

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
THE CZECH TECHNICAL UNIVERSITY IN PRAGUE

Ing. Ladislav Kalvoda, CSc.

Příprava a charakterizace tenkých vrstev pro fotonické aplikace
Preparation and characterization of thin layers for photonic applications

Habilitační přednáška
Obor: Aplikovaná fyzika

Praha 2009

Summary

Preparation and characterization of thin layers for photonic applications. The lecture provides an overview of the results obtained on several selected types of photonic structures: ultra-thin layers of copper tetra-tert-butyl phthalocyanine (CuTTBuPc) [1, 2] and tetra(methoxy)-tetra(octyloxy)-phthalocyaninato-polysiloxane (PcPS) [3, 4], and waveguiding layers based on poly(formylstyrene) (PFS) [5, 6] and mixtures of poly(methylmethacrylate) (PMMA) and α -santonin [7, 8].

Samples of CuTTBuPc and PcPS layers were prepared using the method of Langmuir and Blodgett (LB). The intermolecular order of CuTTBuPc was investigated by means of the transmission electron microscopy (TEM) and diffraction (TED), X-ray diffraction (XRD) and optical interferometry. The juxtaposition of the experimental results with the results of computer simulations taken regard for the polymorphism of CuTTBuPc offers a plausible explanation for the observed irregularities in the deposition of the CuTTBuPc LB layers. In case of the PcPS assemblies, our attention was focused on their photo-electric properties. The charge photo-generation process was studied on sandwich structures: glass/(Au, Pt)/PcPS/(Al, Bi). The use of the Bi-electrode allowed us to estimate the influence of aluminium oxide. The utmost observed photogeneration efficiency approached 1 percent. The proposed model of charge carriers photogeneration relies on the crucial role of molecular oxygen stabilized within the PcPS matrix.

The part devoted to PFS describes briefly the fabrication of electro-optic (EO) layers and the investigations performed by attenuated total reflection (ATR) and reflection spectroscopy (RS) method. The observed Pockels coefficients (r_{333} , r_{113} , pm/V) were proportional to the applied poling field ($E < 150 \text{ V}/\mu\text{m}$): $r_{333} = 0.062 \cdot E$ and $r_{113} = 0.014 \cdot E$, and very slowly asymptotically decayed, with ca. 60 percent of the initial value reached after 10 years of storage at room temperature.

The modified ATR spectroscopy method was also employed in the studies of optically-active layers. The proposed host/guest system PMMA/ α -santonin shows specific optical rotation $[\alpha]_{633}^{20} = 11200 \text{ deg cm}^2 \text{ g}^{-1}$. Based on the results obtained by measurements of quasi-elastic light scattering (QELS), specific optical rotation and optical turbidity on solutions of PMMA/ α -santonin mixtures in chloroform, a structural hypothesis for the observed effect is proposed.

Souhrn

Příprava a charakterizace tenkých vrstev pro fotonické aplikace. Přednáška podává přehled výsledků dosažených při studiu několika vybraných fotonických struktur: ultra-tenkých vrstev tetra-terc-butyl ftalocyaninu mědi (CuTTBuPc) [1, 2] a tetra(metoxy)-tetra(octyloxy)-ftalocyaninato-polysiloxanu (PcPS) [3, 4] a dále vlnovodných vrstev na bázi poly-(formylstyrenu) (PFS) [5, 6] a poly(metymetakrylátu) (PMMA) dopovaného chirálním dopantem α -santoninem [7, 8].

Vrstvy CuTTBuPc a PcPS byly připraveny metodou Langmuira a Blodgettové (LB). Parametry intermolekulárního uspořádání CuTTBuPc byly studovány metodami transmisní elektronové mikroskopie (TEM) a difrakce (TED), rentgenové difrakce (XRD) a optické interferometrie. Porovnání experimentální výsledků s počítačovými simulacemi zohledňujícími polymorfii CuTTBuPc poskytlo vysvětlení pro pozorované nepravidelnosti v depozici LB vrstev. V případě vrstev PcPS byla pozornost zaměřena na jejich foto-elektrické vlastnosti. Fotogenerace nosičů náboje byla studována v sendvičovém uspořádání elektrod (struktura: sklo/(Au, Pt)/PcPS/(Al, Bi)). Použití srovnávací Bi-elektrody umožnilo vymežit vliv vrstvy oxidu hlinitého. Maximální hodnota účinnosti fotogenerace připravených článků dosahovala 1%. Na základě experimentálních výsledků byl navržen model založený na dominantním vlivu kyslíkových molekul vázaných ve struktuře PcPS na proces fotogenerace.

Část věnovaná PFS podává stručný přehled vývoje technologie přípravy elektro-opticky (EO) aktivních vrstev PFS a jejich studia metodami spektroskopie zeslabené totální reflexe (ATR) a reflexní spektroskopie (RS). Hodnoty Pockelsových koeficientů (r_{333} , r_{113} , pm/V) rostly lineárně s pólovacím elektrickým polem ($E < 150 \text{ V}/\mu\text{m}$): $r_{333} = 0,062 \cdot E$ a $r_{113} = 0,014 \cdot E$ a velmi pomalu relaxovaly s časem k asymptotické hodnotě o velikosti ca. 60% výchozí úrovně po uplynutí ca. 10 let skladování při pokojové teplotě.

Modifikace metody ATR spektroskopie byla využita také ke studiu opticky aktivních polymerních vrstev. Vyvinutý polymerní host/guest systém PMMA/ α -santonin vykazoval vysokou hodnotu specifické optické stáчивosti $[\alpha]_{633}^{20} = 11200 \text{ deg cm}^2 \text{ g}^{-1}$. Na základě výsledků doplňujících měření provedených na výchozích roztocích metodami quasi-elastického rozptylu světla (QELS), stanovením transmisní specifické optické stáчивosti a optické turbidity byla navržena strukturní hypotéza pozorovaného efektu.

Klíčová slova

Filmy Langmuira a Blodgettové, ftalocyaniny, mikrostruktura, fotovodivost, fotogenerace náboje, chirální optické vlnovody, ATR spektroskopie, elektrooptické polymery, Pockelsův koeficient, dlouhodobá stabilita.

Keywords

Langmuir-Blodgett films, phthalocyanines, microstructure, photoconductivity, charge photogeneration, chiral optical waveguides, ATR spectroscopy, electro-optic polymers, Pockels coefficient, long-term stability of.

Obsah

	Strana
1. Úvod	6
2. Přehled výsledků dosažených při studiu vybraných fotonických struktur	8
2.1 Morfologie LB multivrstev CuTTBuPc	8
2.2 Elektrické a foto-elektrické vlastnosti LB multivrstev PcPS	13
2.3 Analýza elektro-optických parametrů a fotocitlivosti vrstev PFS	17
2.4 Studium optické aktivity vrstev PMMA/ α -Santoni	20
Literatura	24
Vybrané publikace autora vztahující se k dané problematice	24
Další doplňující odkazy	24
Odborný životopis autora	26

1. Úvod

Termín fotonika spatřil světlo světa na přelomu 60. a 70. let dvacátého století jako označení pro výzkumné aktivity směřující k využití světla v oblastech tradičně spadajících do sféry elektroniky: telekomunikacích a informatice. Za formální stvrzení existence fotoniky jako samostatného vědního oboru lze považovat založení časopisu ‘Photonics Technology Letters’ společností IEEE Lasers and Electro-Optics Society koncem 80. let. Současná Wikipedie uvádí pod heslem fotonika, že se jedná o vědecký obor zabývající se generováním, řízením a detekcí fotonů a zahrnující výzkum emise, přenosu, zesilování, detekce a modulace světla [9]. Některé širší definice zahrnují explicitně pod křídla fotoniky také ‘sběr’ světelné energie a její konverzi na elektřinu [10].

