

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Veronika Slunečková

Studium struktury a vlastností povrchů materiálů metodami skenovací mikroskopie (AFM, STM)

Katedra fyzikální a makromolekulární chemie

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

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie v přírodních vědách

2008

Na tomto místě bych chtěla poděkovat svému školiteli Prof. RNDr. Jiřímu Vohlídalovi, CSc., a dále RNDr. Jiřímu Pfliegerovi, CSc. a Mgr. Kláře Podhájecké, PhD. za konzultace, cenné rady a připomínky při tvorbě této práce. Děkuji RNDr. Pavlovi Matejíčkovi, PhD. a Mgr. Karolíně Šiškové, PhD. za ochotné předvedení AFM a STM měření v praxi.

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

Místo a datum:

Podpis

Obsah

1	Úvod	5
1.1	Seznámení s problematikou SPM	5
1.1.1	Princip mikroskopie skenující sondou	5
1.1.2	Mikroskopie atomárních sil (AFM)	5
1.1.3	Skenovací tunelovací mikroskopie (STM)	9
1.1.4	Další metody	10
1.1.5	Zpracování dat	11
1.1.6	Technická realizace a parametry mikroskopu	13
1.2	Vlastnosti polythiofenu a jeho derivátů	15
1.3	Metody nanášení vrstev	16
2	Experimentální podmínky přípravy vrstev a AFM měření	18
2.1	Použité chemikálie	18
2.2	Příprava vrstev	19
2.3	Parametry AFM měření vzorků P3OT	20
3	Výsledky měření	23
4	Diskuze	32
5	Závěr	34

Seznam obrázků

1.1	Lennard-Jonesův potenciál	6
1.2	Posuny amplitud a frekvencí způsobené interakcí se vzorkem	8
1.3	Princip mediánového filtru	12
1.4	Hroty používané pro AFM měření	14
1.5	Regioregulární uspořádání polythiofenů a organické polovodiče <i>p</i> -typu	15
3.1	20 μm \times 20 μm skeny topografie vzorku P3OT nanášených z roztoků o teplotě 50 °C a výškové průřezy velkých struktur	24
3.2	20 μm \times 20 μm skeny, vliv změny teploty nanášeného roztoku P3OT na velikost velkých struktur	25
3.3	20 μm \times 20 μm skeny topografie vzorku P3OT nanášených z roztoků o teplotě 50 °C pro různé rychlosti rotace substrátu	25
3.4	2 μm \times 2 μm skeny topografie vzorku P3OT nanášených z roztoků o teplotě 50 °C a jejich výškové průřezy, větší struktury	26
3.5	2 μm \times 2 μm skeny topografie vzorku P3OT nanášených z roztoků o teplotě 50 °C a jejich výškové průřezy, menší struktury	27
3.6	Profily 2 μm \times 2 μm skenů topografie vrstev P3OT s velkými strukturami o různé rychlosti nanášení z roztoků o teplotě 50 °C , velké struktury	28
3.7	Profily 2 μm \times 2 μm skenů topografie vrstev P3OT s malými strukturami o různé rychlosti nanášení z roztoků o teplotě 50 °C, malé struktury	29
3.8	2 μm \times 2 μm skeny, vliv působení par chlorbenzenu na topografii vzorků P3OT nanášených z roztoků při teplotě 25 °C	30
3.9	2 μm \times 2 μm skeny, vliv působení par chlorbenzenu na topografii vzorků P3OT nanášených z roztoků o teplotě 25 °C	31

Seznam tabulek

2.1	Parametry měření sady skenů na obrázku č. 3.1	20
2.2	Parametry měření sady skenů na obrázku č.2	20
2.3	Parametry měření sady skenů na obrázku č.3	21
2.4	Parametry měření sady skenů na obrázcích č. 3.4 a 3.5	21
2.5	Parametry měření série skenů na obrázcích č. 3.6 a 3.7	21
2.6	Parametry měření sady skenů na obrázku č. 3.8	21
2.7	Parametry měření sady skenů na obrázku č. 3.9	22

Seznam použitých zkratek

ITO . . .	indium tin oxide, směs oxidu inditého a oxidu cíničitého
rpm . . .	rotations per minute, počet otáček za minutu
SPM . . .	Scanning Probe Microscopy, mikroskopie skenující sondou
AFM . . .	Atomic Force Microscopy, mikroskopie atomárních sil
P3OT . . .	poly-(3-oktylthiofen-2,5-diyl)

Kapitola 1

Úvod

1.1 Seznámení s problematikou SPM

1.1.1 Princip mikroskopie skenující sondou

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

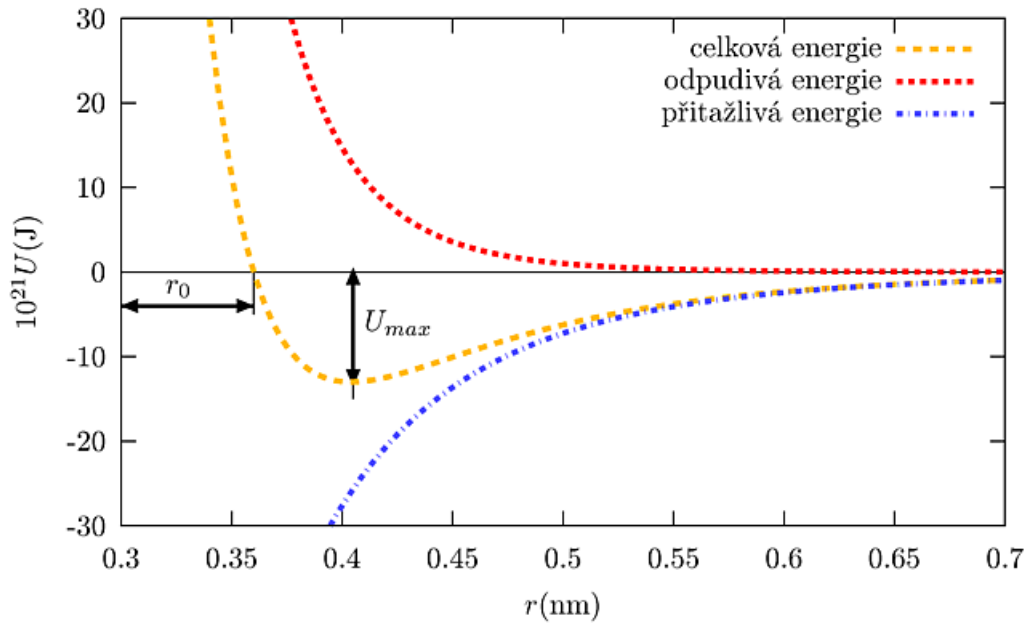
1.1.2 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

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

Závislost interakce dvou atomů na vzdálenosti r lze v nejjednodušším případě popsat pomocí Lennard-Jonesova 6-12 potenciálu [1]:

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

Kde U_{max} představuje maximální hodnotu energie přitahování (udává hloubku potenciálové



Obrázek 1.1: Lennard-Jonesův potenciál

jámy), r_0 udává hodnotu, pro něž platí $U(r) = 0$, r je vzdálenost dvou atomů a U je potenciální energie.

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

Kontaktní mód Kontaktní mód využívá odpudivých interakcí ($r < r_0$) a jde o nejstarší a nejjednodušší způsob měření, při kterém je hrot vtlačován přímo do vzorku. Jeden konec nosníku je fixován v určité výšce a druhý se dotýká prostřednictvím hrotu povrchu vzorku.

Pokud se hrot dostane do prohlubně, nosník se částečně narovná, naopak v případě, že hrot je přitlačen na vyvýšeninu, se prohnutí nosníku zvětší. Jde o tzv. *režim s konstantní silou*, jehož hlavní výhodou je velká rychlost skenování, nevýhodou je zas nelinearita závislosti prohnutí nosníku na síle, která na něj působí.

Pro odstranění zmíněné nelinearity se používá *režimu konstantního ohnutí*, který vyžaduje

měření se zpětnou vazbou. Během skenování je pak porovnáváno okamžité ohnutí nosníku δ s nastavenou hodnotou δ_0 . V případě, že se liší, je nosník nadzvednut ($\delta > \delta_0$), nebo snížen ($\delta < \delta_0$) o $\Delta\delta$ tak, aby opět bylo dosaženo nastavené hodnoty δ_0 .

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

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

Dynamiku oscilujícího hrotu lze popsat následující rovnicí:

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

První člen na pravé straně odpovídá síle podle Hookova zákona a k představuje tuhost nosníku, z je okamžitá výchylka. Druhý člen popisuje tlumení oscilací a třetí člen představuje sílu interakce hrotu se vzorkem, ovlivňuje dynamiku nosníku a fázový kontrast. Poslední člen představuje budící sílu oscilací. Úhlová rychlost $\omega = \sqrt{(k/m)}$ je rezonanční frekvence volných kmitů pro $Q = \infty$, kde Q je činitel jakosti (představuje počet oscilací potřebných na snížení rezonanční amplitudy tlumených kmitů na hodnotu $1/e$ bez působení budící síly).

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

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

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

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

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

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

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

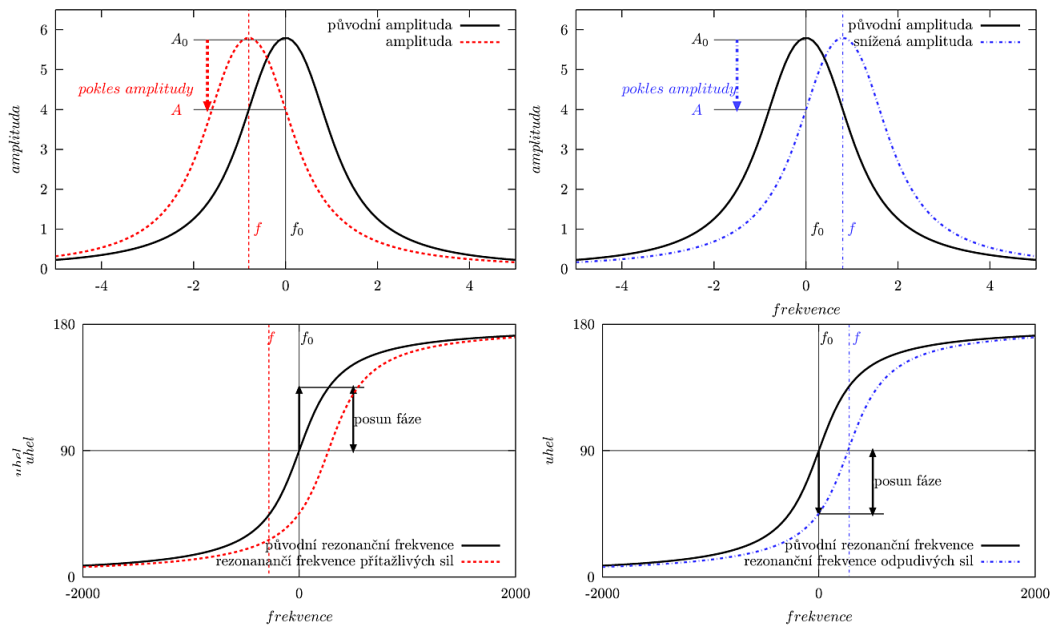
$$\frac{dF}{dz} = k_0 + \sum \frac{dF_i(z)}{dz} = k_0 + \sum k_i \quad (1.6)$$

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

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

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

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



Obrázek 1.2: Pokles amplitudy (a) a nárůst fázového posunu (c) v poli přitažlivých sil, pokles amplitudy (b) a fázového posunu (d) v poli odpudivých sil.

