za vzniku velmi nekvalitního polymeru. Oxidačním činidlem je v takovém případě kyslík obsažený v atmosféře. Proto je nutné monomer skladovat v chladu a zamezit dopadu světla, aby se efekt samovolné polymerizace minimalizoval.

Obě výše popsané metody je možné modifikovat použitím tzv. surfaktantů (např. dodecyltrimethyl amonium bromide – DTAB) [73]. Tyto látky způsobují snížení povrchového napětí rozpouštědla, což ovlivní strukturu vznikajícího polymeru. Řetězce potom necítí tak silnou vzájemnou vazbu a může docházet

ke vzniku různých prostorových struktur (tyčinek, micel nebo nanočástic) místo spojitě vrstvy [63]. Vzniklý polymer má sice horší mechanické vlastnosti, ale zvýší se jeho rozpustnost, což je nutná podmínka pro velké množství aplikací, jako jsou například organické solární články. Rozpustnost PPy jde zvyšovat také vhodnou funkcionalizací (N nebo C alkylace) [74].

K iniciaci polymerizace PPy je možné využít kromě elektrické energie a oxidačního činidla i světlo. Potom mluvíme o fotopolymerizaci [29]. Ostatní metody přípravy PPy jsou v naprosté většině případů složitější než výše jmenované a vyžadují pokročilejší technické vybavení, což se odráží na ceně vzniklého polymeru. Tyto metody se proto používají především na výrobu polymerů o specifických vlastnostech, které nejsou jednoduše dosažitelné pomocí běžných metod. Typickým příkladem je příprava velmi tenkých polymerních vrstev (~ 30 nm) s minimálním množstvím defektů, ke které se používá metoda MAPLE (z angl. matrix assisted pulsed laser evaporation) [75] nebo syntéza z plynné fáze (z angl. vapor phase deposition) [76]. MAPLE využívá pulzního laseru k odprašování zmrzlého roztoku polymeru, který chceme deponovat, a organické látky s malou molekulární hmotností ve vakuu. Odpařené molekuly jsou následně zachytávány na blízký substrát, na němž kontrolovaně roste nový film. Metoda je tedy vhodná i k růstu organických multivrstev. Na dobře reprodukovatelnou přípravu PPy s vysokou rozpustností a polymerových nanočástic se specializuje metoda mikroemulzní polymerizace.

2.2.7 Aplikace polypyrrolu

V průběhu uplynulých padesáti let se PPy dočkal širokého spektra uplatnění. Díky velké absorpci ve viditelné a mikrovlnné oblasti se využívá jako černé barvivo, absorbér v organických solárních článcích [3] a je jedním z kandidátů na hlavní složku nátěru neviditelných letounů [35]. V průmyslu se PPy využívá jako antikorozi a antistatická ochrana [76; 77] a na stínění elektromagnetického pole [79]. Snadná funkcionalizace povrchu PPy a jeho citlivost na změnu pH, teploty a tlaku se uplatnila v četných senzorických aplikacích [79; 80; 81; 82; 83]. Vysoká hodnota vodivosti a možnost reverzibilní změny množství náboje na řetězci byly využity k přípravě dobíjecích baterií [84], tzv. superkondenzátorů [85], integrované elektroniky [86] a dalších elektronických a optoelektronických aplikací [87; 88]. Jako netoxický a biokompatibilní materiál našel PPy své uplatnění i v medicínských

odvětvích. Intenzivně je studován v rámci technologie cíleného doručování léčiv do organismu (z angl. drug delivery technology) [80], organických ovládacích prvků (z angl. actuators) [90] a umělých svalů [49]. Na nanovláčkách PPy byl dokonce připraven světlem čerpaný laser [91].

2.3 Úvod do experimentální části

Výzkum nanostrukturních hybridních materiálů s sebou nese řadu úskalí. Jedním z hlavních je nutnost dokonalé znalosti vlastností jednotlivých složek kompozitu a to ať už optických, elektrických nebo strukturních. Bez této znalosti není možné erudovaně interpretovat výsledky získané aplikací různých experimentálních metod na daný hybrid a efektivně postupovat v jeho výzkumu a optimalizaci přípravy. V rámci této kapitoly jsme se zaměřili na studium vlastností první komponenty našich hybridů a to vodivého polymeru polypyrrolu. Přestože je polypyrrol znám již po několik desetiletí a více než 20 let je podrobně zkoumán, jeho výzkum je v naprosté většině případů směřován pouze k elektrotechnickým aplikacím a optické vlastnosti, které jsou pro námi používané experimentální metody zásadní, jsou bohužel široce opomíjeny. Navíc se vlastnosti polypyrrolu často liší nejen dle použité metody, ale i podmínek přípravy. Z toho důvodu nebylo možné vycházet pouze z doposud publikovaných výsledků a bylo nutné provést komplexní studii jak optických, tak i strukturních vlastností polymeru připraveného v našich podmínkách a optimalizovat jeho přípravu. Výsledky věnované tomuto tématu jsou shrnuty v první části této kapitoly. V ní najdete postup přípravy pěti odlišných typů PPy (**kap. 2.4**) a jejich charakterizaci především metodami fotoluminiscenční a transmisní spektroskopie (**kap. 2.5**). Hlavní důraz byl kladen na studium vlastností polymeru připraveného elektrochemicky inicializovanou syntézou, jelikož právě tento typ, díky své schopnosti vytvářet kovalentní vazbu s diamantem [7], měl být použit k přípravě hybridu. Na tomto typu polymeru byla také provedena optimalizace jeho přípravy a to jak v závislosti na podmínkách syntézy, tak i použitého substrátu (**kap. 2.6**). Druhá část kapitoly se zaměřila na objasnění vlivu UV záření na vlastnosti PPy. Bylo zjištěno, že za určitých podmínek způsobí expozice UV zářením významné zvýšení FL odezvy PPy (až 55krát), což je u polymeru tohoto typu výjimečné (**kap. 2.7**). Jev byl studován časově rozlišenou i integrovanou fotoluminiscenční spektroskopií, transmisní spektroskopií a metodou rentgenové

fotoelektronové spektroskopie (z angl. x-ray photoelectron spectroscopy – XPS). Byl charakterizován i vliv intenzity a vlnové délky expozičního záření, vnějšího prostředí i žíhání. Na základě získaných výsledků byl navržen model energetické a strukturní podstaty tohoto jevu. Výsledky uvedené v této kapitole byly prezentovány v následujících publikacích [8; 92].

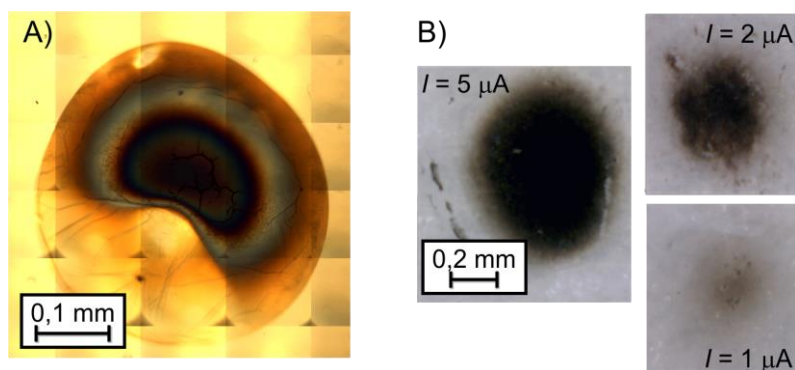
2.4 Příprava polypyrrolu

Polymerové vzorky byly připraveny na Fyzikálním ústavu Akademie věd České republiky (FZÚ AVČR) ve skupině vedené RNDr. B. Rezkem, Ph.D. a na Ústavu polymerů Slovenské akademii věd (SAV) ve skupině vedené Ing. Márií Omastovou, Ph.D. PPy byl připraven pomocí dvou základních metod – chemické a elektrochemické polymerizace.

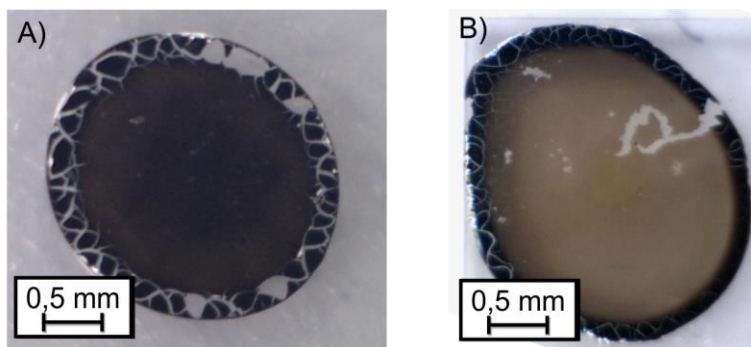
Elektrochemická syntéza PPy probíhala z roztoku pyrrolového monomeru (240 mM, Sigma-Aldrich) a NaCl (100 mM) v deionizované vodě. Množství roztoku použitého pro jednu depozici se pohybovalo na intervalu 0,3–1 μl . Depozice probíhala na ploše 2 mm^2 v galvanostatickém režimu za použití potenciostatu (Autolab PGSTAT302) po dobu 150–300 s [93]. Velikost el. proudu tekoucího mezi platinovou elektrodou a substrátem, který v tomto nastavení fungoval jako pracovní elektroda, se pohybovala na intervalu 0,5–10 μA . Platinová elektroda byla umístěná uprostřed kapky roztoku. Do pracovního roztoku nebyl přidán žádný dodatečný dopant. Vzorek byl po dokončení depozice očištěn deionizovanou vodou a usušen stlačeným vzduchem. Výsledkem depozice byla černá kompaktní vrstva pevně přichycená k substrátu [7]. Jako substrát byly použity vrstvy zlata, platiny a vodíkem zakončený monokrystalický (H-diam) a polykrystalický diamant (H-PCD). Tloušťky PPy vrstev se v závislosti na typu substrátu (jeho vodivosti), depozičním el. proudem a době depozice pohybovaly na intervalu 50–500 nm. Tloušťka vrstev byla měřena pomocí mikroskopu atomárních sil (z angl. atomic force microscopy – AFM) a skenovacího elektronového mikroskopu (z angl. scanning electron microscopy – SEM). Ukázky PPy vrstev připravených na H-diam a zlatém substrátu jsou zachyceny na **obrázku 2.8**.

Chemickou cestou byly na FZÚ AVČR připraveny dva typy PPy. První typ PPy byl připravován oxidací pyrrolu (240 mM, Sigma-Aldrich) za účasti HCl (800 mM) v deionizované vodě. Polymerizace probíhala za pokojové teploty.

Vzniklý polymer byl následně deponován nakápnutím na plochu o velikosti přibližně 4 mm^2 na substráty zahrnující zlato, H-diam a spektroskopicky čisté křemenné sklo (z angl. fused silica, UQG optics LTD). Tloušťka vrstvy se dle množství aplikovaného roztoku pohybovala mezi 10 až 100 μm (ověřeno pomocí profilometru). Studován byl i PPy vzniklý dlouhodobou samovolnou oxidací roztoku Py + NaCl o koncentracích použitých během elektrochemické depozice. Oba tyto polymery jsou zobrazeny na **obrázku 2.9**.



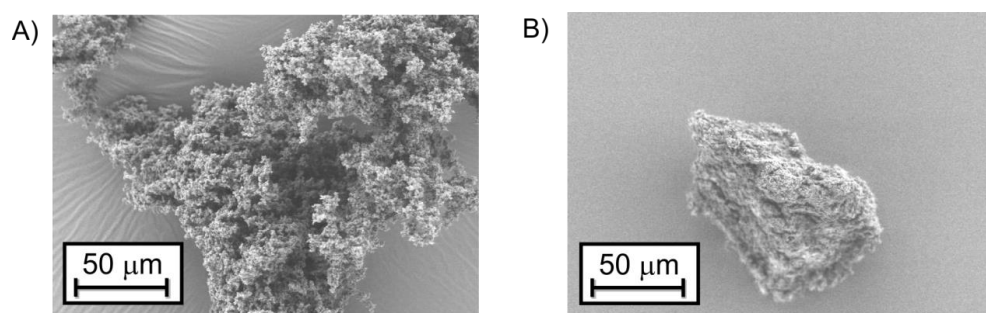
Obrázek 2.8. A) Snímek elektrochemicky deponovaného PPy na zlatém substrátu. Depoziční el. proud $I = 2 \mu\text{A}$. Snímek byl pořízen po částech. B) Snímky elektrochemicky deponovaného PPy na H-diam. V obou případech jsou snímky pořízeny optickým mikroskopem.



Obrázek 2.9. A) PPy připravený chemickou cestou pomocí HCl na H-PCD substrátu. B) PPy připravený chemickou cestou pomocí NaCl na křemenném substrátu. Oba snímky jsou pořízeny optickým mikroskopem.

Sérii studovaných vzorků uzavírají dva práškové polymery připravené na SAV. První krok jejich přípravy zahrnoval rozpuštění FeCl_3 (100 mM, Fluka) v 200 ml destilované vodě spolu s aniontovým surfaktantem DBSNa (10 mM, Fluka). Do tohoto roztoku byl za neustálého míchání přidán roztok pyrolového

monomeru (10,4 mM, Merck-Schuchardt) a 50 ml destilované vody. Polymerizace probíhala za pokojové teploty po dobu 4 hod. Výsledný polymer byl očištěn destilovanou vodou a sušen ve vakuu za teploty 60 °C po dobu 8 hod. Stejným postupem byl připraven i PPy bez přidání surfaktantu [94]. V obou případech byl výsledkem syntézy polymer ve formě prášku, jehož struktura byla analyzována pomocí SEM (Zeiss DSM 982 Gemini, **obr. 2.10**). Pro jednodušší manipulaci s práškovým polymerem během spektroskopických měření byly z těchto vzorků vytvořeny mechanickým lisováním válcovité kapsle o průměru ~ 1 cm a tloušťce 1,5 mm.



Obrázek 2.10. Struktura práškové PPy pořízená pomocí SEM. A) PPy oxidované FeCl_3 za pomoci surfaktantu DBSNa. PPy oxidované FeCl_3 bez dodatečného použití surfaktantu.

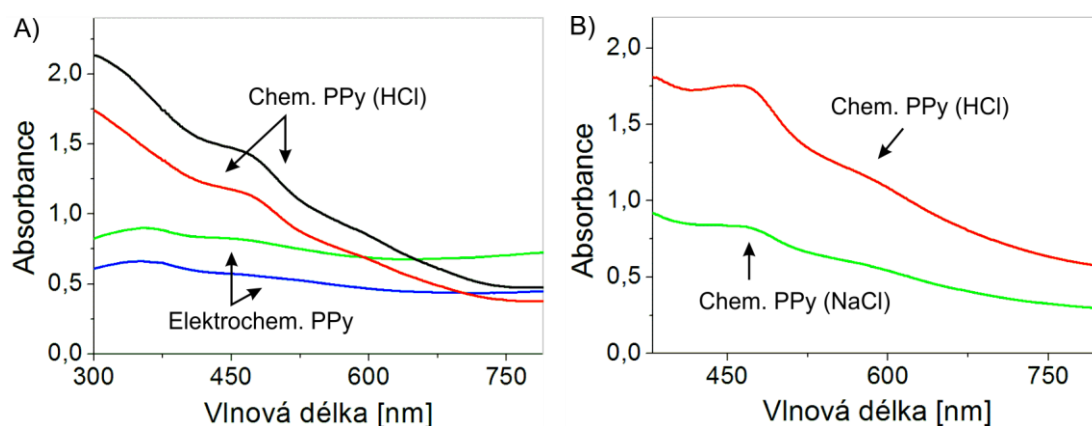
PPy připravený elektrochemickou polymerizací nebyl studován pouze na diamantovém substrátu, který bude použit k přípravě kompozitu, ale především na zlatém a platinovém podkladu. Důvodem byla výrazně jednodušší příprava polymeru na vodivém povrchu a s tím spojená dobrá reprodukovatelnost vzniklých vzorků. Rozhodujícím faktorem byla také cena substrátů, která by v případě nutnosti přípravy větší série vzorků na diamantu nebyla zanedbatelná (**kap. 2.7**). V rámci charakterizace vlastností PPy jsme se neomezili pouze na elektrochemicky připravené polymery, ale soubor studovaných vzorků jsme rozšířili o další čtyři připravené chemickou cestou. Tato metoda byla pro přípravu referenčních povrchů zvolena vzhledem ke své jednoduchosti a vysoké variabilitě. Podmínky přípravy těchto vzorků byly zvoleny tak, aby se vlastnosti výsledných polymerů výrazně lišily a to ať už v množství strukturních defektů, síle interakce mezi řetězcí nebo mírou dopování. Díky tomu jsme byly schopni studovat co možná nejširší spektrum potenciálních vlastností tohoto polymeru. PPy připravený pomocí FeCl_3 bývá považován za nejkvalitnější a nejstabilnější typ tohoto polymeru. Vykazuje nejvyšší

hodnoty vodivosti a velmi silnou meziřetězcovou interakci. Poslední zmíněný parametr byl výrazně oslaben u vzorku, který vznikl za přítomnosti surfaktantu, což je patrné i na jeho jemnější struktuře (**obr. 2.10A**). HCl není běžně používaným oxidantem a dá se očekávat, že PPy vzniklý za jeho pomoci bude obsahovat určité množství strukturních defektů. Jeho výhodou je možnost depozice na libovolný substrát, kde vytváří spojitý povrch. Jako zástupce velmi nekvalitního PPy jsme použili polymer vzniklý dlouhodobým kontaktem Py a NaCl. K polymerizaci dochází velmi pomalu, což by mělo mít za následek vznik velmi krátkých řetězců s velkým množstvím defektů a nízkou vodivostí, což dokazuje i fakt, že jako jediný ze studovaných vzorků neměl temně černou barvu (**obr. 2.9B**).

2.5 Optická charakterizace polypyrrolu

2.5.1 Absorbance

Transmisní spektra vzorků PPy byla měřena ve spektrální oblasti 230–800 nm pomocí uspořádání prezentovaného v **kapitole 1.2** a následně převedeny na závislost $A(\lambda)$. Výsledky měření jsou vyneseny na **obrázku 2.11**. Jako substrát bylo použito křemenné sklo a H-diam. Optická propustnost PPy byla korigována na optickou propustnost substrátů. Optické propustnosti práškových vzorků vyhodnocovány nebyly, jelikož signál prošlý kapslemi byl pod rozlišovací schopnosti detektoru.



Obrázek 2.11. A) Spektrální závislost absorbance elektrochemicky připraveného PPy na H-diam za použití depozičního el. proudu $I = 5 \mu\text{A}$ a chemicky (HCl) připraveného PPy na křemenném sklu. Křivky náležící jednomu typu vzorku se liší pouze místem, kde byla absorbance měřena. B) Srovnání spektrální závislost absorbance chemicky připraveného PPy za pomoci HCl a NaCl na křemenném sklu.

V **obrázku 2.11** je jednoznačně patrný rozdíl mezi PPy různých typů. Absorbance elektrochemicky připraveného PPy je téměř nezávislá na vlnové délce ve viditelné oblasti. V UV oblasti jeho absorbance klesá. Spektrální závislost vykazuje dvě specifické oblasti a to maximum okolo 360 nm a mírnou modulaci okolo 500 nm. Tento průběh absorbance je typický pro kvalitní PPy s minimálním množstvím strukturních defektů [43; 75; 94; 95]. Maximum absorbance okolo 360 nm odpovídá mezipásmovému přechodu $\pi - \pi^*$ a mírné zvlnění s maximem okolo 500 nm přechodu mezi bi/polaronovými vazebnými stavy a HOMO [44]. Výrazné snížení absorbance v UV oblasti a pouze mírná modulace absorbance se středem okolo 500 nm naznačuje nejen vysokou kvalitu polymeru (dlouhou konjugační délku), ale také podprůměrnou koncentraci bi/polaronů. Nižší hodnota dopování elektrochemického PPy však byla očekávána z důvodů absence dodatečných dopantů během přípravy.

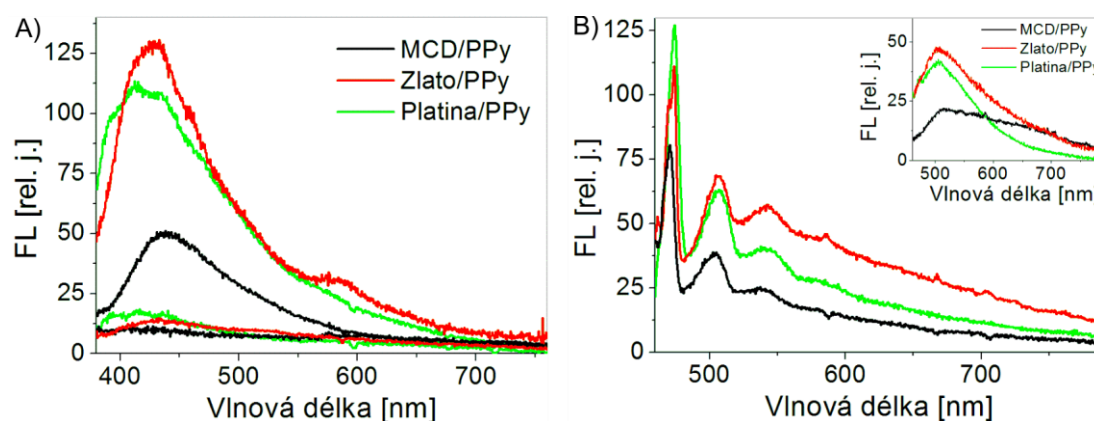
Chemicky připravený (HCl) PPy naopak vykazoval růst absorbance s klesající vlnovou délkou na celém spektrálním intervalu. Průběh absorbance navíc obsahuje výrazná maxima na 470, 330 a 240 nm. Obdobně jako u elektrochemicky připravených vzorků odpovídá maximum okolo 330 nm přechodu $\pi - \pi^*$ a 470 nm přechodu mezi bi/polaronovými vazebnými stavy a HOMO. Maximum okolo 240 nm nebývá u kvalitních PPy vzorků přítomno a je pravděpodobně dáno blíže neurčeným defektem. Výrazná modulace absorbance v okolí 470 nm a také modrý posuv uvedených maxim vůči elektrochemicky připravenému PPy naznačuje vyšší míru dopování polymeru. Modrý posuv by se dal u tohoto polymeru vysvětlit i nízkou hodnotou konjugační délky [97]. Hodnota zakázaného pásu PPy totiž při snižování konjugační délky roste a blíží se k hodnotě zakázaného pásu odpovídající pyrrolu (210 nm) [98]. Nízkou kvalitu tohoto polymeru potvrzuje i fakt, že PPy připravený pomocí NaCl, u kterého je vyšší koncentrace defektů očekávána, vykazoval obdobný průběh absorbance (**obr. 2.11B**).

Měření absorbance našich vzorků nám ukázalo jednoznačný rozdíl mezi polymery s vysokou a nízkou koncentrací defektů a to především v UV spektrální oblasti. Rozdíl v kvalitě PPy připraveného pomocí obou metod se dá také odhadnout z celkové velikosti jejich absorbance. Přestože tloušťka elektrochemicky připraveného PPy je o cca 2 řády nižší než chemicky připraveného PPy, tak jeho absorbance v modré oblasti spektra vykazovala hodnotu pouze o 1 řád nižší. Vyšší absorpční koeficient elektrochemického PPy se dá vysvětlit právě vyšší konjugační

délkou, která výrazně ovlivňuje i efektivitu světelné absorpce polymeru.

2.5.2 Luminiscence

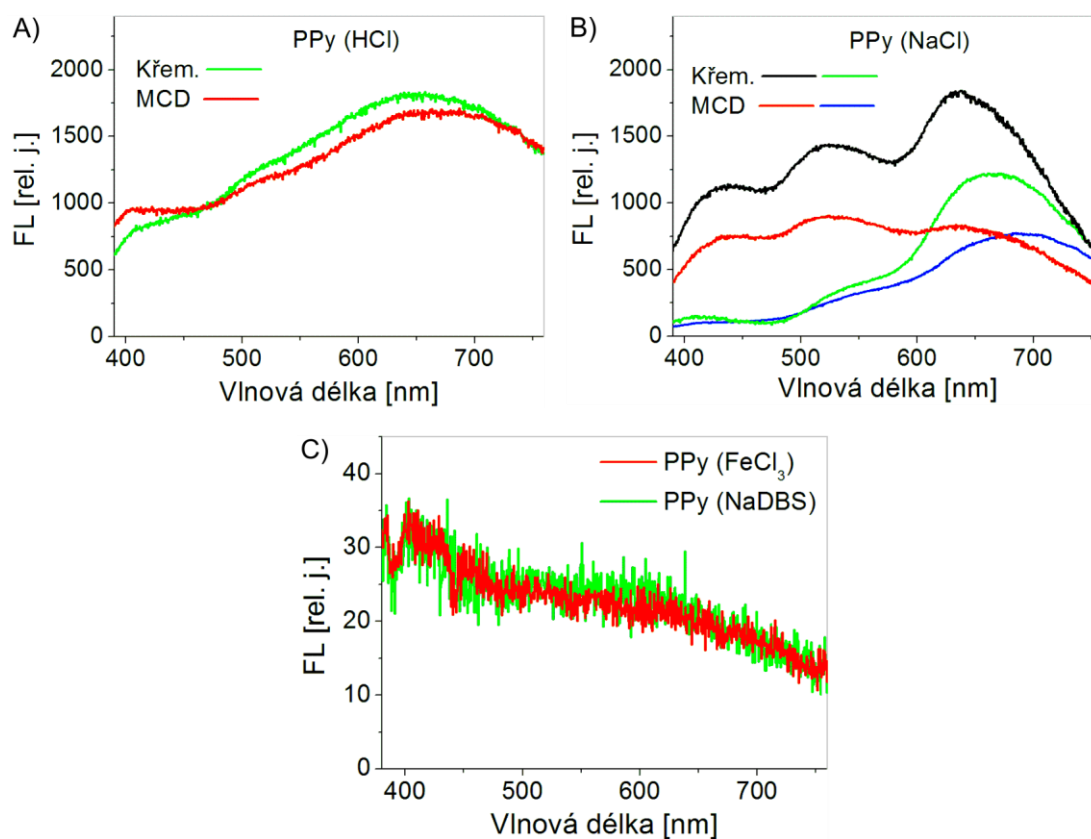
FL PPy byla excitována kontinuálním He-Cd laserem (Omnichrome T2056-MA03, Melles Griot) na vlnových délkách 325 a 442 nm a měřena pomocí uspořádání prezentovaného v **kapitole 1.2**. Tyto vlnové délky byly vybrány záměrně tak, aby odpovídaly excitaci přes zakázaný pás (325 nm), respektive do energetických stavů uvnitř tohoto pásu. Výsledky měření FL elektrochemicky připraveného PPy na různých površích jsou znázorněny na **obrázku 2.12**. Polymery bez ohledu na substrát vykazovaly v závislosti na místě na vzorku dva typy FL spekter. Oba typy měly obdobný spektrální průběh s nízkou intenzitou FL v červené spektrální oblasti, která s klesající vlnovou délkou rostla až do maxima nacházejícího se mezi 420–440 nm (**obr. 2.12A**). Oba typy FL se nicméně lišily velikostí intenzity FL v modré oblasti (rozdíl až 5krát). Oblasti s jednotlivými typy FL spekter byly na vzorcích rozmístěny náhodně. Obdobné chování FL bylo pozorováno i při excitaci 442 nm. Ani v tomto případě nebyl pozorován zásadní rozdíl mezi FL spektry PPy deponovaného na různé substráty, jak je patrné ze srovnání intenzivnějších typů FL na vloženém obrázku **obrázku 2.12B**. Na rozdíl od FL excitované v UV oblasti jsme však na některých



Obrázek 2.12. Spektrální závislost FL elektrochemicky připraveného PPy na zlatém, platinovém a H-diam substrátu za použití depozičního el. proudu $I = 5 \mu\text{A}$. Všechny vzorky byly měřeny více než týden po depoziaci. Intenzita excitačního záření byla 1 W/cm^2 . A) FL spektra excitovaná na vlnové délce 325 nm. B) FL spektra excitovaná na vlnové délce 442 nm (intenzivnější typ). Vložený obrázek: FL spektra z míst na vzorku nevykazující píkovou strukturu (intenzivnější typ). Legenda obrázku B je shodná s popisem v jeho vloženém obrázku.

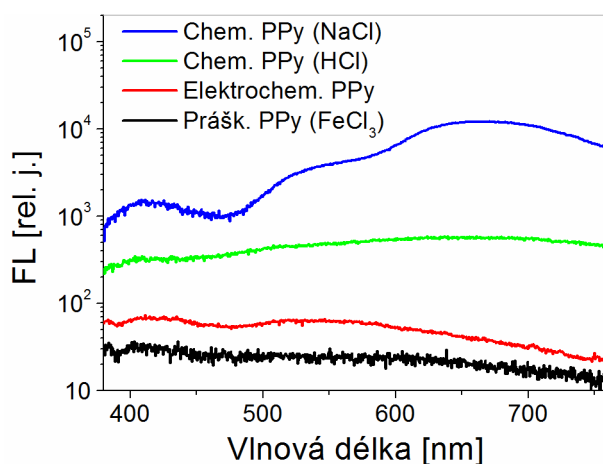
místech vzorku pozorovali dodatečnou píkovou strukturu (**obr. 2.12B**).

Fotoluminiscenční spektra práškových vzorků a PPy připraveného chemickou cestou za pomoci HCl a NaCl na H-diam a křemenném skle excitovaná svazkem o vlnové délce 325 nm jsou vynesena na **obrázku 2.13**. Oba práškové vzorky vykazovaly shodný spektrální průběh FL, který se blížil spektru méně intenzivního typu elektrochemicky připraveného PPy (**obr. 2.13C**). V kontrastu s výše jmenovanými, ostatní chemicky připravené vzorky vykazovaly intenzivní, širokospektrální FL, která měla ve většině případů maximum v červené oblasti. Ani u těchto vzorků nebyl tvar FL spekter závislý na typu substrátu. Obdobně jako u elektrochemicky připraveného polymeru i PPy (NaCl) vykazoval dva typy FL spekter (**obr. 2.13B**). Na rozdíl od elektrochemických vrstev se však spektrální závislosti chemicky připraveného PPy lišily zásadním způsobem.



Obrázek 2.13. Spektrální závislost FL chemicky připraveného PPy excitovaná na vlnové délce 325 nm. A) FL PPy (HCl) na křemenném sklu a H-diam excitovaná svazkem o intenzitě 3 W/cm^2 . B) FL PPy (NaCl) deponovaného na křemenný substrát a H-diam excitovaná svazkem o intenzitě $0,5 \text{ W/cm}^2$. C) FL práškového PPy připraveného pomocí FeCl_3 s a bez surfaktantu excitovaná svazkem o intenzitě 1 W/cm^2 .

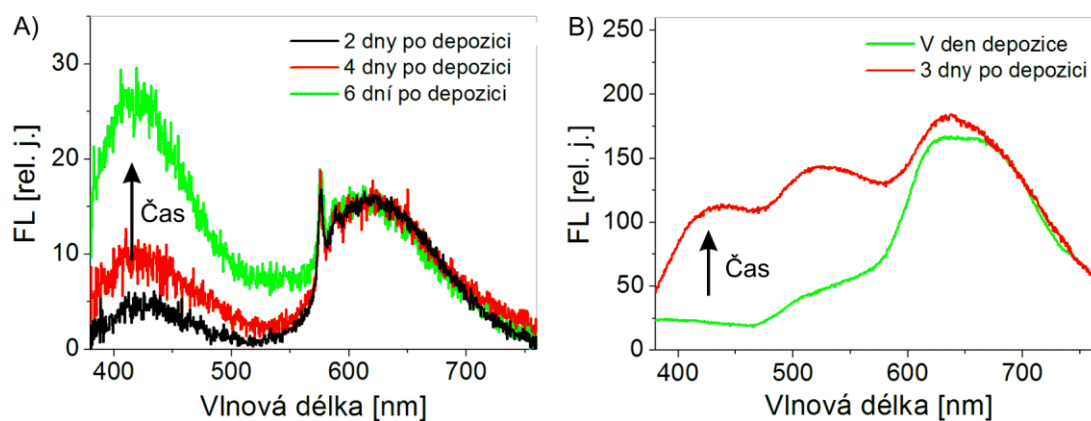
Během všech měření FL byl kladen důraz na minimalizaci případné fotomodifikace vzorků (**kap. 2.7**). Měření pro jednotlivé typy polymerů tedy neprobíhala za stejných podmínek (velikost intenzity excitačního záření, doba integrace signálu atd.) a nejde proto přímo srovnávat jejich intenzitu FL. Za účelem přímého srovnání FL intenzit jednotlivých vzorků bylo provedeno dodatečné měření jejich spekter za stejných podmínek, které je možno vidět na **obrázku 2.14**.



Obrázek 2.14. Spektrální závislost FL různých typů PPy excitovaná svazkem o vlnové délce 325 nm a intenzitě 2 W/cm². Graf je pro přehlednost vynesena v semilogaritmické škále.

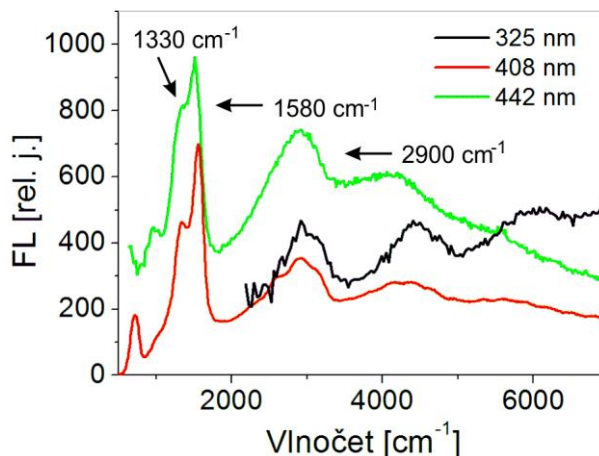
Částečnou odpověď na otázku, proč se FL spektra některých vzorků liší v závislosti na místě excitace, jsme dostali studiem vlivu stárnutí na jejich FL vlastnosti. Výsledky měření FL stejného místa elektrochemicky připraveného PPy a PPy (NaCl) s odstupem několika dní po přípravě jsou zachyceny na **obrázku 2.15**. Ukázalo se, že čerstvě připravený vzorek obsahuje jen jeden typ FL spekter, který v rámci několika dní začne na některých místech přecházet v typ druhý. Původní spektrální průběh FL u obou typů PPy odpovídal variantě s nižší intenzitou v modré oblasti. Intenzivní FL pás v měřeném spektru elektrochemicky připraveného PPy s maximem okolo 610 nm pochází z diamantového substrátu a jedná se o barevné centrum dusíkové vakance [99]. U ostatních typů PPy nebyl pozorován vliv stárnutí na tvar jejich FL spektra.

Z prezentovaných výsledků FL je patrné, že metoda přípravy má zásadní vliv nejen na absorpční vlastnosti (**kap. 2.2.4**), ale i na spektrální závislost fotoluminiscence studovaných polymerů. PPy vrstvy připravené elektrochemickou metodou (bez vlivu stárnutí) a chemicky za pomoci FeCl₃ vykazovaly velmi nízkou hodnotu celkové intenzity FL, jejíž spektrální závislosti rostly s klesající vlnovou



Obrázek 2.15. A) Časový vývoj spektrální závislosti FL elektrochemicky připraveného PPy. Příprava probíhala na H-diam s depozičním el. proudem $I = 2 \mu\text{A}$. B) Časový vývoj spektrální závislosti FL PPy (NaCl) deponovaného na křemenné sklo. FL obou vzorků bylo excitováno svazkem na 325 nm o intenzitě $0,5 \text{ W/cm}^2$.

délkou (**obr. 2.12** a **obr. 2.13C**). Slabá intenzita FL těchto vzorků také potvrzuje jejich očekávanou vysokou kvalitu a dobrou stabilitu bi/polaronů (**obr. 2.14**). Maxima FL všech spekter měřených na těchto vzorcích se pohybovala mezi 420–440 nm, což odpovídá mezipásové rekombinaci $\pi - \pi^*$. Právě tento fakt ukazuje na to, že efekt stárnutí na elektrochemicky připraveném PPy byl pravděpodobně způsoben pozvolnou modifikací řetězce, která zvýšila lokalizaci fotoexcitovaných nosičů a vedla k jejich snadnější zářivé mezipásové rekombinaci (**obr. 2.15A**). Bylo také pozorováno, že přítomnost surfaktantu během přípravy nemá vliv na FL odezvu vzniklého polymeru. FL spektra PPy připraveného na různých substrátech elektrochemickou depozicí se lišila jen minimálně a to v poloze maxim a celkové intenzitě obou typů FL. Tyto odchylky jsou pravděpodobně spojeny s rozdílnou vodivostí použitých substrátů. Rychlost růstu PPy vrstev, která je do značné míry dána vodivostí povrchu, totiž neovlivňuje pouze tloušťku výsledného polymeru, ale i jeho kvalitu (konjugační délku), což se mohlo projevit i v odolnosti vrstvy proti stárnutí. Spektrální závislost FL excitovaná svazky o 325 a 442 nm nevykazovala zásadní rozdíly, až na přítomnost série píků s maximy okolo 475, 505 a 545 nm při excitaci 442 nm (**obr. 2.12B**). Tyto píky však nemají původ v zářivé rekombinaci nosičů, ale v Ramanově rozptylu na uhlíku v sp^3 fázi (1330 cm^{-1}), uhlíku v sp^2 fázi (1580 cm^{-1}) a C-H vazbě (2900 cm^{-1}) [100], jak bylo ověřeno měřeními FL excitovaného pomocí laserových svazků o různých vlnových délkách (**obr. 2.16**).



Obrázek 2.16. Spektrální závislost signálu měřeného na elektrochemicky připraveném PPy excitovaného laserovým svazkem o vlnové délce 325, 408 a 442 nm.

Na rozdíl od ostatních vzorků polypyrrol připravený chemickou cestou za pomoci HCl a NaCl vykazoval intenzivní FL s několika maximy v okolí 420, 520 a 650 nm (**obr. 2.13A,B**). První jmenované maximum je, obdobně jako u elektrochemicky připraveného PPy, způsobeno mezipásmovou rekombinací. Maxima okolo 520 nm a 650 nm jsou s největší pravděpodobností dána defekty řetězce. Nicméně maximum okolo 520 nm by mohlo mít, za předpokladu, že by nízká kvalita polymeru způsobila narušení stability kvazičástic, původ i v rekombinaci mezi vazebným bi/polaronovým stavem a HOMO. Ani u těchto vzorků neměl typ substrátu zásadní vliv na tvar jejich FL spektra. Na rozdíl od PPy (HCl) vykazoval PPy (NaCl) významné změny FL spekter během stárnutí. U tohoto typu PPy by stárnutí mohlo být způsobeno jak oxidací, tak i dodatečnou polymerizací zbytkového pyrrolu po nakápnutí na substrát.

Studium FL našich vzorků ukázalo, že v intenzitě a tvaru jejich FL spekter nehraje zásadní roli mezipásmová interakce, míra dopování ani typ substrátu, ale kvalita a s ní spojené množství defektů. Zásadní rozdíl v kvalitě studovaných vzorků se projevil v širokém intervalu měřených intenzit FL spekter, které se rozpínaly přes 3 řády (**obr. 2.14**). Kvalitní PPy vzorky vykazovaly pouze mezipásmovou rekombinaci, zatímco chemicky připravený PPy pomocí NaCl a HCl měl širokou a obtížně interpretovatelnou spektrální závislost FL. Bylo také ukázáno, že důležitý vliv na FL spektra PPy vzorků může mít jejich stárnutí.

2.6 Optimalizace přípravy polypyrrolu

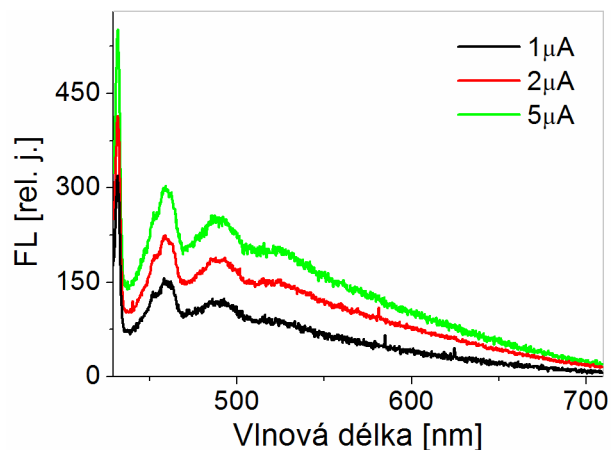
S podrobnou znalostí optických vlastností různých typů PPy jsme se zaměřili na optimalizaci přípravy elektrochemicky připraveného PPy na diamantovém substrátu. Právě spojení těchto dvou materiálů mělo tvořit cílový hybrid. Zásadní pro nás byla především kvalita výsledného polymeru v závislosti na depozičním el. proudem. Studovány byly hlavně strukturní a FL vlastnosti výsledných povrchů.

2.6.1 Vliv depozičního el. proudu

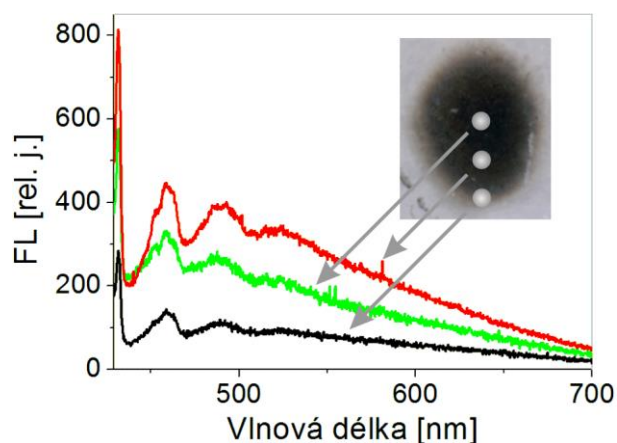
PPy byl deponován na H-diam za použití el. proudu $I = 0,5, 1, 2, 5$ a $10 \mu\text{A}$ po dobu 300 s. Již po depozici bylo patrné, že vrstvy vzniklé při použití el. proudu $0,5$ a $10 \mu\text{A}$ jsou pro další studium nevhodné z důvodů příliš nízké tloušťky vrstvy, respektive přítomnosti zásadních strukturních defektů. Zbylé vrstvy byly charakterizovány na nekomerčně vyrobené sestavě umožňující současné měření prostorově rozlišení luminiscence a pořízení vizuálního záznam studované oblasti [101]. Hlavními komponenty sestavy byl inverzní optický mikroskop (IX-71, Olympus), diodový laser (Bluephoton, Omicron), který sloužil k excitaci FL na vlnové délce 405 nm, spektrograf (Acton Sp-2300i, Princeton Instruments) a CCD chlazené kapalným dusíkem (Spev-10:400, Princeton Instruments). Prostorové rozlišení detekce FL i vizuálního záznamu bylo ~ 150 nm.

Spektrální závislost FL středů všech tří PPy vrstev deponovaných na H-diam je vynesena na **obrázku 2.17**. Spektra jsou integrována přes celou excitační stopu ($40 \mu\text{m}$). Všechny vzorky vykazovaly nízkou hodnotu intenzity FL s pozvolným růstem intenzity s klesající vlnovou délkou, což je v souladu s předešlými měřeními (**obr. 2.12**). Jejich spektra byla také modulována Ramanovými píky.

Na základě předešlé studie FL (**kap. 2.5.2**) byla provedena systematická analýza homogenity jednotlivých vzorků. Výsledek tohoto měření pro vrstvu deponovanou při $I = 5 \mu\text{A}$ je zachycen na **obrázku 2.18**. Pomineme-li již dříve prezentovaný náhodný výskyt dvou typů FL a zaměříme se jen na místa nezasažená stárnutím, tak bylo zjištěno, že intenzita FL nemá monotónní průběh od středu k okraji vrstvy. Intenzita FL tedy není jednoznačně korelovaná s tloušťkou vrstvy, která klesala od středu ke krajům. Obdobný trend byl pozorován i u ostatních vzorků připravených nižším depozičním el. proudem.



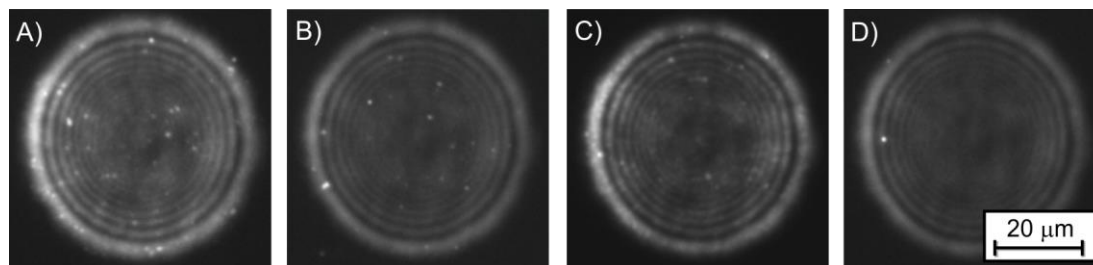
Obrázek 2.17. Spektrální závislost FL PPy elektrochemicky deponovaného při různých el. proudech na H-diam. Depoziční el. proudy měly hodnotu $I = 1, 2, 5 \mu\text{A}$. FL bylo excitováno kontinuálním laserem o vlnové délce 405 nm a intenzitě záření 5 W/cm^2 . FL spektra jsou integrována přes celou exponovanou plochu ($40 \mu\text{m}$).



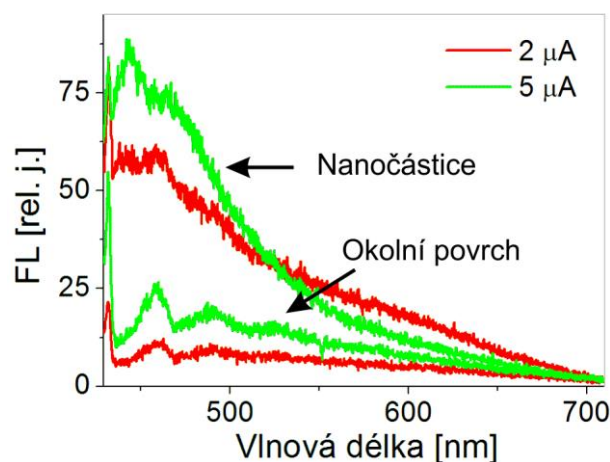
Obrázek 2.18. Spektrální závislost FL elektrochemicky deponovaného PPy na H-diam v různé vzdálenosti od středu vrstvy. Depoziční el. proud vrstvy byl $I = 5 \mu\text{A}$. FL bylo excitováno kontinuálním laserem o vlnové délce 405 nm a intenzitě záření 5 W/cm^2 . FL spektra jsou integrována přes celou exponovanou plochu ($40 \mu\text{m}$).

Podrobnějším rozбором prostorově rozlišené luminiscence bylo zjištěno, že PPy vrstvy obsahují malé a intenzivně luminiskující struktury (**obr. 2.19**). Nejvyšší koncentrace těchto struktur byla detekována ve středu vrstvy deponované el. proudem $I = 5 \mu\text{A}$ (**obr. 2.19A**). Koncentrace těchto struktur klesala jak s klesajícím depozičním el. proudem, tak i vzdáleností od středu vrstev (**obr. 2.19B,C,D**). Srovnání spektrální závislosti FL těchto struktur a okolního polymeru je vyneseno na **obrázku 2.20**. S největší pravděpodobností se jedná o polypyrrolové nanočástice. Tento předpoklad je podpořen nejen jejich velikostí, která by neměla, dle rozlišovací

schopnosti měření luminescence, přesahovat ~ 150 nm, ale i spektrální závislosti jejich FL. Ta totiž, až na vyšší intenzitu (~ 5 krát větší), přesně odpovídá FL okolní homogenní vrstvy polymeru, což by se dalo vysvětlit zvýšenou účinností lokalizace excitovaných nosičů na nanočástici a tím zvýšení zářivé rekombinace těchto nosičů.



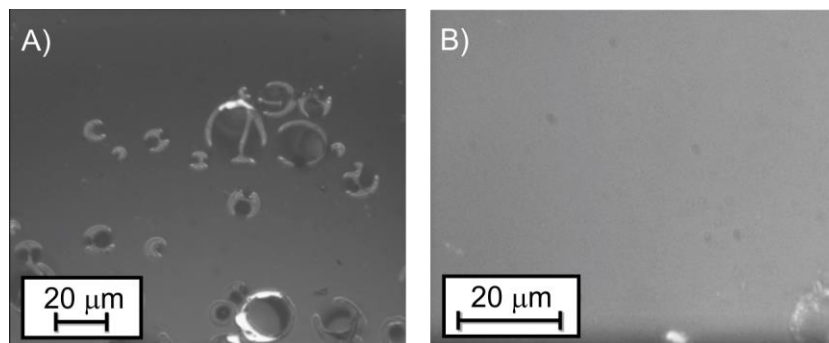
Obrázek 2.19. Prostorově rozlišený záznam celkové intenzity FL PPy vrstev. Průměr excitační stopy je $40 \mu\text{m}$. A) Střed PPy vrstvy deponované $I = 5 \mu\text{A}$. B) Okraj PPy vrstvy deponované $I = 5 \mu\text{A}$. C) Střed PPy vrstvy deponované $I = 2 \mu\text{A}$. D) Okraj PPy vrstvy deponované $I = 2 \mu\text{A}$. Rozlišení snímku ~ 150 nm. FL bylo excitováno kontinuálním laserem o vlnové délce 405 nm a intenzitě záření 5 W/cm^2 . Prstence na okraji stop jsou způsobeny nedokonalostí optické snímací soustavy a nejde o projev materiálu.



Obrázek 2.20. Srovnání spektrální závislosti FL nanočástic a okolního povrchu. Vrstvy byly připraveny za použití depozičního el. proudu o velikostech 2 a $5 \mu\text{A}$. FL bylo excitováno kontinuálním laserem o vlnové délce 405 nm a intenzitě záření 5 W/cm^2 . Spektra pro nanočástice a okolní povrch byla integrována přes plochu stejné velikosti.

Optická charakterizace vrstev ukázala, že nejen velikost intenzity FL, či přítomnost nanočástic je silně závislá na depozičním el. proudem a vzdálenosti od středu vrstvy. PPy deponovaný el. proudem $I = 5 \mu\text{A}$ vykazoval navíc přítomnost prstencovitých polymerových útvarů, které v některých případech praskaly a vytvářely trhliny (**obr. 2.21A**). Nejvyšší koncentrace prstenců byla v okolí středu

vrstvy. Ve vrstvách deponovaných el. proudem $I = 2 \mu\text{A}$ a nižším se tyto struktury objevovaly jen výjimečně (**obr. 2.21B**).



Obrázek 2.21. Optické snímky povrchů elektrochemicky deponovaných PPy vrstev na MCD zaznamenané transmisií optickým mikroskopem. A) Střed PPy deponované el. proudem $I = 5 \mu\text{A}$ na H-diam (velikost zobrazené plochy – $130 \times 160 \mu\text{m}$). B) Střední část PPy vrstvy deponované $I = 2 \mu\text{A}$ ($65 \times 80 \mu\text{m}$).

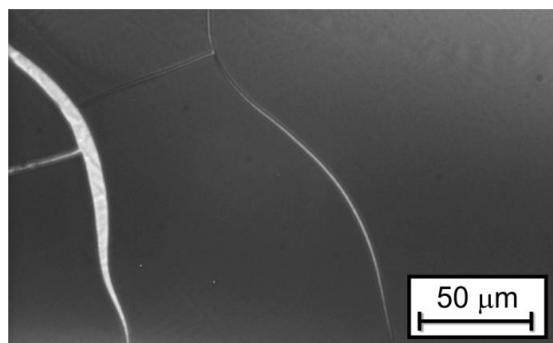
Za účelem lepšího pochopení rozdílů mezi vlastnostmi PPy na okraji a u středu vrstev byla provedena XPS charakterizace PPy deponovaného při el. proudu $I = 5 \mu\text{A}$ (**tab. 2.1**).

Tabulka 2.1. Chemické složení elektrochemicky deponovaného PPy na H-diam určené pomocí XPS.

Chemické složení [At %]	Střed PPy vrstvy	Okraj PPy vrstvy
C 1s	47,841	63,26
O 1s	32,015	21,815
N 1s	13,812	9,81
Cl 2p	0,501	0,41
Si 2p	5,864	4,542
N 1s C=N	1,651	10,738
N 1s NH	82,159	75,711
N 1s C=N+	3,291	1,242
N 1s C-N+	12,899	12,309

Pro srovnání byla obdobná charakterizace provedena i na chemicky připravených vzorcích PPy. Měření ani v jednom případě neukázala přítomnost nanočástic ani prstencových útvarů. Intenzita FL u PPy (NaCl) a PPy (HCl) byla korelována s jejich tloušťkami. FL práškového PPy bylo homogenní napříč kapslemi.

Na rozdíl od elektrochemicky deponovaných vrstev však vrstva PPy (HCl) vykazovala četné podélné praskliny, jak je znázorněno na **obrázku 2.22**.



Obrázek 2.22. Optický snímek povrchu PPy (HCl) vrstvy na křemenném substrátu zaznamenaný transmisním optickým mikroskopem (160x240 μm).

V rámci optimalizace přípravy elektrochemicky připraveného PPy byla provedena důkladná charakterizace strukturních a fotoluminiscenčních vlastností vrstev deponovaných při el. proudcích 1–5 μA. Bylo ukázáno, že všechny studované vrstvy měly obdobný spektrální průběh FL a lišily se jen intenzitou, která byla pravděpodobně ovlivněna tloušťkou jednotlivých vrstev (**obr. 2.17**). Při depozici polymeru za těchto podmínek by tedy nemělo docházet ke vzniku zásadních defektů polymerového řetězce, které by měly za následek silnou a širokospektrální FL, jak jsme pozorovali například u PPy (HCl) nebo PPy (NaCl). Přesto bylo pomocí prostorově rozlišených měření objeveno, že se jednotlivé vzorky od sebe liší koncentrací drobných defektů. S rostoucím depozičním el. proudem se na vzorcích začaly objevovat výrazně luminiskující nanočástice PPy a prstencové struktury o velikosti až několik desítek mikrometru (**obr. 2.19**, **obr. 2.20** a **obr. 2.21**). Koncentrace nanočástic však nebyla dostatečně vysoká, aby ovlivnila výslednou FL intenzitu vrstvy a velikost prstenců je výrazně větší než konjugační délka PPy a tak ani tento defekt neměl vliv na FL. Existence prstencových útvarů na elektrochemicky deponovaném PPy není výjimečným jevem a bývá interpretována pomocí sekundárního růstu PPy na již vzniklém povrchu [102]. Tento dodatečný růst bývá nastartován po překročení určité hranice el. proudu vzorkem. Koncentrace obou zmíněných defektů rostla nejen s depozičním el. proudem, ale i směrem ke středu vrstev, což ukazuje na rozhodující úlohu platinové elektrody během přípravy na jejich vznik. Právě uprostřed vrstvy se totiž elektroda během syntézy nacházela. Dá se očekávat, že v místě, kde došlo k nastartování polymerizace a také, kde probíhala

polymerizace nejintenzivněji, může dojít ke vzniku těchto sekundárních jevů. Na druhou stranu měření XPS ukázalo, že PPy má uprostřed vrstvy vyšší kvalitu než na svém okraji. Poměr atomů uhlíku a dusíku, který by se měl v ideálním případě blížit 4:1, splňuje polymer uprostřed vrstvy téměř přesně. PPy na okraji vykazuje poměr těchto atomů 7:1 (**tab. 1**). Nižší kvalita polymeru na okraji vrstvy je podpořena i vysokou koncentrací C=N vazeb. Obecně špatné mechanické vlastnosti PPy byly demonstrovány praskáním prstencových defektů PPy i prasklinami na chemicky připraveném PPy (**obr. 2.22**).