Je zřejmé, že existuje významný překryv mezi fotonikou a elektronikou, neboť, jak uvádí Saleh a Teich ve své monografii věnované základům fotoniky, ‘elektrony často určují tok fotonů a naopak fotony tok elektronů’ [11]. Stejně tak významná je i příbuznost mezi optikou a fotonikou. Za ‘fotonické’ jsou primárně označovány takové jevy a aplikace, které úzce souvisí s částicovým charakterem světla¹.

Fotonické aplikace zasahují v současnosti do všech oblastí lidského života. Z příkladů, které uvádí zmíněná Wikipedia pro ilustraci uvedme spotřební elektroniku (čtečky čárových kódů, DVD přehrávače, dálková TV ovládání, zobrazovací zařízení), telekomunikace (optické trasy, elektro-optické aktivní prvky), medicínu (laserová chirurgie, endoskopie), průmyslovou výrobu (laserové svařování, vrtání, řezání), stavebnictví (laserová nivelizace, měření vzdáleností), letectví (gyroskopy na bázi optického vlákna) energetiku (solární články) či zábavu (laserové produkce, holografické umění). V blízké době lze očekávat nástup dalších aplikací, například v biofotonice (konverze sluneční energie prostřednictvím biosystémů), v konstrukci počítačů (optické paměti, optický přenos informace mezi CPU a pamětí, optické základní desky), či v oblasti využití fotonických krystalů a rozmanitých senzorů.

Růst spektra fotonických aplikací je zákonitě provázen rostoucími požadavky na vývoj nových fotonických materiálů. Většina v současné době využívaných aktivních fotonických součástek je založena na využití anorganických polovodičových materiálů a technologií jejich přípravy vyvinutých pro mikroelektronické a opto-elektronické aplikace (Si, Ge, GaAs, AlGaAs, GaSb, InP, LiNiO₃, NH₄H₂PO₄, KH₂PO₄, KTiOPO₄ a další.). Zásadní předností uvedených materiálů je jejich dobrá strukturní definovanost, možnost dosažení požadovaných funkčních vlastností vhodným dopováním a vysoká stabilita výsledných struktur. Z mikrostrukturního hlediska se v naprosté většině jedná o monokrystalické materiály².

¹ Jako světlo je v tomto případě uvažována nejen viditelná část spektra elektro-magnetického (EM) záření, ale i přilehlé spektrální oblasti ultrafialového a infračerveného záření.

² Výjimkou jsou například fotovoltaické cely na bázi polykrystalického a amorfního křemíku.

Určitá část fotonických aplikací byla však již od svého zrodu spojena s materiály organického typu. Příkladem budiž zobrazovací prvky založené na strukturních transformacích tekutých krystalů (LC) řízených elektrickým polem, které se uplatnily v konstrukci prvních displejů na přelomu 60. a 70. let a vyústily, po mnohaletém intenzivním vývoji, do konstrukce současných velkoplošných LC obrazovek. K dalším významným aplikacím organických materiálů ve fotonice, které dospěly do stádia praktického využití později, náleží fotovodivé polymerní vrstvy xerografických válců či zobrazovací prvky založené na organických elektro-luminiscenčních diodách.

Organické fotonické materiály vykazují dvě základní přednosti: (i) vysokou variabilitu chemické struktury s potenciálem přípravy v podstatě nekonečného množství sloučenin s předem vytipovanými vlastnostmi a (ii) technologickou jednoduchost a variabilitu zpracování slibující výrazné snížení pracnosti a s tím souvisejících výrobních nákladů nových fotonických součástek³. Uvedené přednosti ovšem jsou, jak je to obvyklé, vykoupeny určitým negativem. Tím je v tomto případě nižší strukturální stabilita⁴ organických materiálů v porovnání s materiály ‘klasickými’ komplikující testování nových materiálů (vzorek mění své vlastnosti s časem či dokonce v průběhu samotného měření⁵), snižující reprodukovatelnost výsledků a zvyšující ve svém důsledku vývojové náklady. Všechny tyto faktory ztěžují zavádění nových organických fotonických materiálů do praxe⁶.

Něco z uvedených obtíží je možno vysledovat také v následující části přednášky, která je věnována čtyřem vybraným okruhům autorových aktivit spadajícím do oblasti vývoje materiálů pro fotonické aplikace.

Na závěr úvodu je třeba předeslat, že uváděné výsledky představují ve všech případech dílčí části širšího týmového výzkumu. Autor by proto rád na tomto místě vyjádřil upřímné poděkování všem svým minulým i současným spolupracovníkům.

³ Například volba substrátu nezávislá na jeho struktuře a krystalové orientaci.

⁴ Pojem strukturální stabilita v tomto případě označuje neměnnost chemických, mikrostrukturních a makroskopických vlastností materiálu za vnějších podmínek nezbytně uplatňovaných při jeho skladování, testování a aplikačním nasazení.

⁵ Příkladem budiž snadná chemická oxidace či redukce polymerních vrstev pod vlivem přiloženého elektrického pole.

⁶ Perspektivním řešením je konstrukce ‘robustních’ systémů obsahujících kromě části funkční také část podpůrnou, sloužící k ochraně a regeneraci funkční jednotky, tedy organizace vlastní biologickým systémům.

2. Přehled výsledků dosažených při studiu vybraných fotonických struktur

2.1. Morfologie LB multivrstev CuTTBuPc

Z širšího hlediska byl tento výzkum motivován snahou o praktické využití LB multivrstev⁷ CuTTBuPc v konstrukci fotovoltaických článků. Ftalocyaniny jsou známy jako organické polovodiče [13] a jejich dva intenzivní absorpční pásy (Sorretův pás v rozmezí 300 – 400 nm a Q-pás v oblasti 600 – 800 nm) [14] je předurčují coby nadějně kandidáty pro konstrukci fotovoltaických článků⁸. Tato aplikační možnost je podpořena i z pohledu organických materiálů výjimečnou chemickou, teplotní a optickou stabilitou ftalocyaninů. Dosažení přijatelné kvantové účinnosti fotogenerace v organických materiálech vyžaduje vytvoření dostatečně intenzivního vnitřního elektrického pole podporujícího disociaci vznikajících vázaných párů elektron-díra [15]. Praktické naplnění tohoto požadavku lze dosáhnout umístěním velmi tenké vrstvy připravené LB technikou mezi dvě vnější elektrody. Přitom je třeba použít derivátů ftalocyaninu rozpustných ve vhodných organických rozpouštědlech. Při vhodné volbě blokujících elektrod může k navýšení vnitřního elektrického pole přispívat pole Schottkyho bariéry, jejíž tloušťka může být v tomto případě srovnatelná s celou tloušťkou LB multivrstvy [16].