Vliv interakce hrotu se vzorkem na amplitudu a frekvenci oscilací je znázorněn na obrázku č. 1.2.

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

Používají se dva režimy měření: *režim s konstantní výškou* a *režim s konstantní amplitudou*. V prvním případě se zaznamenávají změny amplitudy. Závislost poklesu ampli-

tudy na působící síle je ale nejednoznačná, protože frekvence závisí na derivaci síly podle z , ne na síle jako takové. Z toho důvodu se častěji používá režim s konstantní amplitudou. Hodnota amplitudy je korigována pomocí zpětné vazby, kdy v případě odchylky od nastavené hodnoty se změní svislá poloha nosníku o takové Δr , aby platilo $A = A_0$.

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

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

1.1.3 Skenovací tunelovací mikroskopie (STM)

Historicky první používanou mikroskopií typu SPM byla právě skenovací tunelovací mikroskopie. Její princip je založen na tunelovacím jevu mezi vzorkem a sondou. Hrot, který je tvořen hrotem platinového drátku, se nachází těsně u povrchu vzorku, od kterého ho dělí úzká potenciálová bariéra, daná především výstupními pracemi hrotu a vzorku:

$$\varphi^* = \frac{1}{2}(\varphi_r + \varphi_s). \quad (1.9)$$

Pokud elektron nemá dostatečnou energii na její překonání, neměl by se, aspoň podle klasické fyziky, dostat z jedné strany bariéry na druhou. V mikrosvětě je ale tato pravděpodobnost nenulová. V případě, že na systém není vloženo vnější napětí, pravděpodobnosti přenosu elektronu v obou směrech jsou stejné a obvodem neteče žádný proud. Pokud ale je vloženo napětí, dojde k porušení symetrie pravděpodobností a elektrickým obvodem poteče proud.

V případě malého vloženého napětí v porovnání s potenciálovou bariérou (pro jednodimenzionální případ a vakuum) lze pravděpodobnost tunelování přes potenciálovou bariéru aproximovat vztahem:

$$P \approx e^{-\frac{4\pi}{h}\sqrt{2m\varphi^*}\Delta Z}, \quad (1.10)$$

kde P představuje pravděpodobnost průchodu jednoho elektronu potenciálovou bariérou, h je Planckova konstanta, m - hmotnost elektronu, φ^* - průměrná výstupní práce vzorku a materiálu hrotu a ΔZ - šířka potenciálové bariéry.

Ze vztahu 1.10 je patrné, že pravděpodobnost tunelování elektronu potenciálovou bariérou exponenciálně klesá se vzdáleností. Proto lze předpokládat, že intenzita proudu, vystředěná přes všechny elektrony systému, bude záviset především na tvaru špičky hrotu a ne na průřezu drátu.

Při přesnějším popisu problematiky je nutno vzít v potaz, že pravděpodobnost tunelování elektronu přes jednodimenzionální obdélníkovou bariéru v daném místě závisí na poměru hustot vlnových funkcí výchozí (A_0) a transmitované (A) [2]. Dalším zpřesněním je fakt, že vztah 1.10 platí pouze pro přechod kov-kov. V případě kontaktu hrotu s polovodičem je závisí protékající proud pomimo vložené napětí a vzdálenosti hrotu od vzorku i na šířce zakázaného pásu a přítomnosti nečistot. Měření pomocí tunelovací mikroskopie se proto provádí ve vakuu. Ze získaných volt-ampérových charakteristik je možné určit energetické hladiny lokalizovaných stavů (z přítomných nečistot) i polohu valenčního a vodivostního pásu. Jako příklad může posloužit spektrum hustoty stavů krystalů GaAs [3].

Zobrazení topografie povrchu pomocí STM se získává ve dvou režimech: prvním je *režim s konstantním proudem*, kdy počas mapování povrchu vzorku je pomocí zpětné vazby udržován konstantní proud a vyhodnocuje se závislost napětí vloženého na z-elektrodu piezoelementu na souřadnicích (x, y) ;

druhým režimem je *skenování za konstantní výšky*. Tento režim je vhodný pro vzorky s hladkým povrchem. Zpětná vazba je buď úplně vypnutá, nebo rychlost mapování převyšuje rychlost zpětné vazby a systém reguluje pouze na pozvolné změny z-ové souřadnice. Zaznamenává se přímo protékající proud. Díky absenci zpětné vazby je mapování povrchu velice rychlé a umožňuje studovat změny povrchu vzorku skoro v reálném čase.

Pomocí STM je tedy možné měřit nejen topografii, ale i lokální výstupní práce a volt-ampérové charakteristiky.

Vysoké rozlišení v směru kolmém k povrchu vzorku je způsobeno exponenciální závislostí tunelovacího proudu na vzdálenosti hrot-vzorek. Díky tomu teče proud především mezi vzorkem a atomy na špičce hrotu, které jsou nejblíže povrchu vzorku. Horizontální rozlišení závisí na kvalitě hrotu, především na atomární struktuře jeho špičky a na jeho tvaru.

1.1.4 Další metody

Princip měření vlastností povrchu skenující sondou se využívají i další metody, které se používají ke studiu specifických problémů a proto nejsou příliš rozšířeny. Jsou založené na různých fyzikálních principech, mnohé z nich jsou řazeny mezi víceprůchodové techniky. Jelikož v blízkosti povrchu materiálu působí síly různé povahy a dosahů, provádí se měření ve dvou krocích (průchodech). Jako první je získána topografie vzorku a v dalším kroku se měří materiálové vlastnosti. Lze tak odlišit interakci způsobenou zkoumanou silou od topografie vzorku. Mezi významnější víceprůchodové techniky patří mikroskopie elektrostatických nebo magnetických sil, dále též mikroskopie Kelvinovou sondou. První dvě metody slouží, jak sám název napovídá, k zkoumání elektrostatických a magnetických sil. Mikrosko-

pie Kelvinovou kondou je bezkontaktní technika s vibrujícím kondenzátorem jako sondou. Tato mikroskopie se používá k měření povrchového elektrického potenciálu nevodičů a k měření výstupní práce elektronu u vodičů. Za zmínku stojí i optická mikroskopie v blízkém poli.

1.1.5 Zpracování dat

Mapování povrchu v metode SPM se provádí pohybem hrotu v jednom směru (horizontální skenování) a dále ve směru opačném se hrot vrátí do výchozí pozice bez provádění měření, posune se o 1 krok kolmo ke směru mapování (horizontálně) a pokračuje v horizontálním mapování povrchu. Relativní pohyb hrotu vůči vzorku je uskutečňován v malých krocích posunováním skeru se vzorkem. Data se ukládají v podobě a_{ij} matic. Matice jsou čtvercové řádu 256 nebo 512. Souřadnice jednotlivých bodů povrchu se získávají vynásobením příslušného indexu prvku matice krokem mapování, neboli vzdáleností, o kterou se posune hrot vůči povrchu mezi 2 sousedními body, v kterých došlo k záznamu dat.

Grafické zobrazení dat je buď dvoudimenzionální (2D) nebo třídimenzionální (3D). V zobrazení 2D je každému bodu povrchu $Z(x, y)$ přiřazena barva odpovídající hodnotě z v daném bodě podle zvolené barevné škály. Ta je na monitoru i na výstupních obrázcích uvedena v pravé části obrázků. V případě 3D zobrazení je použito axonometrického zobrazení hodnot naměřené veličiny $Z(x, y)$. Jednotlivým hodnotám jsou opět přiřazeny jednotlivé barvy z barevné škály a 3D efekt je podpořen osvětlením získané plochy z bodového zdroje blízko u povrchu vzorku. Tím jsou zvýrazněny malé nerovnosti povrchu.

Fyzikální podstata uložených dat závisí na typu sledovaných interakcí. Pokud je použita víceprůchodová technika a je zaznamenáváno několik charakteristik povrchu v každém bodě, jsou data ukládána buď v podobě vektorových polí nebo matic $a \times N$ řádu, kde a představuje počet zaznamenávaných proměnných a N představuje počet bodů podél jedné z os skenování.

Získaná data jsou zatížena řadou nepřesností v důsledku hardwarového šumu, šumu způsobeného externími vibracemi, dále nedokonalostí skeneru, nestabilitou kontaktu hrotu se vzorkem, konečnými rozměry hrotu atd.

Zpracování dat

1. pokud při mapování povrchu dojde k nepatrné změně rychlost mapování, objeví se v získaných datech výrazný pík na kraji obrázku, který má mnohem vyšší hodnotu $Z(x, y)$ než ostatní data. Lze jej odstranit nahrazením průměrnou hodnotou jeho okolí.

2. data, obzvláště při měření topografie často vykazují naklonění povrchu. Jeho příčinou může být skutečný náklon povrchu vzorku, teplotní drift nebo nelinearita pohybu piezoelektrického skeneru.