Studium homogenity jednotlivých vrstev odhalilo odlišnosti v intenzitě FL napříč deponovaným PPy povrchem. Po očekávaném růstu FL se snižující se vzdáleností od středu, který je nejpravděpodobněji dán růstem tloušťky polymerové vrstvy, byl pozorován pokles FL v blízkosti jejího středu (**obr. 2.18**). Tento trend by se dal opět vysvětlit vyšší kvalitou polymeru (vyšší konjugací délkou) v blízkosti středu vrstvy, který má za následek efektivnější nezářivou rekombinaci nosičů. Měření ukázalo, že v rámci dalšího studia PPy by měla být brána zřetel na prostorovou závislost FL intenzity napříč vrstvou.

Bylo zjištěno, že všechny vrstvy deponované el. proudem 1–5 μA jsou vhodné pro aplikaci v hybridních diamantových/PPy strukturách. Vrstvy vykazovaly velmi malou intenzitu FL, obsahovaly jen malé množství defektů (ať už mikro nebo makroskopických), které navíc zásadním způsobem neovlivňovaly jeho FL vlastnosti. S přihlédnutím na velmi malou tloušťku PPy vrstvy připravené el. proudem 1 μA , by bylo ideální pro přípravu hybridních struktur využít el. proud v intervalu 2–5 μA .

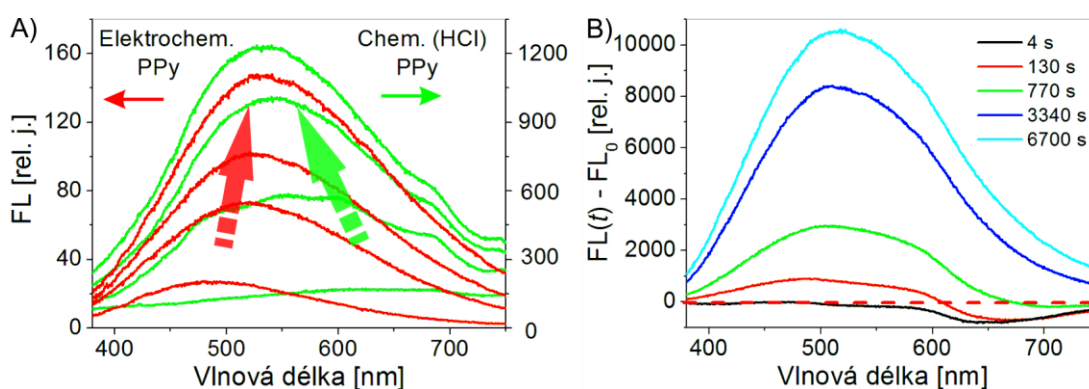
2.7 Fotomodifikace polypyrrolu pomocí UV záření

V rámci našeho výzkumu optických vlastností PPy bylo zjištěno, že se jeho luminiscenční vlastnosti mění nejen samovolně, jak bylo demonstrováno na **obrázku 2.15**, ale i při expozici UV světlem. Na rozdíl od samovolného stárnutí, kdy se v časovém horizontu několika dnů měnila FL spektra jednotlivých typů PPy odlišně, tak FL změny vyvolané expozicí UV zářením měly u všech námi pozorovaných vzorků stejný průběh. Během expozice UV svazkem o specifické intenzitě docházelo k růstu intenzity FL až o 5500 %. Přestože vysoká citlivost polymerů na UV záření je dobře známý jev, tak fotomodifikační proces, který by

takovým způsobem reprodukovatelně zvyšoval FL odezvu PPy, nebyl doposud publikován. Jedinou zmínku o nezvyklé fotoluminiscenční odezvě PPy připravené za určitých podmínek UV fotopolymerizací zahrnul do své optimalizační studie přípravy Huang a kol. [64]. V následující podkapitole jsme tento jev podrobili pečlivé studii a předložili jeho interpretaci.

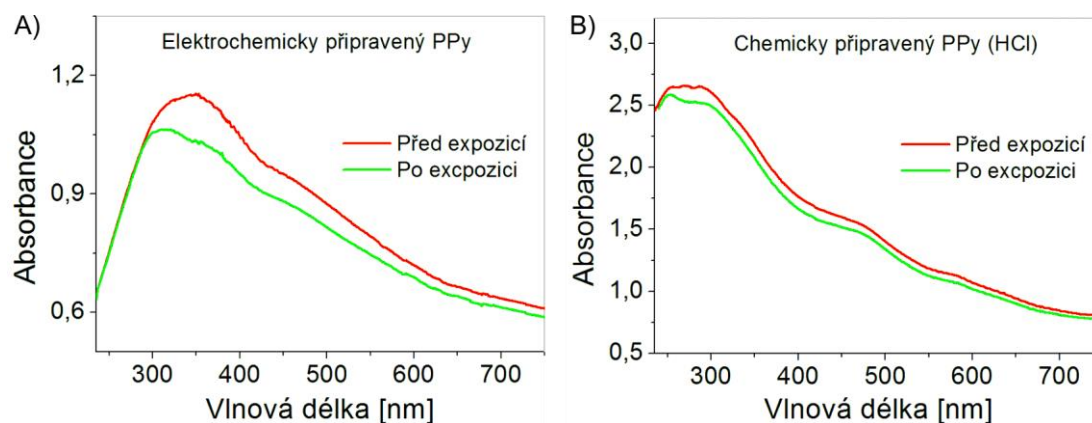
2.7.1 Optická a strukturní charakterizace

Časový vývoj FL spektra elektrochemicky a chemicky (HCl) připraveného PPy během expozice UV zářením o vlnové délce 325 nm je vyneseno na **obrázku 2.23A**. V originálních FL spektrech obou polymerů se během UV expozice začal objevovat široký pás (plná šířka v polovině maxima – FWHM 150–200 nm) s maximem mezi 520–540 nm. Šířka a poloha maxima byla závislá na typu PPy. Rychlý počáteční nárůst FL intenzity po započetí expozice se s postupem času začal zpomalovat, až došlo k úplné saturaci. Obdobných výsledků bylo dosaženo na všech námi použitých PPy vrstvách s výjimkou práškového PPy připraveného bez surfaktantu. Tento polymer byl rezistentní vůči změnám FL během UV expozice. Bylo zjištěno, že dynamika FL spekter, doba do dosažení saturace změn i celkové zvýšení intenzity FL spekter jsou závislé jak na excitační intenzitě, tak i typu vzorku (**kap. 2.7.2**). Nejrychleji probíhaly změny u chemicky připraveného vzorku za pomoci NaCl, který navíc vykazoval během fotomodifikace nejen zvyšování FL s maximem okolo 530 nm, ale i snížení FL v počáteční fázi expozice v oblasti okolo 650 nm (**obr. 2.23B**).



Obrázek 2.23. A) Časový vývoj FL spektra elektrochemicky a chemicky (HCl) připraveného PPy během expozice zářením o vlnové délce 325 nm (2 hod). Intenzita záření svazku byla 1 W/cm². B) Změna fotoluminiscenčního spektra chemicky (NaCl) připraveného PPy během expozice UV zářením. Intenzita záření svazku byla 3 W/cm².

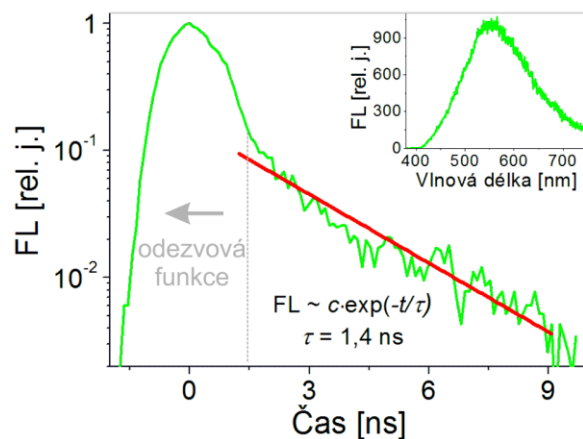
Měření optické propustnosti našich vzorků před a po UV modifikaci navíc prokázalo, že během UV expozice nedochází pouze k nárůstu FL intenzity polymerů, ale i ke snížení jejich absorbance. Změna absorbance elektrochemicky a chemicky (HCl) připraveného PPy na H-diam substrátu po modifikaci UV zářením je vynesena na **obrázku 2.24**. Z obou spektrálních průběhů je patrné, že během expozice dochází k největším změnám absorbance v oblastech mezipásmových přechodů a přechodů mezi bi/polaronovými stavy.



Obrázek 2.24. Spektrální závislost absorbance PPy na H-diam substrátu před a po dokončení UV modifikace. Vzorky byly exponovány svazkem o vlnové délce 325 nm a intenzitě záření 1 W/cm^2 pro elektrochemický a 3 W/cm^2 pro chemicky (HCl) připravené PPy. A) Měření na elektrochemicky ($I = 2 \mu\text{A}$) připraveném PPy. B) Měření realizované na chemicky (HCl) připraveném PPy.

K podrobnějšímu pochopení procesu stojícího za vznikem širokého FL pásu ve spektru UV modifikovaného PPy bylo provedeno měření časově rozlišené FL modifikovaného chemicky připraveného (HCl) PPy na H-diam (**obrázek 2.25**). Časové doznívání FL bylo měřeno pomocí uspořádání prezentovaného v **kapitole 1.3**. K excitaci byla použita 2. harmonická frekvence regenerativního zesilovače (400 nm). Doznívání je zachyceno na vlnové délce 540 nm. Z obrázku je patrné, že je doznívání FL složeno ze dvou částí. První z nich doznívá rychleji, než je odezвовá funkce rozmitací kamery pro toto nastavení ($\sim 1,5 \text{ ns}$) a nelze proto její průběh analyzovat. Pomalejší složka vykazovala monoexponenciální doznívání ($\text{FL} \sim c \cdot \exp[-(t/\tau)]$) s časovou konstantou $\tau = 1,4 \text{ ns}$. Časově rozlišená FL byla na modifikovaném PPy měřena i v delších časových oknech, nicméně žádný dodatečný signál již pozorován nebyl. Signál z nemodifikovaného vzorku byl bohužel příliš slabý na to, aby byl analyzován použitou metodou, takže není možné provést

srovnání s neexponovaným polymerem. Právě nutnost dostatečné intenzity FL byl důvodem, proč pro tento experiment nebyl zvolen elektrochemicky připravené PPy. Během měření bylo také zjištěno, že pulzní expozice, bez ohledu na velikost energie v pulzu, nezpůsobuje studované změny FL PPy.



Obrázek 2.25. Doznívání FL chemicky (HCl) připraveného PPy na H-diam. Doznívání bylo sledováno na vlnové délce 540 nm. Parametry excitačního svazku: vlnová délka 400 nm, opakovací frekvence 1 kHz, časová délka pulzu 100 fs a energie v pulzu byla 10 μ J. PPy byl před měřením fotomodifikován kontinuálním svazkem o vlnové délce 325 nm a 1 W/cm². Vložený obrázek zachycuje časově integrované spektrum fotomodifikovaného PPy.

Důležité informace o strukturních změnách způsobených UV zářením na PPy byly získány díky analýze PPy vrstev metodou XPS před a po UV modifikaci. Výsledky XPS analýzy pro elektrochemicky a chemicky (HCl) připravené PPy jsou prezentovány v **tabulce 2.2**. Bylo zjištěno, že po UV modifikaci došlo u obou vzorků k významnému snížení koncentrace uhlíku v sp^3 hybridizaci (max. \sim 50%), C-N/C-O vazeb (max. \sim 30%) a zvýšení množství kyslíku vázaného dvojnou vazbou k uhlíku (max. \sim 50%). Celkově došlo k mírnému snížení procentuálního zastoupení uhlíku a zvýšení množství kyslíku.

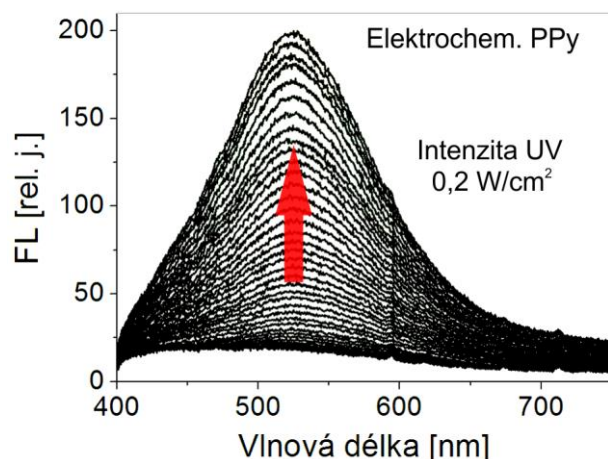
2.7.2 Vliv intenzity a vlnové délky záření

Jedním z nejdůležitějších faktorů ovlivňujících nejen míru, ale i dynamiku změny FL během UV expozice se ukázala být intenzita a vlnová délka záření. Měření vlivu intenzity UV záření na FL PPy probíhalo ve dvou cyklicky se opakujících krocích. V první fázi byl vzorek exponován po určitý časový interval zářením o definované intenzitě a vlnové délce 325 nm. Následně bylo změřeno jeho FL spektrum excitované

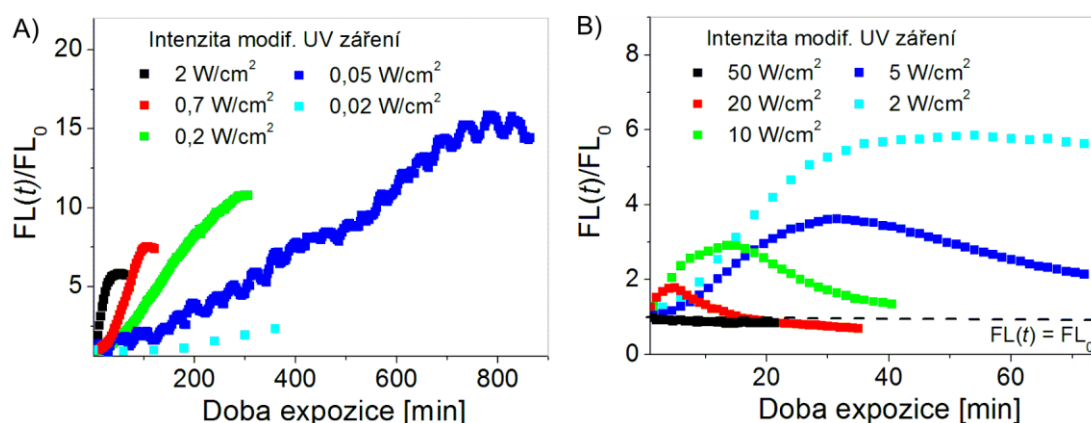
Tabulka 2.2. Chemické složení elektrochemicky a chemicky (HCl) připraveného PPy na zlatém substrátu, respektive křemenném sklu před a po UV modifikaci. Oba vzorky byly modifikovány svazkem o vlnové délce 325 nm a intenzitě záření 1 W/cm² pro elektrochemicky a 3 W/cm² pro chemicky (HCl) připravený PPy. Měření bylo prováděno 24 hod po fotomodifikaci polymeru.

Chemické složení [At%]	Původní elektrochem. PPy	Modifikovaný elektrochem. PPy	Původní chem. PPy	Modifikovaný chem. PPy
C 1s	64,54	59,87	73,52	62,341
C 1s <i>sp</i> ²	5,31	7,71	21,24	20,29
C 1s <i>sp</i> ³	24,71	19,75	37,12	14,84
C 1s C-N/C-O	17,36	12,02	8,17	7,51
C 1s C=O/C=N	8,16	11,85	5,51	12,21
C 1s N-C=O/O-C=O	8,76	8,26	1,49	7,16
C 1s $\pi - \pi^*$	0,24	0,28	--	0,34
N 1s	14,75	16,30	13,11	12,78
O 1s	17,94	19,62	10,43	22,22
Cl 2p	2,14	1,55	2,46	2,20

stejným svazkem. V případě, že byla expoziční intenzita vyšší než 1 W/cm², byla během měření FL snížena na tuto hodnotu, čímž se minimalizovala dodatečná modifikace PPy během měření FL spekter. Intenzita použitého laserového záření se pohybovala od 0,02 do 50 W/cm². Přesahovala tedy více než 3 řády. Časový interval mezi měřeními FL spekter byl závislý na excitační intenzitě a pohyboval se od 10 s do 45 min. Jako testovací vzorek jsme pro tato měření zvolili PPy deponované na zlatém substrátu elektrochemickou cestou ($I = 2 \mu\text{A}$). Důvodem byla především dobrá znalost tohoto povrchu vycházející z předešlé optimalizace a možnost připravit velké množství těchto povrchů o vysoké kvalitě a dobré reprodukovatelnosti. Jelikož se fotoluminiscenční vlastnosti elektrochemicky připraveného PPy se vzdáleností od středu mohou měnit (**obr. 2.18**), bylo měření pro každou intenzitu UV laseru prováděno 3krát a to vždy na okraji PPy vrstvy, v jejím středu a mezi těmito krajními body. Průběh vzorového měření dynamiky FL spektra PPy od nemodifikovaného až do saturovaného stavu je vynesena na **obrázku 2.26**. Dynamika normované intenzity FL PPy měřená v maximu spekter během UV expozice je pro různé intenzity záření vynesena na **obrázku 2.27**.



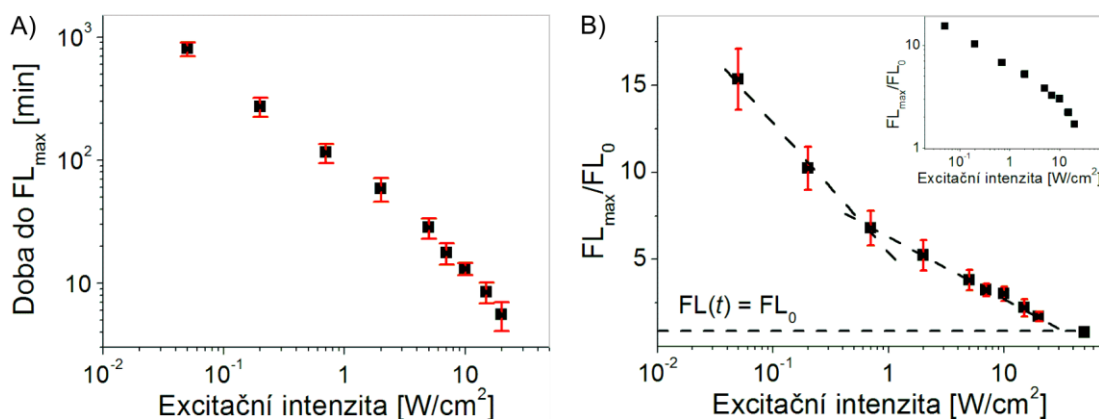
Obrázek 2.26. Dynamika FL spektra elektrochemicky připraveného PPy na zlatém substrátu během expozice zářením o vlnové délce 325 nm a intenzitě 0,2 W/cm². Doba mezi jednotlivými měřeními byla 6 min. Saturace spekter bylo dosaženo za 4 hod. Excitace byla prováděna ve středu PPy vrstvy.



Obrázek 2.27. Dynamika normované intenzity FL elektrochemicky připraveného PPy na vlnové délce 530 nm během fotomodifikace UV zářením. Excitace byla prováděna ve středu PPy vrstvy. A) Dynamika norm. intenzity FL PPy modif. zářením o intenzitě 0,02–2 W/cm². Modulace dynamiky FL měřené při intenzitě 0,05 W/cm² byla způsobena nestabilitou laseru. B) Dynamika norm. intenzity FL PPy modif. zářením o intenzitě 2–50 W/cm².

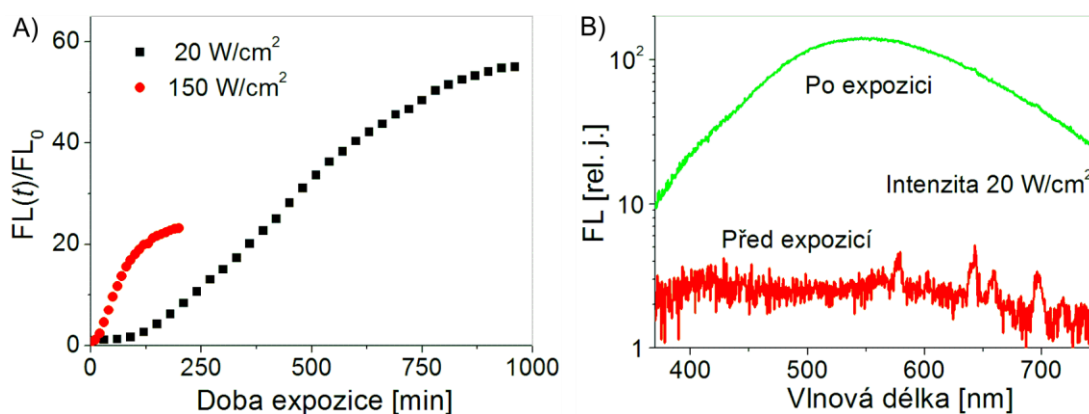
Z vývoje FL během UV expozice je patrné, že s klesající intenzitou UV záření výrazně roste výsledná normovaná intenzita FL a také doba, po kterou dochází ke změnám FL. Závislost právě těchto dvou parametrů na intenzitě UV záření je vynesena na **obrázku 2.28**. Uvedené hodnoty jsou průměry mezi měřeními provedenými na různých místech PPy vrstev za použití stejné intenzity UV záření. Chyba je počítána jako směrodatná odchylka od aritmetického průměru. Pro nižší hodnoty intenzity než 0,02 W/cm² již nebylo možno změnu FL z technických důvodů

měřit. Pro intenzity vyšší než 50 W/cm^2 docházelo po expozici vzorku k nárůstu FL v červené části spektra, což je typický projev tzv. karbonizace (pálení) polymerových vzorků. Pro vyšší intenzity záření tedy nemělo smysl daný jev studovat.

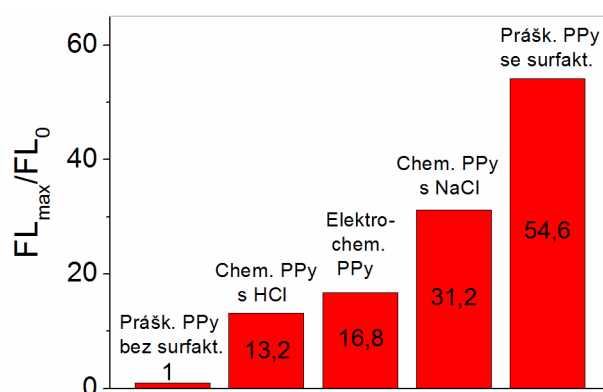


Obrázek 2.28. A) Závislost průměrné doby, za kterou došlo k saturaci vývoje FL spekter PPy vrstev během expozice laserem o vlnové délce 325 nm v logaritmické škále. B) Závislost průměrného zvýšení FL intenzity PPy vrstev po dosažení saturace změn v semilogaritmické škále. FL byla měřena na 530 nm. Vložený obrázek: závislost prezentovaná v obrázku B) v logaritmické škále. Chyba je počítána jako směrodatná odchylka od aritmetického průměru.

Obdobná měření byla provedena i na ostatních typech PPy vzorků. Největších změn ve FL spektrech po expozici UV zářením bylo dosaženo u práškového PPy vzniklého za přítomnosti surfaktantu. U tohoto vzorku došlo k zvýšení FL intenzity po expozici téměř 55krát (**obr. 2.29**). Práškový PPy navíc vykazoval mezi všemi vzorky nejvyšší odolnost na UV záření. Fotomodifikace byla pozorována pouze na intervalu intenzit 20–150 W/cm^2 . Při vyšších hodnotách docházelo k pálení vzorku. PPy připravený chemickou cestou za pomoci HCl a NaCl vykazoval fotomodifikační změny na rozsazích intenzit 1–50 W/cm^2 , respektive 0,5–10 W/cm^2 s maximálním zvýšením FL intenzity 13 a 31krát. Jedinou výjimkou mezi studovanými vzorky byl práškový PPy připravený bez dodatečného surfaktantu. U tohoto vzorku nebyly pozorovány žádné změny FL při expozici UV světlem až do překročení $\sim 200 \text{ W/cm}^2$, kdy začalo docházet k pálení vzorku. Souhrnné srovnání vlivu UV záření na normovanou intenzitu FL u všech pozorovaných vzorků je vyneseno na **obrázku 2.30**.



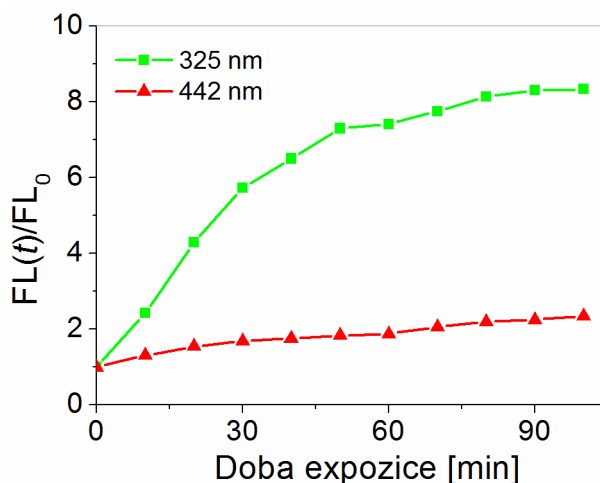
Obrázek 2.29. A) Dynamika normované intenzity FL práškového PPy připraveného za pomoci surfaktantu během fotomodifikace zářením o vlnové délce 325 nm. Závislost byla sledována na vlnové délce 540 nm. B) Spektrum FL práškového PPy před započítáním fotomodifikace a po jejím ukončení v semilogaritmické škále. Intenzita expozičního svazku byla 20 W/cm².



Obrázek 2.30. Srovnání maximálního zvýšení FL všech sledovaných typů PPy po fotomodifikaci UV zářením o vlnové délce 325 nm.

Zásadní role UV záření v procesu fotomodifikace PPy byla ověřena srovnáním vlivu záření o vlnové délce 325 (1 W/cm²) a 442 nm (10 W/cm²) na vývoj FL spekter chemicky připraveného PPy (HCl) na H-diam (**obr. 2.31**). Měření probíhalo na dvou oddělených místech polymeru. FL byla excitována v obou případech zářením o vlnové délce 325 nm. Z obrázku je patrný zásadní rozdíl změny intenzity FL PPy během expozice UV a viditelným zářením. Zatímco PPy exponovaný UV zářením zvýšil svou FL intenzitu do dosažení saturovaného stavu 8krát, PPy exponovaný viditelným zářením pouze 2krát. Vyšší expoziční intenzita u viditelného světla byla zvolena záměrně, jelikož právě při této hodnotě bylo dosahováno nejvyšších změn FL PPy v časovém období ~ 1,5 hod. Tento výsledek demonstruje

nejenom nutnost použití UV světla pro dosažení výše popsaných fotomodifikací PPy, ale i částečně vylučuje termální původ pozorovaných změn.



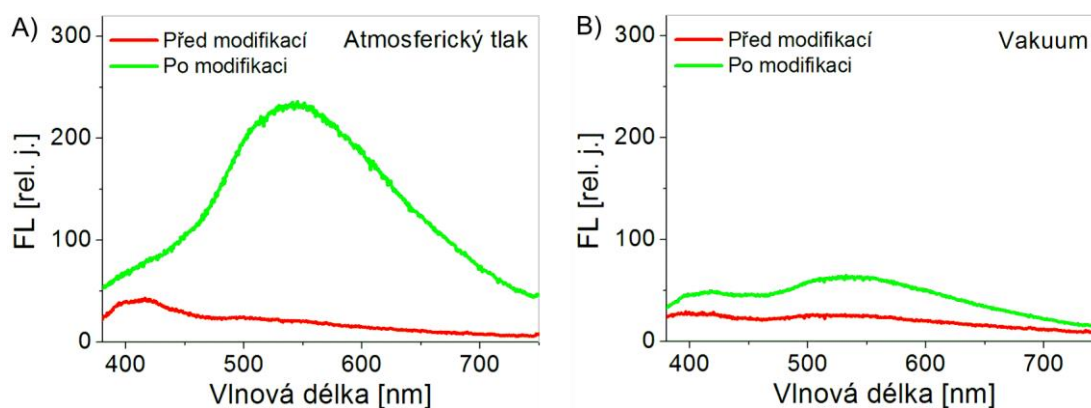
Obrázek 2.31. Dynamika normalizované FL intenzity chemicky připraveného PPy (HCl) během expozice zářením o vlnové délce 325 (1 W/cm^2) a 442 nm (10 W/cm^2) po dobu 100 min. FL byla excitována svazkem o intenzitě $0,5 \text{ W/cm}^2$. Závislost byla sledována na vlnové délce 540 nm.

Komplexním studiem FL spekter elektrochemicky připraveného PPy během UV expozice byl prokázán zásadní vliv intenzity UV záření na dynamiku FL změn. Bylo ukázáno, že základní parametry těchto dynamik, tedy doba, za kterou dosáhne FL saturace a normovaná intenzita FL po dosažení této saturace, výrazně rostou s klesající intenzitou expozičního UV záření (**obr. 2.27**). Tyto parametry jsou s největší pravděpodobností úzce spojeny, jelikož jejich hodnoty vykazovaly obdobný tvar závislosti na intenzitě expozičního záření (**obr. 2.8A** a vložený obrázek **obr. 2.8B**). Přestože tvar těchto závislostí neodpovídal žádnému z tradičních trendů (lineární, exponenciální atd.), byla v něm patrná změna průběhu po překročení hodnoty expoziční intenzity 1 W/cm^2 , což jen potvrzuje složitost mechanismu UV modifikace PPy (**obr. 2.28B**). Změny FL spekter PPy byly pozorovány při použití UV svazku o intenzitě od 50 W/cm^2 až do hodnot odpovídajících $0,02 \text{ W/cm}^2$, což je pro srovnání jen o necelé dva řády více než intenzita UV světla, která dopadá na povrch Země ze Slunce (dle norem AM 1,5). Minimální hodnota intenzity ($0,02 \text{ W/cm}^2$) navíc nemusela být konečná, jelikož měření pro nižší intenzity nebylo z technických důvodů možné. Srovnatelných výsledků bylo dosaženo i při obdobných měřeních na ostatních typech PPy. Výsledky se lišily jen intervalem intenzit UV záření, na kterém byla modifikace pozorována a maximální hodnotou FL

změn (**obr. 2.30**). Jedinou výjimkou byl práškový PPy připravený bez surfaktantu, který, na rozdíl od druhého práškového PPy vykazujícího extrémní citlivost na UV záření (**obr. 2.29**), neměnil své FL vlastnosti během UV expozice. Tento výsledek ukazuje na míru vzájemné interakce mezi polymerními řetězci, jakožto zásadního parametru pro vznik UV indukovaných změn sledovaného polymeru.

2.7.3 Role vnějších podmínek a tepelné energie

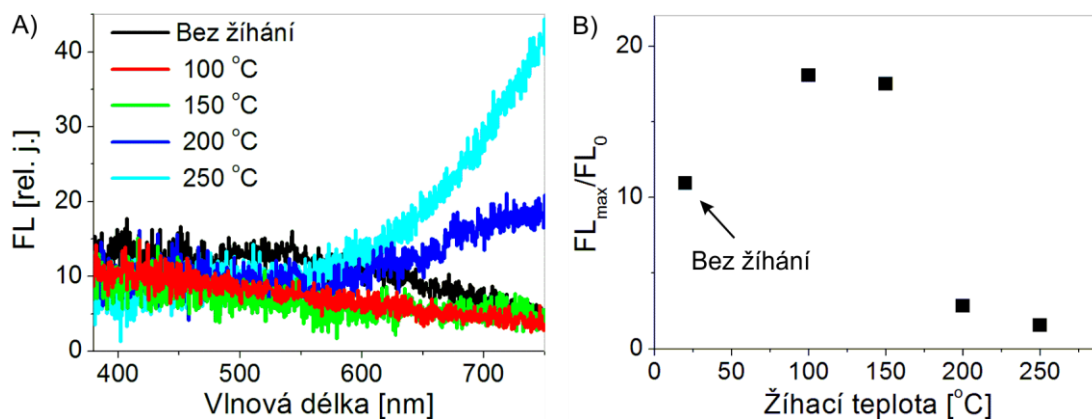
Změny polymerů vyvolané UV zářením jsou obvykle spojeny s tvorbou funkčních skupin obsahujících kyslík (aldehydy a ketony) [103]. Z toho důvodu bylo provedeno měření vlivu okolních podmínek na změny FL PPy vyvolané UV zářením. Elektrochemicky připravený PPy ($I = 2 \mu\text{A}$) na zlatém substrátu byl umístěn do kryostatové komory, ve které byl snížen tlak pod 0,01 Pa. Na vzorku bylo následně provedeno měření vlivu UV záření na jeho FL spektra a výsledky byly srovnány s obdobným měřením za běžných podmínek (**obr. 2.32**). Z obrázku je patrné, že nejen UV záření, ale i přítomnost vzduchu je nutná k modifikaci PPy. Zatímco PPy, který byl v kontaktu s atmosférou, do dosažení saturace zvýšil svou FL intenzitu na vlnové délce okolo 540 nm o téměř jeden řád, PPy ve vakuu vykazoval zvýšení FL pouze trojnásobné.



Obrázek 2.32. Změna FL spektra elektrochemicky připraveného PPy po expozici UV zářením o vlnové délce 325 nm a intenzitě 2 W/cm^2 . A) Měření realizované za běžných atmosférických tlaků. B) Měření realizované ve vakuu.

Možný vliv tepelné energie na vznik intenzivní fotoluminiscence PPy byl studován pomocí žihání PPy vrstev. I v tomto případě jsme využili elektrochemicky připravené PPy ($I = 2 \mu\text{A}$) na zlatém substrátu. PPy byl žihán kaskádovitě na teplotách 100, 150, 200 a 250 °C po dobu dvou hodin za přítomnosti vzduchu. Po

každém žihání bylo na jedné referenční PPy vrstvě změřeno FL spektrum PPy excitované světlem o vlnové délce 325 nm a na jiné provedeno měření změny FL vyvolané UV zářením. Z důvodů možné zvýšené citlivosti vyžiháných PPy vrstev na UV záření byla měření FL spekter prováděna se svazkem o intenzitě $0,5 \text{ W/cm}^2$ po krátký časový interval. Fotomodifikace byla prováděna svazkem o intenzitě 1 W/cm^2 . Měření jednoznačně prokázala, že během žihání nedochází na PPy ke vzniku FL pásu na intervalu 400–600 nm (**obr. 2.33A**) a navíc po překročení $200 \text{ }^\circ\text{C}$ docházelo ke vzniku FL pásu v červené oblasti (pálení vzorku). Žihání na vyšší teplotu než $250 \text{ }^\circ\text{C}$ tedy z důvodů tepelné degradace polymeru nemělo smysl. Současně bylo zjištěno, že žihání do určité teploty zesiluje efekt zvýšení FL intenzity PPy během UV fotomodifikace (**obr. 2.33B**). Zatímco nežiháný vzorek během fotomodifikace zvýšil FL intenzitu na vlnové délce okolo 530 nm 11krát, tak u vzorků, které prošly tepelným žiháním na 100 a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, byl pozorován osmnáctinásobný nárůst FL intenzity. Po žihání na teplotách $T \geq 200 \text{ }^\circ\text{C}$ byl již efekt fotomodifikace minimální. Z těchto výsledků je patrné, že tepelná energie nemůže být původcem modifikace PPy řetězců, které způsobují zesilování FL intenzity tohoto polymeru během UV expozice. Nicméně tepelné modifikace tento proces významně ovlivňují a to jak pozitivně (teploty 100 – $150 \text{ }^\circ\text{C}$), tak i negativně (teploty 200 – $250 \text{ }^\circ\text{C}$).



Obrázek 2.33. A) FL spektra elektrochemicky připraveného PPy ($I = 2\mu\text{A}$) na zlatém substrátu, který byl žihán postupně na teplotách 100 – $250 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 2 hodin. FL byla excitována světlem o vlnové délce 325 nm a intenzitě $0,5 \text{ W/cm}^2$. B) Srovnání maximálního zvýšení FL intenzity PPy žihaného na teplotách 100 – $250 \text{ }^\circ\text{C}$ během expozice zářením o vlnové délce 325 nm. FL intenzita byla monitorována na vlnové délce 530 nm a intenzita modifikačního záření byla 1 W/cm^2 .

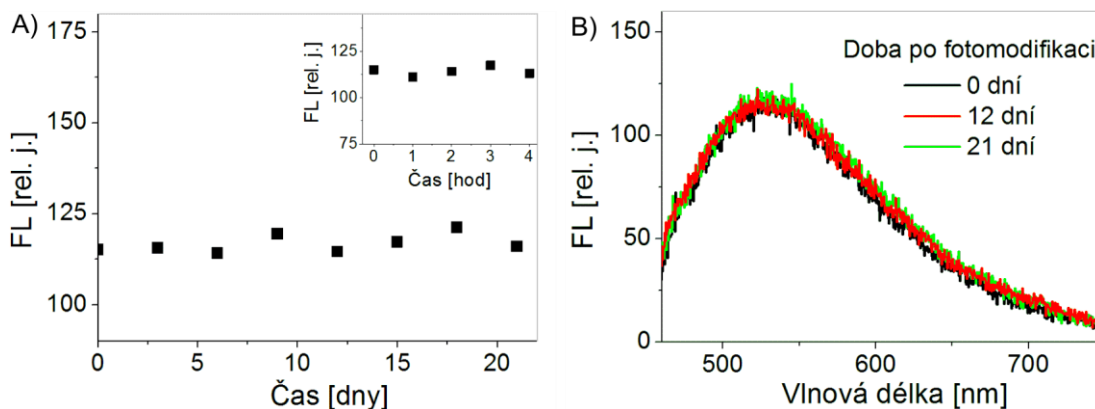
V rámci studia vlivu vnějších podmínek bylo ukázáno, že jak tlak vzduchu, tak i tepelné žhání hraje důležitou roli v procesu fotomodifikace PPy UV zářením. Zatímco přítomnost vzduchu se ukázala jako nezbytná pro vznik efektivní modifikace PPy, tak tepelné žhání polymeru na teplotách od 100 do 150 °C výrazně zesilovalo výslednou změnu FL spekter PPy během UV expozice. Mírné zvýšení intenzity FL během UV expozice ve vakuu mohlo být způsobeno reakcí s kyslíkem vázaným na PPy řetězcích před modifikací nebo adsorbovanou vodou (**obr. 2.32**). Měření FL spekter PPy během jednotlivých žhacích kroků navíc potvrdila dříve předložené tvrzení, že UV modifikace způsobující zvýšení FL nejsou tepelného původu, jelikož bez expozice UV světlem tyto vzorky nevykazovaly intenzivní FL. (**obr. 2.33**).

2.7.4 Stabilita modifikací

V neposlední řadě byla studována i stabilita UV modifikací PPy. Právě dlouhodobá životnost sledovaných modifikací by totiž hrála důležitou roli jak v interpretaci jejich vzniku, tak především v případných aplikacích. Elektrochemicky připravený PPy ($I = 2 \mu\text{A}$) na zlatém substrátu byl exponován zářením o vlnové délce 325 nm a intenzitě $0,05 \text{ W/cm}^2$. Nízká intenzita světla byla zvolena za účelem získání co možná nejkvalitnější modifikaci polymeru. FL spektra modifikované oblasti PPy byla monitorována po dobu několika týdnů. Měření bylo zjištěno, že nedochází ke změně těchto spekter a to nejen v horizontu několika hodin (vložený obrázek **obr. 2.34A**), ale dokonce v řádu několika týdnů (**obr. 2.34A,B**). UV modifikace polymerového řetězce jsou tedy permanentní a nepodléhají, na rozdíl od čerstvě vytvořených nemodifikovaných PPy povrchů (**obr. 2.15**), stárnutí (oxidace, dodatečná polymerizace).

2.7.5 Mechanismus změn fotoluminiscence v UV modifikovaném polypyrrolu

Na základě prezentovaných výsledků se dá FL vzniklá po modifikaci PPy UV zářením interpretovat dvěma způsoby. V prvé řadě by se mohlo jednat o zářivý přechod mezi polaronovým pásem a HOMO. Tento přístup by se dal označit jako tradiční, jelikož je založen na teoretické práci J. L. Brédase, který předpověděl možné zářivé přechody mezi těmito stavy [48]. Navíc energetický rozdíl mezi velikostí zakázaného pásu v PPy, odhadovaný ze spektrální závislosti FL a



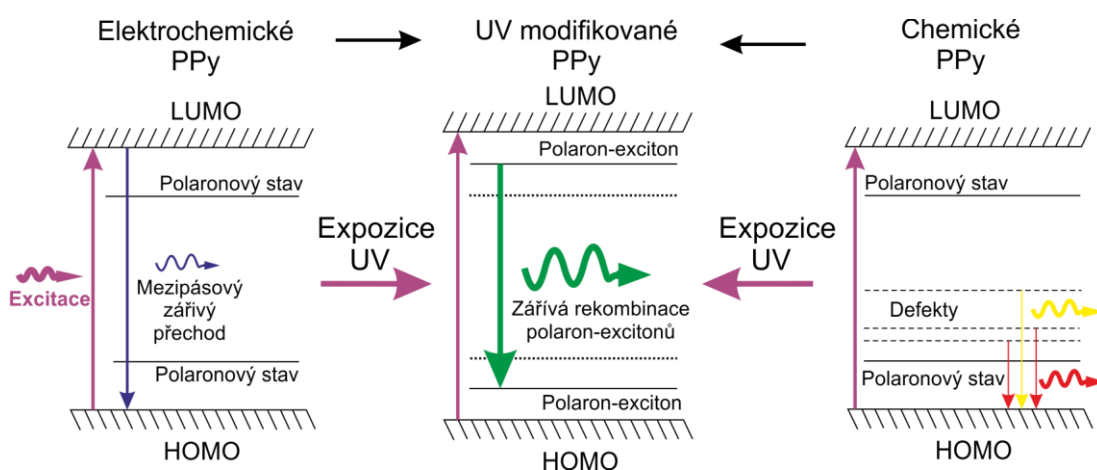
Obrázek 2.34. Dynamika intenzity FL UV modifikovaného elektrochemicky připraveného PPy na zlatém substrátu. PPy bylo modifikováno zářením o vlnové délce 325 nm a intenzitě $0,05 \text{ W/cm}^2$ a FL bylo excitováno zářením o intenzitě 1 W/cm^2 . A) Dynamika FL na vlnové délce 540 nm v horizontu týdnů po modifikaci. Vložený obrázek zachycuje studovanou dynamiku během prvních několika hodin. B) Srovnání FL spekter PPy 0, 12 a 21 dní po modifikaci.

absorbance (**obr. 2.11A** a **obr. 2.12**), a maximem nově vzniklého FL pásu ($\Delta E \sim 0,7\text{--}0,8 \text{ eV}$) souhlasí s teoreticky předpovězeným rozdílem mezi polaronovou hladinou a HOMO v mírně dopovaném PPy. Nicméně, měření metodou elektron-spinové rezonance (z angl. electron spin resonance – ESR) bylo pozorováno, že během UV modifikace PPy dochází ke snižování množství polaronů a bipolaronů v polymeru [48]. Navíc jsou polarony v PPy dlouho žijící excitace, které za běžných podmínek rekombinují nezářivou cestou [104] a v neposlední řadě velikost změny FL během UV modifikace není korelovaná s mírou dopování vzorků připravených různým postupem syntézy. Jako pravděpodobnější vysvětlení původu intenzivní FL PPy se nám jeví zářivá rekombinace tzv. řetězcových (z angl. intrachain) excitonů neboli polaron-excitonů. V principu se jedná o obdobu rekombinačního mechanismu, který je zodpovědný za intenzivní luminiscenci ve vodivých polymerech s degenerovaným základním stavem typu PT a PPV [105]. V těchto polymerech dochází během fotoexcitace ke vzniku již zmíněných polaron-excitonů a meziřetězcových (z angl. interchain) excitonů. Polaron-excitony jsou elektron-děrové páry slabě vázané k lokální deformaci polymerního řetězce [106], zatímco meziřetězcové excitony jsou kladné a záporné polarony lokalizované na rozdílných polymerových řetězcích vázané Coulombickou interakcí. Tyto kvazičástice mají na rozdíl od polaron-excitonu dlouhou dobu života a rekombinují nezářivě [104]. Intenzita a časové doznívání fotoluminiscence PT a PPV jsou dány poměrem těchto

dvou soupeřících kvazičástic, který je závislý na vzdálenosti mezi polymerovými řetězci, množství defektů a nečistot, typu polymeru, koncentraci funkčních skupin obsahujících kyslík a dalších parametrech [103]. Srovnáme-li výsledky publikované o FL na PT a PPV, zjistíme, že se s dobrou přesností shodují s našimi měřeními. Stokesův posuv ΔE mezi velikostí zakázaného pásu a maximem polaron-excitonového pásu u PT a PPV se, v závislosti na typu polymeru a podmínkách přípravy, pohybuje od 0,6 do 0,9 eV [105; 106]. Doba doznívání fotoluminiscence na PPV a PT se pohybuje na intervalu stovek pikosekund až několika nanosekund [102; 105; 107], což je také v souladu s naším pozorováním (**obr. 2.25**). Navíc námi pozorované časové doznívání FL mělo monoexponenciální tvar, který je typický pro FL vzniklou rekombinací polaron-excitonů na PPV s nízkou meziřetězcovou interakcí [108; 109]. Právě nutnost nízké meziřetězcové interakce a přítomnost vhodného defektu pro vznik polaron-excitonů by mohla být vysvětlením měření provedených na práškových PPy. Oba typy práškových polymerů vykazovaly velmi nízkou FL intenzitu před provedením modifikace, jelikož tento polymer měl dlouhou konjugáčnickou délku a neobsahoval vhodné defekty, kolem kterých by polaron-excitony vznikly. Během UV modifikace dochází k vytváření takových defektů, ale jen jeden z obou práškových vzorků (se surfaktantem) splňoval i další podmínku pro vznik zmíněných kvazičástic, a to nízkou meziřetězcovou interakci. U druhého práškového vzorku tedy pravděpodobně vznikaly během UV expozice místo polaron-excitonů excitony meziretězcové.

Na základě výše zmíněných argumentů jsme připravili energetický model FL mechanismu elektrochemicky a chemicky (HCl) připraveného PPy před a po UV modifikaci (**obr. 2.35**). Model zobrazuje pouze zásadní zářivé přechody v každém typu vzorku a záměrně vynechává relaxaci excitovaných nosičů a nezářivé přechody. Před modifikací je v elektrochemicky připraveném PPy dopadající UV záření absorbováno za vzniku elektronů v LUMO a děr v HOMO. Tyto nosiče mohou buď zářivě rekombinovat přes zakázaný pás, anebo interagovat s polymerovým řetězcem, vytvořit polarony a rekombinovat nezářivě. Jelikož je FL intenzita tohoto polymeru před modifikací velmi slabá, dá se očekávat, že dominantním mechanismem je především vznik polaronů. V případě chemicky připraveného PPy je široká FL před modifikací s největší pravděpodobností dána zářivou rekombinací na různých defektech. Částečně zde mohou vystupovat i zářivé přechody spojené s polaronovými hladinami, jak bylo zmíněno v první interpretaci

fotomodifikovaného FL. Situace se však u obou typů PPy změni po modifikaci UV zářením. Strukturální změny polymeru (vznik specifických defektů) umožní fotogenerovaným nosičům vytvářet polaron-excitony, které rekombinují především zářivě. Navíc se dá očekávat mírné zvýšení hodnoty zakázaného pásu, jako důsledek snižování konjugací délky polymeru, což by bylo v souladu s měřením změny absorbance PPy po modifikaci (**obr. 2.24**). Model popisující změnu FL by měl být aplikovatelný i na práškové PPy připravené se surfaktantem a jiné vzorky s vysokou konjugací délkou a střední až nízkou interakcí mezi řetězci polymeru. Naopak model pro chemicky připravené PPy (HCl) by měl popisovat jev, který by probíhal na libovolném PPy nižší kvality.



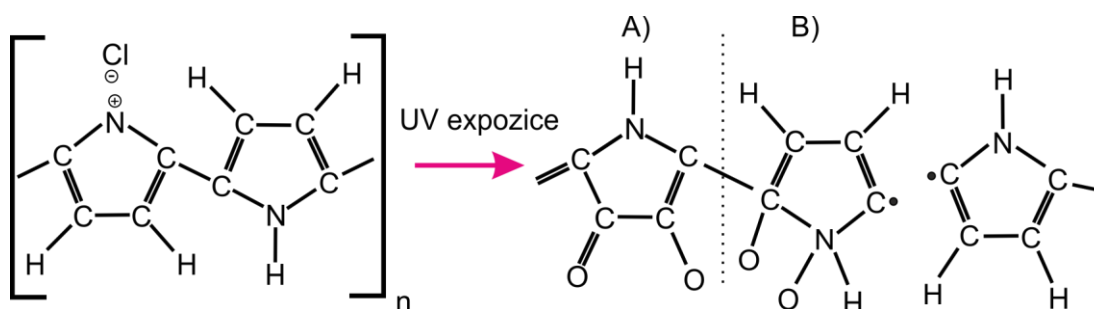
Obrázek 2.35. Energetický model fotoluminiscenčního mechanismu před a po UV modifikaci elektrochemicky a chemicky připraveného PPy.

2.7.6 Model strukturálních změn polypyrrolu během UV modifikace

Zásadní otázkou však stále zůstává, z jakých důvodů dochází k vytváření polaron-excitonů na PPy po jeho UV modifikaci. Jelikož jsou dané modifikace permanentní (**obr. 2.34**), je více než pravděpodobné, že je vznik intenzivní FL spojen se změnami struktury nebo vznikem nových chemických vazeb na řetězci PPy. K obdobnému závěru bychom mohli dojít i rozбором způsobu disipace absorbované světelné energie uvnitř PPy [111]. Nemodifikovaný PPy díky vysoké absorbanci přijímá během expozice velké množství energie, kterou musí kvůli nízké FL odevzdat nezářivými kanály. Jelikož vznik fononů není závislý na překročení určité hladiny expoziční intenzity (**obr. 2.29**), jev, který vyvolá změnu FL PPy musí být spojen se vznikem bodových defektů řetězce nebo jeho fotochemickou změnou. Tyto

modifikace bývají často spojeny se snížením konjugační délky polymeru, který je doprovázen snížením jeho absorpce, jak bylo pozorováno na **obrázku 2.24** [109; 111]. Vysoká efektivita nezářivé rekombinace, která je pro PPy typická, je také přímo spojená s konjugační délkou polymeru [51]. Snižování konjugační délky řetězce navíc zvyšuje lokalizaci nosičů náboje, což může příznivě ovlivňovat vznik polaron-excitonů [50; 112; 113]. Je zřejmé, že pouze snižování konjugační délky polymeru nemůže být jediným důvodem pro vznik intenzivní FL po UV modifikaci. Tento typ degradace u PPy totiž nastává běžně bez zvyšování FL intenzity, nicméně může hrát roli v zesilování výsledného efektu, což by dobře vysvětlovalo zvýšení efektu UV modifikace na vyžíhaném polymeru (**obr. 2.33B**). To, že během UV modifikace dochází i k jiným změnám než jen snižování konjugační délky, dokazuje i provedená XPS analýza (**tab. 2.2**).

Na základě uvedené diskuze a právě výsledků XPS měření jsme navrhli dva možné mechanismy zodpovědné za zvyšování FL během UV modifikace (**obr. 2.36**). Prvním mechanismem je oxidace uhlíkových radikálů vytvářených na pyrrolovém prstenci bez porušení jeho základní struktury (**obr. 2.36A**). Tato tradiční interpretace UV modifikací polymerů [60] je podpořena jak měřeními ve vakuu, které prokázaly nutnost přítomnosti vzduchu pro efektivní zvýšení FL PPy během expozice (**obr. 2.32**), tak i výsledky XPS analýzy, které prokázaly nárůst množství atomu kyslíku a C=O vazeb po modifikaci (**tab. 2.2**). K vytváření C=O vazeb docházelo s největší pravděpodobností trháním π vazeb mezi atomy uhlíku. To, že se kyslík váže na specifická místa v rámci PPy řetězce je podpořeno i faktem, že pozorované vzorky vykazovaly po modifikaci stejnou koncentrací kyslíku a C=O vazeb (okolo 20 % kyslíku a 11 % C=O vazeb), přestože se jejich koncentrace před modifikací lišily.



Obrázek 2.36. Strukturální model základní jednotky PPy před a po UV modifikaci. A) Oxidovaný pyrrolový prsteneček bez přetržení vazeb. B) S přetržením vazeb C-C and C-N.

Druhým navrhovaným mechanismem, který mohl stát za vznikem polaron-excitionů, je trhání C-N vazeb a vazeb C-C mezi jednotlivými pyrrolovými prstenci následované oxidací vzniklých radikálů (**obr. 2.36B**). Tento mechanismus je taktéž podpořen výsledky XPS, které ukázaly výrazné snížení koncentrace uhlíku v sp^3 stavu a uhlíku s vazbou C-N/C-O po modifikaci. Částečně může být snížení množství uhlíku v sp^3 fázi způsobeno odstraněním nečistot z povrchu polymeru během UV modifikace, jelikož poměr C/N atomů je po modifikaci téměř ideální ve srovnání s původním povrchem. Nicméně tento jev nemůže vysvětlit celkový úbytek sp^3 uhlíků během modifikace. Obdobně snížení koncentrace C-N/C-O vazeb, v závislosti na celkové změně koncentrace ostatních pozorovaných vazeb, nelze vysvětlit pouze transformací C-O vazeb na C=O. Předkládaný mechanismus je také v dobrém souladu s faktem, že C-C vazba mezi pyrrolovými prstenci je nejslabší vazbou řetězce následovaná vazbou C-N [41]. Vysoká vazebná energie C-C vazeb může také vysvětlovat proč k vytvoření pozorovaných modifikací je nutno UV záření (**obr. 2.31**) a nelze tuto změnu inicializovat tepelně. Navíc je přetržení vazby mezi pyrrolovými prstenci zásadní zásah do polymerového řetězce a významně by ovlivnil jeho konjugací délku, což jsme taktéž uvedli jako důležitý faktor pro vznik intenzivní FL na PPy.