Autorův příspěvek byl soustředěn na experimentální analýzu strukturního uspořádání filmů metodami XRD, TEM, TED a interferenční optické mikroskopie a dále na počítačové simulace intermolekulárního uspořádání filmů CuTTBuPc. Práce byly realizovány v Ústavu makromolekulární chemie ČSAV (později AV ČR) v rozmezí let 1988 – 1993 a jednalo se o první kontakt autora s problematikou mikrostruktury tenkých organických vrstev. Hlavním problémem bylo objasnění pozorovaných nehomogenit v tloušťce vrstev limitujících přípravu multivrstev s počtem konstituujících vrstev větším než ca. 30.

Mikrostruktura LB multivrstvy úzce souvisí s chemickou strukturou stavebních molekul. Vzájemná pozice molekul uvnitř monomolekulárního filmu ovlivňuje jak jeho tloušťku, tak i míru jeho rovinné anizotropie⁹ a transport nosičů náboje materiálem. Základní charakteristické rysy strukturního uspořádání molekul ftalocyaninu lze odvodit z krystalické struktury nesubstituovaného bezkovového ftalocyaninu [17, 18]. Molekuly jsou v elementární buňce organizovány ve sloupcích vyznačujících se vzájemnou rovnoběžností molekulárních rovin a odklonem od osy vrstvení rovným 45°.

⁷ Více o LB technice viz. např. [12].

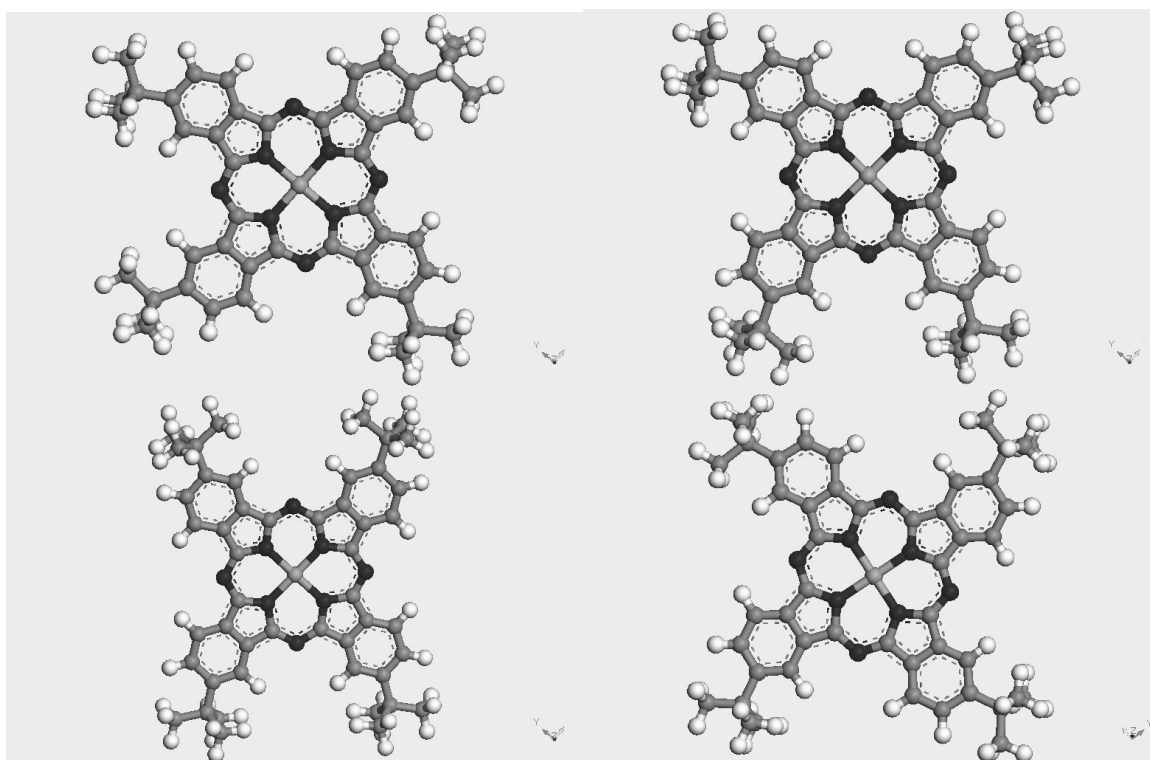
⁸ Svě uplatnění nacházejí ftalocyaniny i v oblasti barviv, fotokopírovacích zařízení nebo optických senzorů.

⁹ Přednostní uspořádání molekul v rovině filmu může nastat v důsledku interakce tvarově anizotropních molekul či molekulárních klastrů se silovým polem vznikajícím při stlačování filmu a jeho depozici na pevnou podložku.

Uspořádání je výsledkem kompromisu mezi van der Waalovými přitažlivými silami a elektro-statickým odpuzováním centrálních protonů. Poznatky týkající se vlastností Langmuirových monovrstev (MV) a LB multivrstev připravených z ftalocyaninu substituovaného čtyřmi terc-butylovými skupinami poprvé detailněji popsal Baker [19] a poté Kovacz [20]. Byl použit bezkovový tetra-terc-butyly-ftalocyanin ($H_2TTBuPc$) a struktura LB multivrstev zde byla diskutována na základě porovnání parametrů XRD spekter prášku $H_2TTBuPc$ s plochou na jednu molekulu získanou z LB experimentů. Polymorfie daná statistickou distribucí terc-butylových skupin (obr. 1) byla zanedbána. Vliv substituce dvou centrálních protonů kationty Cu^{2+} a Zn^{2+} na strukturu a elektrické vlastnosti LB filmů $CuTTBuPc$ a $ZnTTBuPc$ byl sledován Hannem a jeho spolupracovníky [21]. Mikrostruktura byla studována na úrovni jedné MV metodami TEM a TED. Intermolekulární uspořádání ftalocyaninových kruhů $CuTTBuPc$ dedukované zde na základě difrakčních dat a molekulárních simulací má charakter sloupce s rovinami molekul svírajícími s osou ostrý úhel 19° . Pozice reflexí pozorovaných v TED snímcích byly 1,9 nm a 0,33 nm. Plocha na jednu molekulu $CuTTBuPc$ Langmuirovy MV obnášela $0,96 \text{ nm}^2$. Uvedené hodnoty se pro některé položky podstatně lišily od našich pozorování (nejdelší translační perioda, plocha na jednu molekulu).

Vzorky MV a LB multivrstev $CuTTBuPc$ připravené v LB vaně Lauda FW2 pro účely mikrostrukturních analýz zahrnovaly: (i) MV stlačené na depoziční povrchový tlak 25 mN m^{-1} , odebrané z hladiny přímo na mikroskopickou síťku a (ii) LB multivrstvy s počtem vrstev n v rozmezí $n = 8 \div 150$ deponované na podložky Si(111), sklo/Ag, sklo/Al a Be.

TEM a TED experimenty byly realizovány na elektronovém mikroskopu JEOL 7A s elektronovým svazkem o energii 50 – 80 kV a délkou dráhy difraktovaného svazku $l = 46 \text{ cm}$. Doplnující TED experimenty na vzorcích LB multivrstev byly uskutečněny dr. Gemperlem (VÚHŽ Karlštejn, dnes již neexistující) na mikroskopu Siemens ($l = 116 \text{ cm}$) s cílem zpřesnit parametry difraktující struktury. K přípravě vzorků LB multivrstev byla použita varianta metody přenosu multivrstvy na vodní hladinu a z této na mikroskopickou síťku. Oproti dříve navrženým postupům [22 - 24] byl namísto substrátu pokrytého kompaktní metalickou vrstvou použit substrát mající pouze jeden úzký kovový proužek (Al, Ag) ve svém středu. Po depozici byla podložka ponořena do vhodného zředěného roztoku kyseliny (CH_3COOH v případě Al proužku, HNO_3 v případě Ag). Rozpuštění metalické vrstvy vedlo k průniku roztoku pod LB multivrstvu, jejímu odtržení od podložky a následnému vyzdvižení na hladinu. Roztok kyseliny byl postupně nahrazen H_2O a vzorky plovoucího filmu přeneseny na mikroskopickou síťku. Použitá „liftová“ technika umožnila vyhnout se kontaminaci vzorku zbytky metalické vrstvy [1]. Stejná technika byla použita také k přenesení Pt/Pd replik LB multivrstev.