Data lze buď proložit rovinou pomocí metody nejmenších čtverců tak, aby prokládající rovina vykazovala minimální odchylky od naměřeného povrchu $Z(x, y)$, a to:

a) v případě teplotního driftu se používá proložení rovinou prvního řádu $P^{(1)}(x, y)$

$$Z'_{ij} = Z_{ij} - P_{ij}^{(1)} \quad (1.11)$$

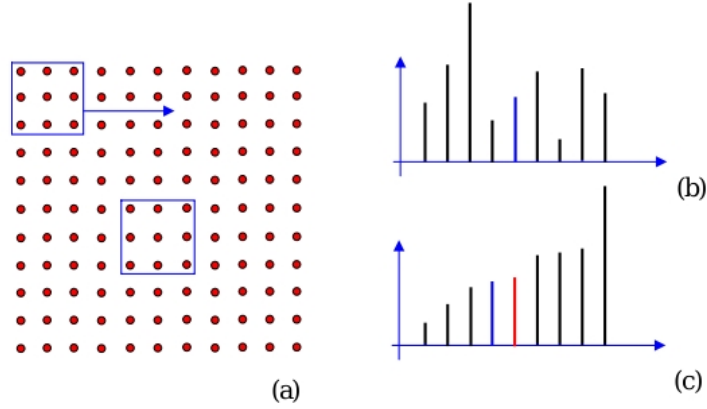
nebo

b) rovinou druhého řádu $P^{(2)}(x, y)$ v případě chyby v důsledku nelinearity pohybu skeneru. Data se pak přepočítají podle vztahu

$$Z'_{ij} = Z_{ij} - P_{ij}^{(k)}, \text{ kde } k \text{ je rovno } 1 \text{ nebo } 2. \quad (1.12)$$

V případě vysokofrekvenčního šumu způsobeného hardwarem lze data přefiltrovat pomocí Mediánového (Maticového) filtru. Jde o nelineární metodu zpracování obrazu. Její princip lze popsat následovně: Zvolí se pracovní okno čtvercového tvaru tvořené v obecném případě $n \times n$ body obrazu. Jako příklad může být zvoleno okno 3×3 , jak je znázorněno na obrázku č. 1.3 [4]. Počas filtrování obrazu je okno pousouváno bod po bodu a provádí se následující úprava dat. Je zaznamenána hodnota bodu uprostřed čtverce. Následovně se vzájemně porovnají hodnoty naměřené pro jednotlivé body a přeuspořádají v vzestupném směru. Pak se v okno přesune o jeden bod dál a proces se opakuje. Tímto způsobem jsou největší náhodně naměřené píky přesunuty na okraj obrazu a nepřekáží ve výsledném obraze.

V případě nízkofrekvenčního šumu způsobeného vibrací okolí je možné upravit jednotlivé řádky metodou nejmenších čtverců a posléze porovnat průměrné hodnoty výšky jednotlivých řádků navzájem tak, aby výsledná průměrná hodnota každého řádku byla nulová. Matematicky lze tento postup popsat následovně:



Obrázek 1.3: Princip mediánového filtru o okně 3×3 : posun okna počas filtrování (a), uspořádání prvků v neutříděném okně (b) a v okně utříděném (c) [4]

$$Z'_{ij} = Z_{ij} - P_{ij}^{(1)} \quad (1.13)$$

a

$$Z''_{ij} = Z'_{ij} - \bar{Z}_j. \quad (1.14)$$

Připravené vzorky by měly být makroskopicky rovné, případně mírně vypouklé, na jejich povrchu by se neměly vyskytovat výškové rozdíly větší než několik μm , aby nepoškodili hrot. Maximální výška vzorků je omezena možnostmi mechanismu pro přibližování vzorku a skeneru k měřicí hlavě. Jeho hmotnost by neměla přesáhnout 1g. Tloušťka vzorku by měla být aspoň taková, aby se do výsledného obrazu nepromítaly nerovnosti povrchu lepící pásky, kterou je možno připevnit vzorek k magnetické podložce na skeneru. Vzorek nebo jeho části by měly být aspoň tak rigidní, aby se nepohyboval ve směru skenování ani ke hrotu. Pokud je vzorek vodivý, je vhodné jej uzemnit. V případě lesklých vzorků může dojít ke vzniku interferenčních obrazců.

1.1.6 Technická realizace a parametry mikroskopu

Mikroskop NTEGRA Probe NanoLaboratory firmy NT-MDT sestává z měřicího modulu, základní jednotky, optického zobrazovacího systému, vibračně-izolačního systému, kontrolního systému a nasazovacího krytu.

Měřicí modul obsahuje laser, detektor, skenery, kapalinové cely, držák sondy, vyměnitelnou podložku atd. Základní jednotka je opatřena šrouby pro makroskopický pohyb vzorkem a skenerem, tepelnými a vlhkostními čidly.

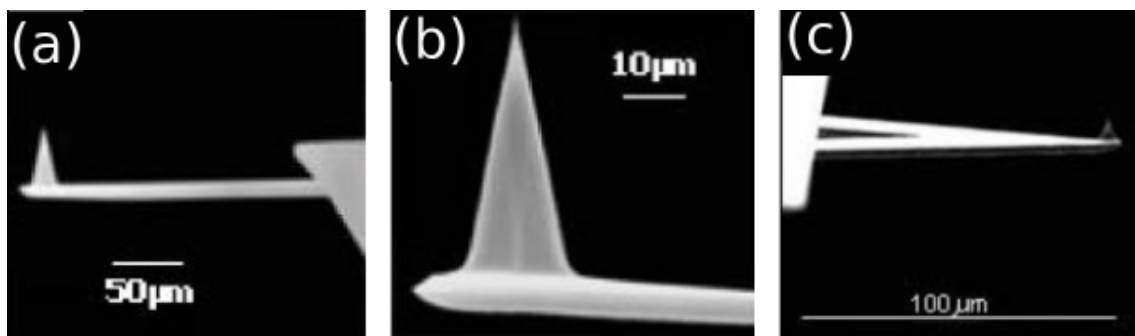
K dispozici jsou 3 měřicí hlavy. Univerzální hlava umožňuje jak měření AFM, STM, tak i další techniky. Zbývající dvě hlavy jsou určeny pouze pro jednu z mikroskopií.

Standardně jsou k dispozici dva skenery. Větší skener pro skenování $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ vodorovně je opatřen kapacitními senzory. Menší skener je určen pro skenování do $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$. Skenery jsou od výrobce nakalibrovány, ale je vhodné je aspoň jednou ročně ověřit a případně překalibrovat pomocí přesných mřížek. V případě kapacitních senzorů je nutno tuto operaci provádět každý měsíc.

Optimální pracovní teplota je $15\text{--}20\text{ }^\circ\text{C}$, požadovaná vlhkost pod 50% a minimální vibrace.

Důležitou součástí mikroskopu je i *sonda*. V případě STM je tvořena zaostřeným vodivým drátkem. Sondy pro AFM jsou tvořeny ostrým hrotem, jehož tvar ovlivňuje přesnost měření. Změna polohy hrotu se odráží v míře ohnutí nosníku, ta je pak detekována laserem. Komerčně dostupné sondy jsou opatřeny buď dvěma nosníky spojenými do tvaru V a na jejich spoji se nachází hrot, nebo jediným plochým kvádrem s hrotem. Výběr sondy pro měření se odvíjí od režimu měření. Mechanicky odolnější "věčka" jsou vhodná pro kontaktní mód, pro bezkontaktní měření se používají křehčí ploché kvádry. AFM hroty se vyrábějí metodami vyvinutými pro integrované obvody. Nejpoužívanějšími materiály jsou křemík, nitrid nebo oxid křemíku.

Hroty pro AFM se pro zvýšení ostrosti buď leptají iontovým svazkem nebo jsou pokrývány nanotrubičkami z uhlíku či WS_2 . Tyto hroty mají dobré zobrazovací vlastnosti, ale jsou mnohem křehčí. Pro měření jsou důležité jejich konstanty tuhosti a rezonanční frekvence, mechanická a chemická odolnost, na rozlišovací schopnost mají vliv především délka a tvar.



Obrázek 1.4: SEM obrázky hrotů pro AFM: sondy s kvádrovým (a) a "věčkovým" (b) tvarem nosníku, detail hrotu (c) [5]

Hroty pro STM se nejprve vyráběly elektrochemickým leptáním wolframového drátu, v současné době se ale upřednostňuje příprava hrotu z platinoiridiové slitiny. Příprava hrotu spočívá v ustřižení tenkého platinového drátku pod úhlem 45 stupňů za současného tahu v podélném směru. Na ostří hrotu vznikne několik vyčnívajících defektů a jeden z nich se stává pracovním prvkem metody.

Na detekci ohnutí nosníku s hrotem se nejčastěji používá *detektor* založený na odrazu paprsku, méně často detektor interferenční. V starší literatuře se uvádí i detekce kapacitní a detekce pomocí STM mikroskopu.

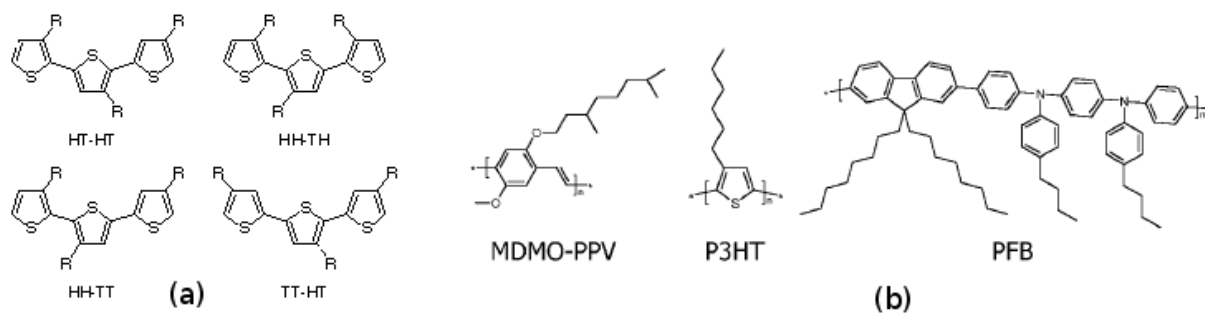
Princip detekce pomocí laseru je založen na detekci paprsku odraženého lesklým povrchem nosníku kvadrálním detektorem. Ten je rozdělen na 4 části, před měřením se paprsek nastaví tak, aby intenzita dopadajícího světla na všechny jeho části byla stejná. V případě změny intenzity mezi 2 je možné měřit změnu ohnutí nosníku. Dělení na 4 části umožňuje měřit i zkrut nosníku, který vzniká v důsledku laterálních sil při tření hrotu o vzorek. Jsou-li účinky těchto skupin sil vzájemně ortogonální, lze v průběhu jednoho měření získat informace o topografii i o rozložení třecích sil.

Měření je náchylné na náhodné změny relativní vzdálenosti vzorku a hrotu, tedy na otřesy. Ty mohou být způsobeny jak vnějšími vlivy, tak i mikroskopem samotným. Proto je mikroskop umístěn do suterénu budovy, kde jsou minimální vnější *vibrace*. Na izolaci zařízení od vnějšího prostředí je použito mramorového podstavce a magnetického tlumení. Alternativou může být zavěšení na pružiny. Na ochranu před vibracemi vzduchu se používá nasazovací kryt. Mikroskop je konstrukčně vyřešen tak, aby byl minimálně ovlivněn nejednotnou tepelnou a mechanickou roztažností svých součástí. Při měření je nutno pamatovat na tepelný drift a přispůsobit mu rychlost skenování.