Ve výsledku očekáváme, že během UV modifikace bude docházet k oběma výše popsaným mechanismům změny struktury PPy.

2.8 Shrnutí

Pro efektivní přípravu a studium diamant/polypyrrolových hybridních struktur bylo nutné se nejprve podrobně seznámit s vlastnostmi jednotlivých komponent. V této kapitole jsme se zaměřili na studium vlastností PPy. Náš výzkum se skládal ze tří základních kroků. V prvním kroku jsme se zaměřili na charakterizaci optických vlastností 5 různých druhů PPy. Vzorky se lišily jak typem, tak i podmínkami přípravy. Jednotlivé vzorky byly charakterizovány pomocí transmisní a fotoluminiscenční spektroskopie. Bylo ukázáno, že studované optické vlastnosti PPy jsou nezávislé na metodě přípravy a jsou ovlivněny jen kvalitou výsledného polymeru (množství defektů, velikost konjugací délky atd.).

Následně jsme se zaměřili na podrobnou charakterizaci a optimalizaci přípravy PPy připraveného metodou elektrochemické polymerizace, jelikož právě

tento typ měl být použit k přípravě hybridu. Jako optimální se ukázalo být použití depozičního el. proudu v rozmezí 2–5 μA . Jelikož PPy připravený v tomto intervalu depozičních el. proudů vykazoval dostatečnou tloušťku vrstvy pro další výzkum a pouze minimální množství strukturních defektů (nanočástic PPy a prstencových útvarů), které navíc zásadním způsobem neovlivňovaly velmi nízkou intenzitu FL polymeru. Byla charakterizována i homogenita FL polymerových vrstev a vliv stárnutí na kvalitu PPy.

V poslední části kapitoly jsme se zaměřili na studium vlivu UV záření na vlastnosti PPy. Bylo objeveno, že UV záření o intenzitě 0,02–150 W/cm^2 vyvolává u PPy nezvykle intenzivní fotoluminiscenci s maximem okolo 530–540 nm. Tento efekt byl pozorován u všech studovaných PPy vzorků, až na PPy připravené chemickou cestou za pomoci oxidantu FeCl_3 , který byl vůči těmto změnám rezistentní. Modifikace vlastností PPy po expozici UV zářením byla studována pomocí časově integrované i rozlišené fotoluminiscenční spektroskopie a spektroskopie transmisní. Byl studován vliv intenzity i vlnové délky záření na UV modifikace FL spekter PPy, stejně jako vliv vnějších podmínek a žíhání polymeru. Charakterizována byla i stabilita výsledných modifikací a jejich strukturní změny metodou XPS. Na základě získaných výsledků předpokládáme, že zdrojem intenzivní FL je zářivá rekombinace polaron-excitonů, které mohly na PPy vzniknout díky specifickým UV generovaným defektům, nízké míře vzájemné interakce mezi řetězci a vyšší lokalizaci fotogenerovaných nosičů v důsledku snižování konjugační délky polymeru. Strukturní defekty, které vznik polaron-excitonů způsobily, jsou s největší pravděpodobností spojeny s generací $\text{C}=\text{O}$ vazeb na polymeru a štěpení $\text{C}-\text{N}$ a $\text{C}-\text{C}$ vazeb spojující pyrrolové prstence.

3. Polykrystalický diamant

3.1 Diamant jako symbol moci i vědeckého pokroku

Diamanty fascinovaly lidstvo od nepaměti. Ve srovnání s jinými materiály byly výjimečné svou tvrdostí, vzhledem a vzácným výskytem. V dřívějších dobách jim byly přisuzovány magické vlastnosti, jako schopnost léčit či nosit svému majiteli štěstí. Hinduisté věřili, že zbraně jejich bohů jsou ukovány z diamantů a skrz diamanty je mohou jejich bohové pozorovat. Umisťovali proto tyto kameny místo do šperků do očních důlků soch svých bohů [115]. Ve středověku a novověku byly diamanty považovány za symbol moci, síly a bohatství a zpracovávaly se převážně na šperkařské účely [116]. Technické aplikace diamantů byly z důvodů jeho ceny spíše ojedinělé a souvisely nejčastěji s opracováním kovů a leštěním skel [117]. První krok k jejich technickému využití přichází s rozvojem techniky a zvýšením jejich dostupnosti v druhé polovině 19. století, kdy došlo k otevření rozsáhlých diamantových dolů v jižní Africe. V této době začínají vznikat nové diamantové aplikace, pro jejichž širší uplatnění však nebylo tehdejší snížení ceny diamantů dostatečné [117].

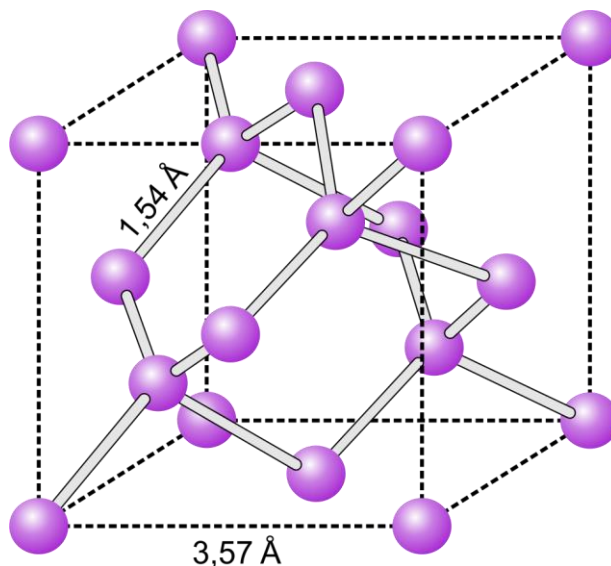
Zásadní zvrát ve využívání diamantů nastává až v 50. a 60. letech minulého století. V rozmezí několika let dochází k objevu hned tří metod syntézy tohoto materiálu: metody chemické depozice z plynné fáze (z angl. chemical vapour deposition – CVD, 1954) [118], přípravy za vysokých tlaků a teplot (z angl. high pressure high temperature – HPHT, 1955) [119] a metody detonační (z angl. detonation, 1962) [120]. Tyto postupy umožnily nejen syntézu diamantu za cenu výrazně nižší než by odpovídala ceně přírodní formy, ale navíc dovolovaly měnit vlastnosti výsledného diamantu dle parametrů přípravy a deponovat jej na různé povrchy [5]. Za pomoci těchto metod bylo také možno vytvářet diamantové struktury, které se v přírodě doposud vyskytovaly jen extrémně vzácně: tzv. diamantu podobný uhlík (z angl. diamond-like carbon – DLC) [121] a polykrystalický diamanty [122]. Díky těmto předpokladům dochází v následujících letech k rychlému rozvoji výzkumu umělých diamantů a s ním spojených aplikací, které se již neomezovaly jen na využití unikátních mechanických, ale nově i elektrických, optických a chemických vlastností diamantu [5; 122; 123].

V současné době sahá portfolio diamantových aplikací od mechanických, elektrických a optoelektronických, přes senzorovou a detekční techniku až k biotechnologiím a medicínským aplikacím a dá se očekávat, že jeho potenciál není stále vyčerpán [5; 7; 123]. Napovídá tomu jak stále rostoucí množství publikovaných článků zabývajících se diamantem [125], tak i zvyšující se světová produkce tohoto materiálu (v roce 2014 téměř 5 mld. karátů ~ 1000 tun) [126]. Navíc má diamant předpoklady najít uplatnění ve vědecko-průmyslových odvětvích, které by měla hrát hlavní roli v 21. století, a to v informačních technologiích, energetice a především biotechnologii a medicíně [5].

3.2 Diamant a jemu podobné materiály

Diamant je forma uhlíku, jehož atomy krystalizují ve dvojité plošně centrované kubické mřížce (**obr. 3.1**). Atomy uhlíku se v této mřížce nachází v sp^3 hybridizaci a jsou vzájemně spojeny kovalentními σ vazbami. Tato struktura způsobuje velmi silné propojení mezi sousedními atomy ($E_{\text{vaz}} = 7,36 \text{ eV}$) [118], které se projevuje jejich minimální vzdáleností ($d = 1,54 \text{ \AA}$) [127], silnou lokalizací atomů kolem rovnovážných poloh a propůjčuje diamantu vlastnosti unikátní mezi všemi objemovými materiály.

Výše popsaná forma diamantu bývá označována jako monokrystalický nebo též objemový diamant a popisem jeho vlastností se budeme zabývat v následující kapitole (**kap. 3.3**). S rozvojem metod syntézy diamantu se objevila možnost přípravy i diamantových modifikací, které mají porušené dalekodosahové uspořádání. Ty mohou být složeny buď z drobných diamantových krystalů (PCD) [118], anebo se jedná o zcela amorfní struktury s vysokým obsahem sp^3 uhlíku (DLC) [121]. V přírodě ke vzniku těchto materiálů dochází jen výjimečně a to v případě, že jsou během růstu diamantu zásadním způsobem narušeny okolní podmínky (většinou výrazný pokles teplot). Studium vlastností diamantových modifikací se ukázalo, že mají významný aplikační potenciál (především PCD) a v určitých odvětvích mohou nejen důstojně monokrystalickou formu nahradit, ale i ji předčít [5; 120]. Popisem vlastností, metod přípravy a aplikací těchto materiálů se budeme zabývat v **kap. 3.4** a **kap. 3.5**. Z důvodů zaměření této disertační práce bude v rámci této rešerše kladen důraz především na popis vlastnosti PCD.



Obrázek 3.1. Struktura diamantové mřížky.

3.3 Monokrystalický diamant

3.3.1 Mechanické, tepelné a chemické vlastnosti

Atomy uhlíku jsou nejmenšími atomy, které jsou schopny vytvořit stabilní plošně centrovanou kubickou mříž. To v kombinaci se silnou kovalentní vazbou způsobí, že má diamant mezi všemi objemovými materiály nejvyšší atomovou hustotu ($1,77 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$) [128], tvrdost (Knoop $HK = 90 \text{ GPa}$) [118] a Youngův modul (1050 GPa) [129]. Silná lokalizace atomů kolem rovnovážných poloh za pokojové teploty zase usnadňuje průchod zvuku ($v = 18\,000 \text{ ms}^{-1}$) [130] a vede k vysoké tepelné vodivosti ($21,9 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [5] a nízké tepelné roztažnosti diamantu ($\sim 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [131]. Pro srovnání je tepelná vodivost diamantu 5krát větší než mědi, 10krát větší než hliníku, který se běžně používá jako materiál pasivního chlazení, a téměř 1000krát větší než skla. Test tepelné vodivosti se proto používá jako jedna z nejjednodušších metod pro odhalování diamantových falzifikátů [132]. Diamant také vykazuje nízkou hodnotu koeficientu smykového tření (za sucha $\mu_s = 0,05$) [123], je velmi odolný vůči radiačnímu poškození, chemicky inertní, biokompatibilní a není toxický pro lidský organismus, což mu propůjčuje velký potenciál v detekčních technologiích použitelných i za extrémních podmínek [5].

3.3.2 Elektrické vlastnosti

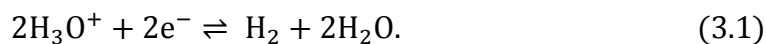
Diamant je materiál se širokým zakázaným pásem o hodnotě 5,47–5,5 eV [132; 133]. Bez přítomnosti příměsí tedy vykazuje velmi dobré izolační schopnosti (měrný odpor $\rho = 10^{-18} \Omega \text{ m}$) [135]. Aplikační potenciál diamantu v elektrotechnických odvětvích je navíc podpořen vysokou hodnotou jeho průrazného napětí (10 MV cm^{-1}) a nízkou relativní permitivitou (5,7). Dobrou výchozí pozici pro uplatnění v polovodičových aplikacích zajišťuje diamantu jeho vysoká hodnota děrové a elektronové pohyblivosti ($\mu_d = 3800 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\mu_e = 4500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [5]. K širšímu uplatnění v tomto oboru by ovšem bylo nutno zvýšit množství volných nosičů.

Dopování

Dopování diamantu však není snadné. Kompaktní a hustá diamantová struktura brání umístění substitučních atomů. Doposud byla prokázána přítomnost jen tří prvků v substitučních polohách: fosforu, dusíku a bóru (v intersticiálních polohách padesáti osmi) [135; 136]. Bór v diamantu vytváří akceptorovou hladinu vzdálenou 0,37 eV od valenčního pásu a je tedy efektivním zdrojem děrové vodivosti i za pokojové teploty [138]. Zvýšení koncentrace bóru nad $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ vede dokonce ke vzniku kovové vodivosti diamantu [139]. Právě díky možnosti dopování bórem bývá diamant i přes svůj vysoký elektrický odpor v čistém stavu označován jako polovodič. Získání n-typové vodivosti diamantu je výrazně obtížnější. Dusík v diamantu vytváří donorovou hladinu, která je bohužel příliš hluboká na to, aby byla efektivním zdrojem volných nosičů ($E_a = -1,7 \text{ eV}$) [140]. Lepších výsledků je dosahováno dopováním fosforem ($E_a = -0,6 \text{ eV}$) [141], i když ani stavy spojené s tímto dopantem nejsou ionizovány za pokojových teplot. Vhodný n-typový dopant s dostatečně nízkou aktivační energií tak zatím nebyl nalezen [142]. V současné době se v této souvislosti nejvíce uvažuje o dopování sírou či berylliem [142; 143]. I přes výše uvedené nedostatky si dopované diamanty našly řadu elektrických uplatnění jako funkční elektrody [145], tranzistory řízené elektrickým polem (z. angl. field effect transistor – FET) [146], Schottkyho diody [147] a především jako velmi efektivní UV diody [147].

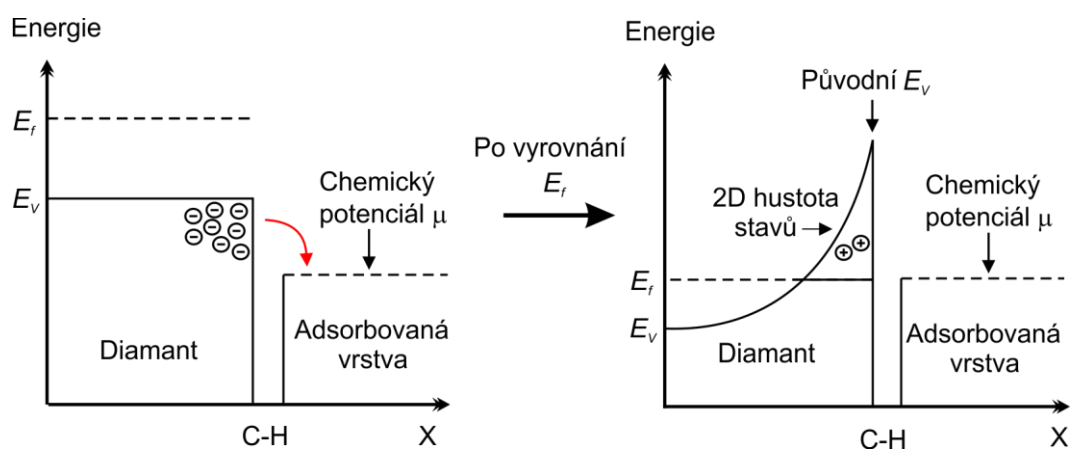
Významný vliv na elektrické vlastnosti diamantu nemá jen míra a typ dopování, ale i jeho povrch. Vhodným zakončením (terminací) povrchu (kyslíkem či vodíkem) se dají efektivně měnit jeho nejen elektrické, ale i optické a chemické vlastnosti [148; 149]. Terminovaný povrch mimo jiné ztrácí svou chemickou inertnost a lze na něj snadno navázat různé látky [151]. Výsledný materiál poté označujeme jako diamantový hybrid nebo kompozit. Vlastnostem a přípravou diamantových hybridů bude věnována celá poslední kapitola této disertační práce, proto se v této kapitole zaměříme jen na popis výjimečné elektrické vlastnosti vodíkem terminovaného diamantu, tzv. povrchové vodivosti.

V roce 1989 Ravi a Landstrass zjistili, že nedopovaný diamant po vystavení účinkům vodíkového plazmatu vykazuje vysokou měrnou povrchovou vodivost ($\sigma_p \sim 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$) [152]. Od té doby se tímto jevem zabývalo mnoho vědeckých skupin, které se snažily najít nejen jeho vysvětlení, ale také aplikační využití [153]. Měření založená na Seebeckově [154] a Hallově jevu [155] identifikovala tuto vodivost jako p-tyповou s typickou hustotou děr v rozsahu 10^{10} – 10^{13} cm^{-2} . Bylo potvrzeno, že pro existenci povrchové vodivosti je nezbytná nejen vodíková terminace diamantu, ale i přítomnost vzduchu [153]. Vodíková terminace také způsobuje hydrofobní charakter povrchu diamantu a negativní elektronovou afinitu ($\chi = -1,3$), která je důsledkem přítomnosti C-H dipólů [156]. Přes všechny tyto poznatky nebyla dosud podstata povrchové vodivosti diamantu uspokojivě vysvětlena. Mezi obecně nejvíce přijímané teorie patří tzv. model dopování povrchovým transportem (z angl. surface transfer doping model), který využívá teorii popisující vlastnosti rozhraní mezi polovodičem a elektrolytem [5; 155]. V rámci tohoto modelu se předpokládá, že elektrony tunelují do volných stavů adsorbované vrstvy vody. Pod povrchem diamantu poté vzniká tenká vrstva ochuzená o elektrony, která vykazuje silnou děrovou vodivost (**obr. 3.2**). Aby mohly elektrony z diamantu přecházet do vodní vrstvy, musí hodnota chemického potenciálu vody μ ležet pod valenční hladinou diamantu. Pro vodu s pH 6 je hodnota μ odhadována na 4,26 eV pod vakuovou hladinou, což je o téměř 100 meV níže než valenční hladina H-terminovaného diamantu s šířkou zakázaného pásu $E_g = 5,47 \text{ eV}$ a elektronovou afinitou $\chi = -1,3$. Přechod elektronů do vodní vrstvy se řídí redoxní rovnicí:



Přechod elektronů do vody způsobuje redukci oxoniového kationu a vyrovnávání chemického potenciálu vody a Fermiho energie v diamantu. Zároveň se také zakřivuje jeho valenční pás a dochází k vzniku vrstvy ochuzené o elektrony v okolí povrchu diamantu.

Přestože je tento jev výjimečný, není unikátní jen pro diamant. Podobný elektronový transport byl pozorován i u GaN a ZnO [157]. Z aplikačního hlediska našla povrchová vodivost diamantu využití v tzv. MESFET zařízeních [158], jednoděrových tranzistorech [159] a pH detektorech [160].



Obrázek 3.2. Mechanismus vzniku povrchové vodivosti H-terminovaného diamantu. E_v značí valenční pás a E_f Fermiho energii [5].

3.3.3 Optické vlastnosti diamantu

Jak již bylo uvedeno, je diamant polovodičem s nepřímým zakázaným pásem o velikosti okolo $E_g = 5,47$ eV. Nejnižší přímý přechod se nachází okolo $E_g = 7$ eV [161]. Index lomu diamantu n vykazuje silnou disperzi, která bývá nejčastěji popsána předpisem [162]:

$$n = \sqrt{\frac{0,3306 \lambda^2}{\lambda^2 - 175^2} + \frac{4,3356 \lambda^2}{\lambda^2 - 106^2} + 1}, \quad (3.2)$$

kde λ značí vlnovou délku v nm. Alternativní předpis zaměřený jen na interval 0,5–6,5 eV je popsán Herzbergovým vztahem [163]. Právě tato disperze je důvodem různobarevného nádechu správně vybroušeného čírého diamantu. Index lomu navíc

významně roste s teplotou [99].

Absorpční a luminiscenční vlastnosti diamantu jsou bez přítomnosti defektů a příměsí dány především přechody spojenými se zakázaným pásem a existencí dvou typů kvazičástic: fononů a volných excitonů. Diamant vykazuje minimální absorpci světla od infračervené oblasti až po absorpční hranu danou přechody přes zakázaný pás ($\lambda = 227$ nm) [133]. Tato závislost je modifikována pouze excitací nosičů náboje do excitonových stavů (vazebná energie $E_b = 80$ meV), která způsobuje nárůst absorpce diamantu těsně pod absorpční hranou (od $\lambda = 236$ nm), a kombinovanou dvou a třífononovou absorpcí, která se projevuje mírným snížením optické propustnosti světla na intervalu 2,5–6,7 μm [134]. U ideálního diamantu je jednofononová absorpce zakázaná. Až s přítomností defektů se objevuje na vlnové délce 7,502 μm [99]. Luminiscence u čistého diamantu je dána především zářivou rekombinací volných excitonů. Ty se díky vysoké vazebné energii v diamantu vyskytují i za pokojových teplot. Kvůli nepřímému zakázanému pásu je jejich zářivá rekombinace vždy spojena s účastí jednoho či více fononů, což vede k vytvoření systému luminiscenčních pásů nacházejících se řádově stovky meV pod absorpční hranou diamantu. Střed nejsilnějšího pásu se nachází na energii 5,28 eV a náleží účasti transverzálně optického fononu [164]. Luminiscence spojená s touto rekombinací vykazuje monoexponenciální doznívání s konstantou dohasíná v řádu desítek nanosekund (přesná hodnota je závislá na teplotě) [164; 165]. Za nízkých teplot ($T < 160$ K) lze v diamantu generovat i elektron-děrovou kapalinu, která také ovlivňuje absorpční a luminiscenční vlastnosti v okolí absorpční hrany diamantu [166; 167].

Defekty diamantu

Doposud zmíněné optické vlastnosti diamantu vycházejí z předpokladu ideálního krystalu. Reálný diamant však vždy obsahuje určité množství defektů, které mívají vliv především na jeho optické a elektrické vlastnosti [134]. Defekty v diamantu se z důvodu svého často lokálního charakteru nazývají centra. Ta, která způsobují změnu optických vlastností, jsou označována jako optická [115]. Defektní centra mohou být způsobena vlastní poruchou mříže nebo příměsí. Poruchy mříže vznikají nejčastěji již během růstu diamantu, ať už přírodní či syntetickou cestou, a dopadem vysokoenergetického fotonu nebo částice. Mezi nejběžnější poruchy patří uhlíkový

atom v intersticiální poloze, vakance, komplex intersticiální atom-vakance, dislokace a další [169]. Příměsi se mohou nacházet v substitučních, nebo intersticiálních polohách a to jednotlivě, nebo ve shlucích. Do krystalu se dostávají jak během jeho vzniku, tak i dodatečně například pomocí techniky iontové implantace [170]. Uvedená centra se mohou v diamantu nacházet nejen samostatně, ale i v rámci různých komplexů [171]. Přítomnost optických center se v diamantu projevuje vznikem nejrůznější absorpčních a luminiscenčních pásů, či pouze lokalizovaných píků. Jejich katalogový seznam v současné době čítá několik set záznamů [99; 169]. Jejich analýza z důvodů vzájemného překrytí bývá často velmi obtížná. Mezi všemi optickými centry, ať už z historických důvodů, četností svého výskytu či množstvím aplikací, dominují dva typy, a to příměsi v substitučních polohách a především tzv. barevná centra.

O významu příměsí v substitučních polohách jsme se již zmínili v **kap. 3.3.2**. Za doplnění stojí, že přítomnost těchto tří prvků kromě elektrických vlastností diamantu výrazně ovlivňuje i ty optické. Atom dusíku v diamantu vytváří absorpční pás, který sahá od 730 nm (1,7 eV) až po absorpční hranu zakázaného pásu a způsobuje jeho žluté zbarvení [138; 140]. Diamanty obsahující dostatečnou koncentraci bóru nebo fosforu vykazují modré zbarvení [141]. Přítomnost bóru a dusíku je v přírodních diamantech natolik běžná a optickými metodami jednoduše identifikovatelná, že slouží i k jejich klasifikaci. Naproti tomu fosfor se v přírodních diamantech nevyskytuje. Diamant označovaný jako typ I obsahuje, na rozdíl od typu II, dusík. První typ se dále dělí dle prostorového rozložení dusíku na typ Ia, který obsahuje dusík ve shlucích, a typ Ib, kde jsou atomy tohoto prvku navzájem separované. Diamanty označované jako IIb obsahují bór. Typem IIa jsou označovány diamanty nejvyšší čistoty, jelikož neobsahují ani jeden z těchto prvků [171]. Tato terminologie byla následně převzata i ke klasifikaci umělých diamantů.

Barevná centra

Původně byl termínem barevné nebo také F-centrum (z něm. farbe = barva) označován pouze defekt aniontové vakance se zachyceným elektronem, který se projevoval změnou absorpce ve spektrální oblasti, ve které byl okolní materiál transparentní. Postupem času však termín zobecněl a začal být spojován i s kladnými vakancemi, intersticiálními ionty, a dalšími defekty, které vykazují obdobné optické

vlastnosti [172]. Jejich absorpční a luminiscenční pásy mají tvar Gaussovských křivek a jsou navzájem zrcadlově symetrické kolem tzv. nulfonyonové čáry. Pásy mohou být navíc modulovány systémem píků. Poměr intenzity píků a širokého pásu je dán mírou interakce centra s mříží okolního materiálu. Při silné interakci píkovaná struktura mizí a absorpční a luminiscenční spektrum centra má charakter pásů ve viditelné oblasti. Se snižující se mírou interakce pásový charakter mizí a dochází k zesilování píkové struktury. Pomocí tzv. modelu konfigurační souřadnice je mechanismus absorpce a luminiscence barevných center detailně popsán v knize I. Pelanta a J. Valenty [111]. Na diamantu bylo doposud objeveno více než sto různých barevných center [99]. Jejich význam spočívá právě ve specifických optických vlastnostech, které se dají použít k určování pravosti diamantů (některá barevná centra jsou typická pro určité metody přípravy) [171], ke studiu jeho vnitřních vlastností nebo jako efektivní fluorescenční značky a stabilní jednofotonové zdroje [173]. Významný vliv interakce okolní mřížky na optické vlastnosti center se dá využít k detekci pnutí, elektrického a magnetického pole v diamantu [174]. Jako světelné zdroje byla barevná centra použita pro kvantové počítání [175], kvantovou kryptografii [176] a tvorbu laserových diod. Mezi nejznámější a nejvíce používaná barevná centra patří N-V (komplex dusík a vakance) [177] a Si-V (komplex křemík a vakance) [178].

3.4 Polykrystalický diamant

Polykrystalickým diamantem označujeme struktury, které se skládají z diamantových krystalů (zrn) o velikosti jednotek až několik málo tisíc nanometrů. Tato zrna mohou vytvářet spojitý povrch, potom mluvíme o filmech či membránách, nebo existovat samostatně ve formě částic (prášků). Vlastnosti PCD kombinují charakteristiky objemového diamantu s modifikacemi pocházejícími z přítomnosti rozhraní zrn. Do těchto modifikací spadají převážně stavy spojené s porušením symetrie krystalové mřížky a přítomností nediamantové uhlíkové fáze¹ nacházející se mezi diamantovými zrny [125]. Podrobněji bude struktura rozhraní zrn popsána v **kapitole 3.4.2**. Míra vlivu těchto modifikací na vlastnosti diamantu (odklon od objemové formy) je dána

¹ Nediamantovou uhlíkovou fází je označován uhlík nacházející se mezi monokrystalickými zrny PCD diamantu. Očekává se, že má amorfni strukturu a je složen převážně z uhlíku v hybridizaci sp^2 a sp^3 .

především velikostí zrn. Ta určuje poměr povrchu k objemu diamantu a většinou také množství a strukturu nediamantové fáze mezi nimi (s klesající velikostí roste její množství) [122]. Jelikož změny vlastností PCD mohou být v závislosti na velikosti zrn dramatické, pro lepší představu o očekávaných vlastnostech prezentovaného PCD vzniklo dodatečné dělení tohoto materiálu právě na základě tohoto parametru. Diamanty o velikosti zrn od jednotek do 10–20 nm bývají označovány jako ultra-nanokrystalické (z angl. ultra-nanocrystalline diamond – UNCD), do 100 nm jako nanokrystalické (NCD) a větší jako mikrokystalické diamanty (MCD) [179]. Vlastnosti MCD se tedy nejvíce blíží objemovému diamantu. Pro zmatení čtenářů je někdy v odborném textu termín PCD používána k označení jen vzorků s obsahem zrn o velikosti stovek nm a naopak NCD pro všechny typy polykrystalického diamantu. Zkratka MCD se navíc v některých publikacích používá pro monokrystalický diamant [180]. V následujícím textu se budeme striktně držet výše uvedené notace, a pokud nebude uvedeno jinak, prezentované informace se budou vztahovat k PCD filmům.

Než se hlouběji ponoříme do popisu vlastností PCD, metod jeho charakterizace, přípravy a aplikací, je jistě oprávněné si položit otázku, jaká je motivace studia a přípravy ve své podstatě „defektního“ diamantu. Důvodů je hned několik. Velkou roli hraje především cena. Přes svou strukturu si PCD zachovává některé výjimečné vlastnosti objemového diamantu, což z něj v mnoha aplikacích, činí levnou a dostačující náhradu za objemový diamant [181]. Důležitá je i variabilita přípravy. Příprava PCD je na rozdíl od objemového diamantu jednodušší a lze jej deponovat na téměř libovolný povrch [5]. Některé jeho modifikace jsou navíc výhodné. Velký povrch krystalů způsobuje zvýšení citlivost PCD na vnější vlivy [182] a na PCD se dá vytvořit n-typová vodivost za pokojových teplot [183]. Hlavním omezením širšího využití PCD je především jeho složitá struktura, která je příčinou nedostatečného pochopení jeho vnitřních vlastností a nedostatečné optimalizace postupů syntézy PCD [5]. Překonání obou problémů by umožnilo vytvářet diamantové vzorky s unikátní kombinací vlastností, která by v objemovém diamantu nebyla dosažitelná, a přesně by vyhovovala cílené aplikaci.

3.4.1 Metody charakterizace

Vlastnosti PCD jsou závislé na množství parametrů vycházejících z jeho komplikované struktury. Pro jeho efektivní výzkum je proto důležité zvolit vhodné charakterizační metody, které jsou schopny tyto parametry určovat. V rámci této kapitoly si uvedeme jen ty nejdůležitější z několika desítek metod, které byly úspěšně ke studiu PCD použity [121; 184; 185].

Pro popis morfologie PCD se široce používají především SEM a AFM. Pomocí nich můžeme v rozlišení jednotek nm získat informace o velikosti a tvaru zrn diamantu, tloušťce vrstvy, nerovnosti povrchu a u AFM i částečně o množství nediamantové fáze [186].

Rychlou a jednoduchou cestou, jak získat informace o hybridizaci a struktuře atomů uhlíku v PCD, je Ramanova spektroskopie [187]. Jedná se o nedestruktivní metodu, která je schopna na základě studia vibračních hladin (módu) určit složení materiálu a typ vazeb, které prvky v látce vytváří. Uhlík v hybridizaci sp^3 tvořící diamantový krystal má jen jeden aktivní mód daný píkem s posuvem vlnočtu od hodnoty excitačního svazku o 1332 cm^{-1} . Někdy tento mód bývá označován i jako D-pík (z angl. diamond). Uhlíku v hybridizaci sp^2 náleží v Ramanově spektru PCD D-pás (z angl. disorder) a G-pás (z angl. graphite) s maximy o hodnotě 1350 cm^{-1} , respektive $1530\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$. Přítomnost G-pásu v Ramanových spektrech bývá spojována s uhlíkem v sp^2 fázi v libovolné strukturní formě, zatímco signál tvořící D-pás je pravděpodobně dán sp^2 uhlíkem tvořícím prstencové struktury. U PCD s vysokým obsahem nediamantové fáze (většinou u UNCD) se může vyskytovat i úzký pás s maximem na 1150 cm^{-1} , který náleží vibračnímu módu *trans*-polyacetylenu [121]. Intenzita Ramanova signálu je úzce spojena s koncentrací daných vazeb, čehož se využívá ke klasifikaci čistoty (kvality) PCD. Tzv. faktor kvality (z angl. quality factor – *fq*) PCD je dán předpisem [188]:

$$fq = \frac{75 S_D}{75 S_D + \sum_{ND} S_{ND}} \cdot 100, \quad (3.3)$$

kde S_D charakterizuje plochu pod D-píkem v Ramanově spektru a $\sum_{ND} S_{ND}$ popisuje plochu pod ostatními pásy. Pomocí šířky a polohy jednotlivých pásů je možné odhadnout i strukturu, kterou atomy uhlíku vytváří. Vzdalování G-pásu od D-píku značí vytváření klastrů atomy uhlíku v sp^2 hybridizaci. Posuv G-pásu v opačném

směru značí neuspořádanost těchto atomů. S růstem neuspořádanosti sp^2 uhlíků se navíc oba pásy rozšiřují [121].

Pro získání informací o struktuře a složení PCD se používá i metoda magnetické rezonance (z angl. nuclear magnetic resonance – NMR) a XPS. XPS se dobře osvědčila především při detekci kyslíku a dalších adsorbátů, které nejsou Ramanovou spektroskopií zjistitelné [189].

Za účelem určení energetické struktury PCD uvnitř zakázaného pásu se osvědčily metody fototermální deflekční spektroskopie (z angl. photothermal deflection spectroscopy – PDS) a fotoluminiscenční spektroskopie [190]. PDS měří spektrální závislost změny indexu lomu látky způsobené teplem od absorbovaného světla. Z této závislosti je potom možné vypočítat spektrální závislost absorpce látky [191]. Tímto postupem PDS minimalizuje vliv rozptylu světla na výsledek měření. U PCD může totiž světlo rozptýlené na hranicích zrn tvořit až 70 % světelné intenzity ztracené průchodem filmem [192; 193]. Mnoho energetických stavů v zakázaném pásu PCD vykazuje efektivní zářivou rekombinaci excitovaných nosičů a lze tedy jejich vlastnosti studovat právě fotoluminiscenční spektroskopií. V několika málo případech byly za účelem studia rekombinačních procesů v PCD použity i pokročilé metody časově rozlišené laserové spektroskopie, které se již osvědčily na různých jiných materiálech [194; 195].

3.4.2 Struktura rozhraní zrn

Na hranicích zrn se nachází mnoho intrinsických i extrinsických defektů. Mezi běžné intrinsické defekty patří tzv. zkroucené vazby, které vznikají změnou úhlu a vzdálenosti mezi σ vazbami sp^3 atomů uhlíku na a v bezprostřední blízkosti povrchu zrn a reaktivní nespárované valenční elektrony uhlíku (kývavé vazby), které ochotně reagují například s atomárním vodíkem, kyslíkem či molekulami vody [125]. Na hranicích zrn také atomy uhlíku běžně vytváří dvojité vazby. Dle simulace Monte-Carlo může být u UNCD až 80 % atomů uhlíku na povrchu zrn právě v sp^2 hybridizaci [196]. S růstem velikostí zrn toto číslo klesá. Mezi extrinsické defekty rozhraní patří komplexy vzniklé terminací kývavých vazeb, adsorbované látky z vnějšího prostředí a také příměsi, které se během přípravy místo očekávaného začlenění do objemu zrna mohou zachytit pouze na jeho povrchu (**kap. 3.4.4**). Mezi zrna se navíc vždy vyskytuje určité množství nediamantové uhlíkové fáze (převážně

v sp^2 hybridizaci) [186]. Přesné strukturní složení uhlíku mezi zrna není známo. Jako nejbližší realitě se v současné době zdá být model navržený Robertsonem (klastrový model), který očekává, že se jedná o amorfni uhlíkovou strukturu (amorfni směs atomů uhlíku v sp^2 a sp^3 fázi), ve které se nachází klastry s krátkodosahovou strukturou složené jen z uhlíku v sp^2 fázi [121; 197]. Tento model byl předpovězen nejen teoreticky, ale odpovídá i experimentálním výsledkům [198; 199; 200].

3.4.3 Mechanické, tepelné a chemické vlastnosti

Mechanické a chemické vlastnosti jsou příkladem charakteristik, které nejsou u diamantu významně ovlivněny přechodem od monokrystalické k polykrystalické struktuře. S klesající velikostí zrn sice dochází ke snižování soudržnosti zrn v rámci filmu, na druhou stranu jejich rozhraní blokují šíření dislokací. PCD o velikosti zrn větších než 50 nm proto vykazují obdobnou tvrdost a hodnotu Youngova modulu jako objemový diamant [125] a v některých případech dokonce vyšší [201]. U UNCD tyto parametry klesají řádově na polovinu hodnoty odpovídající objemové formě [125]. PCD také stále vykazuje vysokou chemickou odolnost, i když pokles velikosti zrn a přítomnost nediamantové fáze způsobuje její mírné snížení [124]. Jedinou výjimkou jsou UNCD nanočástice, které vykazují samy o sobě redoxní vlastnosti [202]. Výrazněji se přítomnost zrn projevuje na tepelných vlastnostech PCD. Rozhraní totiž způsobuje rozptyl fononů, což limituje šíření tepla materiálem. Zatímco MCD filmy vykazují tepelnou vodivost srovnatelnou s objemovým diamantem, pokles tepelné vodivosti, který nastane s přechodem k UNCD filmům, přesahuje tři řády [203].

Složitější situace nastává v případě elektrických a optických vlastností PCD. Ty nejsou ovlivněny pouze samotnou přítomností hranic zrn, ale především množstvím a strukturou nediamantové uhlíkové fáze, a to jak přímo na hranicích zrn, tak i mezi nimi. Důležitou roli hrají také příměsi, kývavé vazby a v neposlední řadě adsorbáty. Některé uvedené vlivy jsou navíc vzájemně provázané, což má za následek nejen výrazný rozdíl v optických a elektrických vlastnostech PCD a objemového diamantu, ale i obtížný popis vnitřních vlastností PCD, jako je mechanismus vodivosti a rekombinace nosičů náboje či energetická struktura.

3.4.4 Elektrické vlastnosti

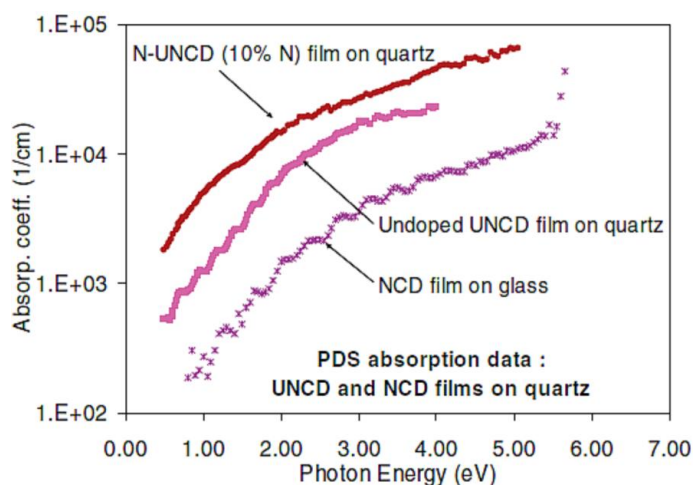
Nedopovaný PCD vykazuje výrazně horší izolační vlastnosti než objemový diamant. Jeho měrná vodivost má za pokojové teploty hodnotu okolo $10^{-10} \text{ S m}^{-1}$ [200; 204], a to i přes sníženou pohyblivost nosičů náboje, která se u PCD pohybuje v řádu $1\text{--}10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [205; 206]. Vyšší vodivost PCD bývá interpretována na základě existence špatně vzájemně propojených sp^2 uhlíků se slabě vázanými π elektrony. Elektrony se proto nemohou jednoduše pohybovat diamantem, takže jejich přítomnost nevede k vodivosti filmu, ale jen k zhoršení jeho izolačních vlastností [196]. Tato představa byla potvrzena měřením vodivosti a Hallova jevu, které prokázalo existenci vodivých oblastí oddělených potenciálovými bariérami [206]. P-typové vodivosti lze, obdobně jako u objemového diamantu, dosáhnout dopováním bórem [204] a terminací povrchu vodíkem [205; 207]. Dopování bórem je však v případě PCD obtížnější a k efektivnímu zvýšení vodivosti jsou nutné vyšší koncentrace tohoto prvku. Bór se během přípravy totiž místo v objemu zrn snadno zachycuje na jejich rozhraní a v nediamantové fázi. Na rozdíl od objemového diamantu lze u PCD docílit i n-typové vodivosti dopováním dusíkem [183; 208]. Přestože mechanismus vzniku této vodivosti doposud není přesně znám, očekává se, že přítomnost dusíku během přípravy PCD by měla vést k zvýšení množství nediamantové fáze mezi zrna (sekundární nukleace) a vytváření uhlíkových struktur, které vykazují dobrou vodivost a umožňují šíření π elektronů [208; 209; 210]. Dusík se tedy nechová jako klasický dopant, ale spíše moderátor vzniku vodivých struktur mimo zrna diamantu. Tato představa byla částečně potvrzena přípravou PCD vzorků, které obsahovaly stejné množství dusíku, ale jejich vodivost se dle podmínek přípravy lišila v rozmezí 5 řádů [183]. Očekává se, že obdobný vliv na objemovou vodivost PCD má i přítomnost vodíku a vody, které budou ovlivňovat pohyblivost π elektronů sp^2 uhlíků [211].

Přestože doposud neexistuje jednotná teorie, která by popisovala transport nosičů v PCD, mezi nejčastěji citovaný mechanismus patří VRH (**kap. 2.2.4**), který byl z Mottovy původní formy přizpůsoben neuspořádaným uhlíkovým strukturám, jak je přehledně shrnuto v Godetově publikaci [212]. VRH je v jeho úpravě dán přeskoky mezi nosiči v chvostových stavech s exponenciálním dozníváním do zakázaného pásu. Očekává se, že důležitou roly v těchto přeskocích bude mít interakce s kývavými vazbami a fonony [213]. Oprávněnost této teorie potvrzují

především měření teplotní závislost vodivosti, které v mnoha případech vykazují Arrheniovský charakter typický pro VRH [183]. U níže položených stavů pak bude transport nosičů realizován spíše tunelováním nebo kombinací obou mechanismů [214]. VRH lze také použít jen pro nedopované a nebo nízkodopované PCD.

3.4.5 Optické vlastnosti

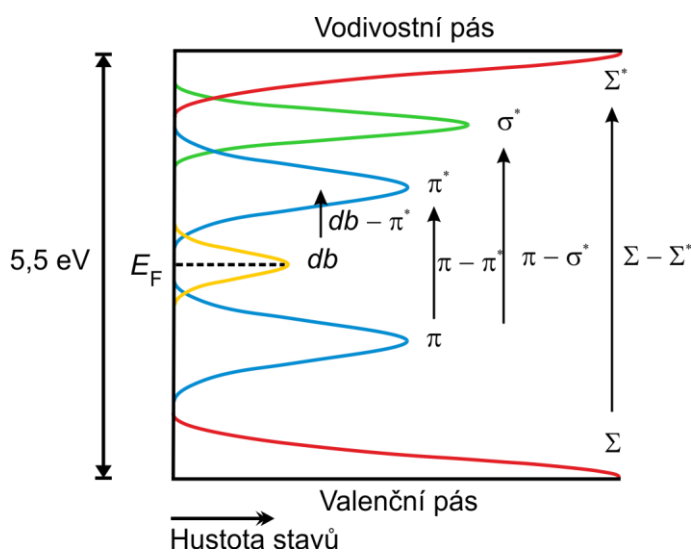
Přechodem k polykrystalické struktuře doznávají zásadních změn i absorpční a luminiscenční vlastnosti diamantu. Spektrální závislosti absorpčního koeficientu pro NCD a UNCD měřené metodou PDS jsou vyneseny na **obrázku 3.3** [215]. NCD začíná absorbovat okolo 1 eV. Počáteční rychlý růst absorpčního koeficientu se zpomalí po překročení hodnoty 2,5 eV. Opětovný rychlý nárůst absorpce bývá pozorován až v blízkosti zakázaného pásu objemového diamantu. U absorpčních vlastností PCD je specifické, že jejich spektrální průběh je téměř nezávislý na velikosti zrn a dalších parametrech rozhraní. Přechodem k UNCD dochází pouze k mírnému posuvu spektrálního průběhu k nižším energiím. Napříč vzorky se zásadně mění pouze velikost absorpčního koeficientu [200]. Hlavní vliv na míru absorpce PCD má především množství nediamantové fáze, což bylo dokázáno jak srovnáním výsledků UNCD a NCD, tak i téměř úplným odstraněním nediamantové fáze z povrchu NCD filmů, které po úpravě nevykazovaly absorpci světla ve viditelném intervalu [200; 216; 217]. Výsledky měření metodou PDS spolu s teoretickými simulacemi a implementací znalostí vnitřních vlastností DLC mají zásadní vliv na formování modelů energetické struktury PCD [218].



Obrázek. 3.3. Spektrální závislost absorpčního koeficientu pro NCD, UNCD a dusíkem dopovaný UNCD [215].

Pásová struktura

Jeden z nejrozšířenějších modelů pásové struktury PCD je vyneseno na **obrázku 3.4** [215; 219; 220]. Přítomnost uhlíku v sp^2 hybridizaci je charakterizována zaplněným π pásem (elektrony vytvářející π vazbu) a prázdným stavem π^* . Rozšíření stavů je dáno neuspořádaností. Jejich šířka i vzdálenost maxim je závislá na množství nediamantové fáze. S rostoucím množstvím uhlíku v sp^2 hybridizaci klesá jejich vzdálenost a roste rozšíření. Střední hodnota šířky pásů se pohybuje okolo 0,9 eV a vzdálenosti maxim hustoty stavů odpovídají 2,5–3,5 eV [204; 216]. Vlastnosti π a π^* stavů bývají často interpretovány i na základě již zmíněného klastrového modelu popisujícího strukturu uhlíkové fáze mezi diamantovými zrny. Očekává se, že s rostoucí velikostí klastrů klesá lokalizace π elektronů na klastrech, což vede k rozšiřování pásů a přibližování maxim hustoty jejich stavů. Chvostové stavy valenčního a vodivostního pásu objemového diamantu jsou označeny jako Σ a Σ^* a jsou dány neuspořádaností na hranicích zrn. Kývavé vazby na hranicích zrn jsou charakterizovány stavy db a měly by se nacházet na Fermiho hladině PCD. σ^* popisuje stavy vzniklé deformací σ vazeb sp^3 uhlíků nacházejících se v amorfním stavu mezi diamantovými zrny [216]. Společným znakem naprosté většiny doposud navržených modelů je přítomnost π a π^* stavů a chvostů valenčního a vodivostního pásu. Objektem diskuzí bývá především přítomnost, funkce a interpretace σ^* stavů a případně mu odpovídajícího obsazeného stavu σ . Původ těchto stavů bývá, kromě již



Obrázek 3.4. Energetická pásová struktura PCD spolu s očekávanými absorpčními přechody [219; 220].

uvedeného amorfního uhlíku, přisuzován zkrouceným a kývavým vazbám na povrchu zrn, ale i deformovaným σ vazbám atomů uhlíku v sp^2 hybridizaci. Někteří autoři tyto stavy ve svých modelech vůbec neuvádějí, jiní je významově zaměňují za stavy Σ a Σ^* [215; 218]. Přítomnost *db* stavů také doposud nebyla spolehlivě prokázána.

Na základě tohoto modelu lze absorpční spektrum PCD na intervalu 0,9–3,5 eV interpretovat jako přechody mezi π a π^* stavy [217]. Výrazné zvýšení absorpce po překročení 5 eV souvisí s přechody v chvostových stavech diamantu. Oblast mezi 3,5–5 eV bývá interpretována, jako přechody $\pi - \sigma^*$ či $\sigma - \sigma^*$, přestože ani jeden z těchto přechodů není dostatečně potvrzen. Nárůst vodivosti s klesající velikostí zrn a rostoucím množstvím nediamantové fáze lze naproti tomu vysvětlit klesající vzdáleností a rozšiřováním π a π^* pásů, které jsou pro PCD s větším množstvím nediamantové fáze blíže Fermiho mezi [215].

Luminiscenční vlastnosti

Obdobně jako u objemového diamantu se v luminiscenčních spektrech PCD projevuje přítomnost barevných center. Nejčastěji bývá pozorována luminescence již zmíněných N-V [209] a Si-V [221; 222] center, jelikož dusík a křemík jsou běžné kontaminace PCD dané technickými nedostatky v jejich přípravě. Charakteristickým znakem luminiscenčních spekter PCD je však širokopásová luminescence nacházející se ve viditelném intervalu, jejíž charakter se mění v závislosti na parametrech přípravy, metodě excitace a excitační vlnové délce. Katodoluminescence či luminescence vyvolaná pomocí rentgenového záření vykazuje pás s šířkou okolo 100 nm a polohou maxima 450–500 nm (2,76–2,48 eV) [223; 224]. Obdobných výsledků lze dosáhnout i excitací UV světlem [225; 226]. Excitace viditelným světlem o vlnové délce 514 nm (2,41 eV) bývá doprovázena FL o šířce 200 nm s maximem okolo 600 nm (2,01 eV) [190]. Poloha pásu je silně závislá na excitační vlnové délce a klesá s klesající vlnovou délkou excitace [227]. V některých případech PCD nevykazuje pouze jeden luminiscenční pás, ale složitější strukturu, která naznačuje více zdrojů luminescence [227; 228]. Bylo ukázáno, že intenzita FL je závislá na tlaku vzduchu (roste s klesajícím tlakem), teplotě a dochází k její fotomodifikaci intenzivním UV světlem [190; 229; 230]. Vlastnosti této luminescence jsou také zásadním způsobem závislé na množství nediamantové fáze

PCD. Bylo pozorováno snižování i zvyšování FL intenzity s růstem nediamantové fáze na různých vzorcích [228; 231] a její úplné vymizení po odstranění nediamantové fáze z povrchu UNCD částic [232]. Důležitou roli v těchto projevech hraje pravděpodobně i adsorpce/desorpce vody a jiných látek ze vzduchu [194; 230].

Systematická charakteristika dynamik této pro PCD specifické luminiscence, která by pomohla s interpretací jejího původu, není známá, jelikož doposud bylo provedeno jen velmi málo experimentálních měření časově rozlišené luminiscenční spektroskopie na omezeném množství PCD vzorků. Plokhovnik ukázal, že doba doznívání FL (na 650 nm) UNCD částic excitované svazkem o vlnové délce 531 nm (2,34 eV) a frekvenci $f = 71$ kHz by měla odpovídat 0,5 ns [232]. K obdobným výsledkům došel Zhao (excitace 300 nm a šířka pulzu 6–10 ps), který ovšem detekoval dvousložkovou luminiscenci s konstantami doznívání 58 a 342 ps (na 500 nm). Gorokhovskiy na NCD filmu pozoroval na 500 nm také dvě složky luminiscence, o hodnotách 55 a 650 ps (excitace 532 nm, 10 Hz, 30 ps). Studium časového doznívání fotoluminiscence v ps oblasti se zabývali Dzurňák s Preclíkovou, kteří prokázali existenci mocniného (z angl. power-law) průběhu dynamik FL na některých filmech NCD [194], a vliv tlaku vzduchu [229; 233] a vlnové délky na rychlost doznívání fotoluminiscence ve viditelné oblasti (excitace 405 nm, 82 MHz, 70 fs).

Na základě těchto zjištění a podobností s FL amorfního uhlíku se očekává významná spojitost mezi původem širokopásové luminiscence a rekombinací π elektronů, které se nacházejí buď na sp^2 uhlíkových klastrech nebo v amorfním uhlíku mezi zrny [234; 235]. Přesný původ a mechanismus rekombinace této FL, především kvůli její velké variabilitě napříč různými vzorky a závislostí na mnoha faktorech, doposud nebyl vyjasněn.

3.4.6 Metody přípravy

V současné době existuje více než deset metod přípravy PCD nebo objemového diamantu [236]. Mezi nejpobulárnější však stále patří původní tři metody, které vznikly na přelomu 50. a 60. let a stály u vzniku moderního diamantového odvětví.

Metoda HPHT

Tato metoda je založena na simulaci podmínek, za kterých vzniká diamant v přírodě. Diamantové očko (zárodečný krystal), grafit o vysoké čistotě a taveninová směs (většinou železo, nikl či kobalt) jsou umístěny do reakční komory, která je obklopena masivními písty a zařízením na generaci vysokých teplot. Při zvýšení teploty a tlaku dojde v komoře k rozpuštění grafitu v tavenině, který začne krystalizovat v diamantové formě na diamantovém očku [237]. Přidáním bóru či dusíku do taveniny je možné deponovaný diamant dopovat [238; 239]. Běžné provozní podmínky se pohybují na intervalech 1000–3800 K a 3–20 GPa [240]. Taveninová směs neslouží jen jako rozpouštědlo grafitu, ale také urychluje růst diamantového krystalu, čímž se na rozdíl od přírodních pochodů dá dosáhnout růstu 1 ct diamantu šperkařské kvality za 3 dny [240]. Tato metoda je primárně určena k přípravě objemového diamantu, nicméně může být použita i k přípravě UNCD částic [241].

Metoda CVD

Metoda chemické depozice z plynné fáze je v současné době nejpoužívanější metodou přípravy diamantů určeného pro pokročilé technologie (polovodiče, biomedicína atd.) [5]. Výhodami CVD je především velká variabilita syntézy, která umožňuje správným nastavením parametrů přípravy vytvářet jak objemový, tak i polykrystalický diamant o různých koncentracích příměsí a na téměř libovolném substrátu [5]. Růst diamantu probíhá ve vakuové komoře, která obsahuje především plynný (těkavý) prekurzor (většinou metan nebo fulleren) a substrát [242]. Po dodání energie dochází v komoře k štěpení prekurzoru na atomární uhlík, který je následně zachytáván zahřátým substrátem, na němž dochází k růstu diamantu. Ke štěpení uhlíkového prekurzoru může být použito žhaveného vlákna, mikrovlnného záření, plazmatu a dalších vlivů. Potom mluvíme po řadě o metodě HFCVD (z angl. hot filament CVD), MWCVD (z angl. microwave CVD) a PECVD (z angl. plasma enhanced CVD) [243]. Nejdůležitějšími parametry přípravy jsou teplota (650–1500 K) a typ substrátu (nejčastěji diamant či křemík), tlak v komoře (řádově $10\text{--}10^3$ Pa), koncentrace prekurzoru a případných dopantů [5]. Pro růst monokrystalického diamantu je nutný diamantový substrát (nejčastěji HPHT diamant). Nejběžnějším defektem u CVD diamantů je křemíková a dusíková příměs. První jmenovaná se do diamantu dostává ze skel a stěn komor nebo přímo ze substrátu

[243] a druhá z důvodů přítomnosti plazmatu během PECVD metody.