Obr. 1. Čtyři strukturální isomery CuTTBuPc

Podstatnou metodickou obtíží TEM a TED experimentů na vzorcích Langmuirových MV byla velmi malá tloušťka preparátů ($\sim 1 - 2$ nm), která byla příčinou jejich extrémní citlivosti k degradaci pod elektronovým svazkem. Autoři práce [21], kteří pracovali s napětím 100 kV, si stěžovali na pohyb filmu v průběhu TEM pozorování. Degradace filmů spojená s jejich ‘sbalováním’ byla pozorována i v našich experimentech. Řešením, které se velmi dobře osvědčilo a eliminovalo uvedené problémy, bylo snížení hustoty výkonu, jehož účinku byl vzorek vystaven, použitím nízkého urychlovacího napětí (50 kV) a současným nastavením velmi nízké intenzity osvětlení (proudu elektronového svazku). Snímání TEM a TED snímků pak ovšem muselo být prováděno metodou dlouhých expozičních řad ‘naslepo’.

Experimenty prováděné metodou rentgenové difrakce byly zaměřeny na studium dvou typů vzorků: (i) LB multivrstev deponovaných na hydrofobizované substráty (Si(111) o rozměrech 5×15 mm² a Be fólie $5 \times 15 \times 0,1$ mm²) a (ii) CuTTBuPc prášku připraveného pomalou krystalizací z xylenového roztoku odstředěného po dobu 10 min při 9000 ot/min.

Cílem první skupiny experimentů bylo stanovení periodicity multivrstev podél normály k substrátu (měření Braggova rozptylu v Bragg-Brentanově reflexním uspořádání, podložky Si) a test možnosti růstu epitaxních 3D krystalických domén v objemu deponovaných filmů (malúhlový rozptyl rentgenového záření – SAXS, Be substrát). Druhá skupina byla zaměřena na určení mikrostrukturních parametrů objemového uspořádání CuTTBuPc jako vodítka pro určení mikrostruktury LB multivrstev (Braggův rozptyl v reflexním uspořádání, vzorek tvořený tenkou vrstvou prášku na skleněné podložce).

Reflexní měření v Braggově-Brentanově uspořádání byla realizována na difraktometrech Freiberg HZG-3 a HZG-4 s fitrovanou $\text{CuK}\alpha$ a $\text{CrK}\alpha$ radiací. K měření v uspořádání kolmé transmise byla využita standardní kamera pro SAXS a filtrovaná $\text{CuK}\alpha$ radiace.

Cílem interferometrických experimentů bylo zjistit průměrnou tloušťku jednotlivých vrstev v LB multivrstvách s počtem vrstev (n) v rozmezí $20 \leq n \leq 70$ a odhadnout tak míru její variace i v důsledku příspěvku translačně neuspořádané složky materiálu. Měření byla provedena reflexní Tolanskyho vícepaprskovou metodou na mikroskopu Reichert Zetopan vybaveném originálním Tolanskyho interferenčním nástavcem (viz. např. [25, 26]). Vzorky pro měření byly připraveny následujícím způsobem. Část každé LB multivrstvy byla v šířce 5 mm skalpelem odstraněna až na úroveň podložky. Poté byl na povrch metodou vakuové depozice z par nanesen reflexní film Ni o tloušťce 13 nm. Měření probíhala při vlnové délce 546 nm vymezené interferenčním filtrem o pásmové šířce (FWHM) 10 nm. Měření každého vzorku bylo provedeno na deseti rozdílných místech povrchu. Výsledná hodnota tloušťky a přesnost jejího určení byla vypočtena jako aritmetický průměr změřených hodnot a jejich variance. Rozptyl měření byl ovlivněn především šířkou interferenčních proužků závislou na reflektivitě povrchu Ni a pohyboval se v řádu několika desetin nm na MV.

Využití počítačových simulací intermolekulárního uspořádání CuTTBuPc bylo motivováno snahou o postižení a kvantifikaci vlivu isomerické polymorfie CuTTBuPc (obr. 1) na morfologii studovaných LB multivrstev. Simulační strategie vycházela z předpokladu, že hledané optimální uspořádání molekul je současně uspořádáním nejtěsnějším [27] doplněným o vedlejší předpoklad o dominanci ko-faciální interakce molekul v rámci sloupců¹⁰. Elektrostatické příspěvky k intermolekulární interakci nebyly uvažovány¹¹.

K výpočtům byl sestaven a odladěn původní simulační program MCMS [2]. Použitý model zahrnoval rotační volnost periferních terc-butylových skupin umožňující optimalizovat jejich pozici tak, aby vyhovovala nejtěsnějšímu intermolekulárnímu uspořádání. Při ukládání molekul jsme vycházeli z kolmé vzdálenosti CuTTBuPc molekul rovné 0,335 nm pozorované v XRD experimentech, která je obecně menší než typická van der Waalsovská vzdálenost planárních kruhů aromatických uhlovodíků, což svědčí o silné ko-faciální interakci molekul CuTTBuPc . Na základě výsledných simulovaných struktur program dále umožňoval vypočítat odpovídající parametry Braggovy difrakce elektronů a rentgenového záření v kinematické aproximaci.

Při diskuzi našich strukturních měření jsme se mohli opřít o řadu další doplňujících experimentů, jejichž výsledky lze shrnout následovně:

¹⁰ Konzistentní s objemovou strukturou bezkovového ftalocyaninu složenou z molekulárních sloupců a s výsledky pozdější práce [28].

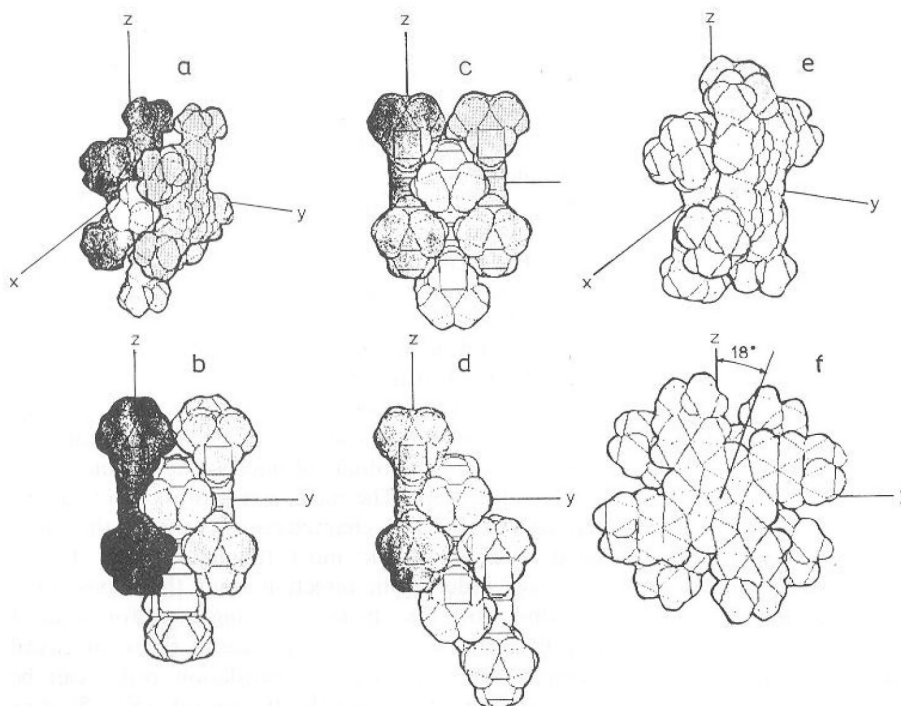
¹¹ Zde hlavně vzájemná coulombická interakce centrálních kationtů.