1.2 Vlastnosti polythiofenu a jeho derivátů

Polythiofen je organický polovodič patřící do skupiny π -konjugovaných polymerů. Atom síry thiofenového kruhu relativně snadno ztrácí elektron a vytváří se kladně nabitá monomerní jednotka. Kladný náboj se pak pohybuje systémem π -konjugovaných vazeb. Na rozdíl od anorganických polovodičů, kde jsou pro zvýšení vodivosti potřebné pouze zlomky hmotnostních procent dopantů, v případě organických polovodičů jde o procenta až desítky procent. Polovodiče *p*-typu jsou citlivé na přítomnost oxidantů včetně kyslíku nebo jódu, které jsou schopny akceptovat elektron ze základního stavu S_0 organického polovodiče a tím zvyšovat koncentraci volných nábojů. Bohužel plyny jako dopanty jsou nevhodné, protože časem difundují z polymeru pryč. Nejpoužívanějšími představiteli polymerních polovodičů *p*-typu jsou polymery na bázi poly(fenylenvinylenu), polythiofenu a polyfluorenu jako například MDMO-PPV neboli (poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloxyloxy)]-1,4-fenylenvinylen), P3HT (poly-(3-hexylthiofen-2,5-diyl)) a PFB (poly(9,9'-dioktylflouren-co-bis-*N,N'*-(4-butylfenyl)-bis-*N,N'*-fenyl-1,4-fenylendiamin)).

Elektrické vlastnosti polythiofenů závisí na uspořádání a přenosu náboje v rámci jedné molekuly a též na přenosu náboje mezi jednotlivými řetězci. Přenos náboje uvnitř řetězce je umožněn prostřednictvím delokalizace elektronů závislé na míře překryvu sousedních p_z orbitalů v polymerním řetězci. Přenos náboje mezi polymerními řetězci je uskutečňován pomocí přeskoků mezi jednotlivými molekulami a jeho pravděpodobnost klesá se vzdáleností mezi řetězci. Jeho elektrické vlastnosti proto závisí na intramolekulárním uspořádání polymeru a rotaci řetězce, jsou tedy ovlivněny morfologií polymeru.



Obrázek 1.5: Regioregulární uspořádání polythiofenů (a) a organické polovodiče *p*-typu (b), obrázek převzat z [6], [7].

Vnitřní uspořádání poly(3-alkyl-thiofen-2,5-diyl)ů lze popsat dvěma konstitučními jednotkami. Podle vzájemné orientace dvojic opakujících se jednotek lze rozlišit tři možná sekvenční uspořádání: 2,5', neboli head-to-tail (H-T); 2,2', neboli head-to-head (H-H) a nakonec 5,5', čili tail-to-tail (T-T). Dané diády se dále kombinují do čtyř možných triád, rozlišitelných NMR spektroskopji, pomocí které lze určit stupeň regioregularity polymeru [8]. Regioregula-

řita polymeru zvyšuje jeho vodivost, v případě regioregulárního poly(3-(4-oktylfenylthiofenu) s víc než 94 % obsahem diád typu head-to-tail vodivost dosahuje hodnoty $4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ v porovnání s $0,4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ v případě neregulárního poly(3-(4-oktylfenyl)thiofenu) [9]. Stupeň regioregularity se promítá i do zbarvení získaných polymerních vrstev [10].

V porovnání s jinými polymery, kupříkladu polyacetyleny jsou nesubstituované polythiofeny stálé, jsou ale rozpustné pouze v rozpouštědlech jako fluorid arsenitý a fluorid arseničný [11]. Pro lepší rozpustnost v organických rozpouštědlech byly připraveny alifatické deriváty jako poly(3-butylthiofen) nebo poly(3-hexylthiofen) [12], [13], [14], které vykazují jak solvatochromismus, tak i termochromismus v chloroformu nebo 2,5-dimethyltetrahydrofuranu [15].

Komerčně jsou dostupné například poly(3-alkylthiofen-2,5-diyl), poly(3-metyl-4alkylthiofen-2,5-diyl) atd.

Polythiofeny a jejich deriváty vykazují elektrickou vodivost a proto jsou zkoumány jako potenciální materiály pro elektronické aplikace jako chemické senzory [16], pro výrobu organických tranzistorů (field effect transistor, FET) [17], [18], [19], [20], [21], diod (organic light emitting diodes, OLED), fotočlánků [22] atd. Tyto materiály začínají již nacházet komerční uplatnění.

V této práci je použit regioregulární poly(3-oktylthiofen-2,5-diyl). Tento polymer je dobře rozpustný v toluenu, chlorbenzenu a tetrahydrofuranu. Jeho absorpční maximum je kolem 450 nm a fotoluminiscenční maximum kolem 560 nm. Je citlivý na přítomnost vzdušného kyslíku a proto se skladuje v inertní dusíkové atmosféře.

Pohyblivost elektrického náboje ve filmech nízkomolekulárních látek a konjugovaných polymerů často závisí na uspořádání, které může být ovlivněno podmínkami přípravy [23], [24]. Morfologie polymerních vrstev je ovlivněna volbou rozpouštědla, závisí na koncentraci polymerního roztoku, polydisperzitě polymeru, teplotě nanášení, tloušťce vrstvy a na změně parametrů během přípravy této vrstvy.

1.3 Metody nanášení vrstev

Metoda rotačního nanášení (Spin coating) je jedna z metod, umožňující dobře zopakovatelné nanášení tenkých uniformních polymerních vrstev [21] na ploché podložky pomocí rotujícího disku. Pro přípravu kvalitních tenkých vrstev je důležitá dobrá rozpustnost polymeru, vhodná teplota varu rozpouštědla, která ovlivňuje rychlost vysychání vrstvy a dobrá adheze systému polymer-rozpouštědlo k podložce. Připravené vrstvy dosahují tloušťky od několika nanometrů až po řádově mikrometry. Pro elektronické aplikace se používají skleněné podložky pokryté elektricky vodivou vrstvou (ITO). Pro odstranění nečistot a prachu z připravených roztoků se používá filtrace nebo centrifugace, operace při přípravě vzorku se provádějí v digestoři nebo v případě nutnosti v ultra čistém prostředí. Skleněné destičky se očistí acetonem a sonifikují v roztoku saponátu, destilované vodě, metanolu a nakonec se očistí isopropanolem. Pro tenké vrstvy a vrstvy s nerovností povrchu jsou vhodné i plátky

čerstvě rozštipnuté slídy, na kterých odpadá problém s čištěním povrchu od nečistot.

Nanáší se tlustá vrstva, která se nejprve roztočí rychlostí řádově stovky až tisíce rpm po dobu několika sekund až minut. Získané vrstvy vykazují tloušťku již od několika desítek nanometrů.

Hned po spin-coatingu většinou následuje tepelné opracování vzorku za účelem odstranění zbytků rozpouštědel a vzdušné vlhkosti. Vzorek je na několik minut umístěn do sušárny při 100 °C pro odstranění zbytků vlhkosti a pak umístěn do vakuové sušárny nebo sušárny s inertním plynem, kde je zahříván po dobu několika hodin pro odstranění vlhkosti. Pokud roztok vykazuje špatnou přilnavost k povrchu podložky, osvědčilo se umístit jej pod inertní plyn a zahřívát infračervenou lampou pro odstranění lokální vlhkosti povrchu.

Na výslednou tloušťku a morfologii připravené vrstvy mají vliv především koncentrace polymeru, rychlost rotací, molární hmotnost polymeru a použité rozpouštědlo [25].

Další metody Kromě rotačního nanášení se používají následující metody přípravy tenkých polymerních vrstev na podložkách:

Nejjednodušší metodou přípravy polymerních vrstev je prosté *nalití roztoku polymeru na podložku* (drop-casting) [25]. Metoda je vhodná pro přípravu silnějších vrstev, tloušťky řádově desítek μm . Podložka musí být přesně vyrovnaná do horizontální polohy a povrch upraven pro dobrou adhezi roztoku polymeru. Rozpouštědla se volí s vyšším bodem varu, neboť kvalitní vrstvy vznikají pouze při pomalém vysychání roztoku. Výhodou metody je možnost určení tloušťky vrstvy z koncentrace roztoku a naneseného množství, nanesené vrstvy však bývají často nehomogenní a polymer musí být velmi dobře filmotvorný, jinak po vyschnutí polymerní vrstvy často praskají.

Dokonalejší metodou je *roztírání polymerního roztoku po podložce* (Dr. Blading). Při této metodě se roztok nalitý na podložku roztírá ostrou hranou nebo šnekem pohybujícím se v definované vzdálenosti nad povrchem substrátu. Podobně jako v předchozím případě metoda poskytuje silnější vrstvy o tloušťce jednotek až desítek mikrometrů, nanesené vrstvy jsou však homogennější s kvalitnějším povrchem.

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

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

Kapitola 2

Experimentální podmínky přípravy vrstev a AFM měření

2.1 Použité chemikálie

Poly(3-oktylthiofen-2,5-diyl), regioregulární, American Dye Source, Inc.

Chloroform p.a., Lach-Ner, s.r.o., ČR

1,2-dichlorbenzen, 99% spectroscopic grade, Sigma-Aldrich, USA

Chlorbenzen, 99% spectroscopic grade, Sigma-Aldrich, USA

2.2 Příprava vrstev

Regioregulární poly(3-oktylthiofen-2,5-diyl) byl zakoupen od firmy American Dye Source a použit pro přípravu vzorků bez dalších úprav.

Molekulová hmotnost určená kapalinovou chromatografií na přístroji HP1100 (Hewlett Packard) s kalibrací na polystyrénové standardy byla $M_n=14\,600\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, index polydisperzity (\bar{M}_w/\bar{M}_n)=1.9. Vzorky byly připravovány z roztoků 1% poly-(3-oktylthiofen-2,5-diyl)u v chloroformu, chlorbenzenu a dichlorbenzenu. Navážky činily 0.01 g P3OT a byly doplněny příslušným množstvím rozpouštědel. Roztoky, u kterých nedošlo k úplnému rozpuštění pevné fáze byly mírně zahřáty a posléze ponechány zchladnout na laboratorní teplotu. Získané roztoky byly čiré, oranžové barvy.

Jako materiál na podložky vrstev polymerů byla použita slída. Z plátek slídy byly nastříhány podložky o rozměru 1.2 cm×1.5 cm a podélně rozštípnuty. Roztoky P3OT byly nanášeny na čerstvě uříznutou vnitřní stranu slídy.

Jednotlivé vzorky s vrstvou polymeru byly připravovány jednotlivě z důvodu časové následnosti jednotlivých kroků nanášení vrstvy.

Podložka vzorku byla připevněna na rotační disk přístroje pro rotační nanášení. Automatickou pipetou bylo nanášeno 200 μl roztoku tak, aby vzniklá vrstva pokryla celý povrch podložky. Poté byla podložka roztočena na rotačním disku na požadované otáčky a ponechána rotovat po dobu 1 minuty.