Metoda detonační

Detonační metoda slouží k syntetizaci UNCD částic. Její princip spočívá v kontrolované explozi, která vytvoří v detonační komoře na krátký časový úsek vysoký tlak ($p > 10$ GPa) a teplotu ($T > 3000$ K) [244], což přemění připravenou směs na diamantové nanočástice. Hlavní součástí výbušné směsi je TNT, které slouží spolu s hexogenem také jako zdroj uhlíku pro tvorbu diamantu. Dalším důležitým parametrem přípravy je chladicí médium, které může tvořit N_2 , CO_2 nebo voda [236]. Podle toho mluvíme o suché nebo mokré přípravě. Efektivita konverze uhlíku ze směsi na diamant může dosahovat až 75 % [236]. Velikost vzniklých diamantových částic se pohybuje mezi 4 až 6 nm. UNCD částice připravené touto metodou bývají označovány jako UDD (z angl. ultra dispersed diamond). Hlavní výhodou této metody je především nízká cena vzniklého diamantu, jehož kvalita, přestože je výrazně horší než u předešlých metod, je dostatečná pro mnoho průmyslových aplikací. To je také důvod, proč v roce 2014 tvořily UDD 98 % veškeré světové produkce diamantů [126]. Nevýhodami, které limitují použití těchto diamantů v pokročilých aplikacích je především vysoká koncentrace příměsí, strukturních defektů a nediamantové fáze. UDD také většinou nevznikají samostatně, ale vytváří větší klastry a pro získání částic o velikosti jednotek nanometru je nutné je následně rozbít [244]. Vývoj efektivních metod rozbíjení UDD shluků a čištění částic především od nediamantové fáze tvoří hlavní současné výzvy této technologie.

Mezi dalšími metodami přípravy diamantů můžeme zmínit například laserovou ablaci, která využívá laserového pulzu k přeměně uhlíkového substrátu na diamant [245] nebo metodu kavitační, která využívá za stejným účelem ultrazvuku [246]. Žádné další metodě přípravy diamantu se však prozatím nepodařilo překonat výhody výše zmíněných a výrazněji se neprosadil ani komerčně ani na úrovni vědecké.

3.4.7 Aplikace

Naprostá většina vyrobených diamantů najde díky svým mechanickým a tepelným vlastnostem využití v průmyslu [126]. Detonační diamanty jsou využívány jako součást olejů snižujících vznik sedimentů a celkové opotřebení mechanických částí

strojů (nízký koeficient tření) [244], jako abrazivo [247] a leštící médium [215]. PCD filmy našly uplatnění jako mechanicky odolné, chemicky inertní a netoxické povrchy na různých kovových nástrojích (chirurgické nástroje) [181], kloubních implantátech [248] nebo i optických komponentech [215].

Díky výborným elektrochemickým vlastnostem našly PCD filmy uplatnění jako transparentní elektrody [249]. P- a n-tyková vodivost PCD umožnila jejich využití v různých elektronických aplikacích [123] jako jsou například Schottkyho bariérové diody [5] a mikro/nano elektromechanické systémy (z angl. micro/nano electromechanical systems – MEMS/NEMS) [250]. PCD filmy se široce využívají i v senzorových aplikacích jako detektory plynů [182; 251], tvrdého UV [252] a rentgenového záření [253] nebo vysokoenergetických částic a radiace [254].

Aktuálně nejrychleji se rozvíjejícím odvětvím využívajícím diamantovou technologii je biomedicína a s ní spojené aplikace [255]. Díky své inertnosti a šetrnosti k organismu si UNCD částice obsahující vysoké množství bodových defektů našly uplatnění jako fluorescenční značky [256]. Na základě snadné funkcionalizace [150] se o nich uvažuje jako o nosiči v technologii cíleného transportu léčiv v organismu [257] a dalších bioaplikacích [258]. Výborných výsledků je také dosahováno s biosenzory založenými na PCD filmech [259]. Bližší popis vlastností a aplikací funkcionalizovaných povrchů bude uveden v následující kapitole.

3.5 Diamantu podobný uhlík

3.5.1 Vlastnosti a metody přípravy

Amorfni uhlíkový materiál, který obsahuje značné procento atomů uhlíku v sp^3 hybridizaci (40–90 %), bývá označován jako diamantu podobný uhlík [121]. Na základě množství atomů uhlíku v sp^3 hybridizaci a vodíkové terminace π vazeb u sp^2 uhlíku dělíme DLC do čtyř základních skupin: amorfni uhlík² (do 70 % sp^3 atomů – a:C), tetrahedrální amorfni uhlík (nad 70 % sp^3 – ta:C) a jím příslušné hydrogenizované varianty a:C-H a ta:C-H [121].

² V terminologii DLC je amorfni uhlíkem označován materiál s diamantu podobnými vlastnosti, amorfni strukturou a středně vysokým obsahem atomů uhlíku v sp^3 hybridizaci. Nejedná se o často zobečňovaný termín popisující libovolné amorfni uhlíkové struktury, do kterých patří například i uhlí a mu podobné materiály.

Atraktivita DLC tkví v jejich vlastnostech a jednoduchosti přípravy. Přestože tyto materiály na mikroskopické úrovni nemají diamantovou strukturu, vykazují některé vlastnosti typické pro diamant: nejsou toxické, jsou chemicky inertní, vykazují vysokou tvrdost (srovnatelnou s UNCD) a při vysoké koncentraci sp^3 uhlíku jsou transparentní pro světlo ve viditelné oblasti [260; 261]. Absence diamantových krystalů navíc vede k vyšší flexibilitě filmů a také možnosti připravit tyto povrchy extrémně hladké (hrubost $\sim 0,1$ nm) [262]. Značnou výhodu před PCD a objemovým diamantem má DLC i díky jednoduchosti své syntézy [263]. Příprava amorfního filmu klade na rozdíl od krystalické varianty nižší požadavky na metodiku i technickou vybavenost. To se mimo jiné promítá do rychlosti růstu filmů (až o několik řádů vyšší než u PCD) [260], množství syntetizačních metod [121] a především do nižší ceny vzniklého výrobku. Pomineme-li několik spíše raritních metod, tak na přípravu PCD filmů existuje pouze jediná široce používaná metoda, a to CVD. DLC jich má hned několik. Mezi nejvýznamnější patří depozice iontovým svazkem, katodovým obloukovým výbojem, naprašováním, a již zmíněná metoda CVD. Kombinace výše uvedených výhod DLC vedla v minulém století k jeho rychlému vědeckému a aplikačnímu rozvoji. Přestože první metody příprav všech typů uvedených diamantových materiálů se datují do 50. let, DLC byl úspěšně použit k ochraně řezacích zařízení již na počátku 70. let, zatímco PCD zaznamenalo výraznější rozmach až na počátku 90. let [264].

Největším nedostatkem DLC filmů je především vnitřní pnutí [265], které limituje maximální tloušťku deponovaných vrstev, špatné elektrické vlastnosti a nedostatečná tepelná vodivost. Amorfní struktura a přítomnost atomů uhlíku v sp^2 hybridizaci totiž vede k nízké elektrické vodivosti, která jde jen obtížně ovlivnit dopováním [260].

3.5.2 Aplikace

DLC filmy našly uplatnění především v aplikacích, kde není nutné použít drahý objemový diamant, či PCD ke správné funkčnosti výsledného produktu. Mezi nejběžnější aplikace patří ochranné povrchy na motorové komponenty [260], řezací zařízení [266], vrtáky [267], hlavy pevných disků [268] a další tribologické aplikace [269]. Na rozdíl od PCD, který se také používá jako ochranný povrch, lze DLC deponovat s nižší hrubostí a na větší plochy [260]. V pokročilejších technologiích byl

DLC použit ke konstrukci FET tranzistorů [121] a několika dalších elektronických a optických zařízení [270], nicméně žádná z uvedených aplikací se zásadním způsobem neprosadila a s nástupem PCD technologie došlo k útlumu výzkumu obdobných aplikací na bázi DLC [264]. V současné době se o DLC uvažuje, jako o slibném kandidátu pro MEMS [271] a biomedicínské technologie [260; 272].

Kromě již zmíněných aplikací má DLC ještě jednu významnou úlohu. Zásadním způsobem ovlivnil a stále ovlivňuje výzkum a míru poznání vlastností PCD. PCD svou strukturou stojí na pomezí mezi objemovým diamantem a DLC, a jelikož elektrické a optické vlastnosti PCD jsou ovlivněny především přítomností nediamantové fáze mezi zrny a hranicemi zrn, není překvapující, že absorpční vlastnosti, vodivostní charakteristiky a další parametry PCD a DLC jsou velmi podobné [234]. Komplexní a důkladný výzkum vnitřních vlastností DLC provedený v druhé polovině minulého století se tak stal jedním ze základních kamenů popisu PCD [234].

3.6 Úvod do experimentální části

Jak bylo uvedeno v předešlé kapitole, pro efektivní studium hybridních struktur je nezbytné mít dostatečné znalosti o vlastnostech všech jejich komponent. Po PPy, jehož především optické atributy jsme podrobně charakterizovali v **kapitole 2**, jsme se zaměřili na studium vlastností druhé komponenty našich dvousložkových hybridů, a to diamantu, přesněji PCD. Bohužel ani v případě tohoto materiálu nebylo možné v rámci našeho výzkumu vycházet pouze z publikovaných výsledků. PCD se totiž vyznačuje komplikovanou strukturou a mnoho jeho vnitřních vlastností doposud nebylo uspokojivě vysvětleno. Zásadní pro naši studii byla především nedostatečná znalost původu a mechanismu rekombinačních procesů nosičů náboje. Lepší pochopení těchto procesů v PCD se proto stalo jedním z hlavních cílů našeho snažení. Výsledky našeho výzkumu tvoří obsah následující kapitoly.

Výzkum byl realizován na třech PCD membránách, které se výrazně lišily strukturou a množstvím nediamantové uhlíkové fáze. Morfologie a složení těchto membrán byly charakterizovány pomocí Ramanovy spektroskopie a SEM (**kap. 3.7**). Na membránách byla provedena i základní charakterizace jejich optické propustnosti a luminiscence. Hlavní část výzkumu však spočívala ve studiu rekombinačních procesů fotoexcitovaných nosičů PCD pomocí metod časově rozlišené laserové

spektroskopie. Výsledky získané aplikací metody časově rozlišené fotoluminiscenční spektroskopie a metody excitace a sondování na naši sérii vzorků jsou uvedeny v **kapitole 3.8** a **kapitole 3.9**. Na základě těchto výsledků jsme představili strukturní model a model energetických stavů PCD membrán o vysoké a nízké koncentraci nediamantové uhlíkové fázi (**kap. 3.10**), který byl spolu s experimentálními daty uveřejněn v následující komplexní publikaci [9].

3.7 Příprava a základní charakterizace

Diamantové membrány použité v naší studii byly připraveny Ing. M. Vargou, Ph.D. na Ústavu elektroniky a fotoniky Slovenské technické univerzity v Bratislavě (STU) pomocí metody HFCVD. Jako substrát byly použity fosforem dopované křemíkové destičky o velikosti $10 \times 10 \text{ mm}^2$, které byly orientovány ve směru (100) a leštěny do zrcadlové kvality. Před samotnou depozicí byly substráty ultrazvukově čištěny v acetátové a isopropylalkoholové lázni po dobu 10 min, respektive 1 min. Následně byly substráty pomocí ultrazvukové agitace mechanicky osázeny diamantovými zrny (Sigma-Aldrich, velikost zrn $\sim 10 \text{ nm}$). Diamanty byly během agitace umístěny ve vodní suspenzi. Typická hustota zrn po agitaci byla řádově 10^{11} cm^2 [273]. Na takto upravené substráty byly z plynné směsi CH_4/H_2 deponovány diamantové filmy. Teplota substrátu se během depozice pohybovala v rozmezí $600\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$ a plynná směs měla tlak 3 kPa. Vzorky označené jako A, B a C se lišily koncentrací CH_4 použitého během depozice (1–10 %) a dobou depozice (4–8 hod). Povrch diamantových filmů nebyl po depozici dále modifikován. Za účelem získání průhledných diamantových membrán byl na závěr křemíkový substrát leptán přes piceinovou masku pomocí roztoku NHA ($\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} - 50:3:8$). Přesné parametry přípravy pro jednotlivé vzorky jsou spolu s jejich tloušťkou a f_q uvedeny v **tabulce 3.1**. Tloušťka jednotlivých membrán byla určena na základě SEM měření. Faktor kvality membrán byl vypočten z Ramanových spekter vzorků (**obr. 3.5**) pomocí vztahu (3.3).

3.7.1 SEM a Ramanova spektroskopie

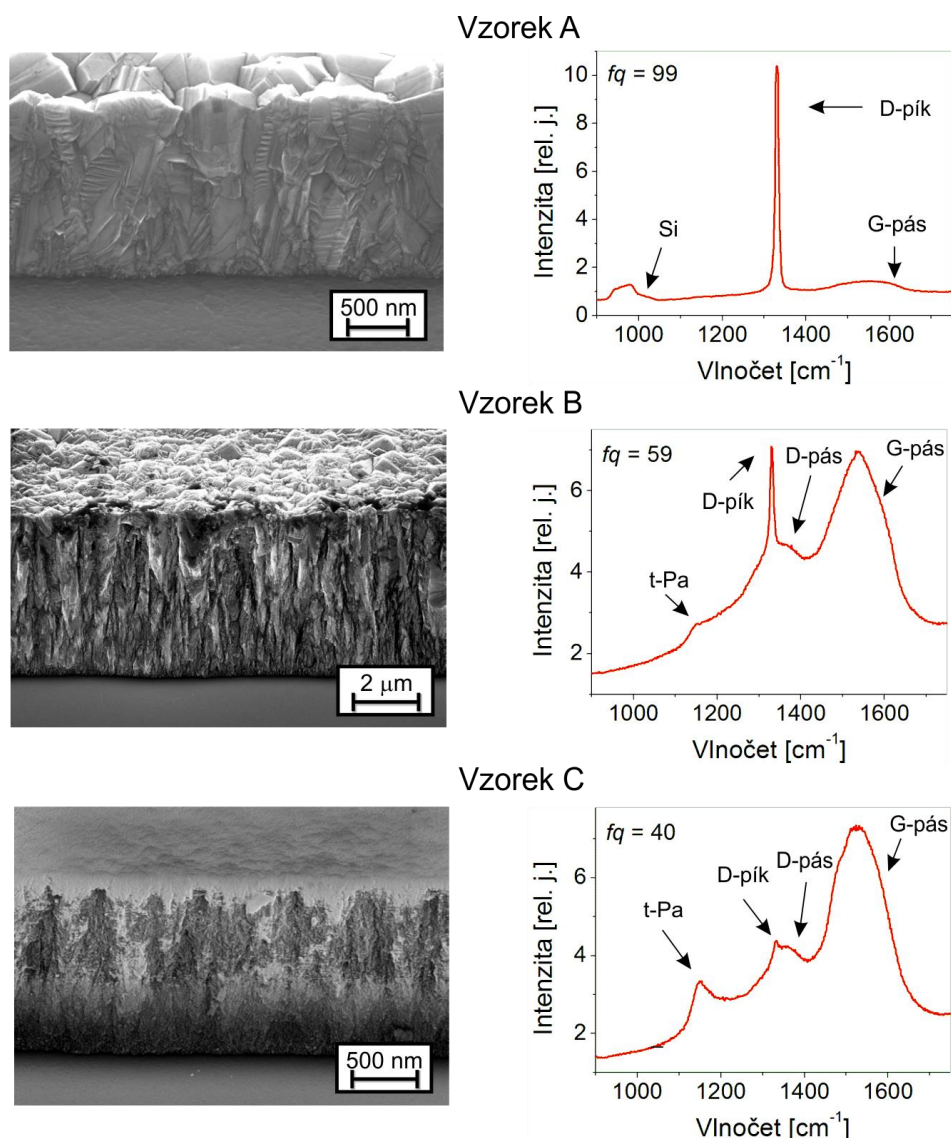
Diamantové membrány A, B a C byly charakterizovány pomocí SEM (Zeiss FE SEM Leo 1 550) a Ramanovy spektroskopie (Renishaw In Via Reflex). Ramanova spektra a příčné profily všech vzorků jsou vyneseny v **obrázku 3.5**. Z výsledků

Tabulka 3.1. Podmínky přípravy, tloušťka a kvalita vzorků A, B a C.

Vzorek	A	B	C
CH ₄ koncentrace [%]	1	5	10
Doba depozice [hod]	7	8	4
Tloušťka [μm]	1,3	7,5	2,1
Faktor kvality <i>f_q</i>	99	59	40

charakterizace je zřejmé, že jednotlivé vzorky se výrazně liší nejen svou morfologií, ale i složením. Vzorek A obsahuje náhodně orientovaná zrna o velikosti okolo 500 nm. Vzorek B je tvořen sloupcovitou strukturou s množstvím pórů, kde výška jednotlivých diamantových sloupců je dána celou šířkou membrány (7,5 μm). Vzorek C na rozdíl od předchozích dvou, vykazuje jemnou strukturu složenou z diamantových krystalů o velikosti ≤ 10 nm. Výsledky získané pomocí SEM se dobře shodují s Ramanovými spektry vzorků. Nezávisle na koncentraci CH₄ použité během přípravy obsahují spektra všech studovaných vzorků úzký D-pík (1332 cm⁻¹), který značí přítomnost uhlíku v diamantové fázi (rozptyl na optickém fononu diamantu). Nejvyšší intenzita D-píku byla pozorována u vzorku A. Ve spektrech vzorků B a C převládá nad D-píkem především D-pás (1350 cm⁻¹) a G-pás (1530 cm⁻¹), což je charakteristický rys pro vzorky obsahující jemnou diamantovou strukturu, případně uhlík v amorfním stavu. Přítomnost G- a D-pásů v Ramanových spektrech totiž bývá spojována s přítomností uhlíku v *sp*² fázi v libovolné strukturní formě, respektive *sp*² uhlíku tvořícího cyklické struktury. Úzký pás na 1150 cm⁻¹ tvořícího cyklické struktury. Úzký pás na 1150 cm⁻¹ (vzorky B a C) je spojen s přítomností *trans*-polyacetyleny a bývá často přítomen u PCD filmů s vyšším obsahem nediamantové uhlíkové fáze [274]. U vzorku A je navíc patrný pás s maximem na 981 cm⁻¹, který ukazuje na přítomnost krystalického křemíku. Ten pravděpodobně pochází z nedokonale odleptaného substrátu. Ve spektrech lze také pozorovat vzdalování D-píku a G-pásu s rostoucím množstvím CH₄ použitého při depozici vzorků, což ukazuje na růst neuspořádanosti uhlíku v nediamantové fázi nacházejícího se mezi diamantovými zrny [121]. Z uvedených dat je evidentní, že vyšší koncentrace CH₄ v plynné směsi určené k depozici diamantu vede k vyššímu

obsahu nediamantové uhlíkové fáze, snížení jeho uspořádání a menší velikosti diamantových zrn způsobené vyšším vlivem sekundární nukleace.



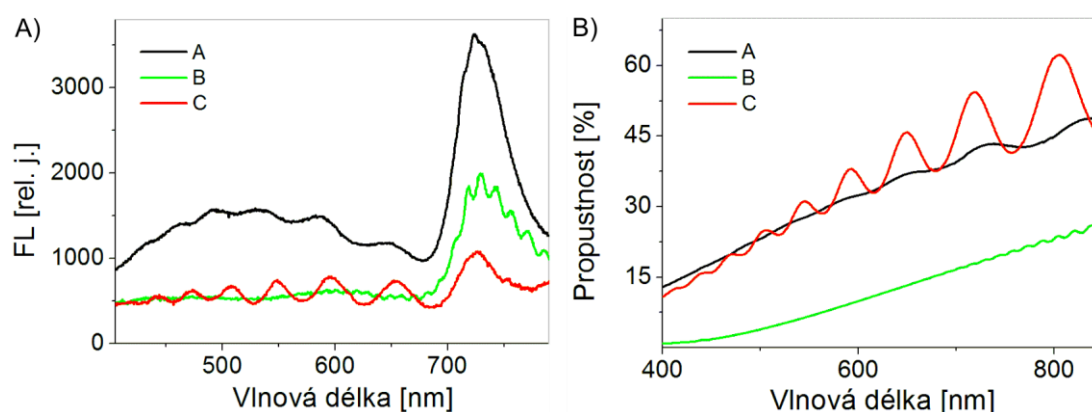
Obrázek 3.5. Příčné profily a Ramanova spektra vzorků A, B a C. Profily byly měřeny pomocí SEM a spektra byla excitována svazkem o vlnové délce 442 nm (2,81 eV).

3.7.2 Optická propustnost a luminiscence

Jako součást základní charakterizace našich membrán bylo provedeno i měření jejich FL a optické propustnosti (**obr. 3.6**). FL i optická propustnost byla měřena pomocí uspořádání prezentovaného v kapitole 1.2. K excitaci FL bylo použito záření o vlnové délce 325 nm (3,82 eV) a intenzitě 20 W/cm². FL spektrum vzorku A bylo složeno ze dvou pásů (**obr. 3.6A**). Tyto pásy se lišily polohou, intenzitou i šířkou. Maximum užšího a intenzivnějšího pásu (FWHM ~ 50 nm) leželo okolo 740 nm,

druhý pás (FWHM ~ 150 nm) se nacházel okolo 520 nm. Pásky s maximy okolo 740 nm obsahovala i spektra vzorků B a C, ovšem jejich intenzita se s klesajícím fq membrán výrazně snižovala. Širší pás nebyl na ostatních dvou vzorcích pozorován. FL signál všech vzorků byl navíc pravidelně modulován.

Na druhou stranu všechny vzorky vykazovaly obdobné průběhy spektrálních závislostí optické propustnosti (**obr. 3.6B**). Optická propustnost vzorků na celém pozorovaném spektrálním intervalu spojitě klesala. Nejnižší míru optické propustnosti vykazoval vzorek B, zatímco optická propustnost ostatních dvou membrán se téměř shodovala. I tyto závislosti byly pravidelně modulovány a polohy maxim a minim pro jednotlivé vzorky se shodovaly s jejich polohami ve FL spektrech.



Obrázek 3.6. A) Spektrální závislost FL diamantových membrán A, B a C excitovaná kontinuálním zářením o vlnové délce 325 nm a intenzitě 20 W/cm². B) Spektrální závislost optické propustnosti diamantových membrán A, B a C.

Modulace signálů v obou měřeních je dána interferencí světla uvnitř diamantových membrán. Nejvyšší míra modulace je pozorována na vzorku C, což souhlasí s jeho nejmenší hrubostí povrchu. Úzký FL pás s maximem okolo 740 nm je s největší pravděpodobností dán rekombinací světla na Si-V barevných centrech (738 nm) [99]. Přítomnost tohoto typu barevného centra je u vzorků připravených metodou CVD na křemíkových substrátech běžná. Přesná interpretace snižování intenzity tohoto FL pásu s klesající hodnotou fq není jednoduchá, ale může být spojena s rychlostí depozice filmů. Při pomalé depozici (nejpomaleji byl deponován vzorek A) je křemíkový substrát vystaven delší dobu leptající vodíkové atmosféře, což může mít za následek vyšší koncentraci tohoto prvku ve vzniklé vrstvě. Původ širokopásové FL s maximem okolo 520 nm bývá u PCD interpretován na základě rekombinace nosičů na nediamantové uhlíkové fázi [190]. Vzorek A však podle

výsledků Ramanovy spektroskopie obsahuje nejmenší množství této uhlíkové fáze ze všech námi studovaných membrán. Pokud je běžně uváděná interpretace původu této FL správná, tak intenzita FL není závislá pouze na množství této fáze, ale i na dalších faktorech, jako je například její struktura či přítomnost dalších defektů. Spektrální závislost optické propustnosti našich membrán dobře odpovídá závislostem běžně měřeným na PCD vzorcích [192]. S klesající vlnovou délkou klesá množství prošlého světla PCD, což je dáno jak absorpcí na nediamantové fázi, tak rozptylem světla na hranicích diamantových zrn. Bez použití metody PDS však nejsme schopni odfiltrovat vliv rozptylu světla na diamantových zrnech a tedy určit přesný průběh absorpce jednotlivých vzorků.

3.8 Časově rozlišená fotoluminiscence

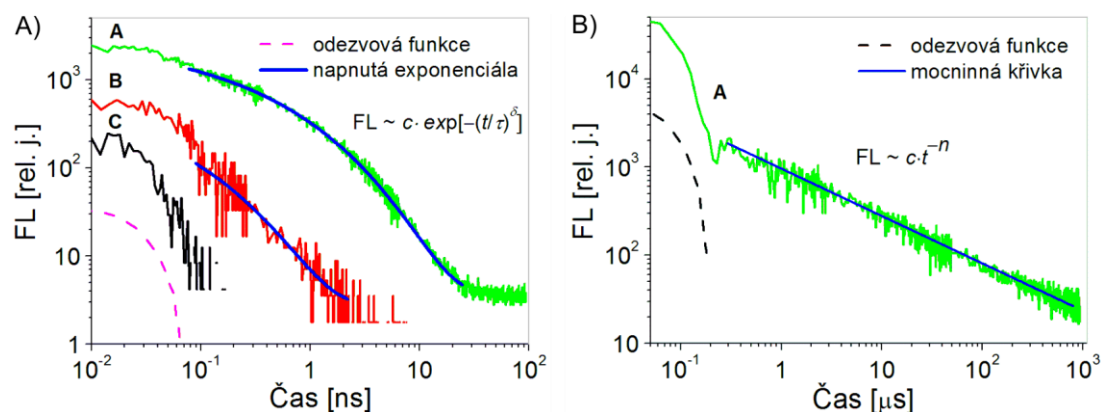
První z metod použitých ke studiu dynamik rekombinace fotoexcitovaných nosičů byla metoda časově rozlišené fotoluminiscenční spektroskopie. Její podrobný popis a schéma experimentálního uspořádání obsahuje **kapitola 1.3**. Pro získání co možná nejkompaktnějšího pohledu na rekombinační mechanismus fotoexcitovaných nosičů byla měření doznívání FL našich membrán provedena nejen za běžných podmínek (**kap 3.8.1**), ale i za snížených teplot a tlaků (**kap 3.8.2**). Studován byl také vliv excitační vlnové délky a velikosti hustoty energie excitačních pulzů na vlastnosti FL dynamik (**kap. 3.8.3**). Pro ověření vlivu velikosti zrn na doznívání FL bylo provedeno i měření na dvou kontrolních PCD vzorcích připravených na SiO₂ substrátech metodou PECVD (**kap. 3.8.4**).

Luminiscence byla excitována pulzy o parametrech: opakovací frekvence 1 kHz, délka pulzu 100 fs, vlnová délka 400 nm, 325 nm a 200 nm, kterým postupně odpovídaly hustoty energie v pulzu o velikosti 1,3, 0,3 a 0,04 mJ/cm². Rozdílné hodnoty hustot energie pro jednotlivé excitační vlnové délky byly zvoleny za účelem omezení případné trvalé fotomodifikace membrán. Maximální hodnota hustoty energie v pulzu nezpůsobující poškození membrán byla totiž významně závislá na vlnové délce. Nebylo tedy možno najít jednotnou velikost hustoty energie pro excitační pulzy všech použitých vlnových délek, která by generovala dostatečný FL signál a navíc by nemodifikovala naše vzorky. Z toho důvodu jsme používali excitační svazky na různých hodnotách hustoty energie v pulzu, které odpovídaly maximálnímu hodnotě nevyvolávající modifikaci membrán [194]. Časové doznívání

FL bylo měřeno rozμίací kamerou C5680 (Hamamatsu) se spektrální citlivostí v rozsahu 200–850 nm na časové škále od 0,1 ns do 1 ms.

3.8.1 Měření za běžných podmínek

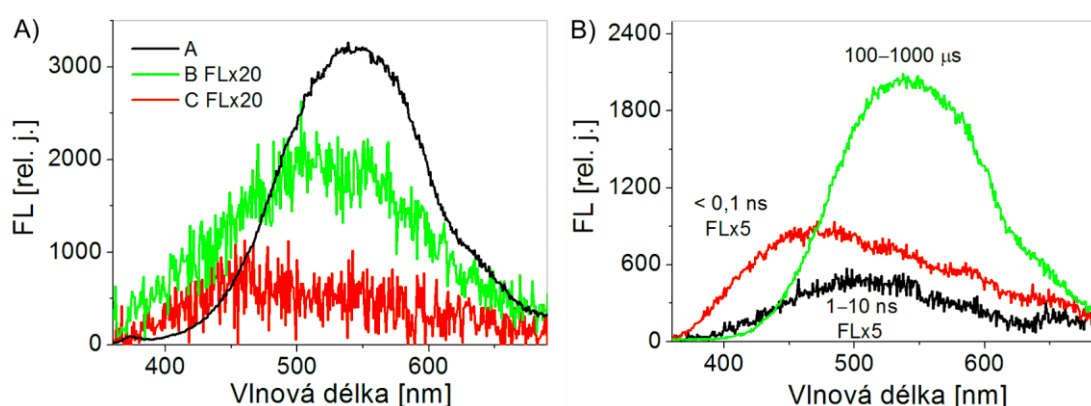
Průběhy dozívání FL vzorků A, B a C jsou vyneseny na **obrázku 3.7**. FL byla excitována pulzy o vlnové délce 325 nm a hustotě energie v pulzu 0,3 mJ/cm² při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku. Z technických důvodů nebylo dozívání FL měřeno na celém dostupném časovém intervalu najednou, ale po částech. Měření ukázala jednoznačné rozdíly mezi jednotlivými vzorky. Na vzorku A byla pozorována dvousložková luminiscence. Její první část byla měřena na intervalu 0,1–10 ns (**obr. 3.7A**). Průběh této části FL bylo možno s dobrou přesností proložit tzv. napnutou exponenciální funkcí (z angl. stretched-exponenciál function), která má tvar $c \cdot \exp[-(t/\tau)^\delta]$. Dozívání pod hranicí 0,1 ns není možné časově rozlíšit, protože je modulováno odezvovou funkcí kamery. Druhá složka FL vzorku A se nacházela na intervalu od řádově 0,5 μs do 1 ms (**obr. 3.7B**) a vykazovala mocninný průběh. Mocninná závislost je dána funkcí ve tvaru $c \cdot t^{-n}$ a v logaritmické škále vykazuje lineární průběh. Ostatní dva vzorky vykazovaly výrazně nižší intenzitu a rychlejší dozívání FL v ns intervalu. Časové dozívání vzorku B s určitou tolerancí



Obrázek 3.7. Dozívání FL membrán A, B a C excitované pulzy o vlnové délce 325 nm a hustotě energie v pulzu 0,3 mJ/cm². A) Dozívání FL na vlnové délce 460 nm a na sub a nanosekundovém časovém intervalu (ns složka FL). B) Dozívání FL na vlnové délce 550 nm na mikrosekundovém časovém intervalu (μs složka FL). Měření bylo prováděno po částech a grafy jsou pro přehlednost vyneseny v logaritmické škále. Růžová přerušovaná křivka charakterizuje odezvovou funkci kamery. Modrá křivka charakterizuje napnutou exponenciálu, respektive mocninnou funkci.

také odpovídalo průběhu napnuté exponenciály. Doznívání vzorku C bylo rychlejší než 0,1 ns, a tak nelze použitou experimentální metodou analyzovat časový průběh jeho FL. Intenzita FL vzorku B na μs intervalu byla na hranici detekce kamery a nebylo možné určit její časový průběh. FL vzorku C nebyla v tomto časovém intervalu pozorována.

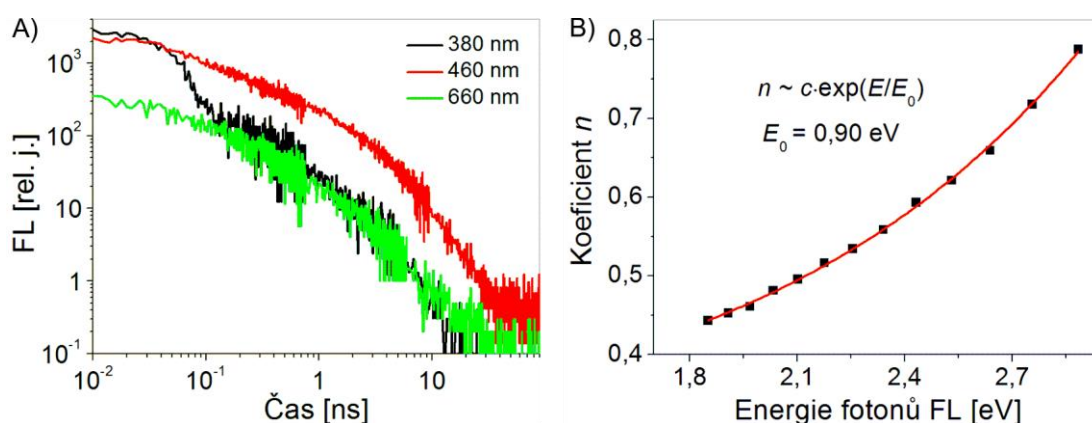
Časově integrovaná FL spektra membrán jsou vynesena v **obrázku 3.8A**. Spektra se liší nejen intenzitou, která odpovídá závislostem diskutovaným v **obrázku 3.7**, ale i tvarem. Vzorek C vykazoval široký pás na intervalu přibližně 360–700 nm s maximem okolo 450 nm. Spektrum vzorku B se nachází na stejném intervalu, je však 2krát intenzivnější a jeho maximum FL se nachází okolo 510 nm. Maximum vzorku A je posunuto o dalších 40 nm do vyšších vlnových délek a vykazuje téměř 30krát vyšší intenzitu než FL spektrum vzorku B. Jemná modulace FL spektra vzorku A je dána interferencí světla uvnitř membrány, jejíž projevy byly diskutovány v **kapitole 3.7.2**. Časový vývoj FL spekter vzorku A je zobrazen v **obrázku 3.8B**. Spektra byla získána postupnou integrací FL signálu přes následující časové intervaly $< 0,1$ ns, 1–10 ns a 0,1–1 ms. Vynesená spektra jednoznačně ukazují posuv maxima FL intenzit s rostoucím časem. Srovnáním časového vývoje spekter vzorku A se spektry vzorků B a C pro příslušný časový interval je vidět velmi dobrá shoda. Doznívání FL vzorku C probíhá na sub nanosekundovém časovém intervalu a jeho časově integrované spektrum dobře odpovídala spektru vzorku A integrovaném na stejné časové škále. K obdobným závěrům bychom dospěli i srovnáním



Obrázek 3.8. A) Časově integrovaná FL spektra vzorků A, B, C. FL byla excitována pulzy o vlnové délce 325 nm a hustotě energie v pulzu $0,3 \text{ mJ/cm}^2$. Integrace spekter probíhala přes celý měřený časový interval. B) Spektra FL vzorku A integrovaná přes časové intervaly $< 0,1$ ns, 1–10 ns a 100–1000 μs .

integrovaného spektra vzorku B s časově rozlišenou analýzou FL spektra vzorku A. Tímto rozbořem je také vidět, že časově nerozlišené FL spektrum vzorku A je dominováno složkou FL na μs intervalu, přestože jeho ns složka je nejsilnější mezi všemi sledovanými vzorky. Tento příklad názorně demonstruje výhody časově rozlišených měření FL, jelikož pouze standardní FL měření by mohlo vést k zavádějícím závěrům o našich vzorcích.

V rámci studia vlastností doznívání FL jsme provedli i analýzu vlivu vlnové délky emitovaného záření na vlastnosti FL dynamik. Zaměřili jsme se na vzorek A, který jevil největší FL signál (**obr. 3.9**). Bylo zjištěno, že doznívání FL na spektrálním intervalu přibližně 400–660 nm není závislé na vlnové délce (**obr. 3.9A**). Doznívání FL na nižších vlnových délkách vykazuje zvýšení intenzity na časovém intervalu $< 0,1$ ns, což se dá vysvětlit přítomností dodatečného mechanismu zářivé rekombinace s časovou konstantou menší, než je rozlišení kamery. Naproti tomu bylo ukázáno, že vlastnosti μs složky FL membrány A jsou závislé na vlnové délce na celém spektrálním intervalu. Doznívání FL na všech vlnových délkách lze s velmi dobrou přesností proložit mocninnou funkcí. S klesající vlnovou délkou však dochází k urychlování doznívání FL, což se projeví v růstu parametru n mocninné funkce. Závislost tohoto koeficientu na energii emitovaných fotonů je vynesena v **obrázku 3.9B**. Uvedená spektrální závislost odpovídá exponenciální funkci ve tvaru $n \sim c \cdot \exp(E/E_0)$ s hodnotou koeficientu $E_0 = 0,90$ eV. Tato spektrální závislost se téměř shoduje s výsledky získanými při měření ultrarychlého doznívání



Obrázek 3.9. A) Doznívání ns složky FL vzorku A na vlnové délce 380, 460 a 660 nm. B) Závislost velikosti koeficientu n mocninné funkce na energii emitovaných fotonů v μs intervalu. FL byla excitována pulzy o vlnové délce 325 nm a hustotě energie v pulzu $0,3$ mJ/cm^2 .

FL na NCD membránách B. Dzurňákem a kol. [[194], **Fig. 5**].

Výsledky ukazují, že celkové doznívání FL našich vzorků má neexponenciální charakter. Je složeno ze dvou složek, které jsou časově separovány. Nanosekundovou složku FL lze dobře popsat napnutou exponenciální funkcí (**obr. 3.7A**) a mikrosekundová složka odpovídá mocinné závislosti (**obr. 3.8B**). Časový vývoj FL odpovídající napnuté exponenciále bývá obvykle interpretován jako multiexponenciální doznívání a bývá pozorován na zdrojích FL, které buď mění v čase svou dobu života [275], anebo na soustavě více zdrojů FL, které jsou si navzájem podobné, ale mají různé doby života [276]. Ve druhém jmenovaném případě má koeficient τ význam střední doby života těchto zdrojů. Mocinná závislost doznívání FL je naproti tomu dobře známa z neuspořádaných systémů (amorfní nebo polykrystalické materiály), na kterých se projevuje prostorová separace excitovaných nosičů [277; 278]. Pravděpodobnost přežití nosičů v excitovaném stavu díky záchytu na náhodně rozmístěných pastech se dá opravdu popsat pomocí mocinné funkce [279]. Koeficient mocinné funkce n by poté měl být přímo závislý na hustotě stavů pastí, což znamená, že závislost koeficientu n na energii emitovaných FL fotonů odráží energetickou závislost množství stavů pastí. Stav zodpovědné za μs složku FL by tedy měly exponenciálně doznívat do zakázaného pásu (**obr. 3.9B**). Bylo ukázáno, že intenzita obou složek FL je také výrazně závislá na kvalitě membrán. Intenzita FL klesala s klesajícím fq membrán. S poklesem fq membrán bylo navíc pozorováno zrychlování dynamik jejich ns složky FL (**obr. 3.7A**). Časově integrovaná spektra ns složek FL všech membrán a μs složky vzorku A se výrazně nelišila. Nacházely se na obdobném intervalu vlnových délek a vykazovaly obdobný spektrální průběh. Zřetelný je jen modrý posuv maxima intenzity integrovaného spektra s klesajícím časem, na kterém bylo doznívání detekováno (**obr. 3.8**). Původ ns složky FL by mohla naznačovat hodnota maximální vlnové délky FL, která u všech našich membrán odpovídala 360 nm (3,35 eV). Tato hodnota odpovídá energetické vzdálenosti mezi $\pi - \pi^*$ stavy uhlíku v sp^2 fázi, jak bylo zjištěno pomocí PDS na NCD [216; 218; 274]. Navíc se hodnota časové konstanty napnuté exponenciály $\tau \sim 0,19$ ns vzorku A dobře shoduje s výsledky publikovanými Plakhotníkem a kol. [232], kteří interpretují FL s dobou života pod 0,5 ns jako zářivou rekombinaci na nediamantové uhlíkové fázi nacházející se okolo diamantových zrn. Přítomnost dodatečné zářivé rekombinace s rychlou časovou konstantou (< 100 ps) pozorované u ns složky FL vzorku A na nízkých vlnových

délkách by poté mohla být interpretována jako mezipásová rekombinace mezi stavy π a π^* uhlíku v sp^2 fázi (**obr. 3.9A**).

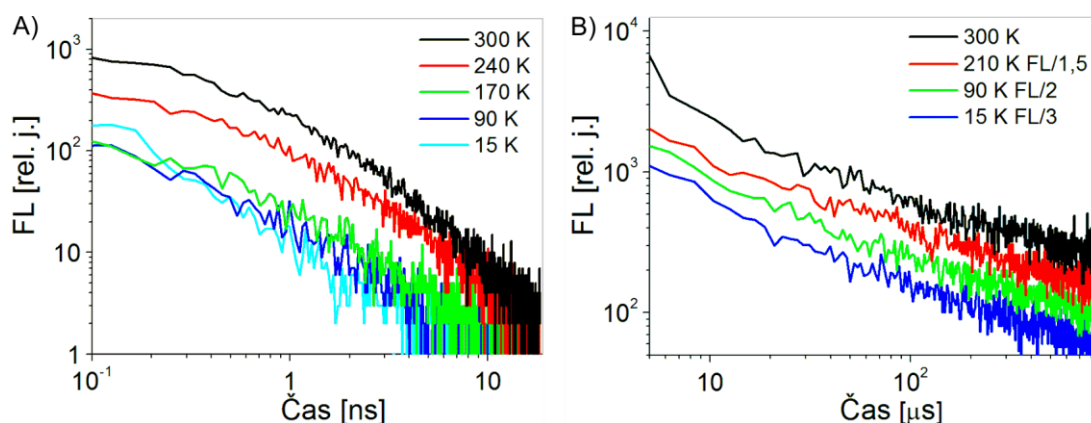
Srovnáním časově integrovaných spekter FL našich vzorků excitovaných pulzním a kontinuálním zářením je vidět, že spektra získaná pulzní excitací neobsahují pás náležící Si-V centrům. Na zbytku sledovaného spektrálního intervalu srovnávaná spektra významné rozdíly nevykazovala (**obr. 3.6A, obr. 3.8**). Výrazné snížení FL intenzity barevných center diamantu při excitaci pulzním laserem o nízké opakovací frekvenci bylo na různých vzorcích PCD pozorováno již dříve, ale doposud nebylo vysvětleno [280]. Dva parametry, které na tento jev budou mít pravděpodobně vliv, jsou mechanismus sycení těchto stavů a jejich doba života. Doba života Si-V center se pohybuje okolo 3 ns [195; 221] a μ s složka FL je detekována na intervalu od 0,5 μ s do 1 ms. Při pulzní excitaci za 1 ms dopadne na vzorek pouze jeden pulz, který může excitovat oba uvedené stavy maximálně jednou. Při kontinuální excitaci však za tento časový úsek může být Si-V centrum excitováno řádově vícekrát než stav zodpovědný za μ s složku FL, což by se mělo projevit i v poměru intenzit FL od těchto stavů.

Jak bylo ukázáno, FL našich vzorků je složena ze dvou časově oddělených složek, které vykazují v mnoha parametrech rozdílné chování. Dá se tedy očekávat, že budou mít obě složky rozdílný mikroskopický původ a budou pocházet z přechodů mezi rozdílnými energetickými hladinami. Pro potvrzení této domněnky a získání komplexnějšího pohledu na dynamiky rekombinací fotoexcitovaných nosičů našich diamantových membránách byla provedena následující dodatečná měření.

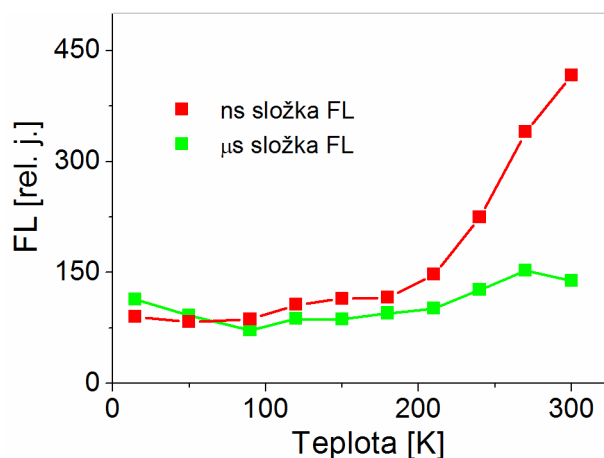
3.8.2 Měření za snížených teplot a tlaků

V prvním kroku jsme studovali vliv změny teploty na vlastnosti FL vzorku A. Doznívání FL excitované pulzy o vlnové délce 325 nm bylo měřeno na intervalu teplot 300–15 K a za tlaku 10^{-3} Pa (**obr. 3.10**). Na celém teplotním intervalu si obě složky FL zachovávaly průběh odpovídající napnuté exponenciále, respektive mocninné funkci. U ns složky FL jsme pozorovali zpomalování doznívání s klesající teplotou do přibližně 240 K. S dalším ochlazováním se už dynamika FL této složky výrazně neměnila (**obr. 3.10A**). Charakter doznívání μ s složky FL (**obr. 3.10B**) byl téměř nezávislý na teplotě (mírné snižování n s klesající teplotou). Závislost intenzity

časově integrovaného spektra jednotlivých složek FL na teplotě je vynesena v **obrázku 3.11**. Z obrázku je patrné, že integrované intenzity obou složek FL vykazují odlišné teplotní chování. Zatímco FL signál integrovaný do 20 ns výrazně snižoval svou intenzitu s klesající teplotou do 200 K, signál integrovaný na intervalu 0,05–1 ms měnil svou intenzitu s teplotou jen minimálně. Toto chování je v souladu s teplotním vývojem dynamik FL na jednotlivých časových intervalech.



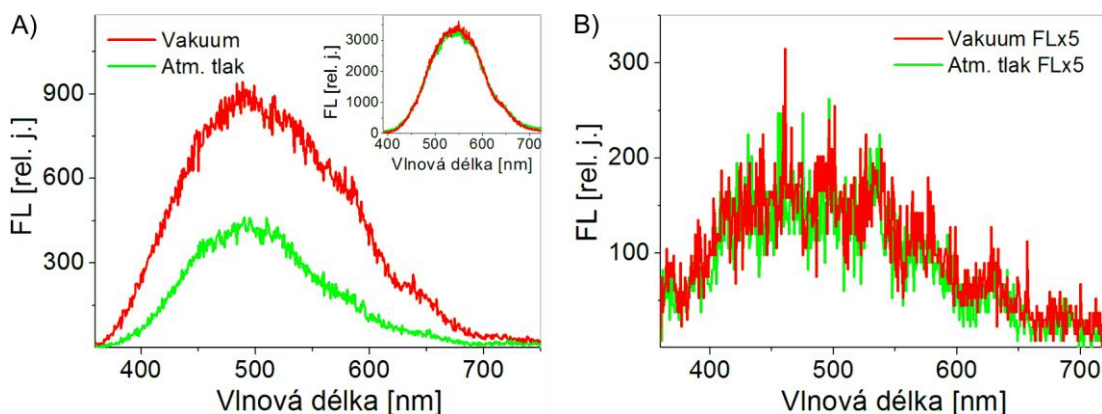
Obrázek 3.10. A) Teplotní závislost doznívání ns složky FL vzorku A na vlnové délce 500 nm. B) Teplotní závislost doznívání μ s složky FL vzorku A na vlnové délce 550 nm. Pro zvýšení přehlednosti byly FL křivky poděleny vhodnou konstantou. FL byla excitována pulzy o vlnové délce 325 nm a hustotě energie v pulzu $0,3 \text{ mJ/cm}^2$.



Obrázek 3.11. Teplotní závislost intenzity časově integrovaného FL spektra ns a μ s složky vzorku A. Intenzity byly sledovány v maximech příslušných spekter (500 nm a 550 nm). FL byla excitována pulzy o vlnové délce 325 nm hustotě energie $0,3 \text{ mJ/cm}^2$. Pro přehlednost byla intenzita μ s složky FL normována, aby odpovídala intenzitě ns složky za nízké teploty.

Studován byl i vliv velikosti vnějšího tlaku na doznívání FL našich vzorků. Bylo

pozorováno, že snížení tlaku z hodnoty 10^5 Pa na 10^{-3} Pa nemá žádný vliv na tvar doznívání FL všech našich vzorků na celé časové škále. Jediným rojevem poklesu tlaku bylo zvýšení intenzity integrovaného FL spektra vzorku A (**obr. 3.12A**). Zatímco velikost intenzity μ s složky FL vzrostla jen o několika málo procent, intenzita ns složky se téměř zdvojnásobila. Na druhou stranu FL intenzita vzorku C po snížení tlaku vzrostla jen minimálně (**obr. 3.12B**).



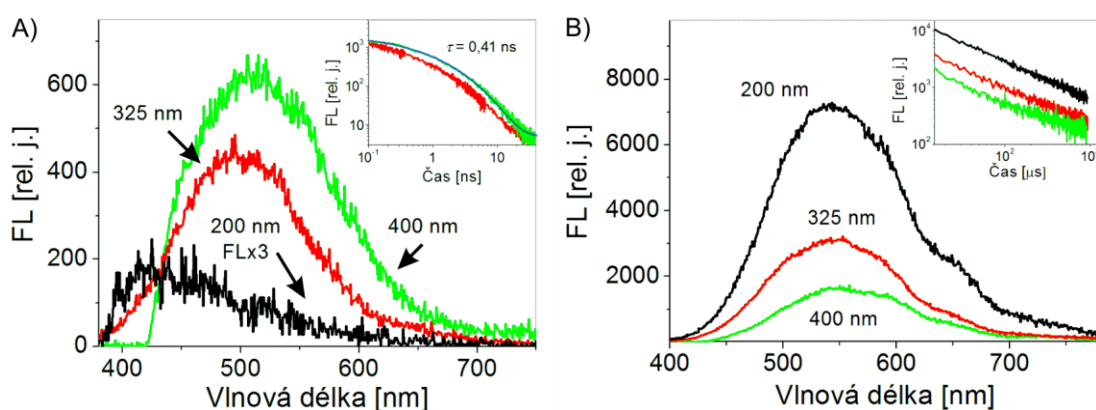
Obrázek 3.12. A) Srovnání časově integrovaného spektra ns a μ s (vložený obrázek) složky FL vzorku A při atmosférickém tlaku a tlaku o hodnotě 10^{-3} Pa. B) Srovnání časově integrovaného spektra ns FL složky vzorku C při atmosférickém tlaku a tlaku o hodnotě 10^{-3} Pa. FL byla excitována pulzy o vlnové délce 325 nm a hustotě energie v pulzu $0,3 \text{ mJ/cm}^2$.

Z předložených výsledků je patrné, že proces zodpovědný za vznik ns složky FL je s největší pravděpodobností teplotně aktivovaný (**obr. 3.11**). Teplotní aktivace vede k uvolnění nosiče chyceného v pasti, který může následně zářivě rekombinovat, což se projeví zvýšením intenzity a urychlením doznívání FL na vyšších teplotách (**obr. 3.10A**). Velmi malá teplotní závislost μ s složky FL naznačuje minimální tepelný vliv na nosiče ve stavech zodpovědných za tuto složku FL (**obr. 3.10B**). Minimální tepelné efekty, mocinný tvar doznívání FL, kterou je možno detekovat i na časové škále přes 1 ms a hodnota koeficientu $n < 1$, ukazují na tunelování zachycených nosičů mezi pastovými stavy jako na nejpravděpodobnější rekombinační mechanismus zodpovědný za vznik μ s FL [281; 282]. Rozdílná reakce vzorku A a C na změnu vnějšího tlaku může být interpretována například na základě stínění stavů zodpovědných za ns složku FL od okolního prostředí. Důležitou roli v tomto efektu by poté mohla hrát právě výrazná přítomnost nediamantové uhlíkové fáze ve vzorku C (na rozdíl od vzorku A). Necitlivost μ s složky FL vzorku A na

změnu vnějšího tlaku může být dána silnou lokalizací nosičů uvnitř stavů nebo umístěním těchto stavů například uvnitř diamantových zrn.

3.8.3 Vliv vlnové délky a hustoty energie excitačních pulzů

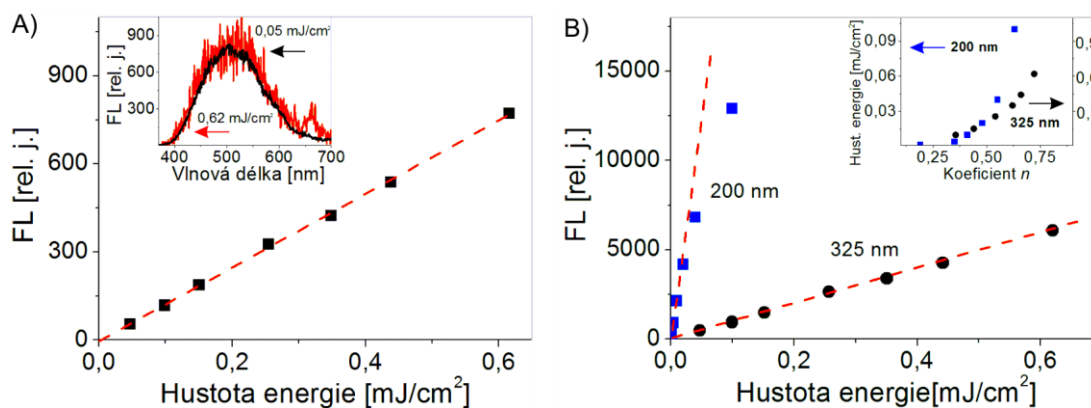
V rámci našeho výzkumu jsme se zabývali i vlivem excitační vlnové délky a hustoty energie excitačních pulzů na vlastnosti doznívání FL PCD. Tyto závislosti totiž často obsahují zásadní informace nejen o samotných rekombinačních procesech excitovaných nosičů, ale i o energetických stavech, které jsou do rekombinace zapojeny. V prvním kroku jsme se zaměřili na srovnání doznívání FL vzorku A při excitaci svazkem o vlnové délce 200 nm (6,2 eV), který má dostatečnou energii, aby excitoval i nosiče v samotném objemovém diamantu, 325 nm (3,8 eV), jehož energie je mírně vyšší než očekávaná vzdálenost přechodu $\pi - \pi^*$ stavů spojených s uhlíkem v sp^2 fázi a 400 nm (3,1 eV), který je pod hodnotou přechodu $\pi - \pi^*$. Hustota energie excitačních pulzů odpovídala maximální hodnotě nezpůsobující fotomodifikaci membrán. Vliv různých vlnových délek excitace je ilustrován na **obrázku 3.13**, kde jsou uvedena doznívání FL a časově integrovaná FL spektra vzorku A. Jelikož jsme pro tento experiment nemohli zvolit společnou hodnotu hustoty energie pulzů pro všechny použité excitace (rozdíl až 30krát) a míra absorpce PCD je výrazně závislá na vlnové délce, není možno přímo srovnat intenzity FL generované pulzy o různých



Obrázek 3.13. A) Časově integrovaná spektra (integrováno od počátku do 20 ns) a doznívání ns složky FL (vnořený obrázek). Modrá křivka ve vnořeném obrázku odpovídá napnuté exponenciále. B) Časově integrovaná spektra (integrováno na intervalu 0,05–1 ms) a doznívání μ s složky FL (vnořený obrázek). Vzorky byly excitovány pulzy o vlnové délce 400, 325 a 200 nm, kterým postupně přísluší hustota energie v pulzech o hodnotě 1,3, 0,3 a 0,04 mJ/cm^2 .

vlnových délkách. Nicméně i tak prezentované závislosti obsahují několik jednoznačných rysů. Zatímco spektra ns složky FL s poklesem vlnové délky excitačních pulzů vykazovala modrý posuv a celkové snížení intenzity (**obr. 3.13A**), intenzita μs složky FL s klesající vlnovou délkou excitačních pulzů výrazně rostla a nedocházelo u ní ke změně tvaru spekter (**obr. 3.13B**). Změna vlnové délky excitačních pulzů měla zásadní vliv i na tvar doznívání ns složky FL. Zatímco přechod od excitace o vlnové délce 400 nm k 325 nm způsobil jen mírné urychlení doznívání (snížení τ z 0,41 ns na 0,19 ns), FL excitovaná pulzy o vlnové délce 200 nm již doznívala na hranici časového rozlišení daného časového intervalu ($\sim 0,1$ ns, data nejsou zobrazena). Doznívání μs FL složky vykazovalo mocninný tvar pro všechny excitační vlnové délky. S klesající vlnovou délkou však docházelo k mírnému urychlování doznívání (růst parametr n o setiny).