- Výchozí roztoky obsahují CuTTBuPc molekuly s náhodnou vzájemnou orientací, tj. roztoky jsou prosty agregátů (optická absorpční spektra, EPR měření).
- Vzorky MV a multivrstev deponované na pevnou podložku vykazují ko-faciální agregaci CuTTBuPc projevující se rozšířením Q-pásu a modrým posunem jeho maxima. Jistý podíl molekul zůstává náhodně orientován (optická absorpční spektra).
- Průmět molekuly CuTTBuPc do plochy filmu (plocha na jednu molekulu) je roven $0,6 \text{ nm}^2$ (měření parametrů LB procesu).
- Uspořádání všech molekul v rovině vrstev je směrově anizotropní, s koeficientem preferenčního usměrnění 1,7. Molekulární roviny ftalocyaninových kruhů jsou přednostně orientovány kolmo ke směru depozice LB vrstev (měření optického dichroismu). Dichroický poměr zůstává neměnný při změně počtu vrstev.
- Tloušťka LB multivrstvy (s počtem vrstev n) vztažená na jednu MV se nepravidelně mění v rozsahu 1,7 – 2,6 nm pro LB multivrstvy s $20 \leq n \leq 70$ (interferometrické měření).
- CuTTBuPc vykazuje omezenou tendenci k vytváření 3D krystalitů. Pozorované XRD práškové diagramy obsahují pouze tři reflexe odpovídající mezirovinným vzdálenostem $d_1 = 0,335 \text{ nm}$, $d_2 = 0,538 \text{ nm}$ a $d_3 = 1,698 \text{ nm}$.

Diskutujeme nejdříve morfologii a mikrostrukturu jedné Langmuirovy MV CuTTBuPc plovoucí na hladině vody. TEM snímky vykazují přítomnost ‘červíčkovitých’ orientovaných útvarů o delších rozměrech ca. 10 – 30 nm obklopených patrně molekulárně neuspořádanou amorfní fází. Podobné snímky byly již před námi získány Hannem [21]. TED snímky vykazují přítomnost 7 texturovaných difrakčních kroužků/srpků bez znatelné zrnitosti struktury svědčících (i) o malém rozměru a velké četnosti ‘zdrojových’ koherentních oblastí a (ii) o přednostním usměrnění jejich orientace v rovině filmu. Stupeň usměrnění (průměrný poměr maximální a minimální intenzity texturovaných reflexí) je ca. 2. Vznik přednostní orientace musíme v tomto případě přičíst tlakovému působení při kompresi filmu. Pozorované mezirovinné vzdálenosti, intenzity a vzájemná orientace difrakčních srpků jsou konzistentní se simulacemi rovinného intermolekulárního uspořádání. Kromě již dříve známého kosého vrstvení molekul CuTTBuPc zde navržený model zahrnuje (v závislosti na typu strukturního isomeru) také dvě nové možnosti: zig-zag uspořádání molekul a vzájemnou axiální rotaci molekul (obr. 2). Rotace zig-zag sloupců podél osy rovnoběžné s rovinou filmu pak nabízí vysvětlení pozorovaných fluktuací tloušťky filmu vztažené na jednu MV^{12, 13}.

¹² Ve shodě s výsledky interferometrických měření na LB multivrstvách.

¹³ Pravděpodobnost existence zig-zag uspořádání je podpořena také absencí difrakčního maxima, které by korespondovalo s druhou periodou vrstvení sloupců molekul CuTTBuPc v práškovém vzorku, nekoplanární s d_3 .



Obr. 2. Počítačová simulace ukládání isomerů CuTTBuPc: a, b – isomer 1 a 2; c,d – isomer 3; e, f – isomer 4.

Z výsledků TEM, TED a optické spektroskopie vyplývá, že charakteristiky rovinného strukturního uspořádání jedné Langmuirovy MV CuTTBuPc zůstávají v platnosti i pro LB multivrstvy. Jednotlivé vrstvy se při postupné výstavbě multivrstvy ukládají náhodně, ne-epitaxně¹⁴. Nerovnost povrchu postupně roste a pro počet vrstev $n > 30$ vede k postupnému poklesu homogenity přenášených vrstev. K uspořádání LB multivrstev podél osy vrstvení se vztahují dvě sady výsledků: XRD v reflexním uspořádání a interferometrická měření Nomarskiho metodou. Difrakční data vykazují, bez ohledu na hodnotu n , přítomnost pouze jedné reflexe s $d \cong 1,65 - 1,75$ nm a vztahují se zřejmě k 'pravidelně navrstveným' oblastem. Hodnota periody d koresponduje s příčným rozměrem molekuly CuTTBuPc. Fluktuační ve střední tloušťce jedné vrstvy pozorované interferometricky naznačují, ve shodě s výsledky našich počítačových simulací, existenci značných nepravidelností tloušťky individuálních vrstev.

2.2. Elektrické a foto-elektrické vlastnosti LB multivrstev PcPS

PcPS patří do skupiny tzv. 'hairy rods' polymerů rozsáhle studovaných v Max Planck Institutu pro polymerní výzkum (Max Planck Institute für Polymerforschung, MPIP) v Mainzu. Základní charakteristikou těchto molekul je kombinace tuhé osy (hlavní řetězec vhodného polymeru s velmi omezenou flexibilitou) a pseudotekuté obálky tvořené bočními alkylovými řetězci, jejichž

¹⁴ Tento závěr byl potvrzen absencí Braggovských reflexí v XRD spektru LB multivrstvy o 150 vrstvách nanesené na Be substrát a testované v pozici kolmé transmise.

délka je vybrána tak, aby nedocházelo k jejich krystalizaci. Zjednodušeně si lze představit habitus takové makromolekuly jako ‘chlupatou tyčinku’ přibližně válcového průřezu – odtud označení ‘hairy rod’.

Uvedená molekulární architektura se ukázala být velmi vhodná pro konstrukci pravidelných a výrazně uspořádaných LB multivrstev. Působením tlakových sil doprovázejících stlačování Langmuirovy vrstvy a její přenos na pevnou podložku dochází k orientačnímu uspořádání makromolekul projevujícím se v optickém dichroismu Q-pásmu LB multivrstev PcPS přesahujícím hodnotu 2,0 [29].

Výzkum realizovaný autorem na LB multivrstvách PcPS byl soustředěn na studium elektrických a fotoelektrických vlastností PcPS. Práce byly realizovány v MPIP v letech 1992 – 1993 a navazovaly na celou řadu předchozích studií zaměřených na chemickou syntézu PcPS, vývoj LB technologie a charakterizaci struktury, morfologie a souvisejících vlastností LB multivrstev PcPS [30].