Byly připraveny tři sady roztoků:

Sada A byla připravena z roztoků zahřátých na 50 °C. Z každého rozpouštědla byly připraveny vzorky rotačním nanášením s rychlostí rotace substrátu pro řadu 1600 rpm, 3600 rpm a 5100 rpm. Bylo připraveno celkem 9 vzorků. Získané vzorky fialové barvy byly průhledné a lesklé.

Sada B byla připravena následovně: na podložku z čerstvě rozštípnuté slídy bylo nanášeno pipetou Hamilton 200 μl připraveného roztoku a všechny vrstvy byly připraveny při rychlosti rotace 1600 rpm po dobu 1 minuty. Celkem bylo připraveno 9 vzorků.

Poté byly připraveny 2 lázně s chlorobenzenem. Do každé z nich byly umístěny 3 malé Petriho misky, do kterých bylo vloženo po jednom vzorku polymerních vrstev P3OT připraveném z chloroformu, chlorbenzenu a dichlorbenzenu. Lázně byly přiklopeny Petriho miskou tak, aby nedocházelo k úniku par rozpouštědel. Vzorky v jedné lázni byly vystaveny parám rozpouštědla po dobu 1 minuty, v druhé lázni po dobu 15 minut a pak byly ponechány volně položené v digestoři po dobu několika minut.

Vzorky sady C, celkem tři, byly připraveny rovnoměrným nanášením 200 μl roztoku polymeru pipetou Hamilton tak, aby vytvořily souvislou vrstvu na celém povrchu podložky a ponechány volně vyschnout. Doba vysychání činila desítky minut. Všechny vzorky byly pro zamezení přístupu prachových částic před měřením AFM uskladněny pod Petriho miskou.

Polymerní vrstvy připravené pomocí metody rotačního nanášení z chlorbenzenu a dichlorbenzenu byly velmi tenké, což se dalo usoudit podle světle fialové barvy vzniklé polymerní vrstvy. Vrstvy nanášené z chloroformu byly znatelně tlustší, ale jejich tloušťka nepřesahovala

řádově desítky nm. V případě vrstev nanesených z chlorbenzenu a 1,2-dichlorbenzenu byl pozorován vznik nestejnětlustých vrstev, v důsledku působení povrchového napětí. Proto jejich příprava musela být provedena opakovaně pro získání rovnoměrně tlustých vrstev. Polymerní vrstvy vzniklé nanášením metodou drop-casting byly tmavěfialové až černé.

2.3 Parametry AFM měření vzorků P3OT

Získané polymerní vrstvy byly měřeny metodou AFM v pokleповém režimu v oblasti přitažlivých sil. Hodnoty nastavení pro měření jednotlivých vzorků jsou uvedeny v příslušných tabulkách, rychlosti nanášení jsou uvedeny pod příslušnými obrázky.

Naměřená data byla upravena pomocí proložení rovinou druhého řádu. Barevná škála výsledných skenů byla nastavena tak, aby její rozsah pro všechny vzorky v dané sérii skenů odpovídali stejné maximální výšce rozlišení.

Tabulka 2.1: Parametry měření sady skenů skenů na obrázku č. 3.1, velikost skenů $20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$

vzorek č.	Skenovací rychlost [$\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	Zesílení zpětné vazby -	Budící amplituda [V]	Budící frekvence kHz	"Set Point" [V]
a, a1	32,18	0,500	0,80	237,305	9,629
b, b1	16,09	0,200	0,80	237,325	9,289
c, c1	16,09	0,300	0,70	237,310	9,272

Tabulka 2.2: Parametry měření sady skenů na obrázku č. 3.2, velikost skenu $20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$

vzorek č.	Skenovací rychlost [$\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	Zesílení zpětné vazby -	Budící amplituda [V]	Budící frekvence kHz	"Set Point" [V]
a	24,15	0,797	0,60	137,452	2,042
b	16,09	0,700	0,80	237,305	9,142

Tabulka 2.3: Parametry měření sady skenů na obrázku č. 3.3, velikost skenu $20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$

vzorek č.	Skenovací rychlost [$\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	Zesílení zpětné vazby -	Budící amplituda [V]	Budící frekvence kHz	"Set Point" [V]
a1	32,18	0,500	0,80	237,305	9,629
a2	24,15	0,400	0,80	237,305	9,637
b1	16,09	0,300	0,70	237,310	9,272
b2	16,09	0,350	0,70	237,310	9,295

Tabulka 2.4: Parametry měření sady skenů na obrázcích č. 3.4 a 3.5, velikost skenu $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$

vzorek č.	Skenovací rychlost [$\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	Zesílení zpětné vazby -	Budící amplituda [V]	Budící frekvence kHz	"Set Point" [V]
a, a1	4,83	0,500	0,80	237,305	9,629
b, b1	2,41	0,150	0,30	237,310	9,287
c, c1	2,01	0,400	0,40	237,310	9,321

Tabulka 2.5: Parametry měření série skenů na obrázcích č. 3.6 a 3.7, velikost skenů $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$

vzorek č.	Skenovací rychlost [$\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	Zesílení zpětné vazby -	Budící amplituda [V]	Budící frekvence kHz	"Set Point" [V]
a1	2,41	0,700	0,60	237,305	9,321
b1	2,41	0,150	0,30	237,310	9,287
c1	2,41	0,700	0,50	237,305	9,309
a2	2,41	0,400	0,40	237,310	9,321
b2	1,61	0,500	0,50	237,310	5,922
c2	2,01	0,400	0,40	237,310	9,321

Tabulka 2.6: Parametry měření sady skenů na obrázku č. 3.8, velikost skenů $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$

vzorek č.	Skenovací rychlost [$\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	Zesílení zpětné vazby -	Budící amplituda [V]	Budící frekvence kHz	"Set Point" [V]
a1, a2	3,22	0,354	0,20	246,657	0,577
b1, b2	3,22	0,354	0,20	246,657	1,294
a3, a4	3,22	0,354	0,20	252,562	1,415
b3, b4	4,83	1,992	0,14	252,572	1,607

Tabulka 2.7: Parametry měření sady skenů na obrázku č. 3.9, velikost skenů $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$

vzorek č.	Skenovací rychlost [$\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	Zesílení zpětné vazby -	Budící amplituda [V]	Budící frekvence kHz	"Set Point" [V]
a1, a2	1,62	0,310	0,20	267,775	3,183
b1, b2	3,22	0,354	0,20	246,667	1,331
c1, c2	3,22	0,354	0,20	252,562	1,618

Kapitola 3

Výsledky měření

Na obrázku 3.1 jsou uvedeny přehledové topografie (skenovaná plocha $20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$) vrstev P3OT připravených metodou rotačního nanášení z roztoků polymeru v chloroformu, chlorbenzenu resp. dichlorbenzenu, zahřátých před nanášením na teplotu $50\text{ }^\circ\text{C}$ a jejich výškové profily. Z relativně hladkého povrchu o hrubosti kolem 1 nm jeví se jako podkladová plocha snímků vystupují objekty o výšce kolem 8 nm. Ve vzorku naneseném z chloroformu je výskyt těchto útvarů nejčtenější, nejméně jich obsahuje vzorek nanesený z dichlorobenzenu, kde ovšem pozorujeme tendenci k jejich agregaci.

Na obrázku 3.2 jsou porovnány struktury povrchu polymerní vrstvy roztoku P3OT v chlorbenzenu o teplotě $25\text{ }^\circ\text{C}$ a o teplotě $50\text{ }^\circ\text{C}$, přehledové topografie $20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$. Při teplotě $25\text{ }^\circ\text{C}$ pozorujeme agregaci vystupujících objektů.

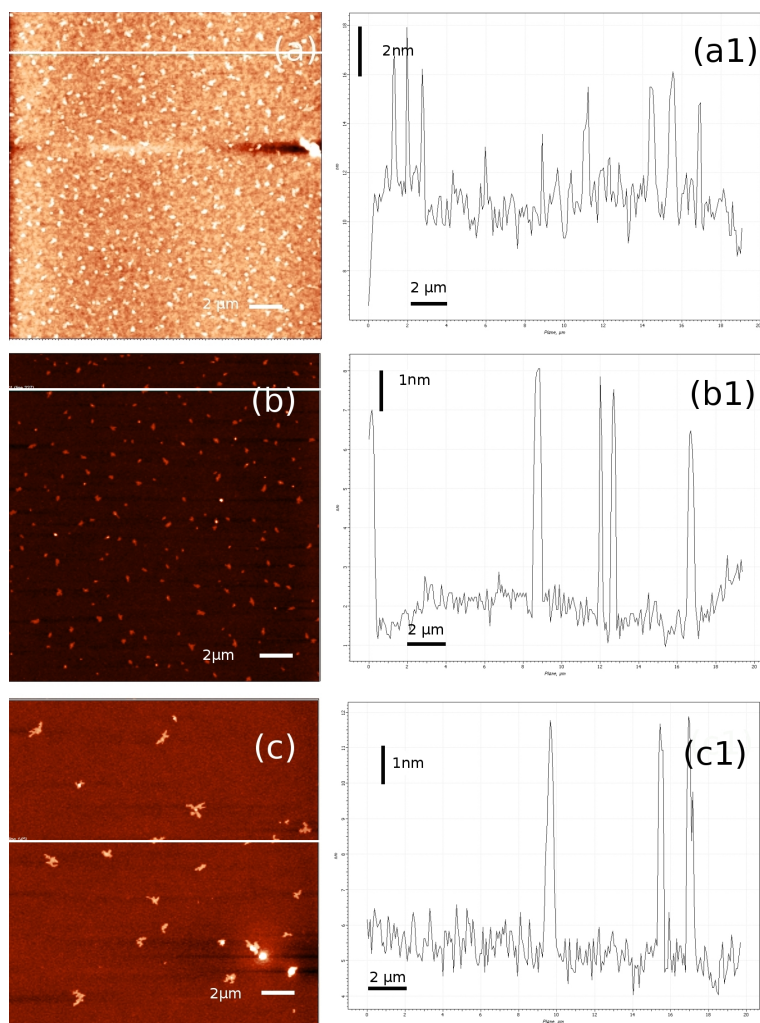
Obrázek 3.3 uvádí přehled topografi (skenovaná plocha $20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$) vrstev P3OT připravených metodou rotačního nanášení z roztoků polymeru v chloroformu, resp. dichlorbenzenu při teplotě $50\text{ }^\circ\text{C}$ pro různé rychlosti rotace substrátu během nanášení. Z topografií vidíme, že vliv rychlosti rotace substrátu je pro dané rozpouštědlo zanedbatelný.

Obrázky 3.4 a 3.5 ukazují zkoumané povrchy při větším zvětšení. Na snímcích ze série 3.4 vidíme výškové profily struktur dosahujících 7–8 nm, jejichž výška je nezávislá na použitém rozpouštědle. Snímky ze série 3.5 ukazují průřezy vedené relativně hladkými místy povrchu, kde hrubost dosahuje asi 2–3 nm a v rámci našeho rozlišení se hrubost těchto struktur jeví nezávislou na použitém rozpouštědle.