Následně byl studován vliv velikosti hustoty energie excitačních pulzů na vlastnosti doznívání FL vzorku A. Membrána byla excitována pulzy o vlnové délce 325 nm a hustotě energie z intervalu 0,05–0,62 mJ/cm^2 a pulzy o vlnové délce 200 nm a hustotě energie z intervalu 0,001–0,1 mJ/cm^2 . Výsledky měření jsou vyneseny v **obrázku 3.14**. Za účelem zajištění obdobných měřicích podmínek pro všechny použité hustoty energie byla ns FL složka, na rozdíl od předešlých experimentů, integrována na intervalu 1–20 ns. Bylo pozorováno, že tvar integrovaného spektra i doznívání ns složky FL nejsou závislé na hustotě energie excitačních pulzů (**obr. 3.14A**). Intenzita časově integrovaného spektra navíc rostla lineárně s rostoucí hustotou energie excitace. Měření ns složky FL excitované pulzy o vlnové délce 200 nm není uvedeno z důvodů nedostatečné intenzity FL k podrobné analýze. U μs složky FL byl lineární nárůst intenzity pozorován jen u excitace o vlnové délce 325 nm. Při excitaci pulzy o vlnové délce 200 nm se projevila saturace FL intenzity po překročení hustoty energie o hodnotě okolo 0,02 mJ/cm^2 (**obr. 3.14B**). Doznívání této složky FL opět vykazovalo mocninnou závislost pro všechny použité parametry excitace. S rostoucí hustotou energie excitačních pulzů však docházelo k významnému urychlování doznívání FL. Závislost koeficientu n mocninného doznívání na hustotě energie excitačních pulzů a vlnové délce excitace je vynesena v **obrázku 3.14B** (vnořený obrázek). Tvar časově integrovaného spektra μs složky FL nebyl závislý na žádném ze sledovaných parametrů excitace (data nejsou prezentována).



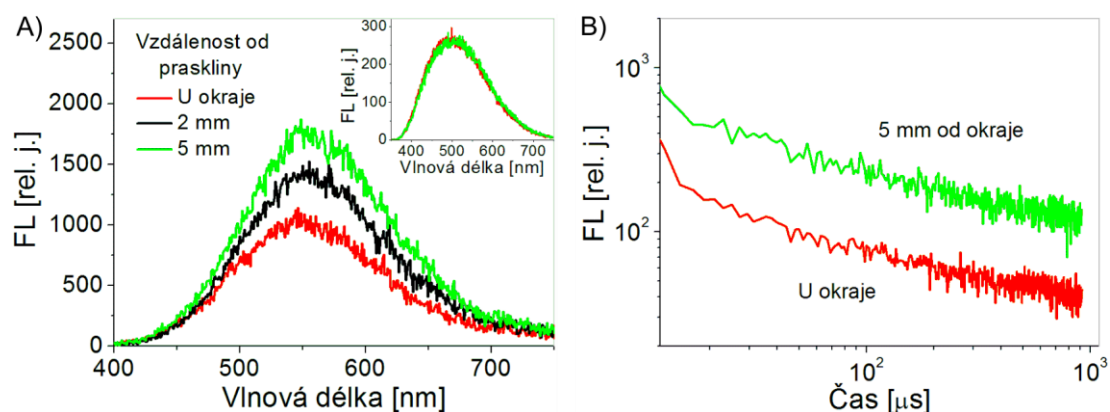
Obrázek 3.14. A) Závislost hustoty energie excitačních pulzů na intenzitě ns složky FL na vlnové délce 500 nm. FL byla excitována pulzy o vlnové délce 325 nm a hustotě energie z intervalu 0,05–0,62 mJ/cm². Vnořený obrázek zachycuje normovaná časově integrovaná FL spektra pro excitaci o hustotě energie 0,62 a 0,05 mJ/cm². B) Závislost hustoty energie excitačních pulzů na intenzitě FL μs složky na vlnové délce 550 nm. FL bylo excitováno pulzy o vlnové délce 325 nm a 200 nm (0,001–0,1 mJ/cm²). Vnořený obrázek zachycuje závislost hustoty energie excitačních pulzů na koeficientu mocninné funkce n .

Budeme-li vycházet z předešlých závěrů týkajících se vlastností a původu stavů zodpovědných za μs FL složku, dá se vlivu hustoty energie excitačních pulzů na koeficient n mocninného doznívání interpretovat následovně: Zvýšením hustoty energie excitačních pulzů dochází k nárůstu obsazenosti pasťových stavů zodpovědných za μs FL. To má za následek zvýšení překrytí vlnových funkcí zachycených nosičů a vede k urychlení tunelování těchto nosičů, což se v mocninné závislosti projevuje zvýšením hodnoty koeficientu n . Rozdílný trend změny intenzity FL spektra ns a μs složky v závislosti na vlnové délce excitace ukazuje nejen na odlišný původ, ale i na rozdílné mechanismy plnění energetických stavů zodpovědných za příslušnou FL (**obr. 3.13A,B**). Energetické stavy spojené s μs FL se, na rozdíl od stavů zodpovědných za ns složku FL, zdají být dobře dostupné nosičům fotoexcitovaným v objemovém diamantu (velké zvýšení intenzity FL po přechodu od excitace o vlnové délce 325 nm ku 200 nm). Navíc jsou tyto stavy stíněny od okolní atmosféry (**obr. 3.12A**) a nejsou citlivé na vlivy adsorbátů [194; 233]. Z těchto důvodů by se zmíněné pasťové stavy měly nacházet buď na povrchu diamantových zrn, anebo v jejich objemu. Druhá varianta se však, v návaznosti na výsledky prezentované v **obrázku 3.14B**, zdá být málo pravděpodobná. Zmíněná měření totiž ukázala, že při excitaci pulzy na 200 nm dochází k saturaci μs složky FL

v okolí hodnoty koeficientu $n = 0,5$. Pokud interpretujeme saturaci FL na základě plnění pasťových stavů, tak při excitaci svazkem o vlnové délce 200 nm je po naplnění stavů překryv zachycených nosičů výrazně menší než při excitaci pulzy o vlnové délce 325 nm (ani při $n \sim 0,7$ nevykazoval saturaci FL intenzity). To by ukazovalo na fakt, že ne všechny pasťové stavy zodpovědné za μs složku FL jsou dostupné pro nosiče generované uvnitř diamantu, a proto je nepravděpodobné, že by se nacházely v jeho objemu.

3.8.4 Vliv pnutí uvnitř membrán a velikosti diamantových zrn

Diamantové vrstvy připravené na křemíkových površích vykazují vysokou míru vnitřního pnutí (tlakové napětí) [283; 284]. V případě diamantových membrán může docházet ke snížení tohoto pnutí vznikem defektů (prasklin). Ke studiu vlivu pnutí uvnitř našich vzorků jsme využili prasklinu vzorku A, která vznikla během teplotních měření. Výsledky měření vlivu vzdálenosti od praskliny na vlastnosti FL vzorku A jsou vyneseny v **obrázku 3.15**. Bylo ukázáno, že vzdálenost od praskliny má pouze slabý vliv na charakter FL studované membrány. Časově integrované spektrum (vnořený obrázek **obr 3.15A**) i tvar doznívání FL ns složky byly plně nezávislé na poloze od praskliny. Doznívání μs složky FL vykazovalo s přibližováním k prasklině mírné zpomalení ($\Delta n \sim 0,03$) a intenzita časově integrovaného spektra se v maximum snížila o 40 % (**obr. 3.15**). Měření provedená ve vzdálenosti větší než 5 mm od okraje praskliny byla plně nezávislá na její přítomnosti.

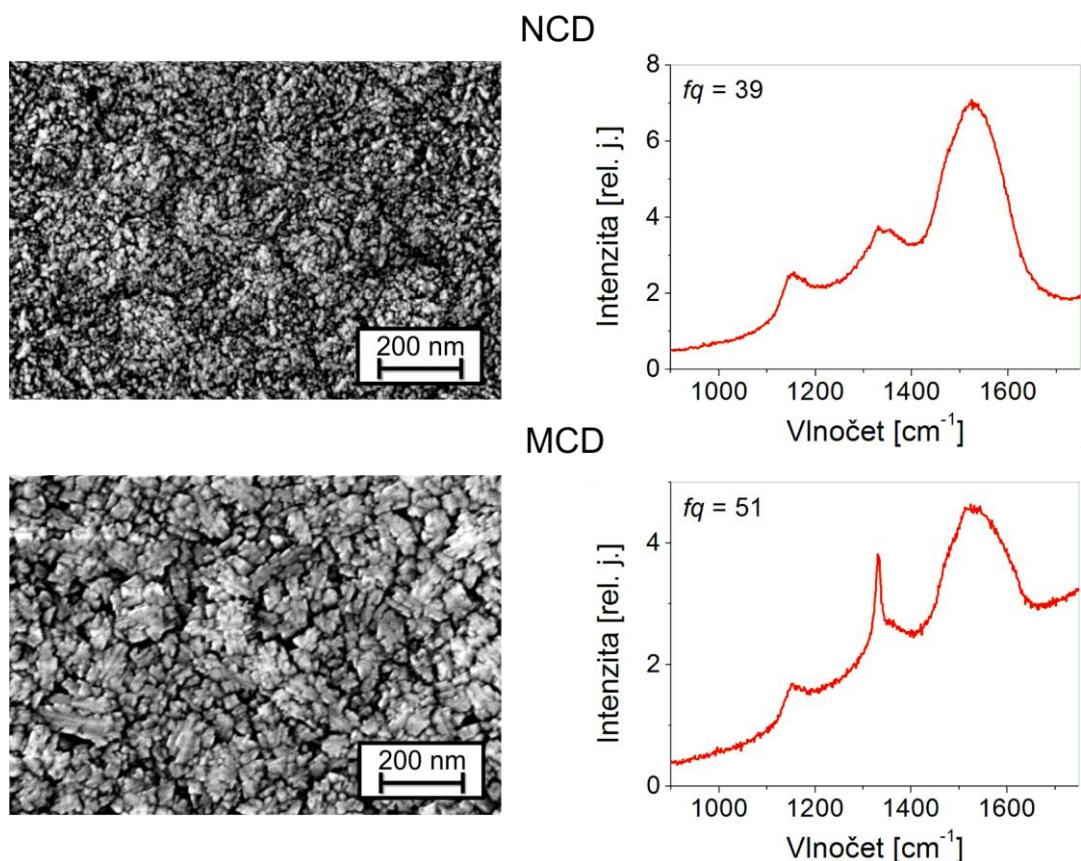


Obrázek 3.15. A) Závislost časově integrovaného FL spektra μs složky (integrováno od 0,05–1 ms) a ns složky (vnořený obrázek, integrováno od počátku do 20 ns). B) Doznívání μs složky FL u okraje praskliny a 5 mm od ní. Vzorek byl excitován pulzy o vlnové délce 325 nm a hustotě energie $0,3 \text{ mJ/cm}^2$.

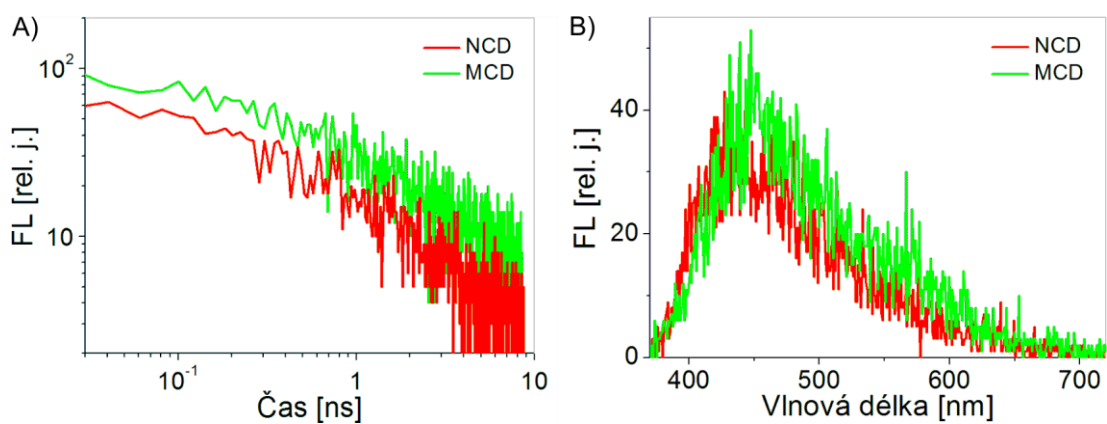
Zvýšení intenzity časově integrované μ s složky FL s rostoucí vzdáleností od praskliny vzorku A lze vysvětlit na základě relaxace vnitřního pnutí. V blízkosti okraje praskliny pravděpodobně dochází k roztažení membrány, což způsobí vzdálení stavů zodpovědných za μ s složku FL. Výsledkem tohoto procesu je snížení intenzity FL a pokles koeficientu n doznívání. Svůj vliv může hrát také mechanismus syčení těchto stavů, který může být taktéž ovlivněn strukturální změnou v blízkosti okraje praskliny.

Vzorová série membrán, která byla až doposud v našem výzkumu používána, vykazuje jeden nedostatek. Všechny vzorky byly připraveny za výrazně odlišných podmínek přípravy, což nám sice umožnilo pokrýt široké spektrum možných strukturálních složení PCD, na druhou stranu se však vzorky navzájem liší tak výrazně, že můžeme jen těžko odhadnout, zda změny FL pozorované s klesajícím fq membrán jsou spojeny jen s odlišným množstvím nediamantové fáze nebo i s její strukturou, či dokonce s velikostí diamantových zrn. Za účelem blíže pochopit vliv těchto parametrů na vlastnosti FL PCD byly připraveny dva dodatečné vzorky. Podmínky jejich přípravy byly až na tlak depozičního plynu shodné, což mělo zajistit vznik vrstev s rozdílnou velikostí diamantových zrn, ale obdobnou strukturou a množstvím nediamantové uhlíkové fáze. Vzorky byly připraveny metodou PECVD na SiO_2 substrátu. Diamantové vrstvy byly deponovány z depozičního plynu o složení $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2$ (5:20:200) a tlaku 8 a 100 Pa po dobu 40 min. Výkon mikrovlnné plazmy byl 2000 W a teplota substrátu byla nastavena na 650 °C. Charakterizace obou vzorků pomocí SEM a Ramanovy spektroskopie je vynesena v **obrázku 3.16**.

Z měření pomocí SEM je patrné, že se oba vzorky dle očekávání významně liší velikostí zrn. Vrstva připravená při tlaku depozičního plynu 8 Pa (dále NCD) obsahovala zrna o velikosti mezi 10–20 nm. Vrstva deponovaná při tlaku 100 Pa (dále MCD) byla složena ze zrn přesahujících 100 nm. Tloušťka NCD a MCD vrstev byla 201 nm, respektive 375 nm. Tloušťka byla určena pomocí SEM. Přestože se oba vzorky liší v fq , poměry intenzit a tvary pásů odpovídající nediamantové uhlíkové fázi v Ramanových spektrech obou vzorků jsou si velmi podobné a lze tedy očekávat, že mají obdobnou strukturu nediamantové uhlíkové fáze. Na obou vzorcích bylo provedeno měření doznívání FL excitované pulzy o vlnové délce 325 nm a hustotě energie excitačních pulzů $0,3 \text{ mJ/cm}^2$ (**obr. 3.17**). Bylo ukázáno, že i přes jinou metodu přípravy i použitého substrátu, vzorky vykazují doznívání FL v ns oblasti, jehož dynamika odpovídala napnuté exponenciále (**obr. 3.17A**). Průběhy



Obrázek 3.16. Snímek povrchu NCD a MCD získaný pomocí SEM a Ramanova spektra těchto vzorků. Ramanova spektra byla excitována svazkem o vlnové délce 442 nm.



Obrázek 3.17. A) Časové dozívání FL vzorků NCD a MCD na ns časové škále. B) Časově integrovaná FL spektra na ns intervalu vzorků NCD a MCD (integrováno od počátku do 10 ns). Vzorek byl excitován pulzy o vlnové délce 325 nm a hustotě energie 0,3 mJ/cm².

obou vzorků si navíc byly velmi podobné a lišily se jen intenzitou (intenzita FL MCD byla o 30 % vyšší). Obdobný průběh vykazovala i časově integrovaná spektra obou vzorků (**obr. 3.17B**). FL složka na μ s intervalu studována nebyla, jelikož

vzorek nebyl připraven ve formě membrán a substrát vykazoval intenzivní FL v této časové oblasti.

Měření FL na vzorcích NCD a MCD ukázala, že vlastnosti FL nejsou výraznou měrou závislé na velikosti diamantových zrn. Zásadní pro náš výzkum je i zjištění, že vzorky připravené jinou metodou přípravy na odlišném substrátu vykazují obdobné FL vlastnosti (průběh doznívání odpovídá napnuté exponenciále). Toto srovnání ukazuje, že výsledky získané na vzorcích A, B a C by neměly být unikátní jen pro tuto sérii, ale měly by být do určité míry univerzální pro PCD. Mezi vzorky připravenými na SiO₂ a vzorovou sérií membrán však přesto existují drobné odlišnosti. Vzorky NCD a MCD vykazovaly FL o nízké intenzitě, která by odpovídala vzorku C (**obr. 3.8**), ale jejich časové doznívání bylo relativně pomalé (srovnatelné se vzorky B a A, **obr. 3.7**). Pouze na základě hodnoty fq vzorků tedy nemůžeme jednoznačně předpovědět vlastnosti FL daného vzorku, ale musíme brát v úvahu i podmínky a metodu přípravy. I tento závěr ukazuje na zásadní roli struktury a složení nediamantové uhlíkové fáze na FL vlastnosti a tím i rekombinační mechanismy PCD.

3.9 Časově rozlišená transmise – metoda excitace a sondování

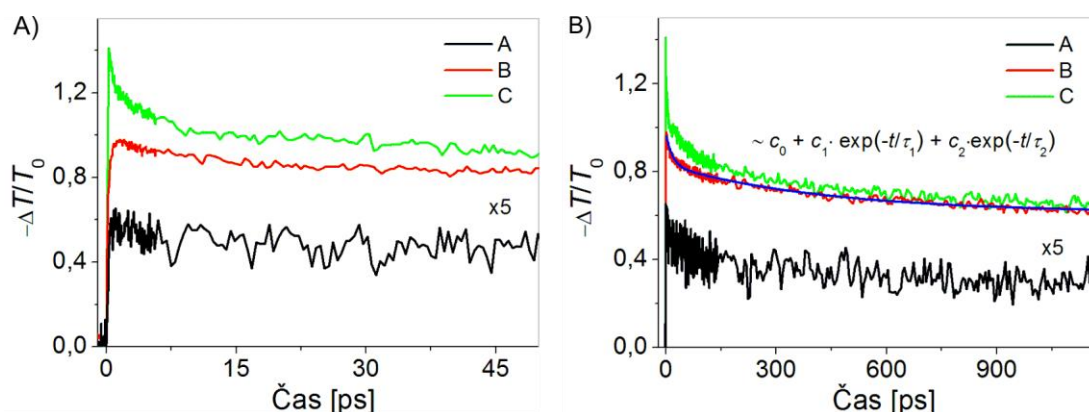
Druhou metodou použitou ke studiu relaxace fotoexcitovaných nosičů v PCD membránách byla metoda excitace a sondování. Tento dvousvazkový experiment je založen na studiu časové změny optické propustnosti nebo indexu lomu materiálů způsobené přítomností fotoexcitovaných nosičů. Výhodou této metody je především možnost sledovat časový vývoj populací/hustoty fotoexcitovaných nosičů i za situace, kdy nevykazují efektivní zářivou rekombinaci. Více o použité metodě a přesné schéma experimentu je uvedeno v **kapitole 1.4**. V rámci tohoto experimentu jsme se zaměřili na studium relaxace a rekombinace nosičů excitovaných svazkem o vlnové délce 325 nm (**kap. 3.9.1**). Kromě základní charakterizace vzorků touto metodou, bylo provedeno i měření závislosti doznívání fotoexcitovaných nosičů na velikosti hustoty energie excitačních pulzů. Na základě těchto měření jsme se pokusili odhalit typ mechanismu zodpovědného za nezářivou rekombinaci excitovaných nosičů (**kap. 3.9.2**).

K excitaci vzorku byly použity pulzy o vlnové délce 325 nm a hustotě energie v pulzu 0,3 mJ/cm². Sondování bylo realizováno pulzy o vlnové délce 800 nm.

V našich měřeních jsme použili nastavení na měření přechodné propustnosti (PP).

3.9.1 Měření přechodné propustnosti

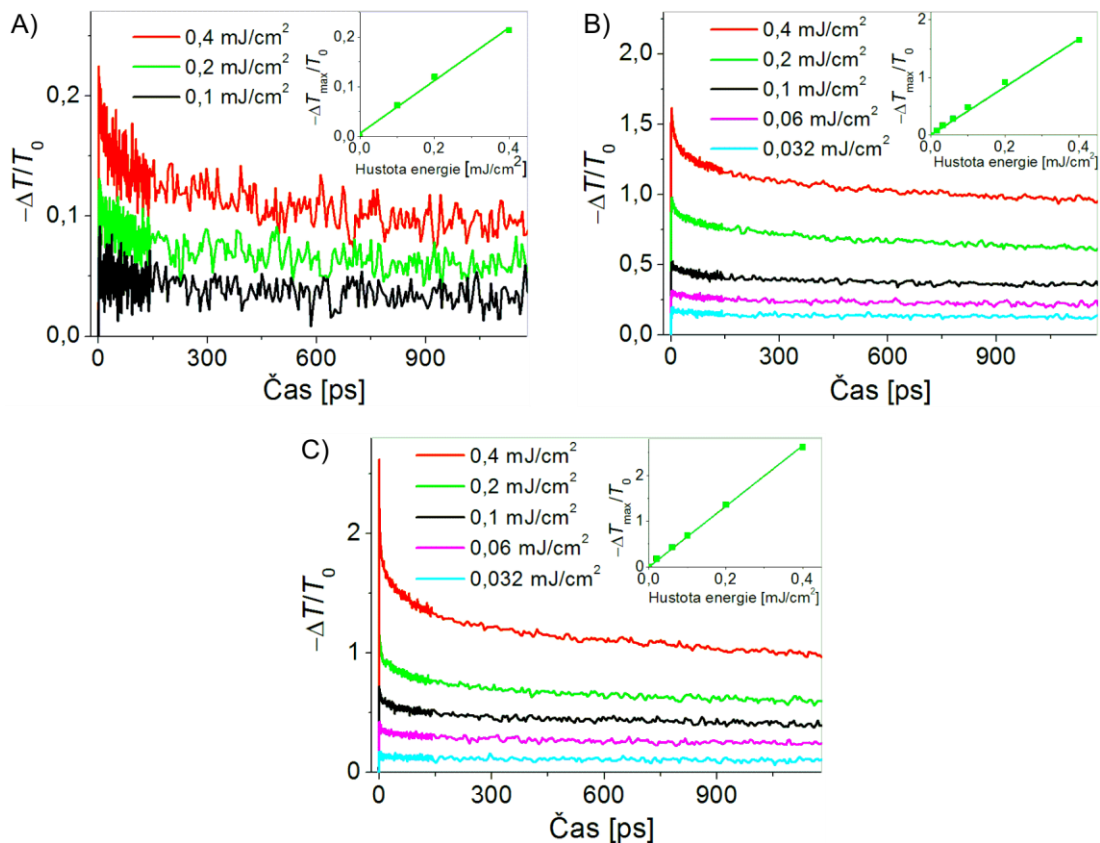
Časový vývoj PP našich membrán po excitaci pulzy o vlnové délce 325 nm je vyneseno v **obrázku 3.18**. Měření bylo prováděno za běžných podmínek. Všechny použité vzorky vykazovaly odlišný jak průběh časového doznívání, tak i celkové hodnoty změny PP. Nejvyšší změnu optické propustnosti vykazoval vzorek C s amplitudou $\Delta T_{max}/T_0 = 1,4$ %. Dynamika PP tohoto vzorku se dá rozdělit do dvou fází. Zatímco během první fáze doznívání (do cca 150–200 ps) docházelo k výraznému poklesu měřeného signálu (na 60 % původní hodnoty), následné snižování velikosti PP již bylo pozvolné a ještě po více než jedné ns vzorek vykazoval okolo 50 % původní hodnoty PP (**obr. 3.18B**). Růst $f\lambda$ membrán sebou nesl snížení počáteční hodnoty PP a zpomalení jejího úbytku během počáteční fáze doznívání. Na vzorku A byla například pozorována téměř 10krát nižší amplituda PP než na vzorku C a její úbytek během prvních jednotek až desítek ps byl téměř neznamatelný. Doznívání PP ani u jednoho vzorku nebylo exponenciální, ale bylo jej možno s dobrou přesností proložit dvouexponenciální křivkou ve tvaru $c_0 + c_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + c_2 \cdot \exp(-t/\tau_2)$, kde konstanta τ_1 vykazovala pro naše vzorky hodnoty v intervalu jednotek až desítek ps a τ_2 se pohybovala v řádu stovek ps (vzorek B – $\tau_1 = 22$ ps a $\tau_2 = 472$ ps).



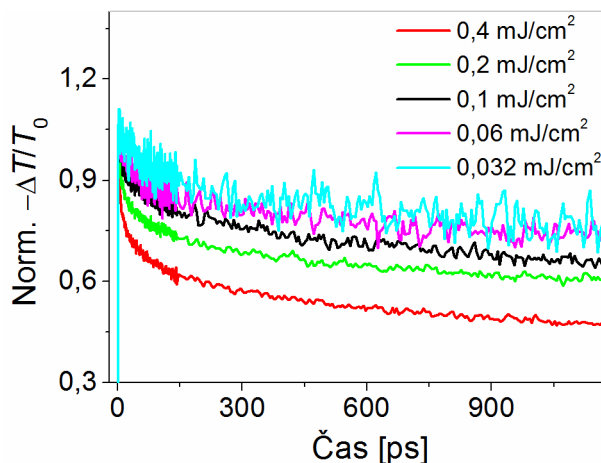
Obrázek 3.18. Dynamika PP vzorků A, B a C excitovaná pulzy vlnové délce 325 nm a hustotě energie $0,3 \text{ mJ/cm}^2$, sondovaná pulzy o vlnové délce 800 nm. Pro zvýšení přesnosti bylo měření prováděno po částech. A) Dynamika PP vzorků na intervalu 0–50 ps. B) Dynamika PP vzorků na intervalu 0–1200 ps. Průběh PP vzorku B je proložen dvouexponenciální křivkou (modrá čára).

3.9.2 Vliv velikosti hustoty energie excitačních pulzů

Za účelem hlubší analýzy relaxace fotoexcitovaných nosičů a přesnější interpretace výše uvedených dat bylo provedeno měření vlivu hustoty energie excitačních pulzů na vlastnosti PP našich membrán. Výsledky tohoto měření jsou vyneseny v **obrázku 3.19**. U všech studovaných vzorků byl pozorován lineární nárůst amplitudy změny PP na velikosti hustoty energie pulzů (vnořené obrázky **obr. 3.19**). Všechny membrány také vykazovaly urychlování dynamik PP po překročení určité hodnoty hustoty energie excitačních pulzů (u vzorku C okolo $0,1 \text{ mJ/cm}^2$). Nejvíce se tento efekt projevil v první fázi dozívání PP, což je dobře patrné ze srovnání normovaných signálů PP pro různé hustoty energie excitačních pulzů (**obr. 3.20**). Toto chování PP je běžně interpretováno na základě přítomnosti nezářivé



Obrázek 3.19. Dynamika PP vzorků A, B a C excitovaná pulzy o vlnové délce 325 nm a hustotě energie 0,4, 0,2, 0,1, 0,06 a 0,032 mJ/cm². PP byla sondována na vlnové délce 800 nm. Vnořené obrázky zachycují závislost amplitudy změny PP na hustotě energie excitačních pulzů. Pro zvýšení přesnosti bylo měření prováděno po částech. A) Dynamika PP vzorku A. Z důvodů vysokého šumu nejsou v grafu uvedena měření při excitaci 0,06 a 0,032 mJ/cm². B) Dynamika PP vzorku B. C) Dynamika PP vzorku C.



Obrázek 3.20. Normované dynamiky PP vzorku C při excitaci pulzy o vlnové délce 325 nm a hustotě energie 0,4, 0,2, 0,1, 0,06 a 0,032 mJ/cm². PP byla sondována pulzy o vlnové délce 800 nm.

mnohočásticové rekombinace excitovaných nosičů (Augerovy nebo bimolekulární) [168; 285].

K analýze dozívání PP na časovém intervalu do 150 ps vyjdeme z kinetických modelů popisujících Augerovu, případně bimolekulární rekombinaci [111]. Během intrinsické Augerovy nezářivé rekombinace fotoexcitovaný elektron rekombinuje s dírou ve valenčním pásu bez vyzáření fotonu. Uvolněnou energii získá elektron nacházející se v téže vyšší energetické hladině, který následně relaxuje například pomocí vyzáření fononů. Tento mechanismus rekombinace lze popsat rovnicí:

$$\frac{dN(t)}{dt} = G - A_n N^3, \quad (3.4)$$

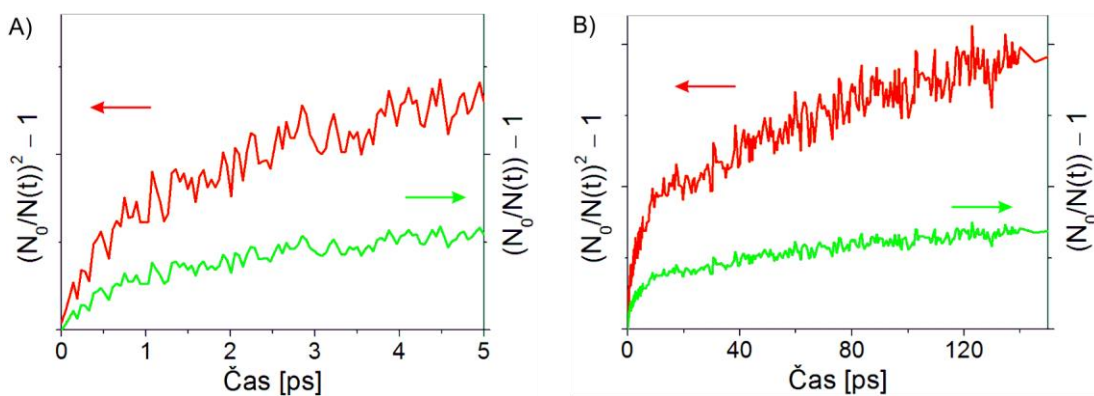
kde $N(t)$ značí hustotu fotoexcitovaných nosičů, G je generační člen a A_n popisuje Augerův koeficient, který je úzce spojený s pravděpodobností Augerovy nezářivé rekombinace. Při odvození vztahu se předpokládá, že materiál obsahuje stejné množství fotoexcitovaných elektronů a děr. Obdobnou rovnicí popisující změnu fotoexcitovaných nosičů na čase lze sestavit i pro bimolekulární rekombinaci, které se ovšem účastní pouze dva nosiče náboje. Mezi tento typ rekombinace patří například extrinsická Augerova rekombinace, kdy excitovaný nosič rekombinuje s nosičem lokalizovaným u atomu příměsi (defektu) [286]. Časový vývoj hustoty excitovaných nosičů lze pak psát ve tvaru:

$$\frac{dN(t)}{dt} = G - \beta_{nr}N^2, \quad (3.5)$$

kde β_{nr} značí koeficient nezářivé bimolekulární rekombinace. Úpravou rovnic (3.4) a (3.5) se dá odvodit, že změna fotoexcitovaných nosičů je ovlivněna Augerovou nebo bimolekulární nezářivou rekombinací, pokud má výraz:

$$\left(\frac{N_0}{N(t)}\right)^{\delta-1} - 1 \quad (3.6)$$

lineární průběh v čase. N_0 značí počáteční koncentraci fotoexcitovaných nosičů a konstanta δ má hodnotu 2 nebo 3 pro případ bimolekulární, respektive Augerovu rekombinaci. Ztotožníme-li změnu PP vystupující v našich měřeních se změnou hustoty fotoexcitovaných nosičů, můžeme odvodit, že výraz $N_0/N(t)$ ve vztahu (3.6) odpovídá $\Delta T_{\max}/\Delta T(t)$. Jednoduchou úpravou můžeme poté převést dozívání PP našich vzorků na závislost popsanou vztahem (3.6). Časový průběh této závislosti pro vzorek C excitovaný pulzy o hustotě energie $0,4 \text{ mJ/cm}^2$ je vynesena na **obrázku 3.21**. Z grafu je patrné, že ani pro jednu hodnotu koeficientu δ není průběh uvedené závislosti lineární v celém sledovaném časovém intervalu. Pro oba koeficienty jsou však závislosti po částech na intervalu 10–140 ps lineární. Obdobné výsledky bývají interpretovány na základě přítomnosti obou mechanismů nezářivé mnohočástečkové rekombinace [285].



Obrázek 3.21. Časová závislosti výrazu (3.6) pro vzorek C. Hustota energie excitačních pulzů byla $0,4 \text{ mJ/cm}^2$. A) Průběh závislosti na intervalu 0–5 ps. B) Průběh závislosti na intervalu 0–150 ps.

Měření PP metodou excitace a sondování ukázala zásadní rozdíly mezi studovanými membránami. S klesající kvalitou membrán výrazně rostla počáteční hodnota PP, kterou můžeme považovat úměrnou množství fotoexcitovaných nosičů, a tím i absorpci vzorků na dané vlnové délce (**obr. 3.18**). Srovnáním těchto výsledků s měřeními optické propustnosti membrán (**obr. 3.6**) je vidět významný vliv rozptylu světla na hodnotě měřené optické propustnosti. Zatímco vzorky A a C vykazovaly srovnatelnou hodnotu optické propustnosti na vlnové délce 325 nm, vzorek C při stejné hustotě energie excitačních pulzů vykazoval téměř 10krát větší změnu počáteční hodnoty PP. Důležitá pro interpretaci rekombinačních mechanismů našich vzorků je především přítomnost velkého množství fotoexcitovaných nosičů v membránách i po uplynutí stovek ps po excitaci. V časech delších než 100 ps vzorek C obsahoval stále více než 60 % původního množství fotoexcitovaných nosičů, jeho FL však na tomto časovém intervalu už byla neměřitelná (**obr. 3.7**), což ukazuje na silný vliv prostorové separace nosičů po excitaci [195]. Svou roli v nízké intenzitě FL vzorků B a především C může hrát i přítomnost mnohočásticové nezářivé rekombinace, která má s největší pravděpodobností Augerovskou i bimolekulární podstatu (**obr. 3.21**) a při stejné hodnotě hustoty energie excitačních pulzů se u těchto vzorků projevovала nejsilněji. Z důvodů neznalosti absorpčního koeficientu jednotlivých membrán není možná hlubší analýza jednotlivých nezářivých rekombinačních mechanismů. Přítomnost obou rekombinačních mechanismů, obdobně jako výsledky z FL měření, ukazují na komplikovaný charakter rekombinace fotoexcitovaných nosičů v PCD. Přestože bylo ukázáno, že dochází k výraznému urychlování doznívání PP s růstem hustoty energie excitačních pulzů, rozdíly mezi vzorky pozorované při měření o stejné hodnotě hustot energií nejsou pravděpodobně způsobeny pouze rozdílným množstvím nediamantové fáze. Za tohoto předpokladu by se totiž křivky prezentované v **obrázku 3.18** lišily jen velikostí PP, ale ne tvarem doznívání. Významný vliv na doznívání PP má tedy pravděpodobně i struktura nediamantové fáze, která ovlivňuje hustotu a polohu stavů v zakázaném pásu diamantu, a tím i koncentraci fotoexcitovaných nosičů a s ní spojenou rychlost doznívání PP. Lineární závislost amplitudy PP na hustotě energie excitačních pulzů ukazuje, že nosiče nejsou excitované mezipásovým přechodem v objemovém diamantu. Vícefotonová absorpce by se projevila rychlejší než lineární závislostí amplitudy PP na hustotě energie excitačních pulzů [168]. Absence saturace zmíněné závislosti naznačuje dostatek stavů v zakázaném pásu diamantu schopných

absorbovat světlo vlnové délce 325 nm. Všechny vzorky vykazovaly dvouexponenciální doznívání PP s nenulovou hodnotou konstanty c_0 , která však může být také interpretována jako třetí exponenciála s velmi dlouhou dobou doznívání. Bohužel není možné jednoduše srovnat tvary doznívání FL a PP našich vzorků. Na důvěryhodnou analýzu byl signál PP vzorku A velmi slabý a vzorky B a C naopak vykazovaly velmi rychlé doznívání FL. Koeficient τ_2 získaný z měření excitace a sondování by však mohl být spojený s ns složkou FL (oba mají hodnoty v řádu stovek ps). Vysoká koncentrace nosičů v membránách po překročení 1 ns není pravděpodobně spojena pouze se záchytem na stavech zodpovědných za μ s FL složku. Tyto nosiče byly pozorovány ve velké míře i na vzorcích, které tuto složku FL nevykazovaly. Pro úplnost je nutno zmínit, že intenzivní dlouhá složka PP by mohla souviset s termálními vlivy. Změna teploty mříže způsobená relaxací excitovaných nosičů má za následek změny absorpčního koeficientu a indexu lomu. Doznívání PP by pak mohlo být závislé na tepelné vodivosti, velikosti hustoty energie či velikosti stopy pulzů. Na základě vlastností PCD by však naše vzorky (především vzorek A) měly vykazovat dobrou tepelnou vodivost. Navíc nebyly pozorovány zásadní změny v chování dlouhé složky PP se změnou hustoty energie excitačních pulzů, takže je nepravděpodobné, že by dlouhá složka PP byla dána především tepelnými vlivy.

3.10 Strukturní a energetický model polykrystalického diamantu

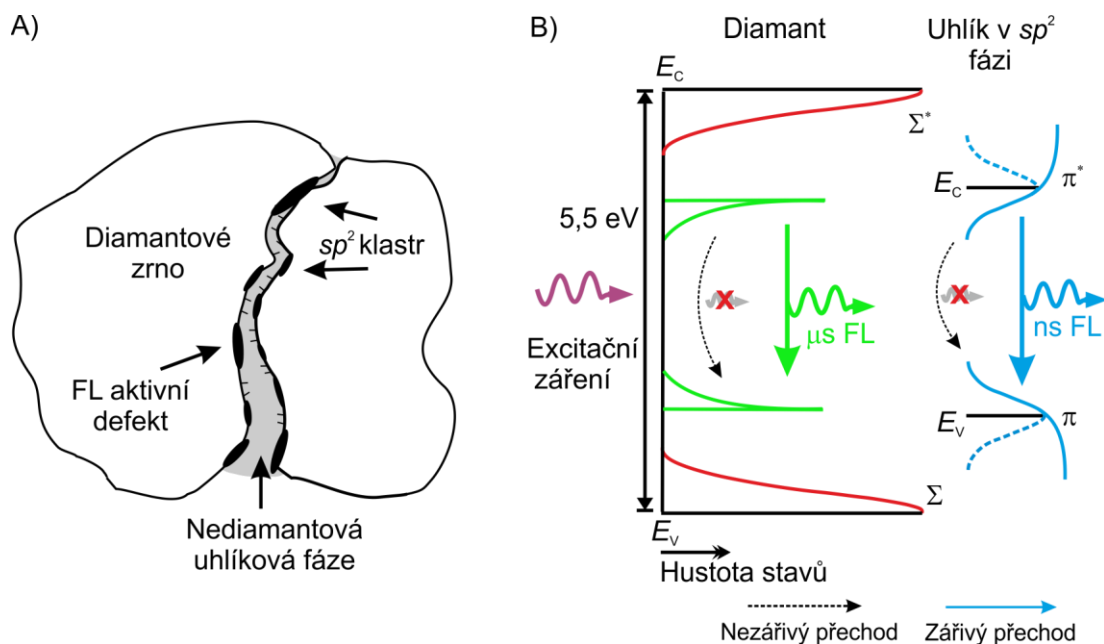
3.10.1 Model pro polykrystalický diamant s vysokou hodnotou f_q

Námi studované membrány byly připraveny při různých koncentracích CH_4 , což vedlo k vzniku polykrystalických vrstev o rozdílné morfologii (od UNCD až k MCD) a koncentraci nediamantové uhlíkové fáze (**obr. 3.5**). Na základě prezentovaných výsledků a doposud publikovaných výzkumů na PCD a amorfním uhlíku předkládáme následující zjednodušený strukturní model a schéma energetických stavů PCD s vysokou hodnotou f_q (**obr. 3.22**).

Membrána připravená při nízké koncentraci CH_4 byla složena z velkých diamantových zrn (~ 500 nm) a obsahovala nízkou koncentraci nediamantové uhlíkové fáze. Dá se očekávat, že nediamantová uhlíková hmota je složena z klastrů obsahujících uhlík v sp^2 fázi a nacházejících se na povrchu zrn [121; 287] a uhlíku (v blíže nespecifikované formě) vyplňujícího zbytek prostoru mezi zrny

(**obr. 3.22A**). Obdobné složení PCD bylo navrženo i Dzurňákem a kol. [230]. Lokalizace sp^2 uhlíku zodpovědného za ns FL v klastrech o různé velikosti (různá doba života FL) je navíc v dobrém souladu s pozorovaným tvarem doznívání této složky FL, který odpovídal průběhu napnuté exponenciály.

Námi navržené energetické schéma diamantových membrán vysoké kvality (**obr. 3.22B**) je složeno z energetických stavů spojených s objemovým diamantem (diamantová zrna), diamantových Σ stavů, které jsou obecně brány jako chvostové stavy způsobené deformací vazeb mezi uhlíky v sp^3 fázi na povrchu zrn, exponenciálně doznívajících pasťových stavů na povrchu zrn (μ s FL) a stavů π a π^* zastupujících uhlík v sp^2 fázi nacházející se v separovaných klastrech (ns FL). Jelikož je PCD kompozitní materiál a míra interakce mezi sp^2 uhlíky a diamantovými zrny je diskutabilní, neuvažujeme stavy spojené s uhlíkovými klastry pouze jako defektní stavy v energetickém schématu objemového diamantu, ale jako samostatné a prostorově oddělené stavy. Ve schématu jsme zanedbali přítomnost uhlíku v blíže nespecifikované nediamantové formě, který vyplňují prostor mezi zrny, protože by neměly být zdrojem intenzivní FL [287]. Jsme si vědomi, že tento uhlík jistě absorbuje určité množství dopadajícího světla, a proto může hrát svou roli v plnění energetických stavů spojených s uhlíkem v klastrech a v rámci transportu mezi klastry. Nicméně tento efekt není patrný ze žádného z provedených měření. Na rozdíl od jiných autorů nepředpokládáme, že tvar hustoty stavů spojených s π a π^* má čistě Gaussovský tvar [216]. Domníváme se, že hustota těchto stavů po překročení hranice π pasů ($\sim 3,4$ eV) dále narůstá (**obr. 3.22B** plná modrá křivka). Takto navržená energetická struktura je v souladu s výsledky získanými pomocí metody PDS [216], měřením fotovodivosti [192] a fotoelektronové spektroskopii [288] na PCD. Spektrální závislosti zmíněných měření jdou velmi dobře interpretovat pomocí Gaussovského průběhu hustoty stavů π a π^* až do hodnoty energií okolo 3 eV. Nicméně po překročení této hodnoty nebývá pozorován pokles míry absorpce nebo hodnoty fotovodivosti vzorků. Tento rozpor je obvykle vysvětlován přítomností přechodů mezi stavy spojenými s deformovanými vazbami u uhlíku v sp^3 fázi na povrchu diamantu (σ^* , Σ) a π stavy uhlíku sp^2 fázi. Zmíněné modely však v naprosté většině případů předpokládají určitou míru interakce a transportu nosičů mezi zmíněnými stavy, které jsou diskutabilní. V první řadě jsou tyto stavy prostorově odděleny. Navíc by se intenzivní transport fotoexcitovaných nosičů ze stavů spojených s diamantovými zrny do uhlíkových klastrů projevil ve FL při excitaci o



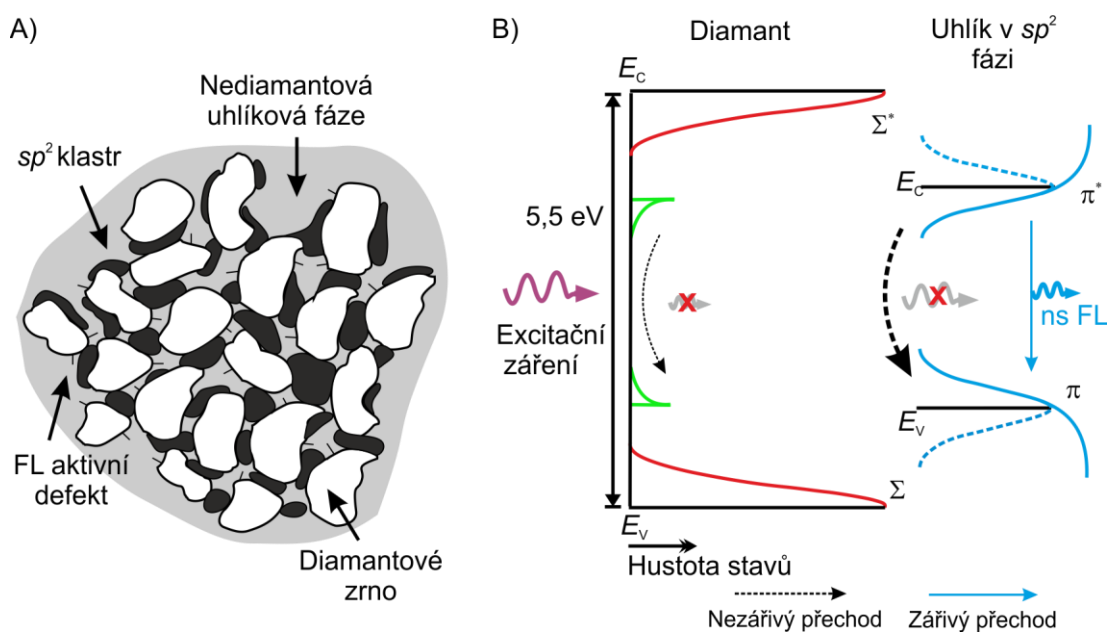
Obrázek 3.22. A) Schematický model struktury PCD s vysokou hodnotou f_q . B) Zjednodušený model energetických stavů v PCD s vysokou hodnotou f_q .

vlnové délce 200 nm, což pozorováno nebylo (**obr. 13A**). Na našich vzorcích také nebyl pozorován žádný FL signál, na intervalu vlnových délek od 350 nm (3,4 eV) do přechodu mezi valenčním a vodivostním pásem objemového diamantu (5,5 eV) po excitaci pulzy o vlnové délce 200 nm, který by potvrdil významnější koncentraci těchto lokalizovaných stavů ve studovaných membránách. Naproti tomu námi navržený model energetických stavů chybějící FL signál v UV oblasti jednoduše vysvětluje (rychlá relaxace excitovaných nosičů z oblasti spojitě hustoty π stavů na hranici přechodu $\pi - \pi^*$ a do chvostů těchto stavů), stejně jako vlastnosti ns složky FL vzorku A excitovaného pulzy o různých vlnových délkách. Pulzy o vlnové délce 400 nm (3,1 eV) excitují nosiče pouze do chvostu π stavů, kde jsou dobře lokalizované, což má za následek silnou FL s maximem okolo 510 nm (nízký vliv nezářivé rekombinace). Pulzy o vlnové délce 325 nm (3,8 eV) mají dostatek energie na excitaci nosičů přes hranici přechodu $\pi - \pi^*$. Nosiče jsou po excitaci sice volné, ale jsou limitovány v pohybu velikostí klastru, jak bylo pozorováno i v nedávno publikovaných vodivostních měřeních [206]. Tyto nosiče nicméně mají vyšší pravděpodobnost prostorové separace, která se projeví urychlením FL doznívání a s ní spojeným modrým posuvem integrovaného spektra (**obr. 3.13A**). Popsaný efekt je výrazně zesílen, pokud je membrána excitována pulzy o vlnové délce 200 nm. Tento model je také v souladu s prací P. Němce a kol., kteří interpretovali doznívání FL

PCD na ps časovém intervalu na základě prostorové separace fotoexcitovaných nosičů a následném zachycení jednoho typu nosiče na povrchových pastech [195].

3.10.2 Model pro polykrystalický diamant s nízkou hodnotou fq

V návaznosti na předešlé výsledky a závěry jsme navrhli následující strukturní model a schéma energetických stavů také pro PCD s nízkou hodnotou fq (**obr. 3.23**). Vyšší koncentrace CH_4 během depozice diamantových vrstev vede k zvýšení koncentrace nediamantové uhlíkové fáze a snížení velikosti diamantových zrn (**obr. 3.5C**). Oba efekty mohou vést k růstu velikosti sp^2 uhlíkových klastrů, vyšší pravděpodobnosti jejich vzájemného prolínání a dalšímu narušování struktury těchto klastrů uhlíkem v různých formách (**obr. 3.23A**). Naše měření také jednoznačně ukázala, že vznik specifických defektů zodpovědných za μs FL je při CVD depozici spojen s nízkou koncentrací CH_4 (**tab. 3.1, obr. 3.7B**). Tento efekt by se dal interpretovat na základě nutnosti specifických podmínek přípravy pro jejich vznik, anebo vyšším pokrytím povrchu diamantových zrn sp^2 uhlíkovými klastry, které vznik defektů zodpovědných za μs FL omezují. Významné snížení μs FL u vzorků B a C ve srovnání se vzorkem A však nemusí být dáno úplným vymizením zmíněných defektů. Vezmeme-li v úvahu, že tato FL je závislá na míře tunelováním nosičů mezi pastmi, jejíž efektivita je zásadním způsobem závislá na vzdálenosti nejbližších



Obrázek 3.23. A) Schematický model struktury PCD s nízkou hodnotou fq . B) Zjednodušený model energetických stavů v PCD s nízkou hodnotou fq .

nosičů, může i mírné snížení množství uvedených pastí zásadním způsobem ovlivnit výslednou intenzitu FL.

Naše měření také ukázala, že s rostoucí koncentrací uhlíků v sp^2 fázi (pokles fq) dochází k poklesu intenzity ns složky FL, a navíc i k urychlování jeho dozívání ($\tau \sim 0,19$ a $0,05$ pro vzorek A, respektive B, **obr. 3.5**, **obr. 3.7A** a **obr. 3.8A**). Tento jev se dá vysvětlit na základě zvýšení počtu nezářivých rekombinačních kanálů, a tím pádem nárůstem efektivity nezářivé rekombinace u vzorků o nízké kvalitě (**obr. 3.23B**). Důležitou roli v tomto efektu může hrát změna tvaru uhlíkových klastrů a jejich vzájemné propojení se snižující se kvalitou membrán, což může snižovat lokalizaci zachycených nosičů a usnadnit jejich prostorovou separaci. Vyšší míru prostorové separace nosičů u vzorku s nižší hodnotou fq potvrdila i měření PP (**obr. 3.18**). Mezi zmíněné nezářivé kanály může patřit také mnohočástečková nezářivá rekombinace, jejíž vliv byl pozorován intenzivněji na vzorcích s nízkou hodnotou fq . S poklesem parametru fq není spojen pouze růst koncentrace sp^2 uhlíkové fáze, ale i uhlíku v nediamantové fázi vyplňující prostor mezi zrny. Ten obklopuje sp^2 uhlíkové klastry a může způsobit jeho stínění od okolního prostředí, což by vysvětlovalo snížení citlivosti FL klastrů na změny okolního tlaku, jak bylo demonstrováno v **obrázku 3.12**.

V našem modelu není přímo zahrnut vliv barevných center, která jsou vždy v určité míře v PCD vzorcích přítomná. Výše uvedený výzkum se však zabývá především rekombinací nosičů mimo diamantová zrna a dá se očekávat, že naše experimentální výsledky (vlastnosti dynamik excitovaných nosičů v závislosti na různých experimentálních parametrech) nebudou významně ovlivněny přítomností těchto center.