Experimentální stránka prací spočívala v návrhu a vybudování víceúčelové měřicí aparatury umožňující testovat elektrické a fotoelektrické vlastnosti tenkých filmů za sníženého atmosférického tlaku, zvolené teploty a spektrálně a výkonově kalibrovaného osvětlení a dále v přípravě vhodně strukturovaných vzorků. Objemová elektrická vodivost a fotoelektrické vlastnosti byly testovány na sendvičových vzorcích. Součástí výzkumného záměru bylo také studium předpokládaného vlivu oxidu hlinitého na elektrické vlastnosti vzorků. K tomuto účelu bylo autorem navrženo využití srovnávací Bi-elektrody s výstupní prací blízkou Al^{15} a vyvinut postup vakuové depozice Bi na povrch LB multivrstvy.

Experimentální aparatura umožnila automatizované provádění vodivostních a fotovodivostních měření za teploty 100 – 500 K, definovaného tlaku (1 mPa – 0,1 MPa) a výkonově a spektrálně kontrolovaného osvětlení. K určení optické intensity absorbované vzorkem byly použity dvě Si-PIN diody snímající intenzitu dopadajícího a prošlého světla a k vyhodnocení použit kalibrovaný měřič výkonu Newport 835. Voltampérové charakteristiky a akční spektra vzorků byly měřeny s použitím kalibrovaného DC zdroje DS 6705, multimetru Prema 5000 a elektrometru Keithley 610 s A/D převodníkem.

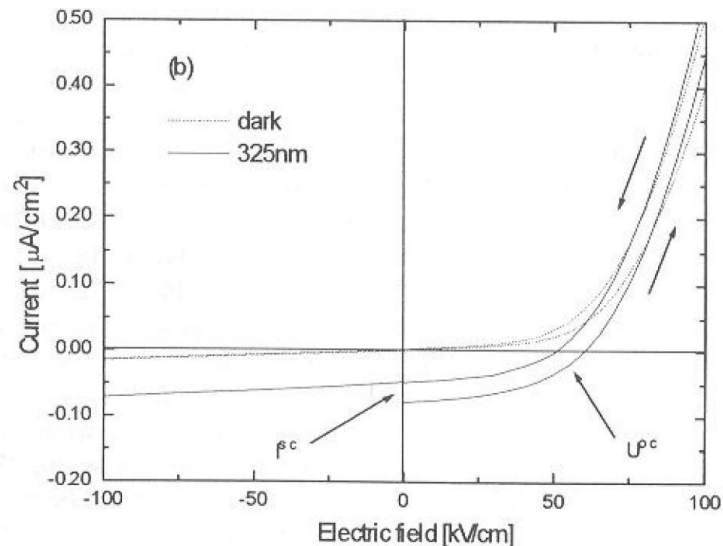
Voltampérové charakteristiky vzorků s vrchní Al elektrodou měly usměrňující charakter a vykazovaly v průběhu napěťového cyklování hysterezní chování. Záměna Au elektrody za Pt vedla k poklesu proudu v otevřeném směru naznačujícímu, že výška vnitřní bariéry je podle očekávání přímo ovlivněna rozdílem výstupních prací elektrod¹⁶ (tloušťka LB multivrstvy činila 40 nm).

Za osvětlení se struktury s Al elektrodou chovaly jako fotočlánek s faktorem plnění ca. 0,4 (obr 3). Pozorované hodnoty proudu nakrátko (I^{SC}) a napětí naprázdno (U^{OC}) závisely na intenzitě dopadajícího světla (P) jako $I^{SC} \approx P^{0,3}$ a

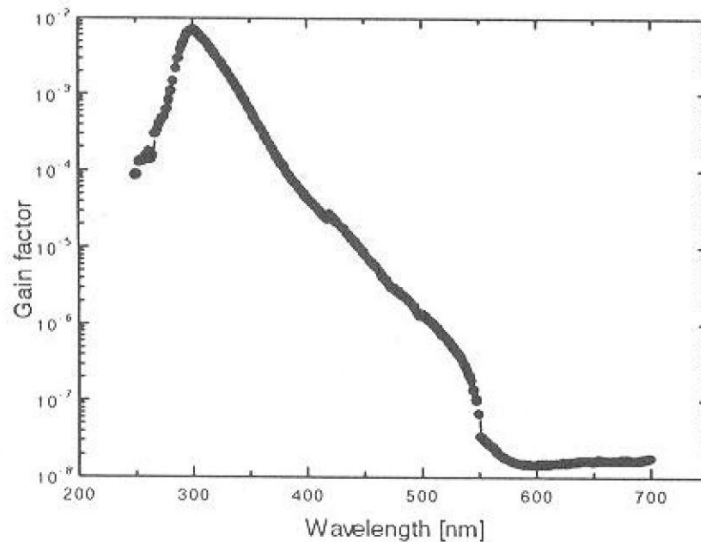
¹⁵ Výstupní práce čistých Al a Bi polykrystalických povrchů dosahují 4,28 a 4,22 eV [31].

¹⁶ Výstupní práce Au a Pt činí přibližně 4.8 a 6.3 eV [32].

$U_{oc} \approx P_{1,0}$. Tyto závislosti mohou být interpretovány v rámci modelu vycházejícího z preferenční generace volných nosičů náboje na rozhraní Al/PcPS a postupné desenzitizace cely s osvětlením, způsobené rostoucí objemovou rekombinací [33]¹⁷. Akční spektrum fotogenerace vykazovalo maximální hodnotu účinnosti fotogenerace blízkou 1% (obr. 4).



Obr. 3. Voltampérové charakteristiky pozorované pro sendvičový vzorek Pt/PcPS/Al za tmy (tečkovaná čára) a za osvětlení (plná čára; 325 nm, 5mW/cm², osvětlení ze strany Al). Kladné přepětí odpovídá Pt-elektrodě pozitivní. LB-multivrstva obsahovala 20 MV PcPS, pokojová teplota a tlak [4].



Obr. 4. Akční spektrum vzorku Pt/PcPS/Al, 20 MV PcPS, pokojová teplota a tlak [4].

Mechanismus fotogenerace ve vzorcích PcPS LB multivrstev s Al-elektrodou jako elektrodou blokující lze popsat modelem vycházejícím z dominantního role

¹⁷ V našem případě je příčinou tohoto jevu velmi pravděpodobně modifikace blokujícího prostorového náboje na rozhraní Al/PcPS.

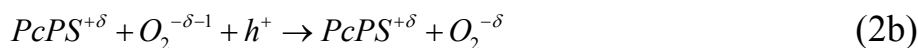
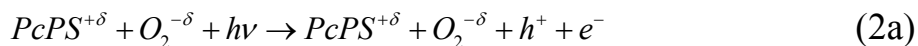
akceptorových molekul O_2 rozptýlených v polymerní matrici a asistujících při procesu foto-oxidace Al elektrody. Její pozvolná destrukce přispívá k pozorované vysoké účinnosti fotogenerace. Navržený mechanismus lze rozdělit na dva procesy.