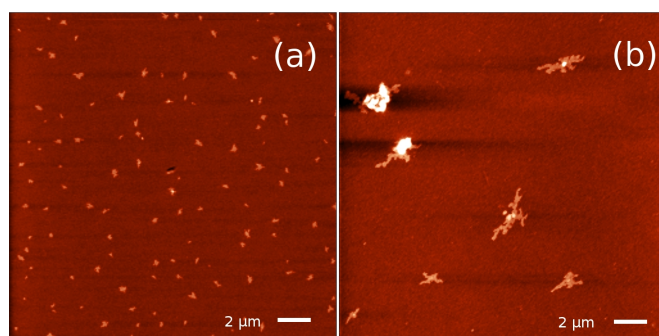
Z výškových profilů na obr. 3.6 a 3.7 porovnávajících vliv rychlosti rotace při spin-coatingu z chlorobenzenu a dichlorobenzenu je patrné, že rychlost rotace nemá vliv na hrubost povrchu ani na výšku "velkých" objektů.

Vliv působení par chlorbenzenu na vrstvy P3OT pozorujeme na obr. 3.8, kde je uvedena série skenů o rozměrech $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ připravených z chlorbenzenu (a) a dichlorbenzenu (b), vystavených působení par chlorbenzenu. Z obrázku je patrné zdrsnění struktury povrchu polymerní vrstvy po 15 minutách působení par rozpouštědla, v případě nanášení z dichlorbenzenu i růst větších podlouhlých útvarů připomínajících lamelární vrstvy. Série vzorků vystavených působení par rozpouštědla po dobu 1 min nevykazovala zřetelné rozdíly oproti kontrolní sérii a snímky nejsou uvedeny.

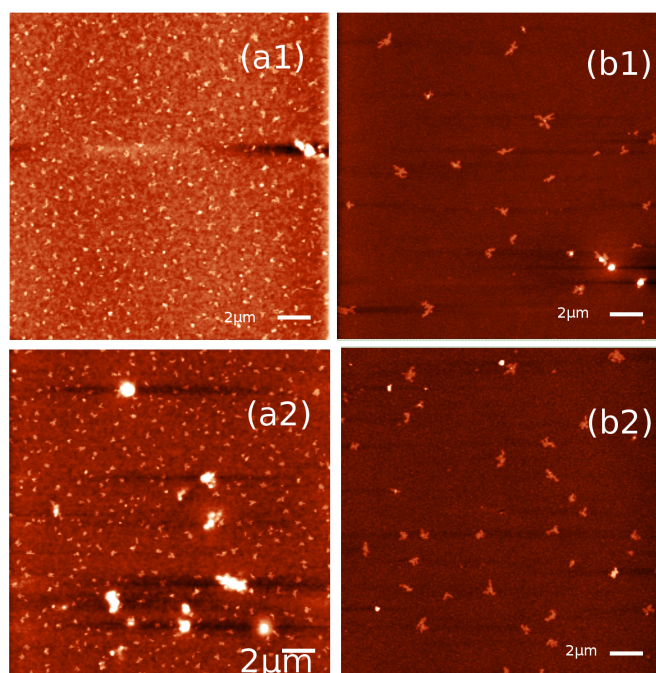
V případě přípravy vzorků litím roztoku polymeru na podložku (drop casting, obr. 3.9) dochází k tvorbě členitého povrchu s nerovnostmi dosahujícími 50 nm.



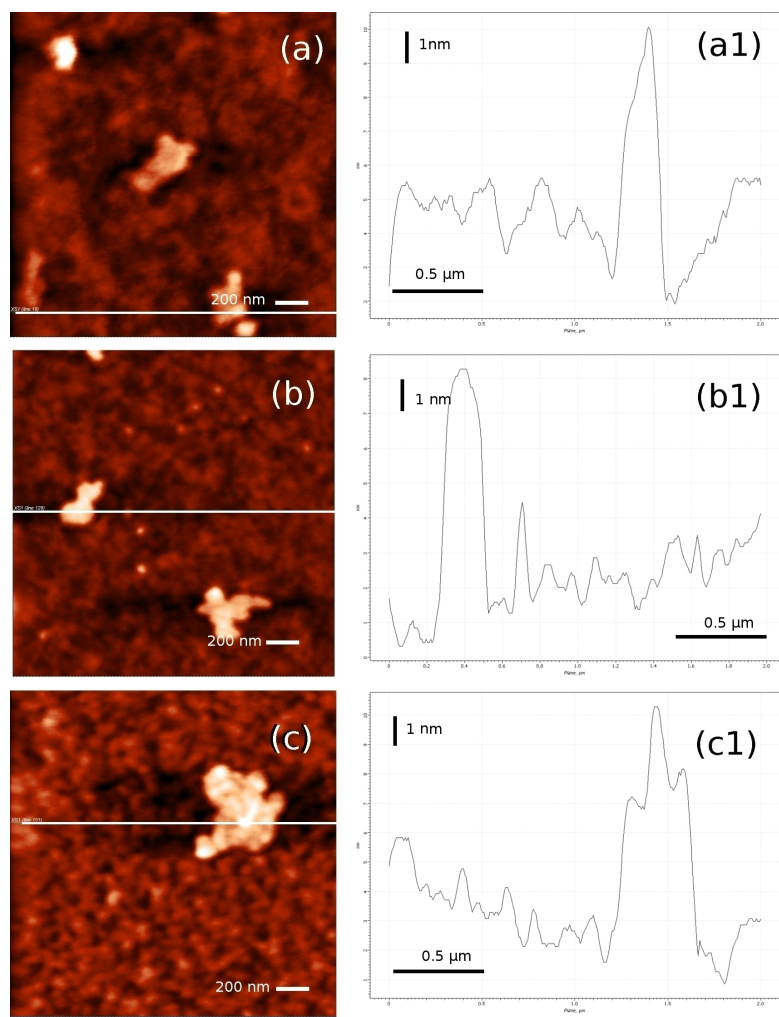
Obrázek 3.1: $20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$ skeny topografie vzorku P3OT nanášených z roztoku v chloroformu(a), chlorobenzenu (b), dichlorobenzenu (c) zahřátého na teplotu $50\text{ }^\circ\text{C}$ a průřezy jejich struktur (1), rychlost rotace nanášení 1600 rpm.



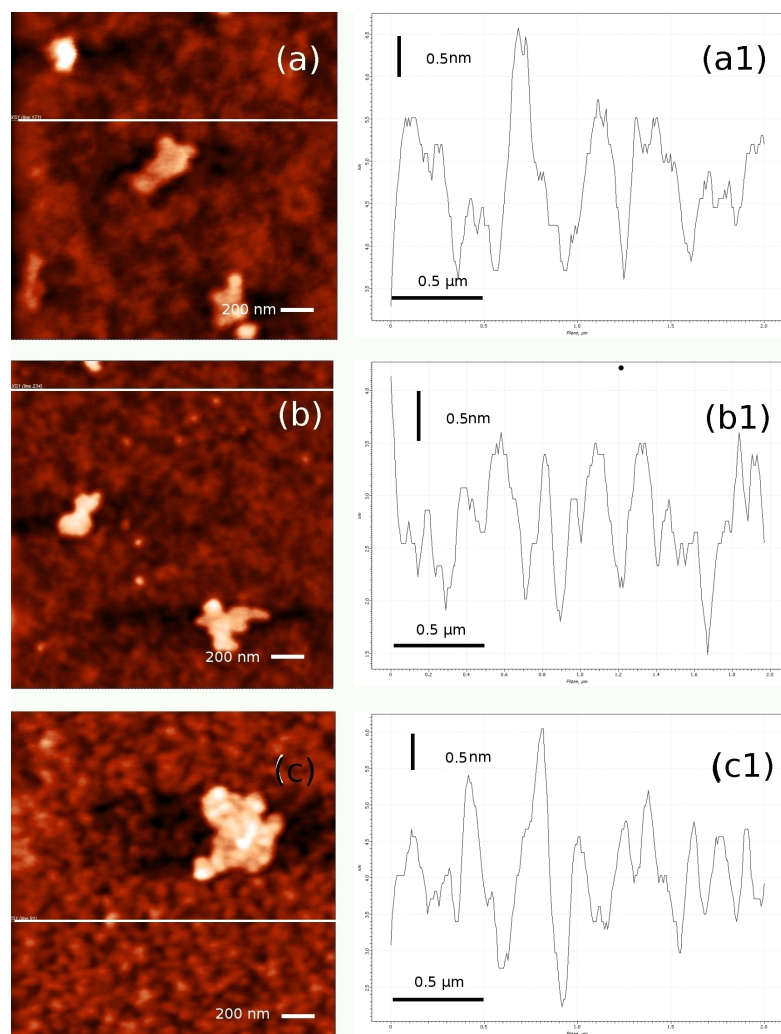
Obrázek 3.2: $20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$ snímky topografie vrstev P3OT nanášených metodou rotačního nanášení z roztoků chlorbenzenu zahřátých na teplotu $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a) a o teplotě $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b).



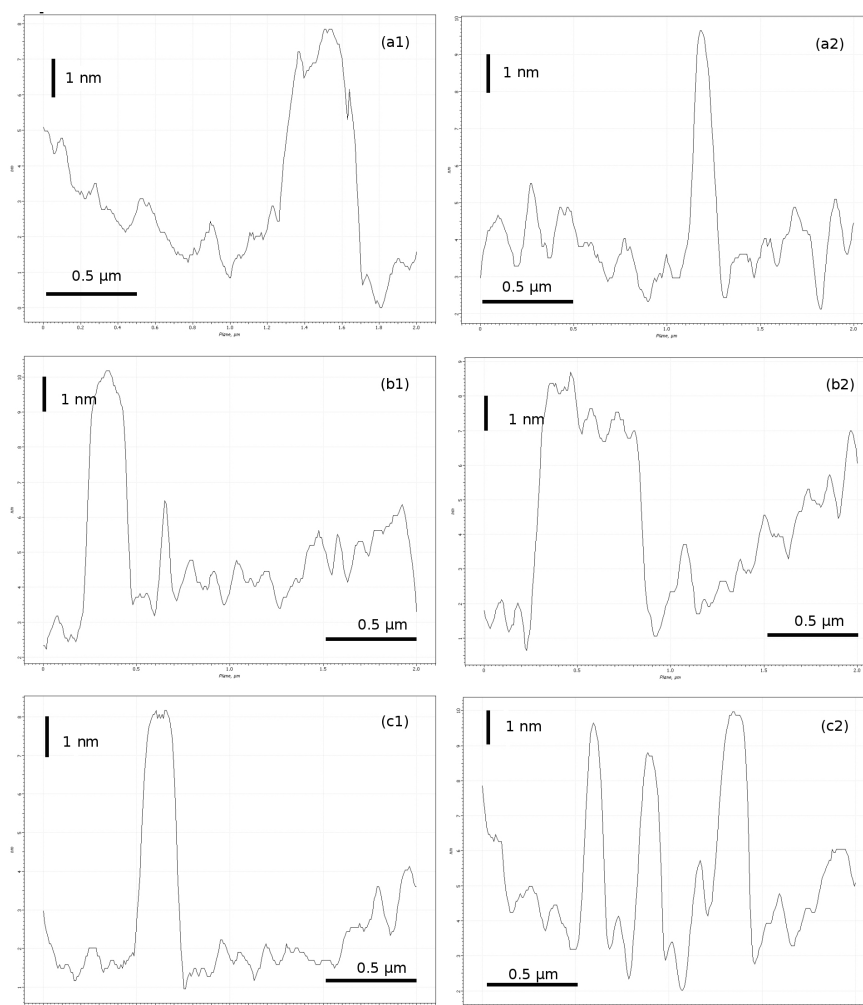
Obrázek 3.3: $20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$ skeny topografie vzorku P3OT nanášených z roztoků v chloroformu (a), dichlorbenzenu (b) o teplotě $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, rychlost rotace substrátu 1600 rpm (1) a 5100 rpm (2).