3.11 Shrnutí

Diamantové membrány obsahující rozdílné množství nediamantové uhlíkové fáze a diamantová zrna různých velikostí (od UNCD až po MCD) byly studovány metodou časově rozlišené FL, metodou excitace a sondování (dozívání přechodové propustnosti), Ramanovou spektroskopií a SEM. Zjistili jsme, že zvýšení koncentrace CH_4 ve směsi depozičního plynu vede k zvýšení množství nediamantové uhlíkové fáze a snížení velikosti diamantových zrn výsledné PCD vrstvy. Bylo ukázáno, že FL MCD membrány (vzorek A) s nízkou koncentrací nediamantové fáze

($fq = 99$) je složena ze dvou navzájem nezávislých složek. Doznívání jednotlivých složek FL bylo pozorováno na sub nanosekundovém, nanosekundovém a mikrosekundovém časovém intervalu a jejich průběh sledoval napnutou exponenciálu, respektive mocninnou závislost. Vlastnosti obou složek byly studovány v různých fázích doznívání, v širokém rozsahu vlnových délek a hustot energií excitačních pulzů, za běžných podmínek, stejně jako při nízkých teplotách a tlacích. Bylo také ukázáno, že zvýšení nediamantové uhlíkové fáze a strukturní změny diamantových membrán vedou k vymizení mikrosekundové složky FL a urychlení složky nanosekundové. Na dodatečném páru PCD vrstev byl také studován vliv velikosti diamantových zrn na průběh doznívání jejich FL. Charakterizace doznívání FL pomocí mocninné závislosti a funkce napnuté exponenciály a určování jejich relevantních koeficientů na experimentálních parametrech nám umožnily získat komplexní náhled na dynamiku fotoexcitovaných nosičů náboje v PCD membránách. Tyto poznatky byly vhodně doplněny výsledky z měření přechodné propustnosti zmíněných membrán na pikosekundovém časovém intervalu. Na základě těchto výsledků jsme představili strukturní model a model energetických stavů diamantových membrán o vysoké a nízké hodnotě fq . Jako zdroj nanosekundové složky FL považujeme zářivý přechod mezi $\pi - \pi^*$ stavy uhlíku v sp^2 fázi. Předpokládáme, že tyto atomy uhlíku vytvářejí klastry mezi diamantovými zrny. Mikrosekundová FL je s největší pravděpodobností způsobena tunelováním mezi lokalizovanými stavy nacházejícími se na povrchu diamantových zrn, které jsou taktéž spojeny s uhlíkem v nediamantové fázi. Změny podmínek přípravy, které vedou ke snížení kvality PCD vrstev, omezují vznik těchto lokalizovaných stavů a způsobují strukturní změny sp^2 klastrů. Fotoexcitované nosiče v těchto klastrech následně vykazují snažší prostorovou separaci. Presentovaný komplexní model struktury a energetických stavů PCD membrán dobře vysvětluje vliv nediamantové uhlíkové fáze na FL a rekombinační procesy v membránách. Tyto modely přispívají k lepšímu pochopení četných a často protichůdných výsledků publikovaných na PCD připravených za rozdílných podmínek přípravy.

4. Hybrid polykrystalický diamant/polypyrrol

4.1 Hybrid diamant/organická látka

Bioelektronika, moderní medicína a další obory stojící na rozhraní biologie, fyziky a chemie patří v současné době k velmi rychle se rozvíjejícím vědeckým odvětvím. Přestože se tyto obory liší svým zaměřením, mnoho jejich aplikací spojuje společný faktor, a to využívání hybridních struktur složených z organické a anorganické látky [289; 290]. Vývoj těchto aplikačně perspektivních hybridů však v sobě skrývá mnoho úskalí. Jedním z hlavních je nalezení vhodného anorganického materiálu. Substráty pro stavbu hybridů totiž musí splňovat mnoho kritérií. Substráty biosenzorů nebo biotranzistorů (FET) musí být schopny kvalitní imobilizace biologických látek (DNA, proteiny, polymery) a musí vykazovat dobré přenosové vlastnosti signálu spojeného s odezvou organické látky na vnější podmínky. Materiály kompatibilní se současnou mikroelektronikou, jako je zlato, křemík nebo SiO_2 , sice dovedou dobře vést měřený signál i vázat organické materiály, ale rychle degradují a jejich vhodnost pro případná *in vivo* měření je diskutabilní [291]. Technologie cíleného směřování léčiv kromě kvalitní imobilizace organické složky navíc vyžaduje, aby byl substrát biokompatibilní a nebyl toxický. Jako jeden z nejvhodnějších materiálů pro výše zmíněné aplikace se v posledních letech zdá být právě diamant. Diamant vykazuje vysokou mechanickou odolnost, nízkou absorpci ve viditelné oblasti, dobře vede zvuk a dle podmínek přípravy můžeme řádově měnit hodnotu jeho vodivosti. Je tedy vhodný na senzory využívající jako převodní mechanismus nejen elektrické, ale i optické a akustické signály. Z biochemického hlediska je diamant chemicky inertní, biokompatibilní, v přítomnosti krve působí jako nesráživý povrch, díky čemuž nevyvolává trombózu a není toxický. Na základě nedávných výzkumů by diamantové nanočástice mohly dokonce chránit lidské tělo zpomalováním reakcí volných radikálů [255; 292; 293]. Na rozdíl od křemíku či zlata jsou diamanty navíc složeny z atomů uhlíku, a mají proto možnost vytvářet silné kovalentní vazby s organickým materiálem, což vede ke vzniku stabilního uchycení organické molekuly a zvýšení kvality přenosu signálu na rozhraní hybridu [7]. Kvůli chemické inertnosti diamantu však vytvoření těchto vazeb není snadné. Přesto vzniklo během posledních let hned několik metod, jak terminovat povrch diamantu (**kap. 4.2**) a provádět efektivně funkcionalizace (navázání organické nebo

bioorganické látky) jeho povrchu (**kap. 4.3**), což vedlo k uplatnění diamantu nejen v již zmíněných aplikacích, ale i v mnoha dalších (**kap. 4.4**)³.

4.2 Terminace diamantu

Prvním krokem k funkcionalizaci diamantu je terminace (zakočení) jeho povrchu. Pro zvýšení reaktivity povrchu diamantu je nutno na koncové atomy uhlíku navázat vhodný prvek, který by byl schopen katalyzovat reakci organické látky s diamantem. V praxi se k tomuto účelu nejčastěji využívá vodík. Nicméně pro určité modifikační metody je výhodné zakončit jeho povrch kyslíkem, fluorem nebo chlórem.

4.2.1 Terminace vodíkem

U diamantů připravených CVD metodou probíhá terminace vodíkem již během samotné přípravy diamantu. Atomární vodík během syntézy nezpůsobuje pouze odleptávání sp^2 uhlíkové fáze, ale reaguje i s povrchovými atomy v diamantové fázi. Po skončení depozice je tedy povrch již částečně hydrogenovaný. Pro úplnou hydrogenaci bývá diamant následně navíc ponechán po dobu několika minut v depoziční komoře v kontaktu s čistým vodíkovým plazmatem [7]. Po této úpravě se na povrchu diamantu typicky nachází následující struktury: Atomy uhlíku v sp^3 fázi s jedním navázaným atomem vodíku a atomy uhlíku v sp^2 fázi, které buď navzájem vytváří dvojné vazby, anebo každý váže dva atomy vodíku [150]. Vodíkové terminace lze docílit i chemickou cestou. Tyto postupy však nevykazují takovou účinnost jako terminace plazmatem [294]. Vodíková terminace diamantu je za běžných podmínek velmi stabilní. H-terminovaný povrch je navíc silně hydrofobní (kontaktní úhel okolo 83°) a, jak již bylo zmíněno dříve, takto upravený diamant vykazuje negativní elektronovou afinitu a s ní spojenou povrchovou vodivost. H-terminovaný diamant je nejčastěji používaný povrch k další funkcionalizaci. Je sice nejméně reaktivní ze všech používaných terminací, nicméně vykazuje dobrou homogenitu a minimální přítomnost nechtěných funkčních skupin. Povrchová vodivost navíc umožňuje funkcionalizaci elektrochemickou cestou.

³ Jelikož dále zmíněné úpravy diamantu probíhají shodně pro objemový diamant i PCD a u uvedených aplikací rozhodují vlastnosti, které nejsou významně závislé na krystalické struktuře diamantu, nemá (až na výjimky) smysl mezi těmito formami rozlišovat a obě budou v následujícím textu označovány souhrnně jako diamant.

4.2.2 Terminace kyslíkem

Kyslíkové terminace lze na diamantu dosáhnout mnoha postupy. Mezi ty nejběžnější patří vystavení povrchu účinkům ozónu nebo kyslíkového plazmatu, oxidace UV zářením či tepelná a chemická oxidace [124; 255; 295]. Úspěšně však byla tato úprava provedena i pomocí elektrochemické oxidace, lokální oxidace pomocí hrotu AFM a dalšími postupy [124]. Jako základ tyto metody nejčastěji využívají H-terminovaný diamant. Na rozdíl od H-terminovaných diamantů se po kyslíkové terminaci může na povrchu diamantu vyskytovat celá řada různých struktur, mezi které patří především tzv. můstkové uspořádání, kdy dva povrchové atomy uhlíku sdílejí jeden atom kyslíku, karbonylové funkční skupiny (C=O) nebo hydroxylové (obsahují OH skupiny) a karboxylové (COOH) struktury [295]. Koncentrace jednotlivých struktur je dána podmínkami a typem použité metody. O-terminované povrchy jsou silně hydrofilní (kontaktní úhel okolo 5°), mají nízkou vodivost a jsou méně stabilní než terminace vodíkem. Přestože tento typ terminace je ve srovnání s vodíkovou výrazně reaktivnější, její využití je omezeno nízkou homogenitou povrchu (velkým množstvím různých povrchových struktur) [296]. O-terminované diamanty jsou ve větší míře využívány v metodách chemické funkcionalizace.

4.2.3 Terminace halogeny

Předešlé dvě terminace lze s ohledem na dobu jejich vzniku a četnosti použití označit jako tradiční. Kromě nich se v současné době začíná stále více využívat i terminace chlorem a především fluorem.

Atraktivita terminace fluorem tkví v tom, že do značné míry kombinuje výhody spojené jak s kyslíkovou, tak i vodíkovou terminací. Za běžných podmínek je tato terminace stabilní, ale je reaktivnější než vodíková. F-terminovaný diamant navíc vykazuje dobrou homogenitu, protože s atomy uhlíku vytváří jen jednoduchou vazbu a je schopen trhat uhlíkové dvojně vazby na povrchu diamantu, a tím zvyšovat množství uhlíků v sp^3 fázi [297]. Obdobně jako H-terminovaný povrch je tato terminace vysoce hydrofobní [298]. Terminace fluorem lze dosáhnout různými metodami při kontaktu fluorových radikálů s O- i H-terminovaným diamantem. Mezi nejběžnější metody patří bombardování povrchu diamantu svazkem fluorových atomů [298], terminace fluorovou plazmou generovanou mikrovlnným zářením [299] či termální terminace [297]. Kromě další funkcionalizace našly F-terminované

diamanty uplatnění v tribologických aplikacích a jako diamantové elektrody.

Cl-terminovaný povrch má obdobné vlastnosti jako povrch zakončený fluorem, je však ještě reaktivnější. Využití této terminace je bohužel limitováno velikostí chlorového atomu, která kvůli malým vzdálenostem mezi atomy uhlíku diamantu, neumožňuje 100% terminaci povrchu tímto prvkem, ale jen přibližně 52–60% [300]. Cl-terminace může být realizována obdobnými metodami jako fluorová, tedy pomocí mikrovlnného plazmatu, fotochemicky, anebo tepelně [301]. Cl-terminované povrchy se využívají především jako mezikrok k další funkcionalizaci diamantu OH nebo NH₂ skupinami [150].

4.3 Funkcionalizace diamantu

Funkcionalizace terminovaného diamantu může probíhat v jednom nebo více krocích. V případě, že cílovou látku není možno přímo navázat na terminovaný povrch, je nutno nejprve modifikovat diamant jednou, nebo i více tzv. spojovacími molekulami (z angl. linker molecule), které poté tvoří most mezi cílovou látkou a diamantem [150]. Typ organické látky, kterou bývá diamant funkcionalizován, je úzce spjat s očekávanou aplikací výsledného hybridu. U senzorů se jedná o receptorové molekuly [291; 301]. Diamantové nanočástice určené k cílenému podávání léčiv bývají modifikovány molekulami proteinů, chemoterapeutik a různých léčiv [302]. Mezi běžně používané metody funkcionalizace terminovaných diamantových povrchů patří metoda fotochemická, elektrochemická a čistě chemická.

4.3.1 Fotochemická metoda

Fotochemická funkcionalizace je nejčastěji používanou metodou přípravy diamantových hybridů. Přestože ji lze aplikovat na H-, O- i F-terminované diamanty, díky výborným výsledkům jsou pro fotochemickou modifikaci v drtivé většině případů využívány diamanty zakončené vodíkem [150; 303]. Tato metoda je založena na reaktivitě alkenových molekul (obsahující C=C v neuzavřeném řetězci zakončených dvojnou vazbou) s vodíkovou terminací při expozici UV zářením. Samotný postup modifikace diamantu je relativně jednoduchý. Na H-terminovaný diamant je nanesen roztok alkenů, kterým chceme diamant modifikovat, a tuto soustavu následně

exponujeme UV světlem. Energie použitého záření musí být nižší, než je energie zakázaného pásu diamantu. Standardně je používáno světlo o vlnové délce v intervalu 250–254 nm [301]. Po uplynutí zhruba 10 hod dochází k vytvoření monovrstvy kovalentně navázané organické látky na povrchu diamantu. Přestože přesný mechanismus tohoto typu funkcionalizace není jednoznačně vysvětlen, očekává se, že UV záření vyvolává injekci elektronů z diamantu do roztoku. V roztoku poté dochází k vzniku radikálů, které následně reagují s vodíkovou terminací diamantu za vzniku kovalentní vazby mezi diamantem a cílovou organickou látkou. Ukazuje se, že na injekci nosičů do roztoku má pozitivní vliv přítomnost negativní elektronové afinity H-terminovaného povrchu a také přítomnost stavů spojených s uhlíkem v nediamantové fázi na povrchu diamantu [304]. Tuto metodu lze tedy použít na libovolný typ diamantu, nicméně lepších výsledků je dosahováno na PCD než na objemovém diamantu [305].

4.3.2 Elektrochemická metoda

Další běžně používanou metodou modifikace diamantů je metoda elektrochemická. Tato metoda pro aktivaci modifikačního procesu nevyužívá elektromagnetické záření, ale el. proud, který prochází mezi roztokem a diamantovým substrátem. Zmíněný postup lze použít pro depozici různých organických látek od vodivých polymerů po molekuly zakončené aromatickou skupinou [7; 306; 307]. I tato metoda může být aplikována na různě terminované povrchy, nicméně nejlepších výsledků je dosahováno také při vodíkové terminaci, která vykazuje nejvyšší vodivost. Očekávaný mechanismus modifikace povrchu H-terminovaného diamantu je podobný jako u předchozí metody. Z diamantu, který v tomto případě funguje jako jedna z elektrod, přechází během funkcionalizace elektrony do roztoku organické látky nacházející se na jeho povrchu [301]. Tyto nosiče způsobují vznik radikálů cílových molekul, které reagují s H-terminací za vzniku kovalentní vazby s diamantem. V tomto případě však dochází k nanášení vícevrstvých struktur.

4.3.3 Chemická metoda

Chemickou funkcionalizací diamantu se označuje samovolná reakce terminovaného diamantu s organickou látkou. Tento proces je typický především pro O-terminované povrchy, které obsahují různé reaktivní skupiny. Výhodou chemické modifikace je,

že nevyžaduje optickou či elektrickou iniciaci [301]. Na druhou stranu kvalita výsledné funkcionalizace bývá nízká z důvodu nehomogenního rozložení reaktivních skupin (především OH). Během těchto reakcí také často dochází k navázání organické látky na diamant přes kyslíkový atom, takže nedochází ke vzniku kovalentní vazby. Mezi nejběžnější reakce O-terminovaného diamantu patří tzv. silanizace a esterifikace [124]. Chemická modifikace H-terminovaného diamantu probíhá jen výjimečně. Jednou z takových výjimek je reakce diamantu s diazoniovými solemi, kde H-terminovaný diamant působí jako redukční činidlo i donor elektronů. Tyto reakce vedou k chemickému navázání zmíněných solí na povrch diamantu [308]. Zmíněné reakce však probíhají velmi pomalu (desítky hod).

Mezi metody modifikace diamantu by se daly zařadit i různé adsorpční mechanismy. Jedná se o komplexní procesy, díky kterým jsou některé molekuly schopné se uchytit na povrchu diamantu, aniž by mezi ním a danou organickou molekulou docházelo k chemické reakci [301]. Efektivita adsorpční imobilizace je závislá na míře elektrostatické interakce mezi látkou a diamantem, tvarem povrchu diamantu a jeho smáčivostí [309]. Tento typ modifikace je studován především z důvodů prevence jeho vzniku. U naprosté většiny funkcionalizací/aplikací využívající diamantové povrchy totiž způsobuje adsorpce snížení jejich kvality a degradaci. Jednou z možností, jak omezit vliv adsorpce, je již zmíněné použití hydrofobního povrchu (H- nebo F-terminace).

4.4 Aplikace hybridních diamantových struktur

Přestože výzkum diamantových hybridů je relativně mladou vědeckou disciplínou, svůj aplikační potenciál (prokázaný nebo očekávaný) již stačil projevit v mnoha směrech. V této kapitole si ukážeme několik nejdůležitějších oblastí, ve kterých se nejvíce očekává využití těchto hybridů.

4.4.1 Bioelektronika a biosenzory

Bioelektronika je odvětví elektroniky, které se při konstrukci elektronických zařízení snaží nahrazovat anorganický materiál organickou látkou a studuje možnosti využití elektroniky v živých systémech [2]. Mezi tato zařízení patří například baterie nebo zařízení pro skladování dat na organickém základu. Diamantové hybridy našly v tomto odvětví uplatnění například ve formě biotranzistorů ovládaných elektrickým

polem. Jelikož většina biomolekul nese elektrický náboj, bio FET dovedou přímo převádět biologickou informaci na elektrický signál, protože jsou ze své podstaty citlivé na přítomnost elektrického náboje [291; 310; 311]. Diamanty funkcionalizované organickou látkou jsou využívány i v technologii bio MEMS a jako bio hroty pro AFM [312]. Aplikačně zajímavé jsou také fotovoltaiické vlastnosti rozhraní diamant/PPy [88].

Největší uplatnění však našly tyto hybridy v biosenzorové technologii. Biosenzorem rozumíme zařízení, které využívá organického receptoru pro detekci analytu, který ve většině případů mívá také organický charakter. Biologickým receptorem může být enzym, protilátka, nukleová kyselina, ale i molekulárně otištěný polymer (z angl. molecular imprinted polymer – MIP). Hybridy založené na kombinaci diamantu a organické látky mají pro využití v tomto odvětví hned několik předpokladů. Kovalentní vazba mezi diamantem a receptorem způsobí jeho pevné uchycení, a tím výrazně sníží degeneraci hybridu po jednotlivých denaturačních cyklech a navíc zlepšuje přenos informace z receptoru na diamant [310]. Díky nízké absorpci světla v širokém spektrálním intervalu, vysokému indexu lomu, možnosti dopování, existenci povrchové vodivosti a vynikajícímu vedení zvuku umožňuje tento substrát využití mnoha typů převodních mechanismů [313; 314; 315]. Výborných výsledků ve srovnání se senzory založenými na zlatých nebo křemíkových substrátech dosahují DNA diamantové senzory, pracující na bázi sledování změny Brewsterova úhlu nebo fluorescenčních a impedančních měření [150; 307; 316]. Úspěšně byly realizovány i senzory různých proteinů a enzymů [259; 317].

4.4.2 Cílené směřování léčiv a další medicínské aplikace

Jedním z nedostatků současné medicíny je tzv. pasivní cílení léčiv. Pouze zlomek celkového množství aplikovaného léku se nakonec dostává do místa, kam je cílen. U některých typů chemoterapií končí v nádorové tkáni jen 5 % terapeutika a zbytek je zachycen různými orgány [289]. Pro efektivní léčbu je tedy nutno použít výrazně většího množství léčiva, než je reálně nutno, což s sebou často nese značné vedlejší účinky. Jednou z technologií, která by tento nedostatek mohla omezit, je tzv. cílené směřování léčiv [318]. V rámci této technologie dochází k funkcionalizaci nosiče léčivem a látkou, která zajistí jeho uchycení pouze na cílovém místě v organismu

(nádor, bakterie, parazit). Zmíněná metoda by umožnila nejen snížení množství použitých léčiv, ale také aplikaci léčiv špatně rozpustných ve vodě, která jsou při běžných postupech jen obtížně využitelná. Jedním z hlavních problémů této technologie je nalezení vhodného nosiče, který by dané léčivo na sebe navázal, transportoval a následně uvolnil. Přestože bylo částečně úspěšně testováno mnoho druhů nosičů v čele s liposomy, nanotrubičkami a různými polymery, v současné době se jako vhodní kandidáti k tomuto úkolu jeví být UNCD částice [257; 289; 302]. UNCD částice jsou biokompatibilní, nejsou toxické a byla prokázána jejich efektivní funkcionalizace při H-, F- i Cl-terminaci. Mají také vysoký poměr povrchu k objemu, takže mohou navázat velké množství léčiv. Jejich velikost navíc umožňuje penetraci nanočástic do buněk. *In vitro* byla tato technologie úspěšně testována na rakovinových buňkách léčených UNCD nesoucích chemoterapeutikum doxorubicin hydrochlorid (DOX) [319] nebo 10-hydroxycamptothecin (HCPT) [320]. Při vhodné funkcionalizaci se navíc ukázalo, že UNCD může uvolňovat HCPT postupně po dobu i několika dnů. Využití této technologie v běžné medicínské praxi prozatím brání několik překážek. Primárně se ukazuje, že UNCD částice při určité modifikaci se mohou stát toxickými [320]. Navíc i doposud deklarovaná minimální cytotoxicita nanočástic se v poslední době zdá být diskutabilní [101]. Přestože některé výzkumy realizované *in vivo* na králících neukázaly vliv UNCD na kvalitu jejich života, neexistuje žádná dlouhodobá studie, která by ukázala, co může způsobit dlouhodobé ukládání UNCD v organismu [321]. Po vyřešení těchto problémů by se technologie cíleného směřování léčiv mohla stát důležitou složkou moderní medicíny.

Velmi dobrých výsledků dosahuje také výzkum zabývající se kultivací buněk deponovaných na diamantové povrchy. Bylo pozorováno, že buňky lidského osteoblastu a nervové buňky deponované na O-terminovaný diamant po depozici nejen neumírají, ale dokonce vykazují rychlý růst [322; 323]. Pozorovaná pozitivní odezva těchto buněk na depozici na diamant otvírá dveře nejen jejich kultivaci *in vitro*, ale i případnému vývoji diamantových implantátů, které by nesly zmíněné buňky a urychlovaly hojení dané tkáně přímo v živém organismu. Za účelem urychlení rekonvalescence po různých lékařských zásazích by se daly využít i diamantové implantáty s vazivovými buňkami [255]. Rychle rostoucí vazivové buňky by sloužily nejen k pevnému uchycení implantátu, ale také k zacelení ran, čímž by snižovaly riziko infekce (například dentální implantáty).

4.5 Úvod do experimentální části

Jedním z hlavních nedostatků většiny nejen diamantových hybridů je jejich nízká životnost způsobená rychlým stárnutím bioorganického materiálu. Možným východiskem z této situace je nahrazení biologického materiálu polymerem nebo jinou organickou látkou nebiologického původu. Jako perspektivní se v tomto směru jeví využití MIP [324], aktivních makromolekul (fullereny) nebo vodivých polymerů [5; 7; 307; 325]. Typickým příkladem vhodného vodivého polymeru pro diamantovou funkcionalizaci je PPy, který je biokompatibilní, stabilní za běžných podmínek a vykazuje dobrou chemickou citlivost. Kovalentně navázaný PPy o tloušťce od jednotek do stovek nanometrů lze navíc deponovat elektrochemickou cestou na H-terminovaný diamant [7]. Aplikační potenciál hybridů složených z vodivého polymeru a diamantu byl potvrzen objevem prostorové separace náboje v objemovém diamantu za přítomnosti PPV a PPy [326; 327]. U hybridů využívajících PCD obdobné chování zatím jednoznačně prokázáno nebylo [7]. V rámci našeho výzkumu jsme se proto zaměřili na charakterizaci a studium vlastností hybridu PCD/PPy připraveného elektrochemickou cestou. Pomocí optických metod jsme se pokusili prokázat vzájemné ovlivňování jednotlivých komponent, které by se mohlo stát základem budoucích aplikací této struktury. Mezi použitými optickými metodami byl kladen důraz především na luminiscenční spektroskopii. PPy totiž ve srovnání s PCD vykazuje výrazně nižší efektivitu zářivé rekombinace fotoexcitovaných nosičů, což nám dovoluje studovat vlastnosti PCD i za přítomnosti PPy bez zkreslení signálu od substrátu.

Výzkum byl realizován na dvou vzorcích PCD, na které bylo deponováno několik oddělených vrstev PPy. Morfologie a složení obou PCD filmů před a po depozici byly charakterizovány pomocí Ramanovy spektroskopie, SEM a AFM (**kap. 4.6**). V prvním kroku byla provedena charakterizace vzorků pomocí měření optické propustnosti a byl studován vliv přítomnosti PPy na luminiscenční vlastnosti PCD při excitaci kontinuálním svazkem (**kap 4.7**). Následně byla provedena studie vlivu PPy na rekombinační procesy fotoexcitovaných nosičů v PCD pomocí metody časově rozlišené laserové spektroskopie (**kap. 4.8**). Na základě získaných dat a s využitím výsledků prezentovaných v **kapitole 2** a **kapitole 3** byl navržen energetický a strukturní model transportu fotoexcitovaných nosičů z PCD do PPy, který byl publikován v článku [10].

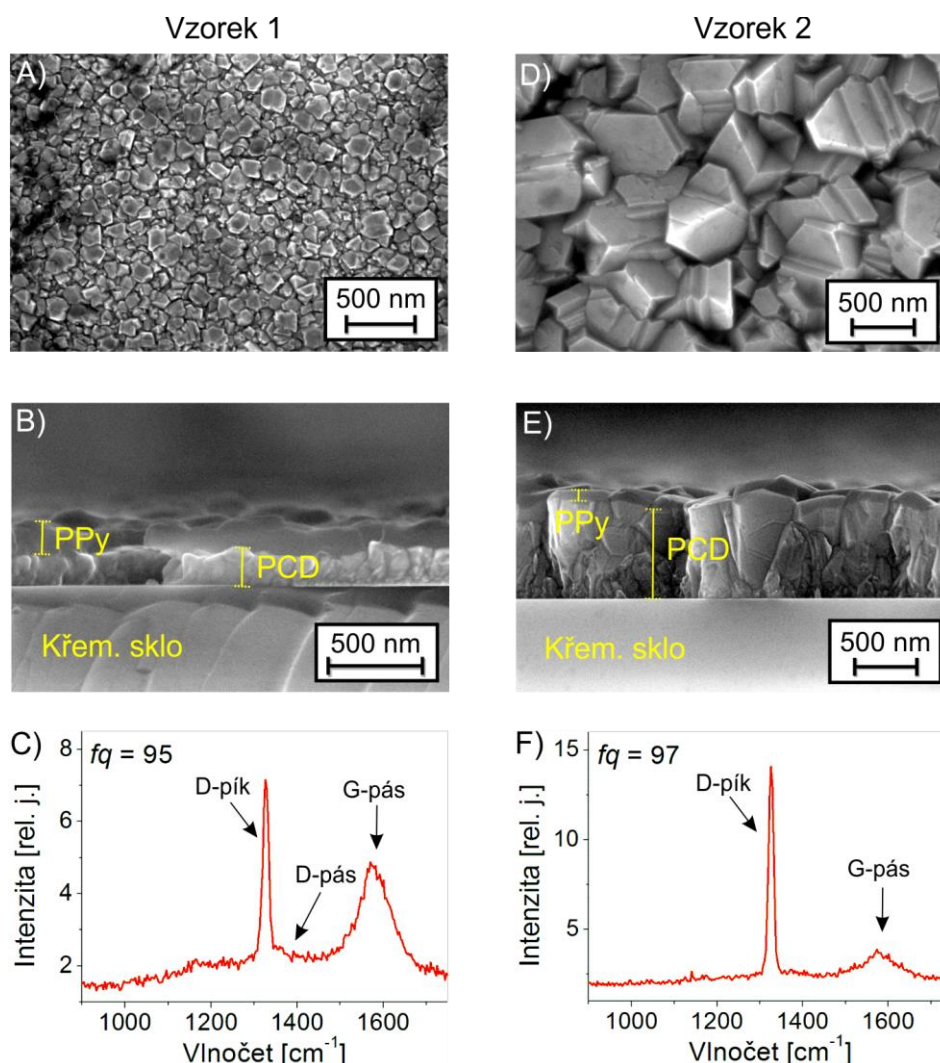
4.6 Příprava a základní charakterizace

Diamantové hybridy (syntéza PCD i depozice PPy) použité v našem výzkumu byly připraveny RNDr. Janem Čermákem, Ph. D. na FZÚ AVČR.

Jako substrát pro depozici diamantu byly použity destičky křemenného skla (Suprasil 2000) o velikosti 10x10 mm. Před samotnou depozicí byly substráty mechanicky osázeny diamantovými zrny (5–10 nm, NanoAmando, New Metals and Chemicals Corp. Ltd., Kyobashi) pomocí metody ultrazvukové agitace [328]. Typická hustota zrn po agitaci byla řádově 10^{11} cm⁻². Na oba osázené substráty byly následně v reaktoru AIXTRON (P6) deponovány PCD vrstvy metodou PECVD. PCD filmy byly označeny jako 1 a 2. Podmínky přípravy filmů 1/2 byly následující: 1% plynná směs CH₄/H₂ (300 sccm), tlak plynu 50 mbar, teplota substrátu 450 °C, výkon mikrovlnného zdroje 2500/1500 W a doba depozice 2/8 hod. Vzorky byly následně v reaktoru terminovány vodíkem po dobu 10 min při teplotě 500 °C. Průměrná tloušťka PCD filmů 1 a 2 byla 170 ± 11 nm, respektive 920 ± 56 nm a jejich hrubost byla 14 ± 1 nm, respektive 47 ± 1 nm. Tloušťka filmů byla určena pomocí SEM (Maia 3, Tescan Ltd.). Hrubost byla měřena pomocí AFM pracujícím v semikontaktním nastavení (N-tegra, NT-MDT). SEM snímky povrchu obou filmů jsou vyneseny na **obrázku 4.1A,D**. Složení filmů a jejich kvalita byla studována Ramanovou spektroskopií (Renishaw In Via Reflex). Koeficienty kvality f_q pro film 1 a 2 byly rovny 95, respektive 97 (**obr. 4.1C,F**).

Na každý PCD film byly následně naneseny čtyři prostorově oddělené vrstvy PPy. PPy byl deponován elektrochemickou cestou z roztoku pyrrolu (240 mM, Aldrich) a NaCl (100 mM) v deionizované vodě. Depozice probíhala v galvanostatickém režimu pomocí galvanostatu Autolab (PGSTAT302) po dobu 150 s, kdy el. proud procházel mezi substrátem a protielektrodou (Pt). Vrstvy měly kruhový tvar o velikosti přibližně 2 mm². Na jejich depozici bylo použito 0,3 μl roztoku. Jednotlivé vrstvy se lišily depozičním el. proudem, který měl hodnotu 0,5, 1, 1,5 a 2 μA. Velikost depozičního el. proudu z intervalu 1–2 μA byla zvolena na základě optimalizačních měření viz **kapitola. 2**. Za účelem testování vlivu extrémně tenké vrstvy PPy na vlastnosti PCD byl použit i depoziční el. proud o velikosti 0,5 μA. Po nanesení byly vrstvy PPy opláchnuty deionizovanou vodou a usušeny proudem stlačeného vzduchu. Profil PCD modifikovaného za použití $I = 2$ μA je vyneseny na **obrázku 4.1B,E**. Průměrná tloušťka PPy vrstev na PCD filmu 1 a 2

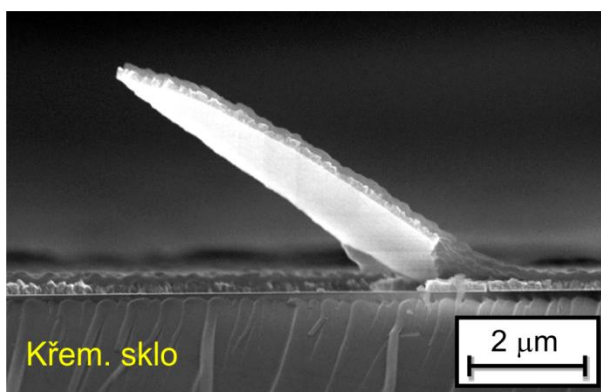
odpovídala postupně 163 ± 20 nm a 141 ± 26 nm (určeno pomocí SEM).



Obrázek 4.1. A) Snímek povrchu vzorku 1 před depozicí PPy. B) Příčný profil vzorku 1 po depozici PPy ($I = 2 \mu\text{A}$). C) Ramanovo spektrum vzorku 1 před depozicí PPy. D) Snímek povrch vzorku 2 před depozicí PPy. E) Příčný profil vzorku 2 po depozici PPy ($I = 2 \mu\text{A}$). F) Ramanovo spektrum vzorku 2 před depozicí PPy. Snímky byly pořízeny pomocí SEM. Ramanova spektra byla excitována kontinuálním svazkem o vlnové délce 325 nm.

Z uvedených měření je patrné, že se oba PCD filmy výrazně lišily jak v tloušťce, tak i velikostí diamantových zrn. Zatímco u vzorku 1 se velikost jednotlivých diamantových zrn pohybovala v řádu desítek nanometrů, u vzorku 2 se jednalo o přibližně desetinásobné hodnoty. Přesto oba vzorky vykazovaly téměř shodnou velikost f_q , která se pohybovala okolo 96. Vysoká hodnota f_q u obou vzorků ukazovala na nízkou koncentraci uhlíku v sp^2 fázi a na základě průběhu jejich Ramanových spekter se dá očekávat, že oba filmy budou mít obdobné složení. PPy

vrstvy na našich snímcích nevykazovaly viditelné poškození a bez vzduchových bublin spojitě kopírovaly povrch PCD. Srovnatelné vlastnosti obou PCD filmů dokazovala i obdobná tloušťka PPy vrstev připravených na obou filmech po aplikaci el. proudu o hodnotě $I = 2 \mu\text{A}$. Kvalitu našich hybridů potvrzuje i **obrázek 4.2**, který zachycuje nadzvednutý štěp PCD vzorku 1. Na obrázku je patrná velmi hladká strana PCD filmu ležícího na křemenném skle a PPy vrstva, která i po odtržení štěpu kopírovala povrch filmu.

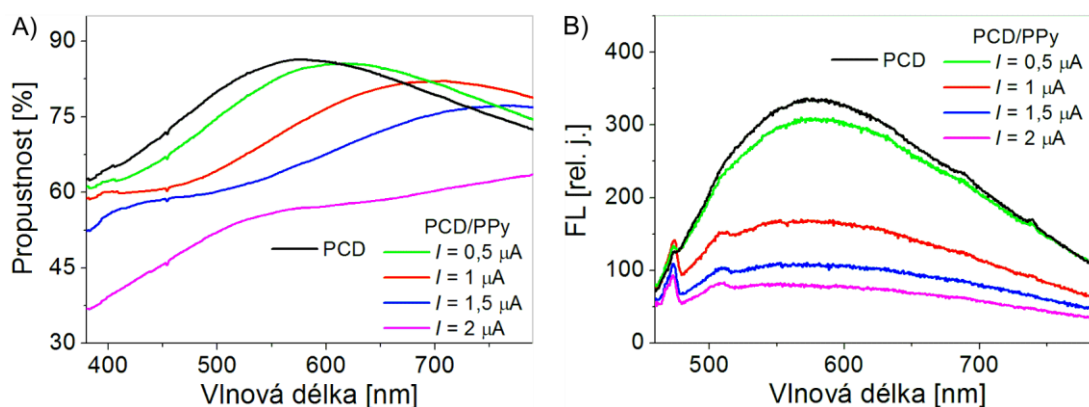


Obrázek 4.2. Příčný profil vzorku 1 po deposici PPy ($I = 2 \mu\text{A}$) se štěpem diamantového filmu.

4.7 Optická propustnost a luminiscence

Po základní charakterizaci bylo na hybridech provedeno měření optické propustnosti a studie vlivu PPy na luminiscenční vlastnosti PCD. Obě měření byla realizována pomocí uspořádání uvedeného v **kapitole 1.2**. FL byla excitována kontinuálním svazkem o vlnové délce 442 nm a intenzitě 5 W/cm^2 . Excitace a detekce FL hybridů byla realizována ze strany substrátu. UV záření nebylo při excitaci FL použito z důvodů prevence případné fotomodifikace PPy. Výsledky měření na vzorku 1 ilustruje **obrázek 4.3**. Průběh optické propustnosti PCD filmu před deposicí se neshodoval s měřeními na membránách (**obr. 3.6B**), což bylo s největší pravděpodobností dáno silným vlivem interference uvnitř PCD vrstvy. Naproti tomu PCD vykazoval pro tento materiál a excitaci typické FL spektrum, složené z širokého pásu s maximem okolo 570 nm. Z obrázku je patrné, že po modifikaci PCD polymerem nedocházelo pouze k očekávanému snížení celkové optické propustnosti hybridu z důvodů absorpce světla ve vrstvě PPy, ale také k červenému posunu interferenčního maxima optické propustnosti, který se zvyšoval s růstem depozičního

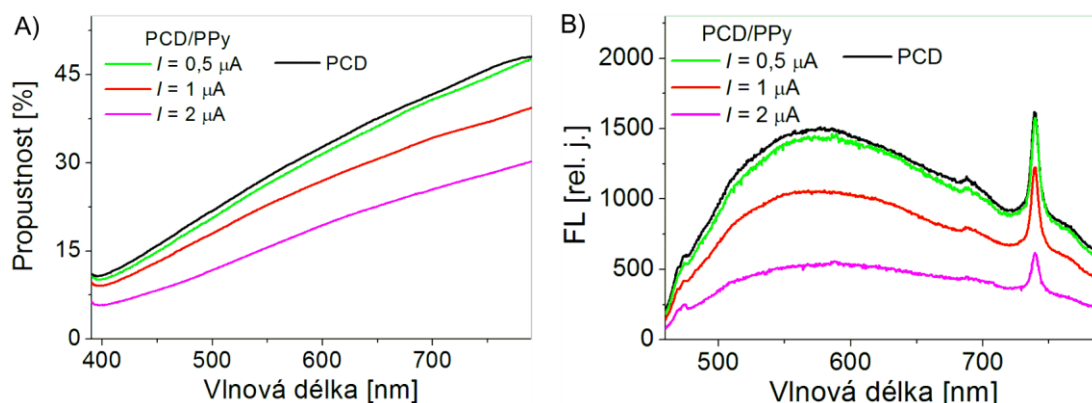
el. proudu (**obr. 4.3A**). Tento jev nemůže být způsoben pouze spektrální závislostí absorpce PPy. Významný vliv měla přítomnost PPy i na FL vlastnosti PCD (**obr. 4.3B**). Po depozici PPy docházelo ke snižování intenzity FL, a to až na přibližně 25 % původní intenzity ($I = 2 \mu\text{A}$). Takový trend by se dal očekávat v případě, že by FL byla excitována nebo detekována přes PPy vrstvu, nicméně ne za daného nastavení. Současně se snižováním intenzity FL docházelo i k pozvolnému modrému posunu maxim spekter. Svou roli v tomto posuvu by mohla mimo jiné hrát FL PPy, kterou ovšem z důvodů nízké tloušťky PPy nejsme schopni odfiltrovat. FL spektra hybridu obsahovala také Ramanův signál od PPy (1330 a 2900 cm^{-1}), jehož intenzita nebyla po překročení $I = 1 \mu\text{A}$ závislá na depozičním el. proudem.



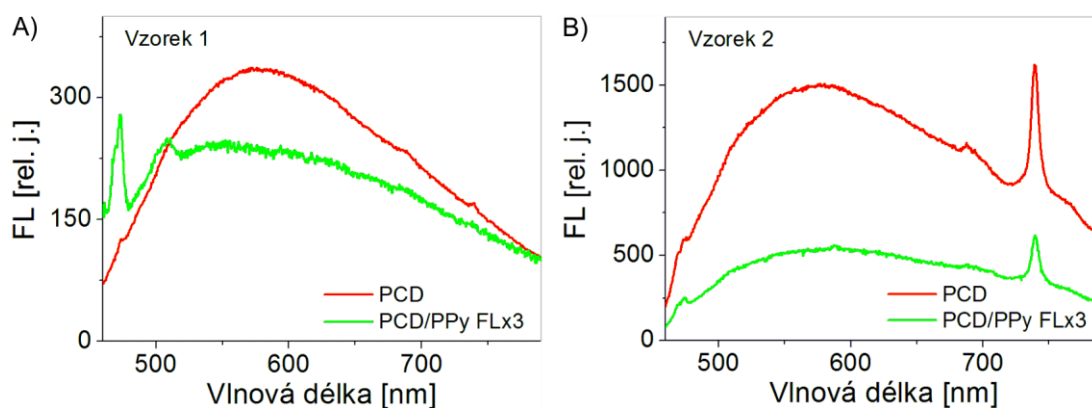
Obrázek 4.3. A) Spektrální závislost optické propustnosti čistého a PPy modifikovaného PCD vzorku 1. B) Spektrální závislost FL čistého a PPy modifikovaného PCD vzorku 1. PPy vrstvy byly připraveny za použití depozičního el. proudu $I = 0,5, 1, 1,5$ a $2 \mu\text{A}$. FL byla excitována kontinuálním svazkem o vlnové délce 442 nm a intenzitě 5 W/cm^2 . FL byla excitována a detekována ze strany substrátu.

Obdobné měření bylo provedeno i na vzorku 2 (**obr. 4.4**). V grafech nejsou vyneseny závislosti pro PCD s PPy vrstvou připravenou při $I = 1,5 \mu\text{A}$, jelikož spektrální průběh jejího FL vykazoval defektní chování (viz **kap. 2.5.2**). Spektrální průběh optické propustnosti vzorku 2 neobsahoval modulaci signálu, což je pravděpodobně dáno jeho strukturou (**obr. 4.4A**). Tento fakt nám bohužel nedovolil ověřit vliv PPy na posuv interferenčních maxim signálu. Na druhou stranu je z tohoto grafu vidět očekávané snižování optické propustnosti hybridu s rostoucím tloušťkou PPy vrstvy. Přestože byly PCD filmy obou vzorků připraveny za různých depozičních podmínek, až na intenzivní pík náležící SI-V barevnému centru, jsou jejich spektrální průběhy FL velmi podobné (**obr. 4.3B** a **obr. 4.4B**), což potvrzuje

předpovězené obdobné strukturní složení obou PCD filmů. Srovnatelný je také trend snižování FL intenzity PCD s rostoucím depozičním el. proudem PPy vrstev. Na rozdíl od vzorku 1 u tohoto hybridu nebyly pozorovány změny spektrálního průběhu FL PCD spojené s přítomností PPy, jak je možno vidět na srovnání vynesném v **obrázku 4.5**.



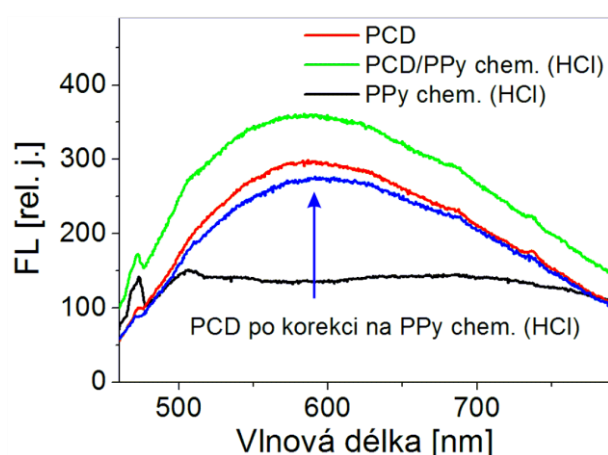
Obrázek 4.4. A) Spektrální závislost optické propustnosti čistého a PPy modifikovaného PCD vzorku 2. B) Spektrální závislost FL čistého a PPy modifikovaného PCD vzorku 2. PPy vrstvy byly připraveny za použití depozičního el. proudu $I = 0,5, 1$ a $2 \mu\text{A}$. FL byla excitována kontinuálním svazkem o vlnové délce 442 nm a intenzitě 5 W/cm^2 . FL byla excitována a detekována ze strany substrátu.



Obrázek 4.5. A) Srovnání spektrální závislosti FL čistého a PPy modifikovaného PCD vzorku 1. B) Srovnání spektrální závislosti FL čistého a PPy modifikovaného PCD vzorku 2. PPy byl v obou případech deponován při $I = 2 \mu\text{A}$.

Za účelem ověření, zda jsou pozorované změny FL PCD po depoziici PPy univerzální pro všechny typy PPy, nebo zda je nutné použít elektrochemicky připravený polymer, byla na čistou část povrchu PCD filmu vzorku 1 nakápnuta vrstva PPy

připraveného chemickou cestou za pomoci HCl (viz **kap. 2.4**). Po zaschnutí měla vrstva tloušťku o velikosti několika málo stovek mikrometrů. Na vzniklém hybridu byla poté provedena charakterizace FL PCD (**obr. 4.6**). V tomto případě došlo po depozici PPy k zvýšení měřené intenzity FL na celém sledovaném spektrálním intervalu. Na rozdíl od elektrochemicky připraveného PPy se však u tohoto typu PPy dá očekávat nezanedbatelný vliv jeho FL na výsledné spektrum. Pro objektivní analýzu vlivu PPy na vlastnosti PCD bylo tedy nutné provést korekci na FL signál PPy. Ta proběhla následujícím způsobem. Díky dostatečné tloušťce chemicky připraveného PPy bylo možno přímou excitací PPy vrstvy určit její spektrální průběh FL bez vlivu signálu od PCD (**obr. 4.6**). Následně jsme museli určit jaká část měřené intenzity FL PPy je reálně součástí PCD/PPy spektra, jelikož během měření tohoto spektra byl excitační svazek i FL signál PPy zeslaben průchodem PCD a substrátem. K normalizaci FL od PPy jsme použili srovnání velikosti Ramanových píků PPy (1330 cm^{-1}), které v různé intenzitě obsahují FL spektra PPy i PCD/PPy. Takto nanormovaný signál PPy jsme odečetli od FL signálu PCD/PPy a srovnali se spektrem čistého PCD. Přestože uvedený postup obsahuje několik nedostatků (vliv optické propustnosti PCD atd.), které mohou určitou měrou ovlivnit výsledné srovnání, oprávněnost našeho postupu potvrzuje fakt, že FL spektra čistého PCD a korigovaného PCD/PPy se téměř shodují. Podobnost obou spekter není jen v jejich tvaru, ale i intenzitě. Chemicky připravený PPy tedy s největší pravděpodobností nevyvolává změny vlastností PCD, podobné těm, které byly měřeny na



Obrázek 4.6. Srovnání spektrálních závislosti FL čistého PCD, PPy a PCD/PPy (chemicky připraveného) před a po korekci na FL signál od PPy. FL byla excitována kontinuálním svazkem o vlnové délce 442 nm a intenzitě 5 W/cm^2 .

vzorcích 1 a 2.

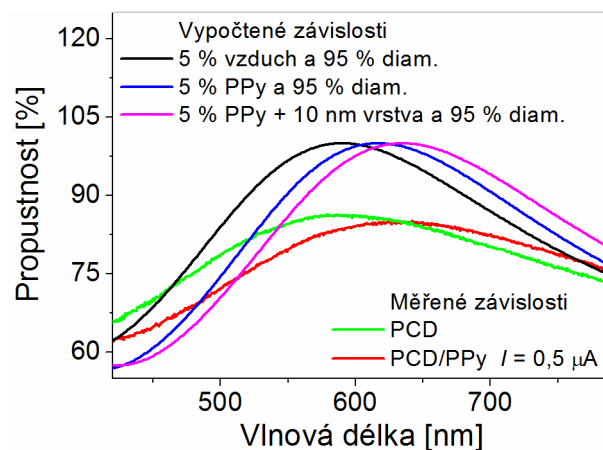
Uvedená měření ukázala, že přítomnost PPy má významný vliv na vlastnosti PCD hned v několika směrech. Bylo prokázáno, že s rostoucí tloušťkou elektrochemicky připravené vrstvy PPy na PCD nedochází pouze k očekávanému celkovému snižování optické propustnosti hybridu, ale i červenému posuvu interferenčních maxim modulujících jeho spektrální průběh (**obr. 4.3A** a **obr. 4.4A**). Intenzita FL hybridu, která by kvůli vnitřním vlastnostem a tloušťce tohoto typu PPy měla být dána pouze zářivou rekombinací v PCD, se s rostoucí tloušťkou polymeru výrazně snižuje, přestože PCD byl excitován a FL byla měřena přes substrátovou stranu. Pro PPy vrstvu deponovanou el. proudem $I = 2 \mu\text{A}$ dosahovalo snížení FL v maximu spektrálního průběhu vzorku 1 75 % a vzorku 2 65 % (**obr. 4.5**). U vzorku 1 navíc přítomnost PPy vyvolávala modrý posuv FL spekter hybridu. Zmíněné efekty nebyly pozorovány na hybridu PCD/PPy, pokud bylo PPy připraveno chemicky a na PCD nakápnuto (**obr. 4.6**). Zásadní pro případné aplikace tohoto hybridu je určit, zda uvedené změny jsou elektrického (prostorová separace náboje, ovlivnění vnitřních stavů PCD atd.) nebo čistě optického původu (změna interferenčních podmínek, rozptylu na rozhraní atd.).

Červený posuv interferenčních maxim optické propustnosti vzorku 1 po depozici PPy je pravděpodobně částečně dán absorpcí světla v PPy, která roste s klesající vlnovou délkou. Nicméně hlavní vliv na tento efekt by měla mít změna velikosti efektivního indexu lomu n_{eff} rozhraní PCD/PPy a PCD/vzduch. Teorie D. E. Aspnes uvádí, pokud záření dopadá na překážku, která je složena ze dvou či více složek o celkové velikosti menší nebo srovnatelné s jeho vlnovou délkou, potom toto záření během průchodu látkou necítí jednotlivé složky zvlášť, ale jako celek o tzv. efektivním indexu lomu [329; 330]. Výsledná hodnota n_{eff} je závislá na objemu jednotlivých složek v daném prostředí a jejich indexů lomů. Pro dvousložkový materiál se dá n_{eff} vypočítat jako odmocnina permitivity efektivního prostředí ϵ_{eff} , která je definována vztahem [330; 331]:

$$0 = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_a + 2\epsilon_{\text{eff}}} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_b + 2\epsilon_{\text{eff}}}, \quad (4.1)$$

kde f_a a f_b značí objemové podíly jednotlivých složek a ϵ_a a ϵ_b odpovídají permitivitám jednotlivých materiálů. K výpočtu n_{eff} z ϵ_{eff} jsme použili předpoklad, že pro optické frekvence je relativní permeabilita jednotlivých složek ~ 1 . Pokud

bychom chtěli vypočítat spektrální průběh optické propustnosti vzorku 1, můžeme využít standardní teorii interference světla na několika paralelních vrstvách modifikovanou o přítomnost efektivního prostředí [332]. Náš vzorek se před depozicí PPy totiž nechová jako struktura složená ze tří paralelních vrstev křem. sklo/PCD/vzduch, kde sklo a vzduch jsou z jedné strany neomezené. Vzduch vyplňuje i prostor v nerovnostech na povrchu PCD, a proto pro výpočet průběhu optické propustnosti musíme vycházet ze struktury křem. sklo/efektivní prostředí PCD + vzduch/vzduch. Obdobnou úvahu můžeme udělat i pro hybrid po depozici PPy. Během depozice je z nerovností mezi diamantovými zrny vzduch vytlačen a nahrazen polymerem (**obr. 4.1B**). Efektivně nám tedy vznikla struktura o třech vrstvách křem. sklo/efektivní prostředí PCD + PPy/vzduch. Hodnota n_{eff} prostředí pak bude závislá na množství PPy, tedy na tloušťce PPy vrstvy. Výpočet průběhu optické propustnosti vzorku 1 na základě této teorie je spolu se srovnáním měřené optické propustnosti vyneseno v **obrázku 4.7**. Během výpočtů jsme vycházeli z následujících parametrů: $n_{\text{PPy}} = 1,6$, $n_{\text{sklo}} = 1,46$, index lomu PCD byl brán jako u objemového diamantu a vycházel z jeho disperzní relace. Objemový podíl vzduchu k PCD byl na základě SEM a AFM měření odhadnut na 1:20. Tloušťka efektivního prostředí d_{eff} bez dodatečné vrstvy PPy byla rovna 170 nm. Z obrázku je patrné, že vypočtená poloha maxima optické propustnosti čistého PCD se dobře shoduje

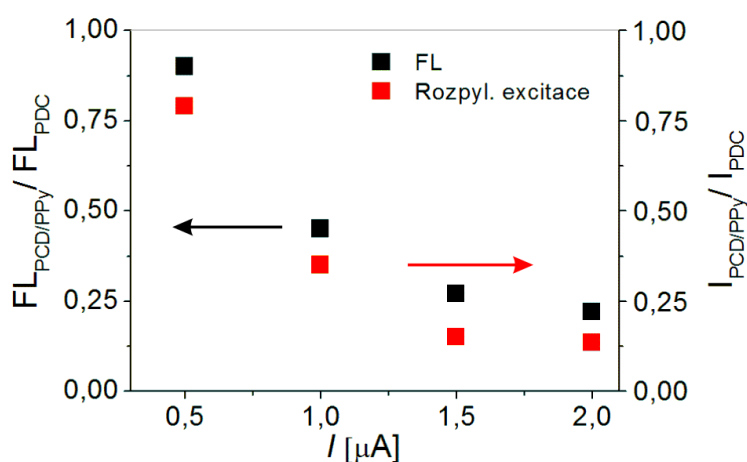


Obrázek 4.7. Srovnání měřeného a vypočteného spektrálního průběhu optické propustnosti PCD a PCD/PPy vzorku 1. Výpočet závislosti vycházel z teorie interference na paralelních multivrstvách a efektivního prostředí. Parametry výpočtu byly $n_{\text{PPy}} = 1,6$, $n_{\text{sklo}} = 1,46$, n_{PCD} bylo bráno dle disperzní závislosti objemového diamantu a objemový podíl vzduch:PCD byl odhadnut na 1:20. Tloušťka efektivního prostředí $d_{\text{eff}} = 170$ nm.

s naměřenou hodnotou. Pokud ve výpočtu nahradíme vzduch polymerem, dojde k posunu maxima optické propustnosti o přibližně 30 nm k vyšším vlnovým délkám. Tento posuv odpovídá měření provedenému na PCD s PPy vrstvou deponovanou při $I = 0,5 \mu\text{A}$. Za těchto okolností by průměrná tloušťka polymeru byla zhruba 15 nm, což přibližně odpovídá hodnotě získané srovnáním optické propustnosti PCD a PCD/PPy deponovaném při $I = 0,5$ a $2 \mu\text{A}$ na vzorku 2. S růstem PPy vrstvy na PCD by na základě výpočtů docházelo k dalšímu červenému posuvu optické propustnosti. Pro výrazně silnější vrstvy PPy však bohužel nelze daný model z důvodů absorpce záření polymerem jednoduše použít. Nicméně dá se očekávat, že s rostoucí tloušťkou PPy bude docházet k dalšímu červenému posuvu maxima optické propustnosti a snižování vlivu modulace. Vyšší hodnota vypočtené optické propustnosti ve srovnání s měřenou závislostí je s největší pravděpodobností dána nezapočítáním vlivu odrazivosti křem. skla a rozptylu záření na PCD.