Proces 1 doprovází vyrovnání Fermiho hladin Al a PcPS. Elektrony tečou z Al do PcPS filmu dopovaného O_2 (relaxační proud) a zaplňují akceptorové hladiny, čímž dochází na rozhraní Al/PcPS k vytvoření vrstvy vykazující deficit koncentrace děr – Schottkyho bariery. Kladný náboj na povrchu Al elektrody urychluje před svou relaxací elektronovým rezervoárem tvorbu oxidové vrstvy, na které se podílí další molekuly O_2 . Schematicky lze proces 1 popsat kinetickými vztahy:

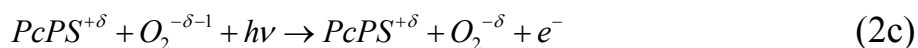


Parametr δ zde značí pravděpodobnou rovnovážnou polarizační stabilizaci molekulárního kyslíku v matrici PcPS.

Proces 2 je iniciován vnějším osvětlením. V objemu vzorku¹⁸ jsou fotogenerovány páry elektron-díra. Díry rekombinují se záporným nábojem vyčerpané oblasti, elektrony jsou akcelerovány směrem k Al elektrodě. Proces lze symbolicky zapsat jako



Pozorovaný výrazný nárůst účinnosti fotogenerace η s růstem energie dopadajících fotonů by mohl nasvědčovat nástupu dodatečného procesu generace volných elektronů prostřednictvím přímé ionizace elektronů zachycených v akceptorových centrech:



Procesy 2b a 2c vedou k poklesu koncentrace elektronů zachycených v bariérové vrstvě a inicializují tak zpětně proces 1. Výsledný fotoproud je výsledkem rovnováhy procesů 1 a 2, přičemž dochází k postupné přeměně Al na oxid^{19, 20}.

¹⁸ Můžeme předpokládat, že tloušťka vyčerpané oblasti s vnitřním polem zahrnuje celou tloušťku vzorku [16].

¹⁹ Ke kompletní oxidaci 15 nm silné Al elektrody došlo po 3 dnech expozice světlem o vlnové délce 325 nm a intenzitě 5 mW/cm².

Výše uvedený výsledek má poněkud trpkou příchut', neboť na jedné straně přispívá k pochopení procesů fotogenerace v systémech s organickými polovodiči silně dopovanými molekulárním kyslíkem a kontaktovanými Al elektrodami, ale na straně druhé diskvalifikuje tyto systémy z praktického využití, ke kterému se svou vysokou účinností fotogenerace a potenciálně nízkými výrobními náklady nepochybně směřovaly.

2.3 Analýza elektro-optických parametrů a fotocitlivosti vrstev PFS

Jak již bylo zmíněno v úvodu, současným elektro-optickým aplikacím dominují součástky postavené na bázi 'klasických' anorganických monokrystalických materiálů, jako je např. niobičnan litný (LiNbO_3), tantaličnan litný (LiTaO_3) či materiály na bázi dihydrofosforečnanů. Jistou aplikační nevýhodou těchto materiálů je náročnost jejich přípravy vedoucí k vyšší ceně součástek a dále pak jejich relativně vysoká dielektrická konstanta²¹, která znesnadňuje dosažení dobré fázové shody mezi elektrickým a optickým signálem. Vlastnosti polymerních materiálů skýtají možnost odstranění obou uvedených slabín. Dielektrické konstanty polymerních materiálů se obvykle pohybují v rozsahu 3 – 4 a jsou blízké hodnotám optické permitivity. Opticky kvalitní vlnovodné vrstvy lze pak připravit jednoduchou metodou rotačního lití z roztoku.

Škála do současnosti testovaných EO polymerních materiálů je velmi široká (viz. např. [10]). Prvé experimenty byly prováděny na vrstvách PMMA dopovaných vhodným nelineárně-optickým (NLO) chromoforem, například dispersní červení (DR) či dimethylaminonitrostylbenem (DANS). Tyto systémy umožňují dosažení relativně vysokých hodnot Pockelsových koeficientů bezprostředně po zpólování chromoforů²², ty však podléhají výrazné relaxaci v čase. Podstatného zlepšení stability EO vlastností se podařilo dosáhnout využitím síťovaných polymerních matic. NLO chromofor se v tomto případě může nacházet v hlavním řetězci polymeru [37] či být navázán jako boční skupina [38].

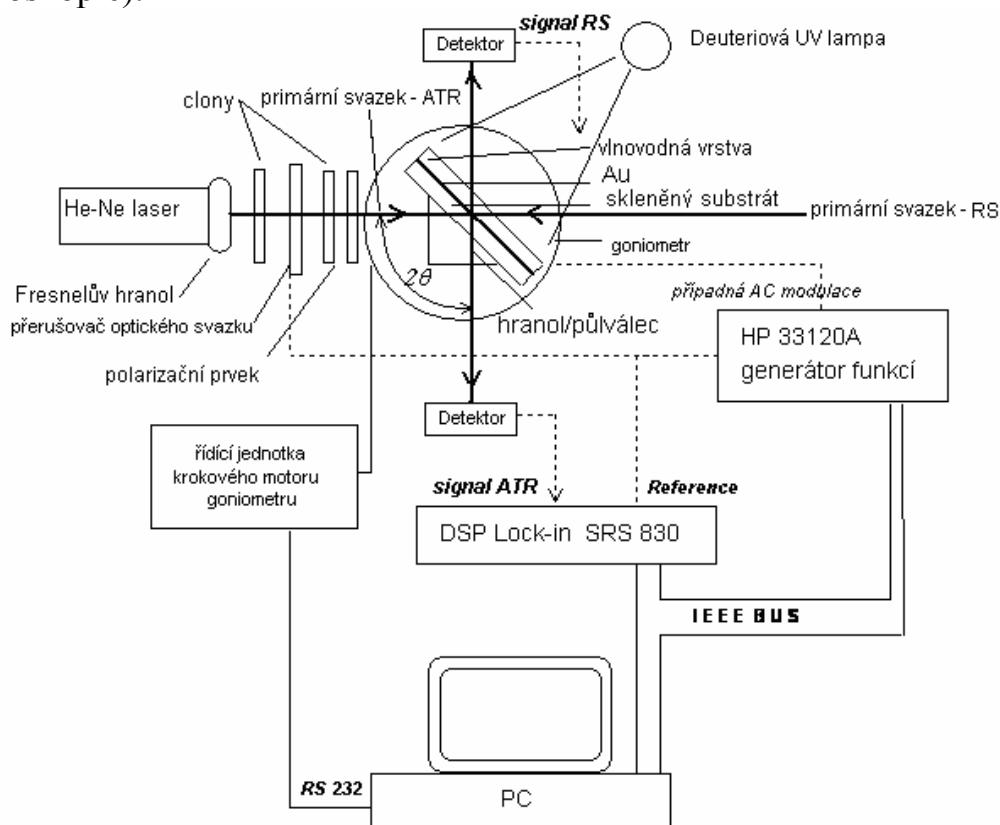
Do posledně uvedené skupiny polymerů patří i námi studovaný PFS. Výchozí materiál byl připraven dr. Kmínkem v ÚMCH AVČR. Vzorky pro EO měření měly charakter vlnovodných struktur sklo(BK7)/Au(50 nm)/PFS/Au (50 nm). Testované technologické parametry zahrnovaly optimalizaci postupu rotačního lití vrstev, vliv teploty a UV-ozáření na tvorbu polymerní sítě (diferenční skenovací kalometrie, měření změn hustoty a rozpustnosti polymeru)

²⁰ Proces fotogenerace spojený s foto-korozí Al elektrody byl později pozorován a popsán také pro 3 další porfyrinové a ftalocyaninové systémy vykazující vysoké limitní hodnoty účinnosti fotogenerace v řádu 1 – 14 % [34].