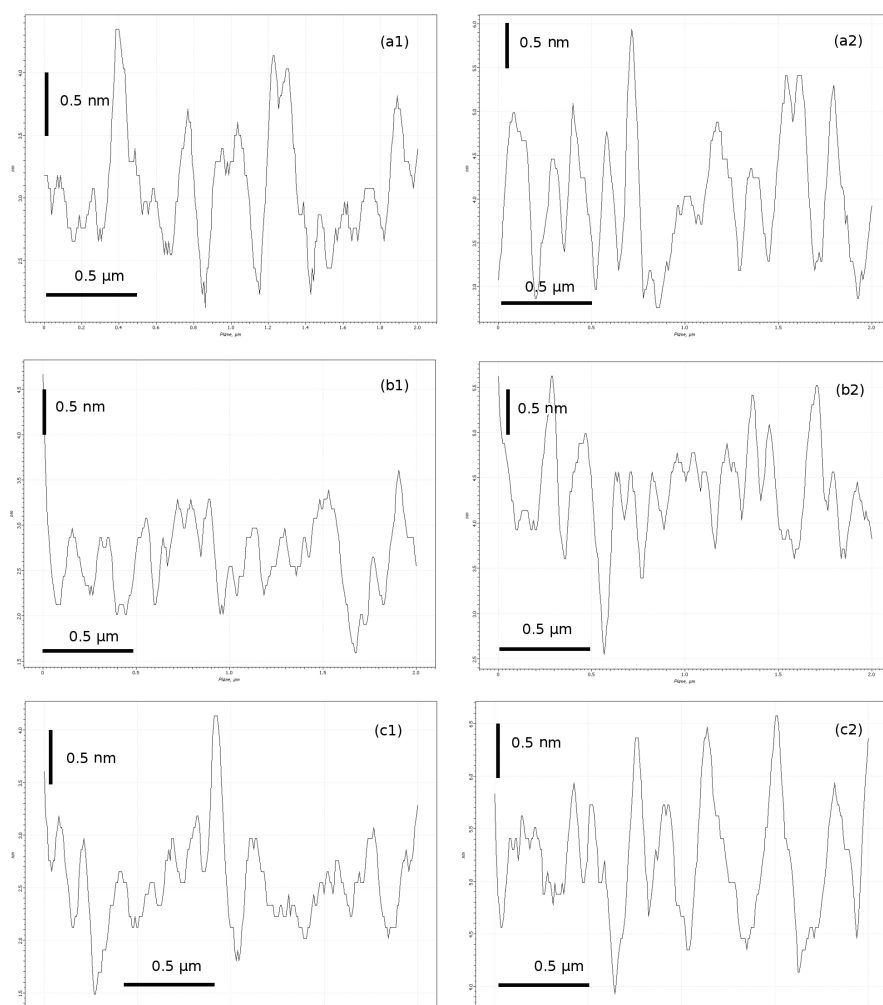
Obrázek 3.4: $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ skeny topografie P3OT vrstev nanesených z chloroformu(a), chlorobenzenu (b), dichlorbenzenu (c) a jejich výškové průřezy (1), teplota nanášeného roztoku $50\text{ }^\circ\text{C}$ a rychlost rotace při nanášení 1600 rpm.



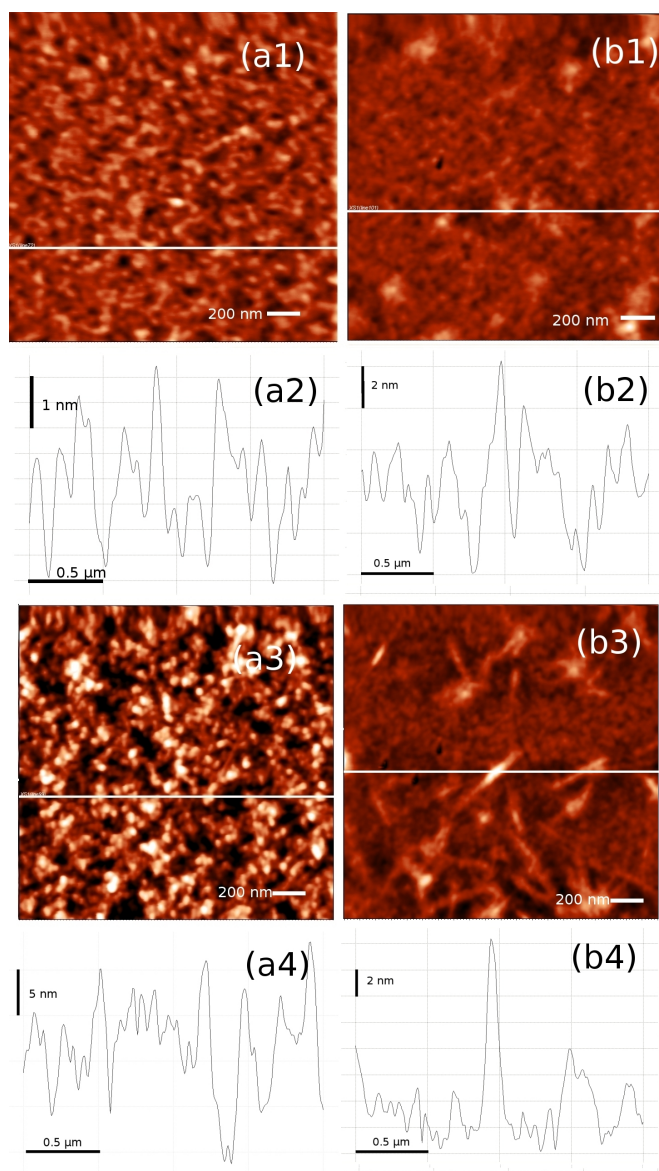
Obrázek 3.5: $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ skeny topografie P3OT vrstev nanesených z chloroformu(a), chlorbenzenu (b), dichlorbenzenu (c) a jejich výškové průřezy mezi strukturami (a1, b1 a c1), teplota nanášeného roztoku $50\text{ }^\circ\text{C}$ a rychlost rotace při nanášení 1600 rpm.



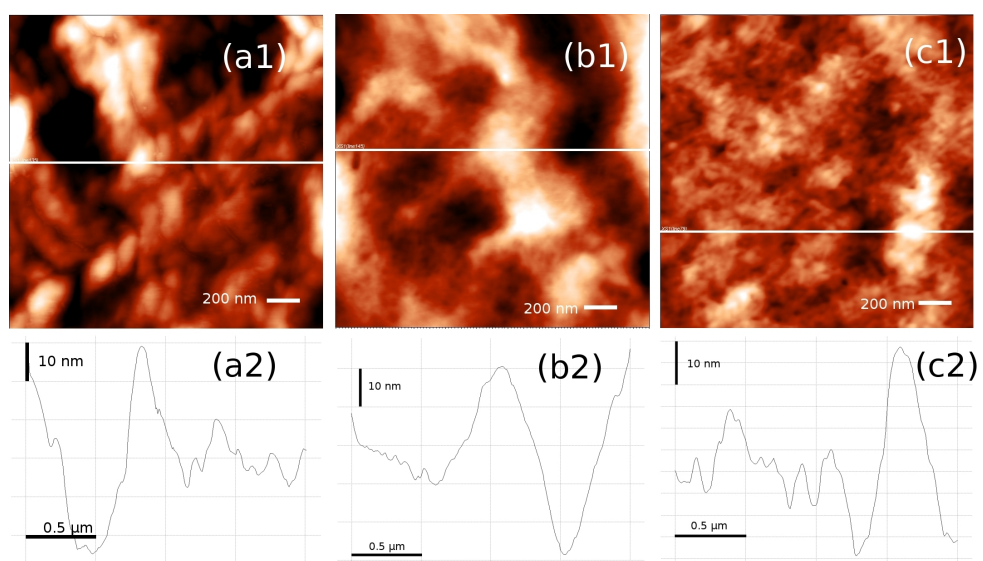
Obrázek 3.6: Profily $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ skenů topografie vrstev P3OT připravených metodou rotačního nanášení z roztoků v chlorbenzenu (1) nebo dichlorbenzenu (2) zahřátých na teplotu $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ rychlostí 1600 rpm (a), 3600 rpm (b), 5100 rpm (c), profily pokrývají místa s výskytem velkých struktur.



Obrázek 3.7: Profily $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ skenů topografie vrstev P3OT připravených metodou rotačního nanášení z roztoků v chlorbenzenu (1) nebo dichlorbenzenu (2) zahřátých na teplotu $50\text{ }^\circ\text{C}$ rychlostí 1600 rpm (a), 3600 rpm (b), 5100 rpm (c), profily pokrývají místa s výskytem malých struktur.



Obrázek 3.8: Topografie vrstev P3OT nanášených metodou rychlostní rotace při 1600 rpm z chlorbenzenu (série a) a z dichlorbenzenu (série b) po působení par chlorbenzenu po dobu 1 min (série 1) a po dobu 15 min (série 3) a jejich profily (série 2, 4), teplota nanášení 25 °C, skeny $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$.



Obrázek 3.9: Topografie vrstev P3OT nanesených metodou volného vysychání vrstvy (drop casting), z roztoků chloroformu (a), chlorbenzenu (b) a dichlorbenzenu (c) o teplotě 25 °C a jejich prodily (1), skeny $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$.