Za účelem objasnění původu snížení FL obou vzorků po depozici PPy jsme provedli následující experiment. Využili jsme stejného experimentálního uspořádání, pomocí kterého jsme měřili FL vzorků (excitace i detekce ze strany substrátu) a namísto FL jsme detekovali intenzitu excitačního svazku (442 nm). Měřili jsme tedy intenzitu rozptýleného svazku od vzorku pod úhlem 30° a sledovali změnu její velikosti po dopadu na čisté PCD a PCD, které mělo na vnější straně PPy vrstvy o různé tloušťce. Výsledek měření je spolu se závislostí změny intenzity FL na depozičním el. proudem PPy vyneseno v **obrázku 4.8**. Z obrázku je patrné, že po depozici PPy docházelo nejen k výraznému snížení intenzity rozptýleného záření od hybridu, ale navíc toto snižování vykazovalo s rostoucím depozičním el. proudem obdobný trend jako změna FL. U všech PPy vrstev bylo pozorováno výraznější snížení intenzity rozptýleného záření než FL, což je pravděpodobně dáno faktem, že k rozptylu dochází převážně až na rozhraní PCD a PPy, ale FL je excitována již během prvního průchodu svazku PCD vrstvou, během kterého ještě excitační svazek není ovlivněn přítomností PPy. Po depozici chemicky připraveného PPy nebylo pozorováno snížení intenzity rozptýleného svazku od hybridu. Jelikož je nepravděpodobné, že by změna intenzity rozptýleného světla od vzorku byla elektrického původu, dá se očekávat, že i snížení FL intenzity hybridu po depozici PPy bude převážně optického charakteru. Přesné vysvětlení tohoto jevu však není zřejmé. Významnou roli by mohla hrát změna podmínek pro rozptyl světla na rozhraní PCD/PPy, vysoká hodnota imaginární složky indexu lomu PPy, ale i další

jevy navázané například na model efektivního prostředí [333]. Na základě těchto závěrů předpokládáme, že chemicky připravený PPy nevyvolával zmíněné optické efekty z důvodu nedostatečného kontaktu s povrchem PCD a z důvodu své vysoké tloušťky. Chemicky připravený PPy pravděpodobně v důsledku přítomnosti velkých shluků polymerových řetězců nedokázal vyplnit nerovnosti mezi diamantovými zrny na povrchu PCD. Jeho tloušťka také výrazně přesaovala předpoklady pro aplikaci teorie efektivního prostředí. Pro ověření této domněnky jsme provedli měření změny FL PCD a intenzity rozptýleného excitačního svazku po depozici čerstvého roztoku Py + HCl. K polymerizaci PPy za této situace docházelo až na povrchu PCD filmu a polymer by se tak měl dostat i mezi nerovnosti na povrchu PCD filmu. Takto vytvořený hybrid PCD/PPy opravdu vykazoval snížení rozptýleného excitačního svazku o 55 % ve srovnání s čistým PCD. Intenzita FL vzniklé vrstvy byla bohužel příliš vysoká, než aby bylo možno analyzovat vliv takto vzniklého polymeru na FL vlastnosti PCD. Vysoká FL intenzita PPy byla pravděpodobně dána přítomností zbytkového pyrrolu (dle tvaru spektra), který nestihl polymerizovat před zaschnutím roztoku po nakápnutí.



Obrázek 4.8. Závislost intenzity FL PCD/PPy a intenzity rozptýleného excitačního svazku (442 nm) od hybridu PCD/PPy na velikosti depozičního el. proudu. Závislosti byly měřeny na vzorku 1 a byly normovány na signál detekovaný za použití čistého PCD. FL bylo měřeno v maximu spekter (570 nm).

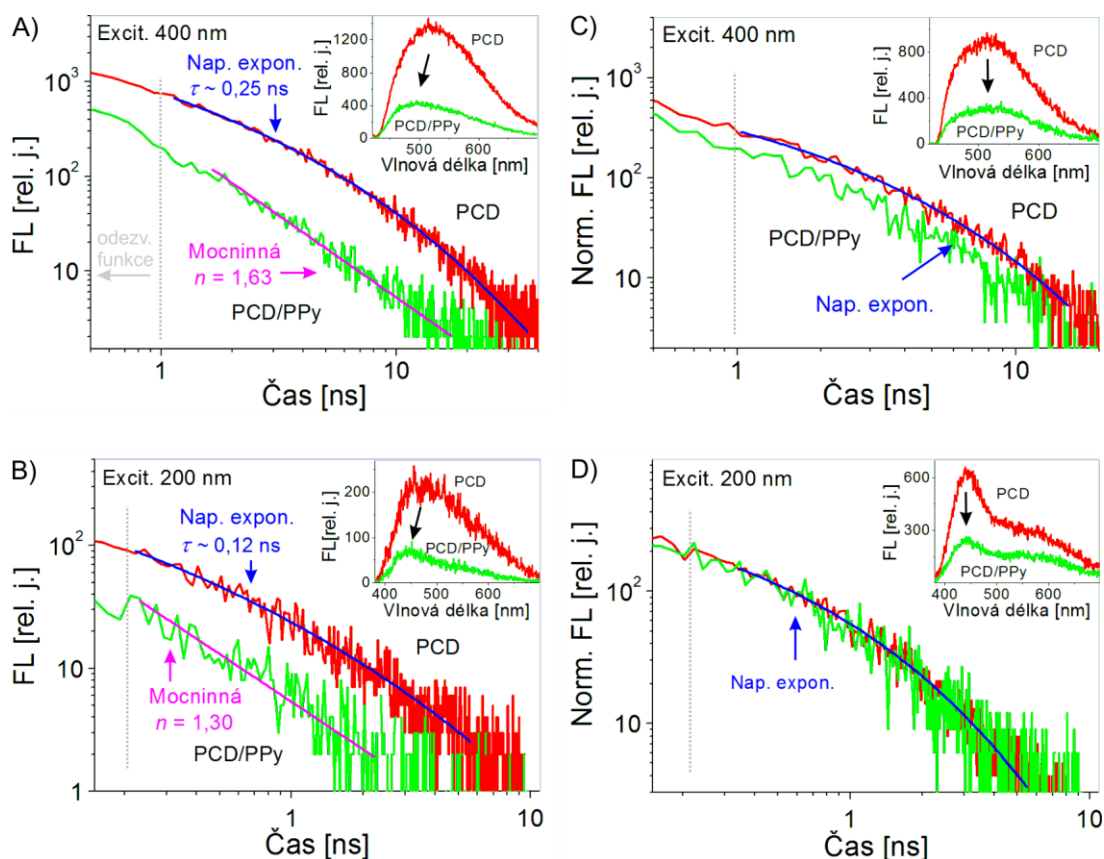
Změny optické propustnosti vzorku 1 a snižování FL intenzity u vzorku 1 a 2 jsou tedy pravděpodobně jen optického charakteru. Výše zmíněné interpretace však nemohou jednoduše vysvětlit změnu tvaru FL spektra u vzorku 1 patrnou především po depozici PPy el. proudem o velikosti 2 μA (**obr. 4.5A**). Částečně je nárůst

detekovaného FL signálu v nízkých vlnových délkách hybridu dán Ramanovým rozptylem od PPy a svou roli by mohla hrát i FL od PPy. Nicméně na základě zkušeností s elektrochemicky připraveným PPy (**kap. 2**) a měření FL provedeném na vzorku 2, kde ani u vrstvy připravené nejvyšším depozičním el. proudem nedocházelo ke spektrálním změnám FL spektra hybridu, je významnější vliv FL od PPy nepravděpodobný. Elektrický původ spektrálních změn FL vzorku 1 podporuje i rychlejší saturace změny intenzity rozptýleného excitačního svazku ve srovnání se změnami FL intenzity hybridu s rostoucím depozičním el. proudem PPy (**obr. 4.8**) a také fakt, že daný jev byl pozorován jen na vzorku s tenčím PCD filmem. Za účelem potvrdit nebo vyvrátit tuto hypotézu byla provedena analýza doznívání fotoluminiscence obou našich vzorků, která by měla případné vlivy vzájemné elektronické interakce komponent odhalit.

4.8 Časově rozlišená fotoluminiscence

Pomocí časově rozlišené fotoluminiscenční spektroskopie jsme se zaměřili na studium doznívání FL čistého PCD a PCD funkcionalizovaného elektrochemicky připraveným PPy za použití depozičního el. proudu o nejvyšší velikosti (2 μA). U této vrstvy PPy se dá očekávat nejvyšší vliv polymeru na vlastnosti PCD. Za účelem srovnání chování nosičů excitovaných pod hranicí přechodu $\pi - \pi^*$ v nediamantové uhlíkové sp^2 fázi a nosičů excitovaných nad touto hranicí a v objemovém diamantu byly vzorky excitovány pulzy o vlnové délce 400 nm (3,09 eV) a 200 nm (6,18 eV). Pro realizaci experimentu byla použita stejná sestava jako v **kapitole 3.8**. Parametry excitačních pulzů tedy byly: opakovací frekvence 1 kHz, délka pulzu 100 fs a vlnové délky 400 nm a 200 nm, kterým postupně odpovídala hustota energie v pulzech o velikosti 1,3 a 0,04 mJ/cm^2 . Jelikož PPy vykazoval slabou odezvu FL i fotomodifikaci při pulzní excitaci (**kap. 2**), nebylo nutné přizpůsobovat hustotu energie excitačních pulzů jeho přítomnosti.

Průběhy doznívání ns složky FL čistého a modifikovaného PCD vzorku 1 excitovaného pulzy o vlnové délce 400 nm za běžných podmínek jsou ilustrovány **obrázkem 4.9A**. Pro přehlednost jsou křivky vyneseny v logaritmické časové škále a do obrázku jsou vložena i příslušná časově integrovaná spektra. Zatímco doznívání FL čistého diamantu lze s dobrou přesností proložit napnutou exponenciálou, doznívání FL modifikovaného PCD odpovídá mocninné závislosti. Depozice PPy navíc

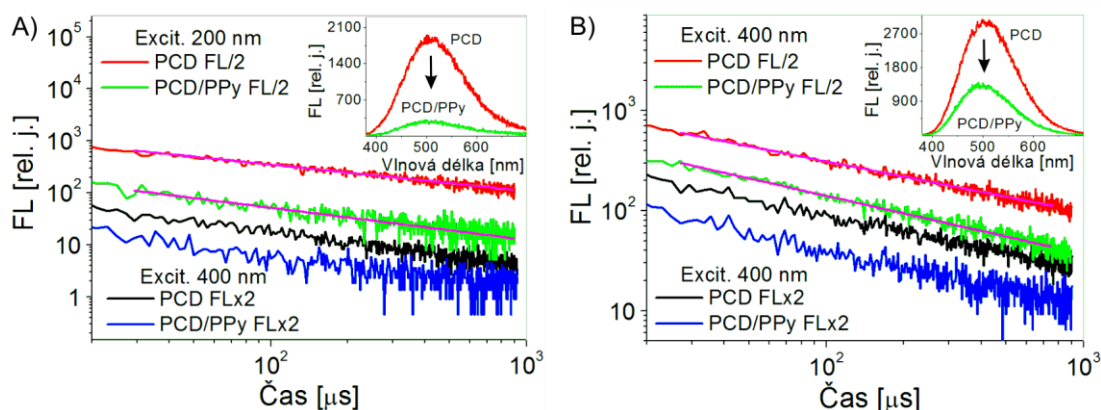


Obrázek 4.9. Srovnání doznívání FL čistého a PPy modifikovaného PCD vzorku 1 a 2 v časovém intervalu. FL bylo excitováno pulzy o vlnové délce 200 a 400 nm a hustotě energie $1,3 \text{ mJ/cm}^2$, respektive $0,04 \text{ mJ/cm}^2$. A) Doznívání FL vzorku 1 na 500 nm excitované pulzy o vlnové délce 400 nm. B) Doznívání FL vzorku 1 na 460 nm excitované pulzy o vlnové délce 200 nm. C) Normalizované doznívání FL vzorku B na 500 nm excitované pulzy vlnové délce o 400 nm. D) Normalizované doznívání FL vzorku B na 460 nm excitované pulzy o vlnové délce 200 nm. Doznívání FL jsou proložena mocninou závislostí (fialová čára) a napnutou exponenciálou (modrá čára). Vložené obrázky zachycují časově integrovaná spektra odpovídající daných dozníváním. Spektra jsou integrována od počátku do 40 ns.

způsobila modrý posuv ($\sim 20 \text{ nm}$) a snížení intenzity v maximu ($\sim 3,5$ krát) časově integrovaného spektra. Obdobné chování FL bylo pozorováno i při excitaci tohoto vzorku pulzy o vlnové délce 200 nm, přestože kvůli nižší intenzitě FL nebyly změny jeho chování tak zřetelné (**obr. 4.9B**). **Obrázky 4.9C,D** ukazují doznívání a časově integrovaná spektra vzorku 2. FL doznívání čistého PCD excitovaného pulzy o vlnové délce 400 a 200 nm sledovala taktéž průběh napnuté exponenciály. Na druhou stranu u tohoto vzorku funkcionalizace PPy nevyvolala významnější změnu dynamiky FL, jak je patrné z křivek normovaných na intenzitu FL, kterou mělo doznívání na počátku sledovaného časového intervalu. U vzorku 2 nebyla

pozorována ani změna tvaru časově integrovaného FL spektra po funkcionalizaci PCD. Jediná změna spekter spočívala ve snížení její celkové intenzity zhruba 2,5krát, a to pro obě excitace.

Měření doznívání FL čistého a modifikovaného PCD obou našich vzorků za běžných podmínek v μs časovém intervalu jsou vynesena v **obrázku 4.10**. Všechna studovaná doznívání FL vykazovala neexponenciální dynamiky a průběhem odpovídala mocninným funkcím. U této složky FL jsme nepozorovali zásadnějších rozdílů v chování doznívání FL ani tvaru časově integrovaných spekter po depozici PPy. Jediný pozorovaný vliv depozice PPy na tvar doznívání FL PCD bylo malé zvýšení koeficientu mocninné funkce $n \sim 10\%$, které bylo pozorováno především na vzorku 1. Na druhou stranu intenzita časově integrovaného FL spektra se po depozici PPy mezi vzorky měnila odlišně. Zatímco FL intenzita vzorku 1 excitovaného pulzy o vlnové délce 200 nm klesla po depozici PPy téměř 7krát, měření provedená za všech ostatních podmínek na obou vzorcích vykazovala pokles jen 2,5krát (**obr. 4.10A,B**). Pro přehlednost je míra snížení intenzity FL časově integrovaného spektra pro oba



Obrázek 4.10. Srovnání doznívání FL čistého a PPy modifikovaného PCD vzorku 1 a 2 v μs časovém intervalu. FL bylo excitováno pulzy o vlnové délce 200 a 400 nm a hustotě energie $1,3 \text{ mJ/cm}^2$, respektive $0,04 \text{ mJ/cm}^2$. A) Doznívání FL vzorku 1 na 510 nm. Hodnoty koeficientů mocninné funkce PCD a PCD/PPy excitovaných na vlnové délce 400 nm byly rovny 0,58 a 0,61, respektive 0,51 a 0,56 při excitaci na vlnové délce 200 nm. B) Doznívání FL vzorku 2 na 510 nm. Hodnoty koeficientů mocninné funkce PCD a PCD/PPy excitovaných na vlnové délce 400 nm byly rovny 0,51 a 0,53, respektive 0,50 a 0,54 při excitaci na vlnové délce 200 nm. Pro přehlednost jsou křivky doznívání vynásobeny vhodnou konstantou. Doznívání FL jsou proložena mocninou závislostí (fialová čára). Vložené obrázky zachycují časově integrovaná spektra excitovaná pulzy o vlnové délce 200 nm. Spektra byla integrována od 10 μs do 1 ms.

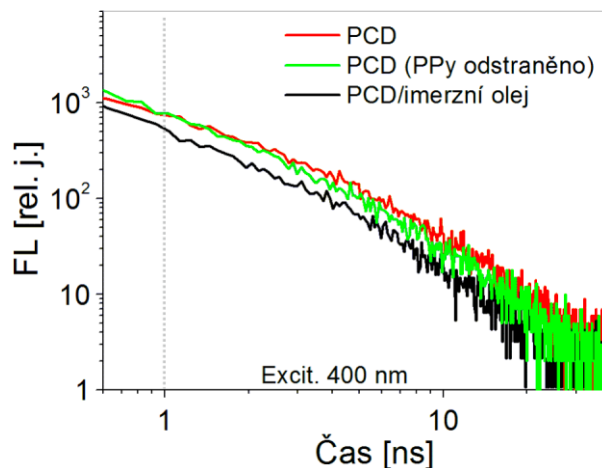
vzorky za všech podmínek excitace a na obou časových intervalech shrnuta v **tabulce 4.1**.

Tabulka 4.1. Přehled míry snížení FL časově integrovaného spektra v maximu po depozici PPy. FL vzorků 1 a 2 byla excitována pulzy o vlnové délce 400 a 200 nm a detekována na ns a μ s časové škále.

Vzorek	Excitační vlnová délka [nm]	FL složka	Faktor poklesu intenzity FL
1	400	ns	3,5
		μ s	2,5
	200	ns	4,0
		μ s	6,7
2	400	ns	2,5
		μ s	2,7
	200	ns	2,4
		μ s	2,3

Za účelem získání více informací o roli PPy na změny FL příslušící stavům pod zakázaným pásem PCD jsme provedli srovnávací měření doznívání FL čistého PCD, PCD s nanosenou kapkou minerálního imerzního oleje určeného pro fluorescenční mikroskopii (Cargille Laboratories, Cat. No. 16424), a modifikovaného PCD, ze kterého byla vrstva polymeru odstraněna (**obr. 4.11**). PCD film byl součástí vzorku 1 a PPy vrstva ($I = 2 \mu\text{A}$) byla odstraněna mechanicky pomocí pinzety za současného omývání deionizovanou vodou. Imerzní olej vykazuje zanedbatelnou FL odezvu měl by být schopen zaplnit prostory mezi nerovnostmi na povrchu PCD filmu. FL byla excitována pulzy o vlnové délce 400 nm. Na rozdíl od měření prezentovaných v **obrázku 4.9A** doznívání všech tří křivek má obdobný tvar odpovídající napnuté exponenciále. Rozdíly v jednotlivých měření byly pouze v intenzitě FL, kdy čistý PCD film vykazoval zhruba dvojnásobnou intenzitu než PCD modifikované olejem a o téměř 10 % vyšší hodnotu FL než PCD, které bylo původně modifikováno PPy.

Měření ukázala, že časová doznívání FL čistého PCD vzorku 1 a 2 excitovaná pulzy o vlnové délce 200 nm a 400 nm byla složena ze dvou časově separovaných komponent nacházejících se na ns a μ s intervalu, což je v dobrém souladu s



Obrázek 4.11. Doznívání FL čistého PCD, PCD po odstranění PPy vrstvy ($I = 2 \mu\text{A}$) a PCD s vrstvou imerzního oleje na 500 nm. FL bylo excitováno pulzy o vlnové délce 400 nm hustotě energie $1,3 \text{ mJ}/\text{cm}^2$.

měřeními provedenými na PCD membránách (**kap. 3.8**). S výsledky pozorovanými na PCD membránách se shodovala i časově integrovaná spektra a dynamiky doznívání jednotlivých složek FL našich vzorků. Na vzorcích byl také pozorován pokles intenzity ns složky FL při přechodu k UV excitaci a přesně opačný efekt pro μs složku FL. Poslední zmíněný trend byl však nižší než u membrán, což nám dovolilo studovat i doznívání ns složky FL excitované pulzy na vlnové délce 200 nm a μs složky excitované na 400 nm. Nižší byla také míra urychlování doznívání ns složky FL po přechodu k UV excitaci. Na základě srovnatelného chování FL PCD filmů vzorků 1 a 2 a PCD membrán se dá očekávat, že FL našich vzorků bude mít obdobný původ, jako tomu bylo u membrán. Obdobné FL vlastnosti všech zmíněných PCD vzorků také potvrzují vhodnost aplikace závěrů týkajících se chování fotoexcitovaných nosičů v PCD prezentovaných v **kapitole 3** i na interpretaci jevů pozorovaných na našich hybridech.

Jak plyne z **tabulky 4.1**, intenzita časově integrovaných FL spekter obou vzorků klesne po depozici PPy typicky 2,5krát. V těchto případech také po depozici PPy nedocházelo k významným změnám tvaru doznívání FL a integrovaných spekter a dá se tedy očekávat, že tato míra poklesu FL je optického charakteru, jak bylo diskutováno v předešlém oddíle.

Výjimku tvořila pouze měření ns složky FL na vzorku 1 (obě excitace) a μs složky FL vzorku 1 excitovaná pulzy o vlnové délce 200 nm. Doznívání ns složky FL vzorku A (excitace 400 nm) po modifikaci polymerem změnilo tvar z počáteční

napnuté exponenciály na mocninou závislost ($\tau \sim 0,5$ ns a $n \sim 1,63$). Tuto změnu již nelze interpretovat pouze na základě optických efektů, jelikož přítomnost takového jevu, který by byl časově závislý, je velmi nepravděpodobná. Navíc intenzita FL v ns intervalu klesne v průměru téměř 8krát (**obr. 4.9A**), což je v rozporu s poklesem intenzity FL spektra integrovaného na celém časovém intervalu, která po depozici PPy klesla 3,5krát. Tento rozdíl je způsoben přítomností sub nanosekundové FL (pod odezovou funkcí kamery), která je také součástí integrovaného spektra a nebyla významně ovlivněna přítomností PPy (pokles $\sim 2,5$ krát). Obdobné chování ns složky ($\tau \sim 0,12$ ns a $n \sim 1,30$) bylo na vzorku 1 po depozici PPy pozorováno i při excitaci pulzy o vlnové délce 200 nm (**obr. 4.9B**). Pro interpretaci původu změny chování FL PCD po jeho modifikaci je důležitá velikost koeficientu n výsledné mocninné funkce. Jak bylo uvedeno v předešlé kapitole, mocninné doznívání je dobře známo z dynamik nosičů neuspořádaných systémů, kde se projevuje prostorová separace nosičů. Typ transportního mechanismu, který je zodpovědný za danou separaci, je charakterizován časovým intervalem, kde je FL detekována, a hodnotou koeficientu n . Hodnota koeficientu $n \leq 1$ obvykle ukazuje na přítomnost tunelování nosičů mezi pastmi a rekombinačním centrem (μ s složka FL). Na druhou stranu hodnota $n \geq 1,5$ bývá spojována s přítomností driftu či difuze nosičů. Hodnoty z intervalu 1–1,5 ukazují na přítomnost obou typů těchto mechanismů [281; 282].

Přestože mají PCD filmy i PPy vrstvy vzorků 1 i 2 srovnatelné vnitřní složení (téměř stejná hodnota fq a obdobný průběh Ramanových spekter, **obr. 4.1**), na dynamice ns složky FL PCD vzorku 2 byl pozorován jen minimální vliv depozice PPy (**obr. 4.9C,D**). Také míra snížení intenzity FL po depozici (2,5krát) je v dobrém souladu s naším očekáváním, že vliv PPy na FL vlastnosti tohoto PCD filmu je jen optického charakteru. Na základě těchto výsledků se dá předpokládat, že tloušťka PCD filmu hraje důležitou roli v míře vlivu PPy na FL vlastnosti PCD.

Ukázalo se, že vliv přítomnosti PPy na vlastnosti PCD (**obr. 4.9A** a **obr. 4.11**) je reverzibilní, a nemůže být tedy způsoben permanentní modifikací PCD během depozice polymeru (změna terminace, vliv el. proudu na stavy PCD atd.). Změnu dynamiky FL také nemůže způsobit libovolný materiál, který se schopen vyplnit mezery mezi nerovnostmi na povrchu PCD. Nanesení imerzního oleje sice snížilo intenzitu FL téměř na polovinu, ale nezměnilo dynamiku FL doznívání. Přestože se z důvodů vysoké intenzity FL nepodařilo ověřit vliv chemicky připraveného PPy na vlastnosti doznívání FL PCD, dá se očekávat, že kovalentní vazba mezi PPy a PCD

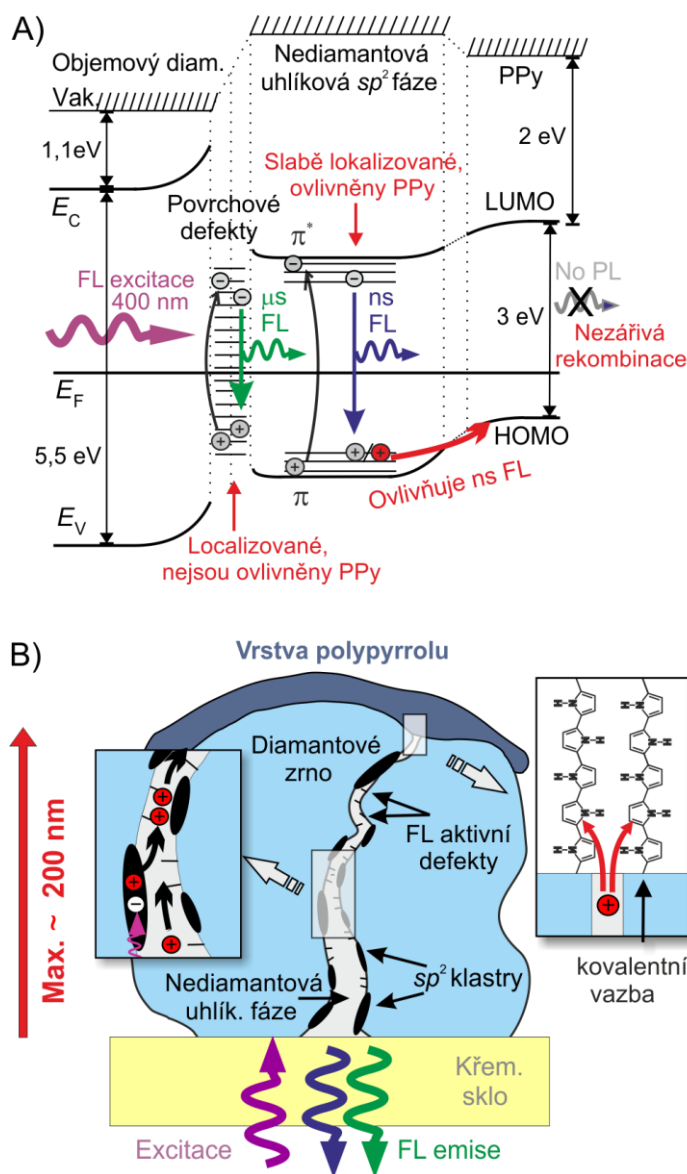
by měla mít důležitý vliv na změny chování ns FL pocházející ze stavů v zakázaném pásu PCD.

Zanedbatelný vliv přítomnosti PPy na tvar doznívání FL v μs časovém intervalu je pravděpodobně způsoben silnou lokalizací nosičů v příslušných defektních stavech a omezeným kontaktem těchto stavů s nediamantovou uhlíkovou fází nacházející se mezi diamantovými zrny (**obr. 4.10**). Tento předpoklad je v dobrém souladu s minimálním vlivem PPy na časově integrované FL spektrum vzorku 1 excitované viditelným světlem, jelikož za této excitace nedochází ke generaci nosičů v objemovém diamantu. Na druhou stranu bylo na vzorku 1, při zachování tvaru jeho doznívání, pozorováno téměř sedminásobné snížení intenzity FL po modifikaci PPy a excitaci UV zářením. Tento jev by se dal interpretovat pomocí teorie syčení defektních stavů na povrchu diamantových zrn při excitaci na 200 nm diskutované v **kapitole 3.8**. Předpokládáme-li, že zdrojem μs složky FL jsou fotoaktivní povrchové stavy diamantových zrn, je výrazné zvýšení FL intenzity těchto stavů při excitaci pulzy o vlnové délce 200 nm dáno nosiči generovanými v objemovém diamantu a jejich následnou difuzí na povrch zrn. Za těchto podmínek je jedinou možností, jak by mohla PPy vrstva výrazně snížit FL těchto stavů bez změny dynamik doznívání FL, přímé ovlivnění fotonosičů vznikajících v objemovém diamantu tak, aby nemohly povrchové stavy plnit. Tento argument by ukazoval na to, že PPy na povrchu PCD může ovlivnit chování nejen nosičů v nediamantové uhlíkové fázi mezi zrny, ale může mít vliv i na transportní vlastnosti volných nosičů v objemovém diamantu.

4.9 Strukturální a energetický model vlivu polypyrrolu na rekombinační procesy v polykrystalickém diamantu

Výše uvedené výsledky a diskuze jednoznačně ukazují, že elektrochemicky deponovaný PPy neovlivňuje pouze bezprostřední okolí rozhraní PCD/PPy nebo efektivní optické vlastnosti PCD, ale má vliv dokonce na rekombinační a transportní procesy fotoexcitovaných nosičů o energiích hluboko pod zakázaným pásem PCD. Na základě měření tloušťky našich vzorků očekáváme, že oblast ovlivněná PPy dosahuje do vzdálenosti 200 nm pod povrchem PCD.

S přihlédnutím k prezentovaným výsledkům a vlastnostem PCD uvedeným v **kapitole 3** předkládáme následující model vysvětlující pozorované projevy



Obrázek 4.12. A) Schéma energetického modelu rozhraní PCD/PPy znázorňující rekombinační mechanismus a prostorovou separaci fotoexcitovaných nosičů generovaných pomocí excitace nepřesahující zakázaný pás diamantu (400 nm). PPy ovlivňuje FL přechodu $\pi - \pi^*$ uhlíku v sp^2 fázi na klastrech, ale nemá vliv na dlouhožijící defektní stavy na povrchu diamantových zrn. Energetické a vakuové hladiny diamantu, uhlíku v sp^2 fázi a PPy byly převzaty z následujících referencí [9; 121; 327; 334; 335]. B) Strukturní model hybridu PCD/PPy. Model je zaměřen na popis možného transportního mechanismu nosičů fotoexcitovaných v uhlíkových klastrech složených z uhlíků v sp^2 fázi k povrchové vrstvě PPy. Model předpokládá excitaci světlem s energií pod hodnotou zakázaného pásu diamantu.

modifikace PCD pomocí PPy (**obr. 4.12**). Bereme-li stavy π a π^* nediamantové fáze uhlíku nacházející se na klastrech za zdroj ns FL PCD, je možné předpokládat, že díky propojení klastrů a PPy pomocí nediamantové uhlíkové fáze vyplňující prostor

mezi zrny, bude mezi těmito složkami probíhat výměna nosičů náboje. Hmota mezi zrny má totiž nižší elektrický odpor než diamantová zrna a může tedy zprostředkovávat komunikaci mezi π stavy uhlíku v sp^2 fázi v objemu PCD a PPy na jeho povrchu. Vliv nediamantové uhlíkové fáze na delokalizaci fotoexcitovaných nosičů v π stavech uhlíků v sp^2 fázi již byl pozorován (**kap. 3**). Po depozici PPy očekáváme, že díry fotoexcitované do π stavů uhlíku (v klastrech) nebudou pouze samovolně difundovat po klastru, zachytávat se ve chvostech π stavů a zářivě rekombinovat s elektrony z π^* nebo rekombinovat nezářivě jako u čistého PCD, ale budou také driftovat k PPy na povrchu filmu. Tato dodatečná prostorová separace reprezentuje nezářivý kanál pro $\pi - \pi^*$ přechod, a měla by vést ke snížení FL intenzity a změnu rekombinačního mechanismu popsaného mocninnou funkcí u doznívání FL v ns časovém intervalu. Přítomnost dodatečné separace fotoexcitovaného náboje po depozici PPy potvrzuje i vysoká hodnota koeficientu mocninné funkce n (1,63). Drift náboje by mohl být způsoben koncentračním gradientem nebo přítomností vnitřního elektrického pole – vyprázdňená oblast (z angl. depletion region). Druhá varianta se zdá být pravděpodobnější, jelikož přítomnost koncentračního gradientu by vyvolávala separaci náboje i bez přítomnosti PPy. Ke stejnému transportnímu mechanismu může docházet i při excitaci přes zakázaný pás PCD. Schéma by pouze navíc obsahovalo nosiče excitované v objemovém diamantu, které by převážně plnily stavy na povrchu zrn, které nejsou ovlivněny přítomností PPy. Na základě uvedeného modelu se dá předpokládat, že k obdobnému efektu bude docházet i ve vzorku 2. Nižší vliv přítomnosti PPy na FL vlastnosti tohoto diamantového filmu je pravděpodobně způsoben vysokou tloušťkou PCD filmu (majoritní část PCD je mimo dosah vlivu PPy) a také jeho strukturou. Nižší poměr povrchu/objemu zrn a koncentrace nediamantové uhlíkové fáze mezi zrny totiž může vést k výraznému zeslabení vlivu PPy na nosiče v π stavech a ovlivňovat jejich transport k povrchu filmu.

Transport děr na rozhraní PCD/PPy by mohl být v principu využit ke kontrole vlastností barevných center (ovlivňování míry jejich sycení) nebo k fotovoltaickým aplikacím. Elektron-děrové páry generované viditelným světlem v PCD jsou disociovány kovalentně navázaným PPy na povrchu PCD. Na základě očekávané hloubky ovlivnění diamantu polymerem by tento systém mohl být efektivní především na nanometrové škále do 200 nm, což by odpovídalo využití například u nanovláknových fotovoltaických systémů.

4.10 Shrnutí

V rámci našeho výzkumu jsme ukázali, že fotoluminiscenční vlastnosti PCD filmů jsou významně ovlivněny přítomností elektrochemicky deponovaného polypyrrolu. Hlavními projevy byla změna optické propustnosti PCD, která nemohla být dána pouze absorpcí v polymeru, výrazné snížení intenzity FL PCD, které u kontinuální i pulzní excitace (ns složka FL) dosahovalo až 75 % původní intenzity, modrý posuv časově integrovaného spektra a celková změna dynamiky doznívání FL. Přestože bylo prokázáno, že změna optické propustnosti a významné snížení intenzity PCD po modifikaci polymerem je způsobeno optickými efekty, zásadní změny v chování doznívání FL jsou s největší pravděpodobností elektronového původu. Na základě našich měření jsme navrhli model založený na prostorové separaci fotoexcitovaných nosičů pocházejících ze stavů PCD spojených s uhlíkem v sp^2 fáze, která je vyvolaná přítomností PPy na jeho povrchu. Také jsme prokázali, že tento efekt je reverzibilní a nemůže být způsoben jakoukoliv permanentní modifikací PCD, která by vznikla během depozice PPy. Bylo také ukázáno, že pozorované změny v chování FL PCD nemohou být vyvolány libovolným typem PPy (chemicky připravený) nebo jinou látkou schopnou vyplnit mezery mezi povrchovými nerovnostmi PCD (imerzní olej). Existují také náznaky, že PPy je schopen ovlivnit i transportní vlastnosti volných nosičů excitovaných v objemovém diamantu. Elektrochemická depozice PPy na PCD může být potenciálně využita v různých aplikacích zahrnujících fotovoltaické aplikace nebo elektrickou kontrolu barevných center v diamantu.

Závěr

V rámci této disertační práce byly metodami časově integrované a časově rozlišené spektroskopie zkoumány fyzikální jevy spojené s rozhraním hybridního nanosystému tvořeného polykrystalickým diamantem a vodivým polymerem polypyrolem. Studovány byly především jevy spojené s rekombinací a relaxací fotoexcitovaných nosičů v polykrystalickém diamantu za přítomnosti polymeru. Důraz byl také kladen na podrobnou charakterizaci rekombinačních procesů fotoexcitovaných nosičů náboje samotného diamantu a různých typů polypyrrolu a jeho fotomodifikací.

Bylo prokázáno, že fotoluminiscence polykrystalických diamantových membrán je složena ze dvou časově separovaných komponent, probíhajících na nanosekundové a mikrosekundové časové škále. Vlastnosti těchto složek luminiscence (intenzita, charakter doznívání a doba doznívání) jsou významně závislé na vnitřní struktuře membrán, vnějších podmínkách (tlak, teplota), parametrech excitačního záření (vlnová délka, hustota energie v pulzu) a dalších faktorech. Na základě těchto výsledků a poznatků získaných charakterizací vzorků pomocí časově rozlišené transmisní spektroskopie očekáváme, že zdrojem nanosekundové fotoluminiscence jsou přechody mezi $\pi - \pi^*$ stavy uhlíku v sp^2 fázi nacházejícího se v klastrech mezi diamantovými zrny. Mikrosekundová složka je dána pravděpodobně tunelováním fotoexcitovaných nosičů mezi lokalizovanými stavy nacházejícími se na povrchu diamantových zrn, které jsou taktéž spojeny s uhlíkem v nediamantové fázi. Prezentován je také komplexní model struktury a energetických stavů polykrystalických diamantových membrán dobře vysvětlující vliv nediamantové uhlíkové fáze na fotoluminiscenci, rekombinační procesy v membránách. Tyto modely přispívají k lepšímu pochopení četných a často protichůdných výsledků publikovaných na polykrystalických diamantech připravených za rozdílných podmínek přípravy.

Obdobná studie fotoluminiscenčních vlastností polykrystalického diamantu funkcionalizovaného polypyrolem prokázala významný vliv tohoto polymeru na rekombinační procesy v polykrystalickém diamantu až do hloubky 200 nm od rozhraní jednotlivých složek. Hlavními projevy přítomnosti polymeru byla celková změna charakteru dynamiky doznívání fotoluminiscence, doprovázená snížením její intenzity a modrým posuvem časově integrovaného spektra. Pozorovány byly i

změny v optické propustnosti diamantu. Přestože bylo prokázáno, že některé z těchto změn jsou způsobeny optickými efekty, zásadní změny v chování doznívání fotoluminiscence jsou s největší pravděpodobností elektronového původu. Na základě našich měření jsme navrhli model založený na prostorové separaci fotoexcitovaných nosičů pocházejících ze stavů polykrystalického diamantu spojených s uhlíkem v sp^2 fázi, která je vyvolaná přítomností polymeru na jeho povrchu. Také jsme prokázali, že tento efekt je reverzibilní a nemůže být způsoben jakoukoliv permanentní modifikací diamantu, která by vznikla během depozice polymeru. Existují také náznaky, že polypyrrol je schopen ovlivnit transportní vlastnosti volných nosičů excitovaných v objemovém diamantu. Elektrochemická depozice polymeru na polykrystalický diamant může být potenciálně využita v různých aplikacích zahrnujících fotovoltaiické aplikace nebo elektrickou kontrolu barevných center v diamantu.

Předkládaná práce také obsahuje charakterizaci optických vlastností pěti různých druhů polypyrrolu pomocí transmisní a fotoluminiscenční spektroskopie. Bylo ukázáno, že studované optické vlastnosti polypyrrolu jsou nezávislé na metodě přípravy a jsou ovlivněny jen kvalitou výsledného polymeru (množství defektů, velikost konjugační délky atd.). Výsledky této studie byly použity k optimalizaci přípravy (depoziční el. proud) hybridů použitých v této práci.

Dalším původním výsledkem práce je objev modifikace luminiscenční odezvy polypyrrolu vyvolané ultrafialovým zářením. Bylo prokázáno, že ultrafialové záření o intenzitě $0,02\text{--}150\text{ W/cm}^2$ vyvolává u polypyrrolu nezvykle intenzivní fotoluminiscenci s maximem okolo $530\text{--}540\text{ nm}$. Tento efekt byl pozorován u všech studovaných polypyrrolových vzorků, až na polymer připravený chemickou cestou za pomoci oxidantu FeCl_3 , který byl vůči těmto změnám rezistentní. Změny fotoluminiscenčních vlastností polypyrrolu byly studovány v závislosti na parametrech expozičního záření (intenzita, vlnová délka) a vnějších podmínkách (teplota, tlak). Charakterizována byla i stabilita výsledných modifikací a jejich strukturní složení. Na základě získaných výsledků předpokládáme, že zdrojem intenzivní fotoluminiscence FL je zářivá rekombinace polaron-excitonů, které mohly na polypyrrolu vzniknout díky specifickým fotogenerovaným defektům, nízké míře vzájemné interakce mezi řetězcí a vyšší lokalizaci fotogenerovaných nosičů

v důsledku snižování konjugací délky polymeru. Strukturní defekty, které vznik polaron-excitonů způsobily, jsou s největší pravděpodobností spojeny s generací C=O vazeb na polymeru a štěpení C-N a C-C vazeb spojujících pyrrolové prstence. Uvedené výsledky by mohly vést k lepšímu pochopení a monitorování degradace polypyrrolu, který je v mnoha aplikacích (solární panely) vystaven ultrafialovému záření.

Seznam použitých zkratek

- AFM** (atomic force microscopy) – mikroskopie atomárních sil
- BBO** – β -boritan barnatý
- CCD** (charge coupled device) – čip sestávající z obvodu s vázanými náboji
- CVD** (chemical vapour deposition) – chemická depozice z plynu
- DBSNa** – dodecylbenzensulfonát sodný
- DLC** (diamond-like carbon) – diamantu podobný uhlík
- DNA** – deoxyribonukleová kyselina
- DTAB** – dodecyltrimethyl amonium bromide
- ESR** (electron spin resonance) – elektron-spinová rezonance
- FET** (field effect transistor) – tranzistory řízené elektrickým polem
- FL** – fotoluminescence
- FZÚ AVČR** – Fyzikální ústavu Akademie věd České republiky
- FWHM** (full width at half maximum) – plná šířka v polovině maxima
- HFCVD** (hot filament CVD) – CVD metoda využívající horkých vláken ke štěpení uhlíkového prekurzoru
- HOMO** (highest occupied molecular orbital) – nejvyšší obsazený molekulový orbital
- HPHT** (high pressure high temperature) – příprava za vysokých tlaků a teplot diamantu
- LUMO** (lowest unoccupied molecular orbital) – nejnižší neobsazený molekulární orbital
- MAPLE** (matrix assisted pulsed laser evaporation) – matricová pulzní laserová depozice
- MCD** (microcrystalline diamond) – mikrokrystalický diamant
- MEMS/NEMS** (micro/nano electromechanical systems) – mikro/nano elektromechanické systémy
- MESFET** (metal–semiconductor FET) – tranzistory řízené elektrickým polem využívající rozhraní kov-polovodič
- MWCVD** (microwave CVD) – CVD metoda využívající mikrovlnného záření ke štěpení uhlíkového prekurzoru
- MIP** (molecular imprinted polymer) – molekulárně otištěné polymery
- NCD** (nanocrystalline diamond) – nanokrystalický diamant
- NMR** (nuclear magnetic resonance) – magnetická rezonance
- N-V** (nitrogen-vacancy) – dusíková vakance v diamantu
- OLED** (organic light emitting diod) – organická luminiscenční dioda
- PA** – polyacetylen
- PANI** – polyanilin
- PCD** (polycrystalline diamond) – polykrystalický diamant
- PDS** (photothermal deflection spectroscopy) – fototermální deflekční spektroskopie

PECVD (plasma enhanced CVD) – CVD metoda využívající plasmy ke štěpení uhlíkového prekurzoru

PP – přechodná propustnost

PPV – poly(*p*-fenylen-vinylen)

PPy – polypyrrol

PT – poly(3-hexylthiofen)

PVC – Polyvinylchlorid

SAV – Slovenská akademie věd

SDBS – dodecylbenzensulfonát

SEM (scanning electron microscopy) – skenovací elektronová mikroskopie

Si-V (silicon-vacancy) – komplex křemíkové vakance v diamantu

TNT – trinitrotoluen

UDD (ultra dispersed diamond) – ultra rozptýlené diamanty

UNCD (ultra-nanocrystalline diamond) – ultrananokrystalický diamant

UV – ultrafialový

VRH (variable range hopping) – teorie přeskoků na proměnné vzdálenosti

XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) – rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Seznam publikací autora

Publikace obsahující část výsledků prezentovaných v disertační práci:

Galář, P., Čermák, J., Malý, P., Kromka, A., Rezek B. Electrochemically grafted polypyrrole changes photoluminescence of electronic states inside nanocrystalline diamond. *J. Appl. Phys.* 2014, Sv. **116**, 22, 223103.

Galář, P., Dzurňák, B., Malý, P., Čermák, J., Kromka, A., Omastová, M., Rezek, B. Chemical changes and photoluminescence properties of UV-modified polypyrrole. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013, Sv. **8**, 1, stránky 57–70.

Galář, P., Dzurňák, B., Varga, M., Marton, M., Kromka, A., Malý, P. Influence of non-diamond carbon phase on recombination mechanisms of photoexcited charge carriers in microcrystalline and nanocrystalline diamond studied by time resolved photoluminescence spectroscopy. *Opt. Mater. Express.* 2013, Sv. **4**, 4, stránky 624–637.

Photoluminescence study of light-induced modifications of (electro) chemically prepared polypyrrole. Galář, P., Malý, P., Čermák, J., Rezek, B., Kromka, A. Brno, 2012. Proc. of the XII. Workshop of Physical Chemists and Electrochemists, stránky 61–63.

Ostatní publikace vzniklé během doktorského studia:

Alenus, J., Galář, P., Ethirajan, A., Horemans, F., Weustenraed, A., Cleij, T. J., Wagner, P. Detection of L-nicotine with Dissipation Mode Quartz Crystal Microbalance Using Molecular Imprinted Polymers. *Phys. Stat. Sol. (a)*. 2012, Sv. **209**, 5, stránky 905–910.

Kozák, M., Trojánek, F., Galář, P., Varga, M., Kromka, A., Malý, P. Coherent phonon dynamics in micro- and nanocrystalline diamond. *Opt. Express.* 2013, Sv. **21**, 25, 31521–31529.

Seznam použité literatury

- [1] Burroughs, J. H. a další. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*. 1990, Sv. **347**, 6293, stránky 539–541.
- [2] Chidichimo, G. a Filippelli, L. Organic solar cells: Problems and perspectives. *Int. J. Photoenergy*. 2010, Sv. **2010**, 1, stránky 1–12.
- [3] Willner, I. a Katz, E. *Bioelectronics: From theory to applications*. Weinheim: Wiley, 2005.
- [4] Cnops, K. a další. 8.4% efficient fullerene-free organic solar cells exploiting long-range exciton energy transfer. *Nature Commun.* 2014, Sv. **5**, 3406, stránky 1–6.
- [5] Koizumi, S., Nebel, Ch. a Nesládek, M. *Physics and applications of CVD diamond*. Mörlenbach: Wiley, 2006.
- [6] Wang, L-X., Li, X-G. a Yang, Y-L. Preparation, properties and applications of polypyrroles. *React. Funct. Polym.* 2001, Sv. **47**, 2, stránky 125–139.
- [7] Rezek, B. a další. Synthesis, structure, and opto-electronic properties of organic-based nanoscale heterojunctions. *Nanoscale Res. Lett.* 2011, Sv. **6**, 1, 238.
- [8] Galář, P. a další. Chemical changes and photoluminescence properties of UV-modified polypyrrole. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013, Sv. **8**, 1, stránky 57–70.
- [9] Galář, P. a další. Influence of non-diamond carbon phase on recombination mechanisms of photoexcited charge carriers in microcrystalline and nanocrystalline diamond studied by time resolved photoluminescence spectroscopy. *Opt. Mater. Express*. 2014, Sv. **4**, 4, stránky 624–637.
- [10] Galář, P. a další. Electrochemically grafted polypyrrole changes photoluminescence of electronic states inside nanocrystalline diamond. *J. Appl. Phys.* 2014, Sv. **116**, 22, 223103.
- [11] Malý, P. Generace čtvrté harmonické frekvence. *Bakalářská práce*, 2011. Karlova Univerzita v Praze, MFF.
- [12] Letheby, H. On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. *J. Chem. Soc.* 1862, Sv. **16**, 0, stránky 161–163.
- [13] Akamatu, H., Inokuchi, H. a Matsunaga, Y. Electrical conductivity of the perylene-bromine complex. *Nature*. 1954, Sv. **173**, 4395, stránky 168–169.
- [14] Bolto, B. A., McNeill, R. a Weiss, D. E. Electronic conduction in polymers – III. Electronic properties of polypyrrole. *Aust. J. Chem.* 1963, Sv. **16**, 6, stránky 1090–1103.
- [15] Nordén, B. a Krutmeijer, E. *The nobel prize in chemistry: Conductive polymers (advance information)*. The official web site of the nobel prize. [Online] 10. 10. 2000. [Citace: 25. 1. 2014] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/advanced-chemistryprize2000.pdf.
- [16] Chiang, C. K. a další. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* 1977, Sv. **39**, 17, stránky 1098–1101.
- [17] Chiang, C. K. a další. Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, Sv. **100**, 3, stránky 1013–1015.
- [18] Shirakawa, H. a další. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977, **16**, stránky 578–580.

- [19] Scott, J. C. History of conductive polymers. [autor knihy] Ali Eftekhari. *Nanostructured conductive polymers*. Chichester: Wiley, 2010, stránky 3–18.
- [20] MacDiarmid, A. G. Synthetic metals: A novel role of organic polymers. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2001, Sv. **40**, 14, stránky 2581–2590.
- [21] Kawase, T. a H., Kurata. Ball-, bowl-, and belt-shaped conjugated systems and their complexing abilities: Exploration of the concave – convex π - π interaction. *Chem. Rev.* 2006, Sv. **106**, 12, stránky 5250–5273.
- [22] Fedorko, P. a Skákalová, V. Low pressure effect in the electrical conductivity of doped polypyrrole. *Synth. Met.* 1998, Sv. **94**, 3, stránky 279–283.
- [23] Mikat, J., Orgzall, I. a Hochheimer, H. D. Optical absorption and vibrational spectroscopy of conducting polypyrrole under pressure. *Synth. Met.* 2001, Sv. **116**, 1–3, stránky 167–170.
- [24] Lisboa, P. a další. Surface functionalisation of polypyrrole films using UV light induced radical activation. *Appl. Surf. Sci.* 2006, Sv. **252**, 13, stránky 4397–4401.
- [25] Wang, X.–S. a další. Investigations on the mechanical properties of conducting polymer coating-substrate structures and their influencing factors. *Int. J. Mol. Sci.* 2009, Sv. **10**, 12, stránky 5257–5284.
- [26] Gupta, N. a další. Advances in sensors based on conducting polymers. *J. Sci. Ind. Res.* 2006, Sv. **65**, 7, stránky 549–557.
- [27] Wessling, B. Conductive polymer/solvent systems: Solutions or dispersions? [autor knihy] H. S. Nalwa. *Handbook of nanostructured materials and nanotechnology*. San Diego: Academic Press, 2000, stránky 525–553.
- [28] Li, W. a Wan, M. Stability of polyaniline synthesized by a doping–dedoping–redoping method. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, Sv. **71**, 4, stránky 615–621.
- [29] Fang, Q., Chetwynd, D. G. a Gardner, J. W. Conducting polymer films by UV-photo processing. *Sens. Act. A.* 2002, Sv. **99**, 1–2, stránky 74–77.
- [30] Catadlo, F. a Omastová, M. On the ozone degradation of polypyrrole. *Pol. Degr. Stab.* 2003, Sv. **82**, 3, stránky 487–495.
- [31] Gašparac, R. a Martin, CH. R. Investigations of the mechanism of corrosion inhibition by polyaniline. polyaniline-coated stainless steel in sulfuric acid solution. *J. Electrochem. Soc.* 2001, Sv. **148**, 4, stránky 138–145.
- [32] Bhandari, H., Kumar, S. A. a Dhawan, S. K. Conducting polymer nanocomposites for anticorrosive and antistatic applications. [autor knihy] F. Ebrahimi. *Nanocomposites – New trends and developments*. Intech, 2012, stránky 329–368. (Published Online).
- [33] Janata, J. a Josowicz, M. Conducting polymers in electronic chemical sensors. *Nature Mater.* 2003, Sv. **2**, 1, stránky 19–24.
- [34] Forzani, E. S. a další. A conducting polymer nanojunction sensor for glucose detection. *Nano. Lett.* 2004, Sv. **4**, 9, stránky 1785–1788.
- [35] Wong, P. T. C. a další. Large area conducting polymer composites and their use in microwave absorbing material. *Electron. Lett.* 1992, Sv. **28**, 17, stránky 1651–1653.

- [36] Ansari, R. Polypyrrole conducting electroactive polymers: synthesis and stability studies. *E. J. Chem.* 2006, Sv. **3**, 4, stránky 186–201.
- [37] Moss, B. K. a Burford, R. P. A kinetic study of polypyrrole degradation. *Polymer.* 1992, Sv. **33**, 9, stránky 1902–1908.
- [38] Diaz, A.F., Kanazawa, K. K. a Gardini, G.P. Electrochemical polymerization of pyrrole. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1979, 14, stránky 635–636.
- [39] Ateh, D. D., Navsaria, H. A. a Vadgama, P. Polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues. *J. R. Soc. Interface.* 2006, Sv. **3**, 11, stránky 741–752.
- [40] Kemp, N. T., a další. Effect of ammonia on the temperature-dependent conductivity and thermopower of polypyrrole. *J. Polym. Sci.* 2006, Sv. **44**, 9, stránky 1331–1338.
- [41] Ford, W. K., Duke, C. B. a Salaneck, W. R. Electronic structure of polypyrrole and oligomers of pyrrole. *J. Chem. Phys.* 1982, Sv. **70**, 10, stránky 5030–5039.
- [42] Kanazawa, K.K. a další. Organic metals – Polypyrrole, a stable synthetic metallic polymer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1979, 19, stránky 854–855.
- [43] Pesant, S., a další. Ab initio study of ladder-type polymers: Polythiophene and polypyrrole. *Chem. Phys. Lett.* 2008, Sv. **450**, 4–6, stránky 329–334.
- [44] Brédas, J. L. a Street, G. B. Polarons, bipolarons and solitons in conducting polymers. *Acc. Chem. Res.* 1985, Sv. **18**, 10, stránky 309–315.
- [45] Blinová, N. V. a další. Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation. *Eur. Polym. J.* 2007, Sv. **43**, 6, stránky 2331–2341.
- [46] Venugopal, G. a další. Photoinduced doping and photolithography of methyl-substituted polyaniline. *Chem. Mater.* 1995, Sv. **7**, 2, stránky 271–276.
- [47] Scott, J. C. Matel-organic interface and charge injection in organic electronic device. *J. Vac. Sci. Techno. A.* 2003, Sv. **21**, 3, stránky 521–531.
- [48] Brédas, J.L. a další. Polarons and bipolarons in polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spektrum upon doping. *Phys. Rev.* 1984, Sv. **30**, 2, stránky 1023–1025.
- [49] Otero, T. F., Márquez, M. a Suárez, I. J. Polypyrrole: Diffusion coefficients and degradation by overoxidation. *J. Phys. Chem. B.* 2004, Sv. **108**, 39, stránky 15429–15433.
- [50] Travers, J. P. a další. Is granularity the determining feature for electron transport in conducting polymers? *Synth. Met.* 1999, Sv. **101**, 1–3, stránky 359–362.
- [51] Friend, R. H., Bradley, D. D. C. a Townsend, P. D. Photo-excitation in conjugated polymers. *J Phys. D: Appl. Phys.* 1987, Sv. **20**, 11, stránky 1367–1384.
- [52] Heeger, A. J. a Smith, P. Solution processing of conducting polymers: Opportunities for science and technology. [autor knihy] J. L. Brédas a R. Silbey. *Conjugated polymers: The novel science and technology of highly conducting and nonlinear optically active materials.* Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1991, stránky 141–210.
- [53] Chance, R.R., Brédas, J. L. a Silbey, R. Bipolaron transport in doped conjugated polymers. *Phys. Rev. B.* 1984, Sv. **29**, 8, stránky 4491–4495.

- [54] Mott, N. F. Electrons in disordered structures. *Advan. Phys.* 1967, Sv. **16**, 61, stránky 49–144.
- [55] Yu, D. a další. Variable range hopping conduction in semiconductor nanocrystal solids. *Phys. Rev. Lett.* 2004, Sv. **92**, 21, 216802.
- [56] Maddison, D.S., Unsworth, J. a Roberts, R. B. Electrical conductivity and thermoelectric power of polypyrrole with different doping levels. *Synth. Met.* 1988, Sv. **26**, 1, stránky 99–108.
- [57] Travers, J. P. Transport mechanisms in conducting polymers: Do general behaviour exist? *J. Chim. Phys.* 1998, Sv. **95**, 6, stránky 1427–1432.
- [58] Aydogan, S., Saglam, M. a Turut, A. The temperature dependence of current-voltage characteristics of the Au/polypyrrole/p-Si/Al heterojunctions. *J. Phys. Cond. Matter.* 2006, Sv. **18**, 9, stránky 2665–2675.
- [59] Ohlckers, P. a Pipinys, P. Phonon-assisted tunnelling in charge transport of polypyrrole thin films and nanofibers. *J. Appl. Phys.* 2011, Sv. **109**, 8, 083713 .
- [60] Wang, W., Yu, D. a Tian, F. Photoluminescence of soluble polypyrrole based on N-vinylpyrrole. *J. Lumin.* 2010, Sv. **130**, 3, stránky 494–497.
- [61] Yan, M. a další. Defect quenching of conjugated polymer luminescence. *Phys. Rev. Lett.* 1994, Sv. **73**, 5, stránky 744–747.
- [62] Gupta, N. D. a další. Kinetics of micelle formation and their effect on the optical and structural properties of polypyrrole nanoparticles. *Coll. Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2011, Sv. **385**, 1–3, stránky 55–62.
- [63] Jang, K. S. a další. Observation of photoluminescence in polypyrrole micelles. *Synth. Met.* 2005, Sv. **150**, 2, stránky 127–131.
- [64] Huang, Y. M., Zhai, B-G. a Ma, Q-L. Efficient photoluminescence from thin films of polypyrrole. *Mater. Sci. For.* 2011, Sv. **663**, 1, stránky 300–303.
- [65] Cheung, K. M., Bloor, D. a Stevens, G. C. The influence of unusual counterions on the electrochemistry and physical properties of polypyrrole. *J. Mater. Sci.* 1990, Sv. **25**, 9, stránky 3814–3837.
- [66] Lim, Y. S. Polypyrrole/graphene composite films synthesized via potentiostatic deposition. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, Sv. **129**, 1, stránky 224–229.
- [67] Scienza, L. C. a Thompson, G. E. Preparation and surface analysis of PPy/SDBS films on aluminum substrates. *Polímeros.* 2001, Sv. **11**, 3, stránky 142–148.
- [68] Omastová, M. a další. Electrochemical preparation of thick porous polypyrrole layers. *Synth. Met.* 1993, Sv. **53**, 2, stránky 227–235.
- [69] Turcu, R. a další. FTIR reflectance studied of electrochemically prepared polypyrrole films. *Appl. Phys. A.* 1998, Sv. **67**, 3, stránky 283–287.
- [70] Li, C. M. a další. Electrochemical thin film deposition of polypyrrole on different substrates. *Surf. Coat. Technol.* 2005, Sv. **198**, 1–3, stránky 474–474.
- [71] Vernitskaya, T. V. a Efimov, O. N. Polypyrrole: A conductive polymer; its synthesis, properties and applications. *Russ. Chem. Rev.* 1997, Sv. **66**, 5, stránky 443–457.

- [72] Etaiw, S. E. H., Ibrahim, M. S. a El-Azim, D. M. A. Supramolecular host-guest systems constructed of pyrrole derivatives and 3D-coordination polymers. *J. Mater. Sci.* 2010, Sv. **45**, 9, stránky 2474-2483.
- [73] Wang, H., Lin, T. a Kaynak, A. Polypyrrole nanoparticles and dye absorption properties. *Synth. Met.* 2005, Sv. **151**, 2, stránky 136–140.
- [74] Zotti, G. a další. Potential-driven conductivity of polypyrroles, poly-N-alkylpyrroles, and polythiophenes: Role of the pyrrole NH moiety in the doping-charge dependence of conductivity. *Chem. Mater.* 2003, Sv. **15**, 24, stránky 4642–4650.
- [75] Kopecký, D. a další. Doped polypyrrole for MAPLE deposition: Synthesis and characterization. *Synth. Met.* 2010, Sv. **160**, 9–10, stránky 1081–1085.
- [76] Kim, J. a další. Fabrication and characterization of conductive polypyrrole thin film prepared by in situ vapor-phase polymerization. *Synth. Met.* 2003, Sv. **132**, 3, stránky 309–313.
- [77] Selvaraj, M. a další. Synthesis and characterization of polypyrrole composites for corrosion protection of steel. *J. Appl. Pol. Sci.* 2010, Sv. **116**, 3, stránky 1524–1537.
- [78] Dhawan, S. K. a Trivedi, D. C. Thin conducting polypyrrole film on insulating surface and its applications. *Bull. Mat. Sci.* 1999, Sv. **16**, 5, stránky 371–380.
- [79] Lee, C. Y. a další. Electromagnetic interference shielding by using conductive polypyrrole and metal compound coated on fabrics. *Polym. Adv. Techno.* 2002, Sv. **13**, 8, stránky 577–583.
- [80] Pernaut, J-M. a Reynolds, J. R. Use of conducting electroactive polymers for drug delivery and sensing of bioactive molecules. A redox chemistry approach. *J. Phys. Chem. B.* 2000, Sv. **104**, 17, stránky 4080–4090.
- [81] Chougele, M. A. a další. Novel method for fabrication of room temperature polypyrrole – ZnO nanocomposite NO₂ sensor. *Meas.* 2012, Sv. **45**, 8, stránky 1989–1996.
- [82] Pan, L. a další. An ultra-sensitive resistive pressure sensor based on hollow-sphere microstructure induced elasticity in conducting polymer film. *Nature Commun.* 2013, Sv. **5**, 3002, stránky 1–8.
- [83] Talaie, A. a Romagnoli, J. A. An integrated artificial neural network polymer-based pH sensor: A new engineering perspective to conductive polymer technology. *Synth. Met.* 1996, Sv. **82**, 3, stránky 231–235.
- [84] Gaoquan, S. a Hua, B. Gas sensors based on conducting polymers. *Sensors.* 2007, Sv. **7**, 3, stránky 267–307.
- [85] Wang, G. J. a další. An aqueous rechargeable lithium battery based on doping and intercalation mechanisms. *J. Sol. State Electrochem.* 2010, Sv. **14**, 5, stránky 865–869.
- [86] Lee, Y. H. High-capacitance supercapacitors using a nanocomposite electrode of single-walled carbon nanotube and polypyrrole. *J. Electrochem. Soc.* 2002, Sv. **149**, 8, stránky 1058–1062.
- [87] Wegner, G. Ultrathin layers: Innovation through research. *Adv. Mater.* 1991, Sv. **3**, 1, stránky 8–9.

- [88] Rezek, B. a další. Photovoltage effect in polypyrrole-diamond nanosystems. *Diam. Relat. Mater.* 2009, Sv. **18**, 2–3, stránky 249–252.
- [89] Bloor, D. Molecular electronics – Totally organic transistors. *Nature*. 1991, Sv. **349**, 6312, stránky 738–740.
- [90] Smela, E. Conjugated polymer actuators for biomedical applications. *Adv. Mater.* 2003, Sv. **15**, 6, stránky 481–494.
- [91] Carroll, D., Lieberwirth, I. a Redmond, G. Microcavity effects and optically pumped lasing in single conjugated polymer nanowires. *Nature Nano*. 2007, Sv. **10**, 2, stránky 180–184.
- [92] *Photoluminescence study of light-induced modifications of (electro) chemically prepared polypyrrole*. Galář, P. a další. 2012. Proc. of the XII. Workshop of Physical Chemists and Electrochemists, stránky 61–63.
- [93] Čermák, J. a další. Electrochemical synthesis and electronic properties of polypyrrole on intrinsic diamond. *Diam. Relat. Mater.* 2009, Sv. **18**, 9, stránky 1098–1101.
- [94] Omastová, M., Pionteck, J. a Trchová, M. Properties and morphology of polypyrrole containing a surfactant. *Synth. Met.* 2003, Sv. **135–136**, 1, stránky 437–438.
- [95] Masuda, H. a Kaeriyama, K. Comparative study on poly(3-alkylpyrroles). *J. Mater. Sci.* 1991, Sv. **26**, 20, stránky 5637–5643.
- [96] Masuda, H. a Asano, D. K. Preparation and properties of polypyrrole. *Synth. Met.* 2003, Sv. **135–136**, 1, stránky 43–44.
- [97] Brédas, J. L. a další. Chain-length dependence of electronic and electrochemical properties of conjugated systems: polyacetylene, polyphenylene, polythiophene, and polypyrrole. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, Sv. **105**, 22, stránky 6555–6559.
- [98] Prael, S. Oregon medical laser center. [Online] [Citace: 10. 7. 2014] <http://omlc.org/spectra/PhotochemCAD/html/055.html>.
- [99] Zaitsev, A. M. *Optical properties of diamond – Data handbook*. Berlin: Springer, 2001.
- [100] Mikat, J. a další. Raman spectroscopy of conducting polypyrrole under high pressure. *Phys. Rev. B*. 2002, Sv. **65**, 17, 174202 .
- [101] Fučíková, A. a další. Silicon nanocrystals and nanodiamonds in live cells: Photoluminescence characteristics, cytotoxicity and interaction with cell cytoskeleton. *RSC Adv*. 2014, Sv. **4**, 20, stránky 10334–10342.
- [102] Pike, A. P. a další. Covalent and non-covalent attachment and patterning of polypyrrole at silicon surfaces. *Adv. Mater.* 2003, Sv. **15**, 3, stránky 254–257.
- [103] Rothberg, L. J. a další. Photophysics of phenylenevinylene polymers. *Synth. Met.* 1996, Sv. **80**, 1, stránky 41–58.
- [104] Korovyanka, O. J. a další. Photoexcitation dynamics in regioregular and regiorandom polythiophene films. *Phys. Rev. B*. 2001, Sv. **64**, 23, 235122.
- [105] Friend, R. H. a další. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*. 1999, Sv. **397**, 6715, stránky 121–128.

- [106] Cornil, J. a další. Influence of interchain interactions on the adsorption and luminescence of conjugated oligomers and polymers: A quantum-chemical characterization. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, Sv. **120**, 6, stránky 1289–1299.
- [107] *An optically detected magnetic resonance study of recombination mechanisms in polythiophene.* Hess, B. C. a další. 1988. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Sv. **109**, stránky 363–369.
- [108] Stafström, J. Fagerström J. and S. Inter- and intrachain electron-hole recombination in polythiophene. *Synth. Met.* 1997, Sv. **85**, 1, stránky 1065–1068.
- [109] Rothberg, L. J. a další. Intrinsic and extrinsic constraints on phenylenevinylene polymer electroluminescence. *Synth. Met.* 1996, Sv. **78**, 3, stránky 231–236.
- [110] Harrison, N. T. a další. Singlet intrachain exciton generation and decay in poly(p-phenylenevinylene). *Phys. Rev. Lett.* 1996, Sv. **77**, 9, stránky 1881–1884.
- [111] Pelant, I. a Valenta, J. *Luminiscence Spectroscopy of Semiconductors*. Oxford: Oxford University Press, 2012.
- [112] Mark, E. J. Ultraviolet radiation and polymers. [autor knihy] A. L. Andrady. *Physical properties of polymers handbook*. New York: Springer, 2007.
- [113] Lee, S, Lee, J. Y. a Lee, H. Solvent effects on the characteristics of conductive and luminescent polymers. *Synth. Met.* 1999, Sv. **101**, 1–3, stránky 248–249.
- [114] Samuel, I. D., Rumbles, G. a J., Collison C. Efficient interchain photoluminescence in a high-electron-affinity conjugated polymer. *Phys. Rev. B.* 1995, Sv. **52**, 16, stránky 11573–11576.
- [115] Harlov, G. E. Following the historie of diamonds. [autor knihy] E., Harlov G. *Nature of diamonds*. Cambridge: Cambridge Univesity Press, 1998, stránky 116–136.
- [116] Ciriaco, S. Diamonds in early modern Venice: Technology, products and international competition. [autor knihy] I. Inkster. *History of Technology, volume 32*. London: Bloombury Academic, 2014, stránky 67–87.
- [117] Konstanty, J. Historical development of diamond tools. *Powder metallurgy diamond tools*. Oxford: Elsevier, 2005, stránky 2-4.
- [118] Spear, K. E. a Dismukes, J. P. *Synthetic diamond: Emerging CVD science and technology*. New York: Wiley, 1994.
- [119] Bundy, F. P. a další. Man-made diamonds. *Nature*. 1955, Sv. **176**, 4471, stránky 51–55.
- [120] Danilenko, V. V. On the discovery of detonation nanodiamond. [autor knihy] Shenderova O. A a Gruen D. M. *Ultrananocrystalline diamond: Synthesis, properties, and applications*. Kiev: Elsevier Inc., 2006, stránky 335–345.
- [121] Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon. *Mater. Sci. Eng. R.* 2002, Sv. **37**, 4–6, stránky 129–281.
- [122] Shenderova, O. A. a Gruen, D. M. *Ultrananocrystalline diamond: Syntheses, properties, and applications*. Oxford: Elsevier, 2012.
- [123] Nazaré, M. H. a Neves, A. J. *Properties, growth and applications of diamond*. London: INSPEC, 2001.

- [124] Narayan, R. *Diamond-based materials for biomedical applications*. Cambridge: Woodhead, 2013.
- [125] Williams, O. A. Nanocrystalline diamond. *Diam. Relat. Mater.* 2011, Sv. **20**, 5–6, stránky 621–640.
- [126] Bain and Company, Inc. The global diamond report 2014. [Online] [Citace: 2. 2. 2015] http://www.bain.com/Images/BAIN_REPORT_The_Global_Diamond_Report_2014.pdf.
- [127] Harrison, W. A. *Electronic structure and the properties of solids: The physics of the chemical bond*. San Francisco: Freeman, 1980.
- [128] Hornyak, G. L. a další. Carbon-based nanomaterials. *Introduction to nanomaterial*. Boca Raton: CRC press, 2008, stránky 383–435.
- [129] Klein, C.A. a Cardinale, G. F. Young's modulus and Poisson's ratio of CVD diamond. *Diam. Relat. Mater.* 1993, Sv. **2**, 5–7, stránky 918–923.
- [130] Sekaric, L. a další. Nanomechanical resonant structures in nanocrystalline diamond. *Appl. Phys. Lett.* 2002, Sv. **81**, 23, stránky 4455–4457.
- [131] Stoupin, S. a Shvyd'ko, Y. V. Ultraprecise studies of the thermal expansion coefficient of diamond using backscattering x-ray diffraction. *Phys. Rev. B.* 2011, Sv. **83**, 10, 104102.
- [132] Read, P.G. *Luminescent, electrical and thermal properties of gemstones*. *Gemmology*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1991, stránky 144–160.
- [133] Mildren, R. P. Intrinsic optical properties of diamond. [autor knihy] R. P. Mildren a J. R. Rabeau. *Optical engineering of diamond*. Singapore: Wiley, 2013, stránky 1–34.
- [134] Collins, A. T. Intrinsic and extrinsic absorption and luminescence in diamond. *Phys. B Condens. Matter.* 1993, Sv. **185**, 1–4, stránky 284–296.
- [135] Bull, S.J. a Matthews, A. Diamond for wear and corrosion applications. *Diam. Relat. Mater.* 1992, Sv. **1**, 10–11, stránky 1049–1064.
- [136] Kalish, R. Doping of diamond. *Carbon.* 1999, Sv. **37**, 5, stránky 781–785.
- [137] Erasmus, C. S. a další. Natural diamonds – Major, minor and trace impurities in relation to source and physical properties. *J. Radional. Chem.* 1977, Sv. **38**, 1, stránky 133–146.
- [138] Mainwood, A. Substitutional impurities in diamond. *J. Phys. C: Sol. State Phys.* 1979, Sv. **12**, 13, stránky 2543–2549.
- [139] Thonke, K. The Boron acceptor in diamond. *Semicond. Sci. Technol.* 2003, Sv. **18**, 3, stránky 20–26.
- [140] Farrer, R. G. On The substitutional nitrogen donor in diamond. *Sol. State Commun.* 1969, Sv. **7**, 9, stránky 685–688.
- [141] *Cubic lattice parameter of diamond doped with phosphorus*. Voronov, O. A. a Rakhmanina, A. V. *Electrochem. Soc. Proc.* 1998, Sv. 97, 32, stránky 96–98.
- [142] Kalish, R. The search for donors in diamond. *Diam. Relat. Mater.* 2001, Sv. **10**, 9–10, stránky 1749–1755.

- [143] Nishitani-Gamo, M. a další. Homoepitaxial diamond growth with sulfur-doping by microwave plasma-assisted chemical vapor deposition. *Thin Sol. Films.* 2001, Sv. **382**, 1–2, stránky 113–123.
- [144] Ueda, K. a Kasu, M. Beryllium-doped single-crystal diamond grown by microwave plasma CVD. *Diam. Relat. Mater.* 2009, Sv. **18**, 2–3, stránky 121–123.
- [145] Luong, J.H., Male, K. B. a Glennon, J. D. Boron-doped diamond electrode: Synthesis, characterization, functionalization and analytical applications. *Analyst.* 2009, Sv. **134**, 10, stránky 1965–1979.
- [146] Rezek, B. a další. Effect of protein inter-layers on cell-diamond FET characteristics. *Biosens. Bioelectron.* 2010, Sv. **26**, 4, stránky 1307–1312.
- [147] Suzuki, M. a další. Electrical properties of B-related acceptor in B-doped homoepitaxial diamond layers grown by microwave plasma CVD. *Diam. Relat. Mater.* 2004, Sv. **13**, 1, stránky 198–202.
- [148] Koizumi, S. a další. Ultraviolet emission from a diamond p-n junction. *Science.* 2001, Sv. **292**, 5523, stránky 1899–1901.
- [149] Sque, S. J., Jones, R. a Briddon, P. R. Structural, electronic and interaction of hydrogen and oxygen on diamond surfaces. *Phys. Rev. B.* 2006, Sv. **73**, 8, 085313.
- [150] Wenmackers, S. a další. Diamond-based DNA sensors: Surface functionalization and read-out strategies. *Phys. Stat. Sol. (a).* 2009, Sv. **206**, 3, stránky 391–408.
- [151] Torrenco, S. Surface functionalization and characterization of diamond thin films for sensing applications. *Disertační práce* 2010. University of Trento, Italy.
- [152] Landstrass, M.I. a Ravi, K.V. Resistivity of chemical vapor deposited diamond films. *Appl. Phys. Lett.* 1989, Sv. **55**, 10, stránky 975–977.
- [153] Williams, O. A. a Jackman, R. B. Surface conductivity on hydrogen terminated diamond. *Semicond. Sci. Technol.* 2003, Sv. **18**, 3, stránky 34–40.
- [154] Maki, T. a další. Hydrogenating effect of single-crystal diamond surface. *Jap. J. Appl. Phys.* 1992, Sv. **31**, 10, stránky 1446–1449.
- [155] Hayashi, K. a další. Study of the effect of hydrogen on transport properties in chemical vapor deposited diamond films by Hall measurements. *Appl. Phys. Lett.* 1996, Sv. **68**, 3, stránky 376–378.
- [156] Maier, F. a další. Origin of surface conductivity in diamond. *Phys. Rev. Lett.* 2000, Sv. **85**, 16, stránky 3472–3475.
- [157] Chakrapani, V. a další. Electrochemical pinning of the fermi level: Mediation of photoluminescence from gallium nitride and zinc oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, Sv. **130**, 39, stránky 12944–12952.
- [158] Aleksov, A. a další. RF performance of surface channel diamond FETs with sub-micron gate length. *Diam. Relat. Mater.* 2002, Sv. **11**, 3–6, stránky 382–386.
- [159] Banno, T. a další. Fabrication of diamond single-hole transistors using AFM anodization process. *Diam. Relat. Mater.* 2002, Sv. **11**, 3–6, stránky 387–391.
- [160] Garrido, J. A. a další. pH sensors based on hydrogenated diamond surfaces. *Appl. Phys. Lett.* 2005, Sv. **86**, 7, 073504.

- [161] Saravia, L. R. a Brust, D. Band structure and interband optical absorption in diamond. *Phys. Rev.* 1968, Sv. **170**, 3, stránky 683–686.
- [162] Peter, F. Über Brechungsindizes und Absorptionskonstanten des Diamanten zwischen 644 und 226 m μ . *Z. Phys. A Hadrons Nucl.* 1923, Sv. **15**, 1–2, stránky 358–368.
- [163] Edwards, D. a Philipp, H.R. *Handbook of optical constants of solids*. Orlando: Academic Press, 1985, stránky 665–673.
- [164] Sauer, R., Teofilov, N a Thonke, K. Exciton condensation in diamond. *Diam. Relat. Mater.* 2004, Sv. **13**, 4–8, stránky 691–699.
- [165] Takiyama, K. a další. Photoluminescence and decay kinetics of indirect free excitons in diamonds under the near-resonant laser excitation. *Sol. State Commun.* 1996, Sv. **99**, 11, stránky 793–797.
- [166] Kozák, M., Trojánek, F. a Malý, P. Large prolongation of free-exciton photoluminescence decay in diamond by two-photon excitation. *Opt. Lett.* 2012, Sv. **37**, 11, stránky 2049–2051.
- [167] Thonke, K. a další. Electron-hole drops in synthetic diamond. *Diam. Relat. Mater.* 2000, Sv. **9**, 3–6, stránky 428–431.
- [168] Kozák, M. Studium optických nelinearit v polovodičích a polovodičových nanostrukturách. *Disertační práce* 2013. Karlova Univerzita v Praze, MFF.
- [169] Dischler, B. Intrinsic defects and their associates in diamond. *Handbook of spectral lines in diamond*. Berlin: Springer, 2012, stránky 239–302.
- [170] Collins, A. T. The Characterisation of point defects in diamond by luminescence spectroscopy. *Diam. Relat. Mater.* 1992, Sv. **1**, 5–6, stránky 457–469.
- [171] Breeding, Ch. M. a Shigley, J. E. The "type" classification system of diamonds and its importance in gemology. *Gems Gemol.* 2009, Sv. **45**, 2, stránky 96–111.
- [172] Tang, CH. L. Color center lasers. *Methods of experimental physics – Quantum electronics, part B*. New York: Academic Press, 1979, stránky 1-51.
- [173] Aharonovich, I. a další. Diamond-based single-photon emitters. *Rep. Prog. Phys.* 2011, Sv. **74**, 7, 076501.
- [174] Schirhagl, R. a další. Nitrogen-vacancy center in diamond: Nanoscale sensors of physics and biology. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2014, Sv. **65**, 1, stránky 83–105.
- [175] Prawer, S. a Aharonovich, I. *Quantum information processing with diamond*. Cambridge: Woodhead, 2014.
- [176] Beveratos, A. a další. Single photon quantum cryptography. *Phys. Rev. Lett.* 2002, Sv. **89**, 18–29, 187901.
- [177] Mildren, R. a Rabeau, J. Nitrogen-vacancy color centres in diamond: Properties, synthesis, and applications. *Optical engineering of diamond*. Hong Kong: Wiley, 2013, stránky 143–176.
- [178] Neu, E., Agio, M. a Becher, CH. Photophysics of single silicon vacancy center in diamond: Implication for single photon emission. *Opt. Express.* 2012, Sv. **20**, 18, stránky 19956–19971.

- [179] Fecht, H. J. a Brühne, K. Microcrystalline vs nanocrystalline diamonds. *Carbon-based nanomaterials and hybrids: Synthesis, properties, applications, and economic aspects*. Boca Raton: Taylor and Francis, 2014, stránky 17–28.
- [180] Rezek, B., Ukrajinstev, E. a Kromka, A. Optimizing atomic force microscopy for characterization of diamond-protein interfaces. *Nano. Express*. 2011, Sv. **6**, 1, 377.
- [181] Deuerler, F. a další. Diamond films for wear protection of hardmetal tools. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*. 2002, Sv. **20**, 2, stránky 115–120.
- [182] Gi, R. S. a další. Possibility of realizing a gas sensor using surface conductive layer on diamond films. *Jap. J. Appl. Phys.* 1997, Sv. **36**, 4, stránky 2057–2060.
- [183] Ikeda, T. a další. Effect of the sp^2 carbon phase on n-type conduction in nanodiamond films. *J. Appl. Phys.* 2008, Sv. **104**, 7, 073720.
- [184] Chu, P. K. a Li, L. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. *Mat. Chem. Phys.* 2005, Sv. **96**, 3, stránky 253–277.
- [185] Bachmann, P. K. a Wiechert, D. U. Optical characterization of diamond. *Diam. Relat. Mater*. 1992, Sv. **1**, 2–4, stránky 422–433.
- [186] Johansson, E. a Carlsson, J.-O. Effect of atomic hydrogen on the surface topography of chemically vapour deposited diamond films: An atomic force microscopy study. *Diam. Relat. Mater*. 1995, Sv. **4**, 2, stránky 155–163.
- [187] Ferrari, A. C. a Robertson, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. 2004, Sv. **362**, 1824, stránky 2477–2512.
- [188] Fortunato, W. a další. Crystalline quality and phase purity of CVD diamond films studied by raman spectroscopy. *J. Mater. Sci.* 2007, Sv. **42**, 17, stránky 7331–7336.
- [189] Torrenco, S. a další. XPS and ToF-SIMS investigation of nanocrystalline diamond oxidized surfaces. *Appl. Surf. Sci.* 2013, Sv. **276**, 1, stránky 101–111.
- [190] Bergman, L. a další. Microphotoluminescence and raman scattering study of defect formation in diamond films. *J. Appl. Phys.* 1992, Sv. **73**, 8, stránky 3951–3956.
- [191] Jackson, W. B. a další. Photothermal deflection spectroscopy and detection. *Appl. Opt.* 1971, Sv. **20**, 8, stránky 1333–1344.
- [192] Remeš, Z. a další. High optical quality nanocrystalline diamond with reduced non-diamond contamination. *Diam. Relat. Mater*. 2010, Sv. **19**, 5–6, stránky 453–456.
- [193] Burikov, S. A. a další. Revelation of ion hydration in raman scattering spectral bounds of water. *Las. Phys.* 2007, Sv. **17**, 9, stránky 1–7.
- [194] Dzurňák, B. a další. Ultrafast photoluminescence spectroscopy of H- and O-terminated nanocrystalline diamond films. *Diam. Relat. Mater*. 2011, Sv. **20**, 8, stránky 1155–1159.
- [195] Němec, P. a další. Ultrafast dynamics of photoexcited charge carriers in nanocrystalline diamond. *Appl. Phys. Lett.* 2008, Sv. **93**, 8, 083102.

- [196] Keblinski, P. a další. On the nature of grain boundaries in nanocrystalline diamond. *Nanostruc. Mater.* 1999, Sv. **12**, 1–4, stránky 339–344.
- [197] Carey, J. D. a Silva, S. R. P. Disorder, clustering and localization effect in amorphous carbon. *Phys. Rev. B.* 2004, Sv. **70**, 23, 235417.
- [198] Farztdinov, V. M. a další. Ultrafast optical response of carbon films. *J. Phys. Chem. B.* 2000, Sv. **104**, 2, stránky 220–227.
- [199] Karabutov, A. V., Frolov, V. D. a Konov, V. I. Diamond/sp²-bonded carbon structures: Quantum well field electron emission? *Diam. Relat. Mater.* 2001, Sv. **10**, 3–7, stránky 840–846.
- [200] Nebel, Ch. E. Electronic properties of CVD diamond. *Semicond. Sci. Technol.* 2003, Sv. **18**, 3, stránky 1–11.
- [201] Couvy, H. a další. Nanohardness and Young's modulus of nanopolycrystalline diamond. *Scr. Mater.* 2011, Sv. **64**, 11, stránky 1019–1022.
- [202] Holt, K. B. a další. Redox properties of undoped 5 nm diamond nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, Sv. **10**, 2, stránky 303–310.
- [203] Balandin, A. A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon material. *Nature Mater.* 2011, Sv. **10**, 8, stránky 569–581.
- [204] Gajewski, W. a další. Electronic and optical properties of boron-doped nanocrystalline diamond films. *Phys. Rev. B.* 2009, Sv. **79**, 4, 045206.
- [205] Nesládek, M. a další. Superconductivity B-doped nanocrystalline diamond thin films: Electrical transport and raman spectra. *Appl. Phys. Lett.* 2006, Sv. **88**, 23, 23211.
- [206] Hubík, P. Transport properties of hydrogen-terminated nanocrystalline diamond. *Diam. Relat. Mater.* 2012, Sv. **24**, 1, stránky 63–68.
- [207] Welch, J. O. a další. The influence of surface functionalization on the electrical properties and thermal stability of nanodiamonds. *J. Appl. Phys.* 2014, Sv. **116**, 13, 133708.
- [208] Barklie, R. C. a další. An EPR study of defects in hydrogenated amorphous carbon thin films. *Diam. Relat. Mater.* 1998, Sv. **7**, 6, stránky 864–868.
- [209] Musale, D. V., Sainkar, S. R. a Kshirsagar, S. T. Raman, photoluminescence and morphological studies of Si- and N-doped diamond films grown on Si(100) substrate by hot-filament chemical vapor deposition technique. *Diam. Relat. Mater.* 2002, Sv. **11**, 1, stránky 75–86.
- [210] Birrell, J. a další. Bonding structure in nitrogen doped ultrananocrystalline diamond. *J. Appl. Phys.* 2003, Sv. **93**, 9, stránky 5606–5612.
- [211] Gan, L. a další. The effect of grain boundaries and adsorbates on the electrical properties of hydrogenated ultra nano crystalline diamond. *Diam. Relat. Mater.* 2009, Sv. **18**, 9, stránky 1118–1122.
- [212] Godet, C. Physics of bandtail hopping in disordered carbon. *Diam. Relat. Mater.* 2003, Sv. **12**, 2, stránky 159–165.
- [213] Achatz, P. a další. Structural, optical, and electronic properties of nanocrystalline and ultrananocrystalline diamond thin films. *Phys. Stat. Sol. (a)*. 2007, Sv. **204**, 9, stránky 2874–2880.

- [214] Hurd, C. M. Quantum tunnelling and the temperature dependent DC conduction in low-conductivity semiconductors. *J. Phys. C: Sol. State Phys.* 1985, Sv. **18**, 35, stránky 6487–6499.
- [215] Williams, O. A. a další. Growth, electronic properties and application of nanodiamond. *Diam. Relat. Mater.* 2008, Sv. **17**, 7–10, stránky 1080–1088.
- [216] Nesládek, M., Meykens, K. a Stals, L. M. Origin of characteristic subgap optical absorption in CVD diamond films. *Phys. Rev. B.* 1996, Sv. **54**, 8, stránky 5552–5561.
- [217] Remeš, Z., Kromka, A. a Vaněček, M. Towards optical-quality nanocrystalline diamond with reduced non-diamond content. *Phys. Stat. Sol. (a)*. 2009, Sv. **206**, 9, stránky 2004–2008.
- [218] Vaněček, M. a další. Evidence for the principal defect states in CVD diamond films: Optical study. *Diam. Relat. Mater.* 1996, Sv. **5**, 9, stránky 952–957.
- [219] Achatz, P. a další. Optical properties of nanocrystalline diamond thin films. *Appl. Phys. Lett.* 2006, Sv. **88**, 10, 101908.
- [220] Zapol, P. a další. Tight-binding molecular-dynamics simulation of impurities in ultrananocrystalline diamond grain boundaries. *Phys. Rev. B.* 2001, Sv. **65**, 4, 045403.
- [221] Khong, Y. L., Collins, A. T. a Allers, L. Luminescence decay time studies and time-resolved cathodoluminescence spectroscopy of CVD diamond. *Diam. Relat. Mater.* 1994, Sv. **3**, 7, stránky 1023–1027.
- [222] Roy, D., Barber, Z. H. a Clyne, T. W. Strain gradients along the growth direction in thin diamond film deposited on silicon wafer. *J. Appl. Phys.* 2003, Sv. **94**, 1, stránky 136–139.
- [223] Robins, L. H., Farabaugh, E. N. a Feldman, A. Inverse correlation between the intensity of luminescence excited by electrons and by visible light in chemical-vapor-deposited diamond films. *Phys. Rev. B.* 1991, Sv. **43**, 11, stránky 9102–9107.
- [224] Zhou, X. a další. X-ray excited optical luminescence from diamond thin films: The contribution of sp- and h-bonded carbon to the luminescence. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, Sv. **129**, 6, stránky 1476–1477.
- [225] Aleksenskii, A. E. a další. Optical properties of nanodiamond layers. *Phys. Sol. State.* 2001, Sv. **43**, 1, stránky 145–150.
- [226] Zhao, F. L. a další. Ultrafast optical emission of nanodiamond induced by laser excitation. *Appl. Phys. Lett.* 2004, Sv. **85**, 6, stránky 914–916.
- [227] Iakoubovskii, K. a Adiaenssens, G. J. Characterization of the broad green band luminescence in CVD and synthetic Ib diamond. *Diam. Relat. Mater.* 2000, Sv. **9**, 3–6, stránky 1017–1020.
- [228] Turukhin, A. V. a další. Picosecond photoluminescence decay of Si-doped chemical-vapor-deposited diamond films. *Phys. Rev. B.* 1996, Sv. **54**, 23, stránky 16448–16451.
- [229] Preclíková, J. a další. Light-assisted adsorption processes in nanocrystalline diamond membranes studied by femtosecond laser spectroscopy. *Diam. Relat. Mater.* 2010, Sv. **19**, 7, stránky 918–922.

- [230] Dzurňák, B. a další. Subgap photoluminescence spectroscopy of nanocrystalline diamond films. *Diam. Relat. Mater.* 2009, Sv. **18**, 5–8, stránky 776–778.
- [231] Bergman, L. a další. The origin of the broadband luminescence and the effect of nitrogen doping on the optical properties of diamond films. *J. Appl. Phys.* 1994, Sv. **76**, 5, stránky 3020–3027.
- [232] Smith, B. R., Gruber, D. a Plokhotnik, T. The effect of surface oxidation on luminescence of nano diamonds. *Diam. Relat. Mater.* 2010, Sv. **19**, 4, stránky 314–318.
- [233] Preclíková, J. a další. Ultrafast photoluminescence of nanocrystalline diamond films. *Phys. Stat. Sol. (a)*. 2008, Sv. **205**, 9, stránky 2154–2157.
- [234] Chen, C. W. a Robertson, J. Nature of disorder and localization in amorphous carbon. *J. Non-Cryst. Solids*. 1998, Sv. **227–230**, 1, stránky 602–606.
- [235] Rusli, G., Robertson, J. a Amaratunga, A. J. Photoluminescence behaviour of hydrogenated amorphous carbon. *J. Appl. Phys.* 1996, Sv. **80**, 5, stránky 2998–3003.
- [236] Mochalin, V. N. a další. The Properties and applications of nanodiamonds. *Nature Nanotech.* 2012, Sv. **7**, 1, stránky 11–23.
- [237] Dobrinets, I. A., Victor, G. a Zaitsev, A. M. *HPHT-treated diamonds: Diamonds forever*. Berlin: Springer, 2013.
- [238] Dubrovinskaia, N. a další. High-pressure/High-temperature synthesis and characterization of boron-doped diamond. *Z. Naturforsch.* 2006, Sv. **61**, 12, stránky 1561–1565.
- [239] Liang, Z. Z. a další. Synthesis of HPHT diamond containing high concentration of nitrogen impurities using NaN_3 as dopant in metal-carbon system. *Diam. Relat. Mater.* 2005, Sv. **14**, 11–12, stránky 1932–1935.
- [240] Schmetzer, K. High pressure high temperature treatment of diamonds – A review of the patent literature from five decades (1960–2009). *J. Gem.* 2010, Sv. **32**, 1–4, stránky 52–81.
- [241] Gogotsi, Y. a Presser, V. *Carbon Nanomaterials*. Boca Raton: CRC Press, 2014, stránky 251–278.
- [242] Schwander, M. a Partes, K. A review of diamond synthesis by CVD processes. *Diam. Relat. Mater.* 2011, Sv. **20**, 9, stránky 1287–1301.
- [243] Liu, H. a Dandy, D. S. *Diamond CVD techniques. Diamond chemical vapor deposition: Nucleation and early growth stages*. New Jersey: Noyes Publications, 1995, stránky 14–45.
- [244] Dolmatov, V. Y. Detonation synthesis ultradispersed diamonds: Properties and applications. *Russ. Chem. Rev.* 2001, Sv. **70**, 7, stránky 607–626.
- [245] Kharisov, B. I., Kharissova, O. V. a Chávez-Guerrero, L. Synthesis techniques, properties, and applications of nanodiamonds. *Synth. React. Inorg. M.* 2010, Sv. **40**, 2, stránky 84–101.
- [246] Khachatryan, A. K. a další. Graphite-to-diamond transformation induced by ultrasound cavitation. *Diam. Relat. Mater.* 2008, Sv. **17**, 6, stránky 931–936.

- [247] Davidson, J. L. a další. Application of nanodiamond. [autor knihy] D. M. Gruen, O. A. Shenderova a A. Y. Vul. *Synthesis, properties and applications of ultrananocrystalline diamond*. Dordrecht: Springer, 2004, stránky 357–395.
- [248] Olborska, A. a další. Amorphous diamond – Biomaterial for implant coatings. *Diam. Relat. Mater.* 1994, Sv. **3**, 4, stránky 899–891.
- [249] Martin, H. B. a další. Hydrogen and oxygen evolution on boron-doped diamond electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 1996, Sv. **143**, 6, stránky 133–136.
- [250] Kohn, E., Gluche, P. a Adamschik, M. Diamond MEMS – A new emerging technology. *Diam. Relat. Mater.* 1999, Sv. **8**, 2–5, stránky 934–940.
- [251] Davydova, M. a další. Selective detection of phosgene by nanocrystalline diamond layer. *Phys. Stat. Sol. (a)*. 2009, Sv. **206**, 9, stránky 2070–2073.
- [252] Kania, D. R. a další. Diamond radiation detectors. *Diam. Relat. Mater.* 1993, Sv. **2**, 5–7, stránky 1012–1019.
- [253] Wang, L. a další. A nanocrystalline CVD diamond film as an x-ray radiation detector. *Semicond. Sci. Technol.* 2007, Sv. **22**, 2, stránky 128–131.
- [254] Angelone, M. a další. Neutron detection and dosimetry using polycrystalline CVD diamond detectors with high collection efficiency. *Radiat. Prot. Dosimetry*. 2006, Sv. **120**, 1–4, stránky 345–348.
- [255] Pennisi, C. P. a Alcaide, M. Nanocrystalline diamond films for biomedical applications. [autor knihy] S. Cao a H. Zhu. *Frontiers in biomaterials*. Bentham Books, 2014, stránky 70–100. (Published Online).
- [256] Chang, Y.–R. a další. Mass production and dynamic imaging of fluorescent nanodiamonds. *Nature Nanotech.* 2008, Sv. **3**, 5, stránky 284–288.
- [257] Purto, K.V. a další. Nanodiamonds as carriers for address delivery of biologically active substances. *Nanoscale Res. Lett.* 2010, Sv. **5**, 3, stránky 631–636.
- [258] Schrand, A. M., Hens, S. A. C. a Shenderova, O. A. Nanodiamond particles: Properties and perspectives for bioapplications. *Crit. Rev. Sol. Stat. Mater. Sci.* 2009, Sv. **34**, 1–2, stránky 18–74.
- [259] Qureshi, A. a další. Nanocrystalline diamond film for biosensor applications. *Diam. Relat. Mater.* 2010, Sv. **19**, 5–6, stránky 457–461.
- [260] Robertson, J. Comparison of diamond-like carbon to diamond for applications. *Phys. Stat. Sol. (a)*. 2008, Sv. **205**, 9, stránky 2233–2244.
- [261] Wei, Q. a další. Mechanical properties of diamond-like carbon composite thin films prepared by pulsed laser deposition. *Comp. Part B Eng.* 1999, Sv. **30**, 7, stránky 675–684.
- [262] Casiraghi, C. a další. Dynamic roughening of tetrahedral amorphous carbon. *Phys. Rev. Lett.* 2003, Sv. **91**, 22, 226104.
- [263] Robertson, J. Hard amorphous (diamond-like) carbon. *Prog. Solid St. Chem.* 1991, Sv. **21**, 4, stránky 199–333.
- [264] Bewilogua, K. a Hofmann, D. History of diamond-like carbon films – From first experiments to worldwide applications. *Surf. Coat. Technol.* 2014, Sv. **242**, stránky 214–225.

- [265] Zhang, S. a další. Residual stress characterization of diamond-like carbon coatings by an x-ray diffraction method. *Surf. Coat. Technol.* 1999, Sv. **122**, 2–3, stránky 219–224.
- [266] Fukui, H. a další. Cutting performance of DLC coated tools in dry machining aluminum alloys. *Surf. Coat. Technol.* 2004, Sv. **187**, 1, stránky 70–76.
- [267] Heinemann, R. K. a Hinduja, S. Investigating the feasibility of DLC-coated twist drills in deep-hole drilling. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2009, Sv. **44**, 9, stránky 862–869.
- [268] Ferrari, A. C. Diamond-like carbon for magnetic storage disks. *Surf. Coat. Technol.* 2004, Sv. **180–181**, 1, stránky 190–206.
- [269] Grill, A. Review of the tribology of diamond-like carbon. *Wear.* 1993, Sv. **168**, 1–2, stránky 143–153.
- [270] Grill, A. Electrical and optical properties of diamond-like carbon. *Thin Sol. Films.* 1999, Sv. **355**, 1–2, stránky 189–193.
- [271] Luo, J. K. a další. Diamond and diamond-like carbon MEMS. *J. Micromech. Microeng.* 2007, Sv. **17**, 7, stránky 147–163.
- [272] Roy, R. K. a Lee, K.-R. Biomedical applications of diamond-like carbon coating: A review. *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater.* 2007, Sv. **83**, 1, stránky 72–84.
- [273] Varga, M. a další. Study of diamond film nucleation by ultrasonic seeding in different solutions. *Cent. Eur. J. Phys.* 2012, Sv. **10**, 1, stránky 218–224.
- [274] Varga, M. a další. Optical study of defects in nano-diamond films grown in linear antenna microwave plasma CVD from gas mixture. *Phys. Stat. Sol. (b)* 2012, Sv. 249, 12, stránky 2635–2639.
- [275] Dunn, K. a další. Multiexponential photoluminescence decay of blinking nanocrystal ensembles. *Phys. Rev. B.* 2009, Sv. **80**, 3, 035330.
- [276] Pavesi, L. a Ceschini, M. Stretched-exponential decay of luminescence in porous silicon. *Phys. Rev. B Rapid Commun.* 1993, Sv. **48**, 23, stránky 17625–17628.
- [277] Bisquert, J. Interpretation of a fractional diffusion equation with nonconserved probability density in terms of experimental systems with trapping or recombination. *Phys. Rev. E.* 2005, Sv. **72**, 1, 011109.
- [278] Sher, P. H., a další. Power law carrier dynamics in semiconductor nanocrystals at nanosecond timescales. *Appl. Phys. Lett.* 2008, Sv. **92**, 10, 101111.
- [279] *On the relationship among three theories of relaxation in disordered systems.* Klafter, J. a Shlesinger, M. F. 1986. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., Sv. **83**, 4, stránky 848–851.
- [280] *Ústní sdělení.* Dzurňák, B.
- [281] Huntley, D. J. An explanation of the power-law decay of luminescence. *J. Phys. Condens. Matter.* 2006, Sv. **18**, 4, stránky 1359–1365.
- [282] Jonscher, A. K. a Polignac, A. de. The time dependence of luminescence in solids. *J. Phys. C Sol. State Phys.* 1984, Sv. **17**, 35, stránky 6493–6519.
- [283] *Ústní sdělení.* Kromka, A.

- [284] Noguchi, H., Kubota, Y. a Takarada, T. Diamond/SiC double layer membrane for x-ray mask. *J. Electrochem. Soc.* 1997, Sv. **144**, 8, stránky 2909–2912.
- [285] Kořínek, M. Časově rozlišená spektroskopie polovodičových nanostruktur. *Disertační práce* 2014. Karlova Univerzita v Praze, MFF.
- [286] Esser, A. a další. Ultrafast recombination and trapping in amorphous silicon. *Phys. Rev. B.* 1990, Sv. **41**, 5, stránky 2879–2884.
- [287] Robertson, J. Gap states in diamond-like amorphous carbon. *Philos. Mag. B.* 1997, Sv. **76**, 3, stránky 335–350.
- [288] Cui, J. B., Ristein, J. a Ley, L. Low-threshold electron emission from diamond. *Phys. Rev. B.* 1999, Sv. **60**, 23, stránky 16135–16142.
- [289] Bea, H. Y. a Park, K. Targeted drug delivery to tumors: Myth, reality and possibility. *J. Control Release.* 2011, Sv. **153**, 3, stránky 198–205.
- [290] Fahml, A. a další. Functional hybrid materials. *Mater. Today.* 2009, Sv. **12**, 5, stránky 44–50.
- [291] Nebel, Ch. E. a další. Inhomogeneous DNA bonding to polycrystalline CVD diamond. *Diam. Relat. Mater.* 2007, Sv. **16**, 8, stránky 1648–1651.
- [292] Bakowitz, K. a Mitura, S. Biocompatibility of NCD. *J. Wide Bandgap Mater.* 2002, Sv. **9**, 4, stránky 261–272.
- [293] El-Say, K. M. Nanodiamond as a drug delivery system: Applications and prospective. *J. Appl. Pharm. Sci.* 2011, Sv. **1**, 6, stránky 29–39.
- [294] Kawarada, H. Hydrogen-terminated diamond surfaces and interfaces. *Surf. Sci. Rep.* 1996, Sv. **26**, 7, stránky 205–259.
- [295] Laikhtman, A. a další. Clarification of oxygen bonding on diamond surfaces by low energy electron stimulated desorption and high resolution electron energy loss spectroscopy. *J. Chem. Phys.* 2003, Sv. **119**, 3, stránky 1794–1799.
- [296] Delabouglise, D. a další. Biotin grafting on boron-doped diamond. *Chem. Commun.* 2003, Sv. **99**, 21, stránky 2698–2699.
- [297] Ando, T. a další. Direct interaction of elemental fluorine with diamond surface. *Diam. Relat. Mater.* 1996, Sv. **5**, 9, stránky 1021–1025.
- [298] Freedman, A. a Stinespring, C. D. Fluorination of diamond (100) by atomic and molecular-beams. *Appl. Phys. Lett.* 1990, Sv. **57**, 12, stránky 1194–1196.
- [299] Ando, T. a další. Diffuse reflectance fourier-transform infrared study of the plasma-fluorination of diamond surfaces using a microwave discharge in CF₄. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1993, Sv. **89**, 16, stránky 3105–3109.
- [300] Ando, T. a další. Chemical modification of diamond surfaces using a chlorinated surface as an intermediate state. *Diam. Relat. Mater.* 1996, Sv. **5**, 10, stránky 1136–1142.
- [301] Garrido, J. A. Biofunctionalization of diamond surfaces: Fundamentals and applications. [autor knihy] R. S. Sussmann. *CVD diamond for electronic devices and sensors*. Chichester: Wiley, 2009, stránky 401–439.

- [302] Kaur, R. a Badea, I. Nanodiamonds as novel nanomaterials for biomedical applications: Drug delivery and imaging systems. *Inter. J. Nanomed.* 2013, Sv. **8**, 9, stránky 203–220.
- [303] Strother, T. a další. Photochemical functionalization of diamond films. *Langmuir.* 2002, Sv. **18**, 4, stránky 968–971.
- [304] Nichols, B. M. a další. Photochemical functionalization of hydrogen-terminated diamond surface: a structural and mechanistic study. *J. Phys. Chem. B.* 2005, Sv. **109**, 44, stránky 20938–20947.
- [305] Shin, D. a další. Photo- and electrochemical bonding of DNA to single crystalline CVD diamond. *Phys. Stat. Sol. (a).* 2006, Sv. **203**, 13, stránky 3245–3272.
- [306] Kuo, T. CH., McCreery, R. L. a Swain, G. M. Electrochemical modification of boron-doped chemical vapor deposited diamond surfaces with covalently bonded monolayers. *Electrochem. Sol. State Lett.* 1999, Sv. **2**, 6, stránky 288–290.
- [307] Gu, H., Su, X. a Loh, K. P. Conductive polymer-modified boron-doped diamond for DNA hybridization analysis. *Chem. Phys. Lett.* 2004, Sv. **388**, 4–6, stránky 483–487.
- [308] Nguyen, M. N. a další. Aryl diazonium salts for functional diamond platforms. [autor knihy] S. Shimizu. *Diamond and related materials research.* New York: Nova Science Publishers, Inc., 2008, stránky 233–258.
- [309] Popov, C. a další. Wettability and protein adsorption on ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon composite films. *Diam. Relat. Mater.* 2009, Sv. **18**, 5–8, stránky 895–898.
- [310] Nebel, Ch. E. a další. Diamond and biology. *J. R. Soc. Interface.* 2007, Sv. **4**, 14, stránky 439–461.
- [311] Yang, W. a další. Interfacial electrical properties of DNA-modified diamond thin films: Intrinsic response and hybridization-induced field effects. *Langmuir.* 2004, Sv. **20**, 16, stránky 6778–6787.
- [312] Han, S. a další. Gene expression using an ultrathin needle enabling accurate displacement and low invasiveness. *Biochem. Biophys. Commun.* 2005, Sv. **332**, 3, stránky 633–639.
- [313] Christiaens, P. a další. EDC-mediated DNA attachment to nanocrystalline CVD diamond films. *Biosens. Bioelectron.* 2006, Sv. **22**, 2, stránky 170–177.
- [314] Remeš, Z. a další. The infrared optical absorption spectra of the functionalized nanocrystalline diamond surface. *Diam. Relat. Mater.* 2009, Sv. **18**, 5–8, stránky 772–775.
- [315] Mortet, V., Williams, O. A. a Haenen, K. Diamond: A material for acoustic devices. *Phys. Stat. Sol. (a).* 2008, Sv. **205**, 5, stránky 1009–1020.
- [316] Knickerbocker, T. a další. DNA-modified diamond surfaces. *Langmuir.* 2003, Sv. **19**, 6, stránky 1938–1942.
- [317] Härtl, A. a další. Protein-modified nanocrystalline diamond thin films for biosensors applications. *Nature Mater.* 2004, Sv. **3**, 11, stránky 736–742.
- [318] Schäfer-Koring, M. *Handbook of experimental pharmacology: Drug delivery.* Berlin: Springer, 2010.

- [319] Huang, H. a další. Active nanodiamond hydrogels for chemotherapeutic delivery. *Nanolett.* 2007, Sv. **7**, 11, stránky 3305–3314.
- [320] Li, J. a další. Nanodiamonds as intracellular transporters of chemotherapeutic drug. *Biomaterials.* 2010, Sv. **31**, 32, stránky 8410–8418.
- [321] Puzyr, A. P. a další. Nanodiamonds with novel properties: A biological study. *Diam. Relat. Mater.* 2007, Sv. **16**, 12, stránky 2124–2128.
- [322] Bacakova, L. a další. Improved adhesion and growth of human osteoblast-like MG 63 cells on biomaterials modified with carbon nanoparticles. *Diam. Relat. Mater.* 2007, Sv. **16**, 12, stránky 2133–2140.
- [323] Ariano, P. a další. On diamond surface properties and interactions with neurons. *Eur. Phys. J. E. Soft Matter.* 2009, Sv. **30**, 2, stránky 149–156.
- [324] Zhao, Y. a další. An electrochemical sensor for selective determination of sulfamethoxazole in surface water using a molecularly imprinted polymer modified BDD electrode. *Anal. Methods.* 2015, Sv. **7**, 6, stránky 2693–2698.
- [325] Strobel, P. a další. Surface transfer doping of diamond. *Nature.* 2004, Sv. **430**, 6998, stránky 439–441.
- [326] Tada, K. a další. Hole injection from diamond into conducting polymer. *J. Appl. Phys.* 1998, Sv. **84**, 10, stránky 5635–5638.
- [327] Čermák, J. a další. Illumination-induced charge transfer in polypyrrole-diamond nanosystem. *Diam. Relat. Mater.* 2009, Sv. **18**, 5–8, stránky 800–803.
- [328] Kromka, A. a další. Diamond seeding and grown of hierarchically structured films for tissue engineering. *Adv. End. Mater.* 2009, Sv. **11**, 7, stránky 71–76.
- [329] Aspnes, D. E. Bound on allowed values of effective dielectric function of two-component composites at finite frequencies. *Phys. Rev. B.* 1982, Sv. **25**, 1325, stránky 1358–1361.
- [330] Aspnes, D. E. Optical properties of thin films. *Thin Sol. Films.* 1982, Sv. **89**, 3, stránky 249–262.
- [331] Bruggeman, D. A. G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. *Ann. Phys.* 1935, Sv. **416**, 7, stránky 636–679.
- [332] Peatross, J. a Ware, M. Multiple parallel interfaces. *Physics of light and optics.* Brigham Young University, 2015, stránky 89–114. (Published Online).
- [333] Born, M. a Wolf, E. *Principles of optics.* Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
- [334] Somani, P. a Radhakrishnen, S. Sensitization effect in doped and undoped state of polypyrrole by methylene blue in solid state electrochemical cells. *Chem. Phys. Lett.* 2003, Sv. **379**, 5–6, stránky 401–405.
- [335] Saguy, C., Baskin, E. a Kalish, R. Electrical properties of undoped and ion-implanted type IIa diamonds measured by photo-Hall. *Diam. Relat. Mater.* 2005, Sv. **14**, 3–7, stránky 344–349.