Kapitola 4

Diskuze

Z výše uvedených výsledků vyplývá, že je třeba diskutovat morfologii tenkých vrstev pro různá měřítka:

- struktura v nanometrovém měřítku, určená především molekulárním uspořádáním polymerních řetězců,
- výskyt velkých objektů charakterizovaných výškou kolem 8 nm. Objekty se vyskytují systematicky a nejedná se o nečistoty nebo příměsi.

Z obrázků 3.1 a 3.2 je patrné, že na četnost a uspořádání velkých objektů má vliv zejména povaha rozpouštědla a teplota nanášení.

Pro tvorbu tenké vrstvy metodou rotačního nanášení je třeba rozlišit dvě fáze:

- v počáteční fázi je polymerní roztok nanášen v silné vrstvě (řádově stovky μm) na nepohyblivou podložku, v této době (řádově sekundy) již dochází k odpařování rozpouštědla, zvláště za zvýšené teploty.
- při roztočení podložky na požadovanou rychlost dojde ke skokové změně tloušťky vrstvy polymerního roztoku na podložce a k relativně rychlému odpaření rozpouštědla. Průběh obou fází nanášení (tj. změna koncentrace polymeru v roztoku v první fázi a doba potřebná k úplnému vyschnutí vzorku ve druhé fázi) se liší pro jednotlivá rozpouštědla podle bodu varu, resp. tenze par. V sérii chloroform, chlorbenzen a dichlorbenzen jsou body varu $61\text{ }^\circ\text{C}$, $131\text{ }^\circ\text{C}$ a $180\text{ }^\circ\text{C}$.

Již v první fázi nanášení může díky částečnému vysychání rozpouštědla docházet k určitému uspořádání řetězců a tvorbě krystalizačních center, zvláště na povrchu kapky nanášeného roztoku. Výskyt objektů o výšce kolem 8 nm pozorovaný při nanášení ze všech tří zkoumaných rozpouštědel může souviset právě s touto fází nanášení, protože četnost větších objektů je nejvyšší právě v chloroformu, který je z použitých rozpouštědel nejtěkavější. Vzorky nanášené z méně těkavého chlorbenzenu a dichlorbenzenu obsahují těchto struktur méně ve prospěch relativně hladkého povrchu, který vzniká ve druhé fázi nanášení během rotace vzorku. Důležitým faktorem ovlivňujícím výslednou morfologii je vedle použitého rozpouštědla také teplota nanášeného roztoku. Při nanášení z dichlorbenzenu pozorujeme shlukování větších objektů do rozvětvených agregátů. Velice podobnou morfologií je charakterizován i vzorek nanášený z chlorbenzenu při pokojové teplotě. Pravděpodobně se jedná o

proces, ke kterému dochází během rotace v případě, že velké objekty mají dostatek času ke změně uspořádání, tedy v nejméně těkavém rozpouštědle nebo při nižší teplotě nanášení.

Popisované velké struktury o výšce asi 8 nm tedy mohou být interpretovány jako shluky polykrystalického P3OT, jejichž zárodky vznikají v první fázi nanášení vzorku. Lze předpokládat, že uvedené shluky se mohou co do struktury mírně lišit od zbytku materiálu, jelikož jejich krystalizace může být selektivní z hlediska molekulové hmotnosti nebo regioregularity ve vzorku s danou polydisperzitou a danou distribucí regulárních oblastí. Přítomnost velkých struktur a jejich shluků je z hlediska přípravy vzorků nežádoucí. Jejich vzniku lze předcházet volbou vhodných experimentálních podmínek, zejména výběrem málo těkavých rozpouštědel a omezením doby vysychání kapky nanášeného roztoku.

Umístění vzorků do par rozpouštědla způsobí změny morfologie hladké struktury povrchu vzorků. Botnáním polymeru se uvolňují molekulární pohyby hlavního i postranních řetězců a následně se přeuspořádává molekulární struktura. Dochází k růstu krystalinitů, což se projeví zvýšením hrubosti povrchu. Lze předpokládat, že míru botnání polymeru a tedy změny morfologie, lze ovlivnit výběrem vhodného rozpouštědla. Botnání polymerního filmu bude ovlivněno druhem rozpouštědla a jeho interakcí se segmenty polymerního řetězce. Porovnání vlivu botnání v různých rozpouštědlech na morfologii povrchů však nebylo provedeno.

Drop casting, jako velice pomalá metoda tvorby polymerního filmu vede k nejhrubším strukturám na površích, přičemž získané vrstvy jsou rovněž makroskopicky méně homogenní.

Nedávno publikované práce [25] se zabývají mikroskopickou strukturou povrchů polythiofenových filmů v závislosti na molární hmotnosti polymeru a vlivem morfologie filmu na jeho elektrickou vodivost. Pro vzorky s nízkou molární hmotností autoři pozorují vznik lamelárních struktur, které souvisejí s uspořádáním jednotlivých řetězců kolmo ke směru růstu lamely.

Na našich vzorcích s $M_n \sim 15\,000$ vznik lamelárních struktur prakticky nepozorujeme, s výjimkou vzorku získaného z dichlorbenzenu a vystaveného parám rozpouštědla. Toto koreponduje s údaji uvedenými v literatuře [25], kde se mezní hodnota molekulové hmotnosti pro výskyt lamel pohybuje mezi $10\,000 - 27\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Kapitola 5

Závěr

Pomocí metody rotačního nanášení a metody volného odpařování rozpouštědla byly připraveny tenké vrstvy regioregulárního P3OT na slídových podložkách. Topografie povrchů byla zkoumána pomocí mikroskopie atomových sil v pokleповém módu.

V případě rotačního nanášení byla zjištěna přítomnost dvou typů mikroskopické struktury, tj. přítomnost shluků vystupujících z plochy tvořené jemnější polykrystalickou strukturou a sledován vliv použitého rozpouštědla, teploty nanášení polymerního roztoku a vliv rychlosti rotace na jejich výskyt.

Mimo uvedené shluky, jejichž výskyt může být potlačen vhodnou volbou experimentálních podmínek, poskytuje metoda rotačního nanášení hladké povrchy s hrubostí v řádu 2–3 nm. Botnění v parách rozpouštědla vede k částečné rekrystalizaci vzorků a ke zvětšení hrubosti jejich povrchu.

Vzorky připravené volným vysycháním poskytují povrchy o hrubosti v řádu 50 nm.

Literatura

- [1] Moore W.J.: *Fyzikální chemie* Přeložili Čestmír Černý a Alexander Schltz. Praha, SNTL, 1979, s. 149.
- [2] Blohintsev D.I.: *Fundamentals of quantum mechanics*, Moscow, Nauka, 1983.
- [3] Feenstra R.M.; Ramachandran V.; Chen H.: *Recent development in scanning tunneling spectroscopy of semiconductor surfaces*. Applied Physics A 72, 193-199 (2001).
- [4] V.L. Mironov: *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy* [skriptum, CD], Nizhniy Novgorod, The Russian academy of sciences Institute of physics of microstructures, Nizhniy Novgorod, 2004.
- [5] Internetové stránky firmy NT-MDT [online]. [cit. 30.9.2008]. Dostupné z: <<http://www.ntmdt.com/platform/spm-accessories>>
- [6] *Polythiophene*, Wikipedia [online]. [cit. 30. 8. 2008]. Dostupné z: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Polythiophene>>
- [7] Hoppe, H.; Sariciftci, N. S.: *Organic solar overview*. Journal of Materials Research 19:7, 1924-1945, (2004).
- [8] Barbarella G.; Bongini A.; Zambianchi M.: *Regiochemistry and Conformation of Poly(3-hexylthiophene) via the Synthesis and the Spectroscopic Characterization of the Model Configurational Triads*. Macromolecules 27:11, 3039 - 3045 (1994).
- [9] Andersson M.R.; Selse D.; Berggren M.: *Regioselective polymerization of 3-(4-octylphenyl)thiophene with FeCl₃*. Macromolecules 27:22, 6503 - 6506, (1994).
- [10] Chen T.A., Wu X., Rieke R.D.J.: *Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophene)s Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties*. Journal of the American Chemical Society 117:1, 233 - 244, (1995).
- [11] Frommer J.E.: *Conducting polymer solutions*. Accounts of Chemical Research 19, 2-9 (1986).

- [12] Hotta S., Rughooputh S.D.D.V., Heeger A.J.: *Spectroscopic studies of soluble poly(3-alkylthienylenes)*. *Macromolecules* 20, 212–215, (1987).
- [13] S. Hotta, M. Soga, N. Sonoda: *Novel organosynthetic routes to polythiophene and its derivatives*. *Synthetic Metals* 26, 267–279, (1988).
- [14] Hotta, S.: *Electrochemical synthesis and spectroscopic study of poly(3-alkylthienylenes)*. *Synthetic Metals* 22, 103–113, (1987).
- [15] Rughooputh, S. D. D. V.; Hotta, S.; Heeger, A. J.: *Chromism of soluble polythienylenes*. *Journal of Polymer Science – Polymer Physics Edition*, 25, 1071–1078, (1987).
- [16] V.Martina; K. Ionescu; L.Pigani: *Development of an electronic tongue based on a PEDOT-modified voltammetric sensor*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387, 2101-2110, (2007).
- [17] Müllen, K.; Wegner, G.: *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Weinheim, Wiley-VCH, 1998.
- [18] Sirringhaus, H.; Tessler, N.; Friend, R.H.: *Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers*. *Science* 280, 1741, (1998).
- [19] Bao, Z.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A.J.: *Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility*. *Applied Physics Letters* 69, 4108, (1996).
- [20] Fix W.; Ullman, A.; Ficker, J.: *Fast polymer integrated circuits*. *Applied Physics Letters* 81, 1735, (2002).
- [21] Chang, J.F.; Baoquan, S.; Breiby, D.W.: *Enhanced Mobility of Poly(3-hexylthiophene) Transistors by Spin-Coating from High-Boiling-Point Solvents*. *Chemistry of Materials* 16, 4772, (2004).
- [22] Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.: *High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends*. *Nature Materials* 4, 864–868 (2005).
- [23] Sirringhaus H.; Wilson R.J.; Friend R.H.: *Two-dimensional charge transport in self-organized, high mobility conjugated polymers*. *Nature* 401, 685 (1995).
- [24] Sirringhaus H.; Brown P.J.; Friend R.H.: *Mobility enhancement in conjugated polymer field-effect transistors through chain alignment in a liquid-crystalline phase*. *Applied Physics Letters* 77, 406, (2000).

- [25] Verilhac, J.M.; LeBlevenec, G.; Djurado, D.: *Effect of macromolecular parameters and processing conditions on supramolecular organisation, morphology and electrical transport properties in thin layers of regioregular poly(3-hexylthiophene)*. *Synthetic Metals* 156, 815–823, (2006).