²¹ LiNbO_3 (100 kHz): $\epsilon_r(a) = 85$, $\epsilon_r(c) = 29$; LiTaO_3 (100 kHz): $\epsilon_r(a) = 54$, $\epsilon_r(c) = 43$ [35]; dihydrofosforečnany (1 kHz): $\epsilon_r = 15 - 70$ [36].

²² Orientace chromoforů v externím elektrickém poli vedoucí k jejich necentrosymetrickému uspořádání.

a studium mikroskopického charakteru síťovacího procesu (VIS a IR spektroskopie).



Obr. 5. Schema experimentálního uspořádání ATR a RS spektroskopie.

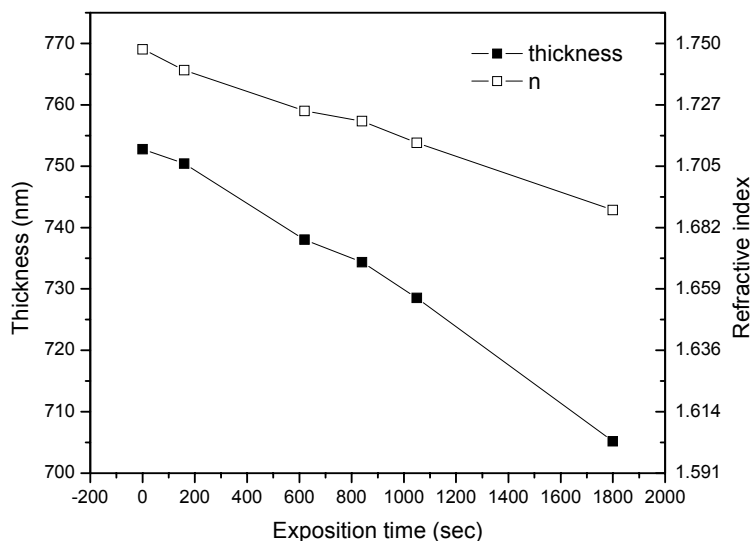
Optické a elektro-optické parametry vzorků byly charakterizovány kombinací metod ATR spektroskopie, diferenční ATR spektroskopie a reflexní spektroskopie (RS) (obr. 5) v závislosti na celé řadě proměnných parametrů: pólovací teplotě ($180^{\circ} - 240^{\circ} \text{ C}$), pólovacím napětím ($15 - 150 \text{ V}/\mu\text{m}$), frekvenci modulačního elektrického pole ($f = 1 - 100 \text{ kHz}$), polarizaci primárního optického svazku a úhrnné dávce UV radiace. Použitá metoda časově uzamčené detekce umožnila oddělit lineární (f) a kvadratickou odezvu ($2f$) vzorků. Hodnoty lineárních optických parametrů byly získány fitováním experimentálních ATR a RS závislostí reflektivity $R(\theta)$ teoretickými křivkami vypočtenými na základě Fresnelových vztahů. Pockelsovy koeficienty r_{113} a r_{333} byly vyčísleny z diferenčních ATR spekter ($dR/dE(f, \theta)$) odrážejících změnu reflektivity pod vlivem modulačního pole $E(f)$:

$$dR/dE = -0,5(dR/dn_{jj})(n_{jj})^3 r_{jj3}, jj = 11, 33. \quad (3)$$

Derivace dR/dn byly vyčísleny z teoretických spekter $R(\theta)$. Veličiny n_{11} a n_{33} zde označují řádný a mimořádný index lomu.

Proces síťování PFS pod UV zářením vede k simultánnímu poklesu střední hodnoty indexu lomu (původně NLO-aktivní chromofory přecházejí na

neaktivní příčné vazby polymerní sítě) a tloušťky vrstvy (s růstem hustoty sítě roste hustota materiálu) (obr. 6).



Obr. 6. Závislost tloušťky vrstvy a střední hodnoty indexu lomu ($n = (n_{11} + n_{33})/2$) na době ozařování. Světelný výkon zdroje (Hg lampa Wotan BHO 200W) činil $13,6 \text{ mW/cm}^2$ ve spektrální oblasti 200 -450 nm.

Tabulka 1: Základní technologické a EO parametry polymeru PFS

Vzhled vrstev	žluté, transparentní
Optický absorpční pás (maximum/pološířka, nm)	408/50
Krystalinita	100% amorfni
Rozpouštědlo	nitrobenzen
Metoda přípravy vrstev	rotační lití
Typická koncentrace roztoků (mg/ml)	250
Typická tloušťka vrstev (μm)	0,5 – 3,5
Podmínky sušení vrstev (tlak/čas, Pa/h)	1 / 12
Teplota skelného přechodu před síťováním ($^{\circ}\text{C}$)	195
Teplota skelného přechodu po síťování ($^{\circ}\text{C}$)	nelze detekovat
Síťování UV-světlem	ANO
Síťování vlivem zvýšené teploty	ANO
Teplota síťování ($^{\circ}\text{C}$)	220
Teplota chemické dekompozice ($^{\circ}\text{C}$)	>250
Dielektrická konstanta (ϵ_r , 100 kHz)	$\approx 3,0$
Optimální pólovací pole ($\text{V}/\mu\text{m}$)	100
Řádný/mimořádný index lomu pólovaného polymeru (633 nm)	1,646 / 1,661
Pockelsovy EO koeficienty (1 kHz) (r_{333} / r_{113} , pm/V, 633 nm)	8,2 / 1,8
Pockelsovy EO koeficienty (100 kHz) (r_{333} / r_{113} , pm/V, 633 nm)	8,2 / <0,002
Relaxace koeficientu r_{333} v čase ($r_{333}(t)$)	$r_{\infty} + \Delta r \exp[-t/\Delta t]$
Hodnota r_{∞} (procent $r_{333}(0)$)	≈ 60
Δr (pm/V)	$1,72 \pm 0,36$
Δt při pokojové teplotě (dní)	145

Dosažené výsledky (viz. Tabulka 1) zařazují PFS mezi materiály s potenciálem praktického využití v integrovaných EO-prvcích jako jsou intenzitní a fázové modulátory, spínače, aktivní směrové vazební prvky apod. Z uvedených parametrů je třeba vyzdvihnout především nízké hodnoty dielektrické konstanty a optického dvojlomu, relativně vysoké hodnoty Pockelsova koeficientu, jeho asymptotickou relaxaci k vysoké stabilní hodnotě a konečně schopnost polymeru vytvářet opticky kvalitní vrstvy, které mohou být přímo strukturovány standardními metodami UV litografie²³.

2.4 Studium optické aktivity vrstev PMMA/ α -Santonin

Teoretické analýzy popisující šíření světelných módů ve válcových a planárních vlnovodech s nenulovou optickou aktivitou jádra nebo obalu předpovídají pro tyto struktury celou řadu zajímavých vlastností a aplikačních možností. Dobrým příkladem je patentované využití chirálních vlnovodů v konstrukci směrových vazebních členů [39]. Díky štěpení vedených módů může být mnohem snáze splněna podmínka shody fáze nutná pro efektivní přenos energie mezi sousedními kanálkovými vlnovody.

Cílem našeho výzkumu byla příprava demonstrační vlnovodné struktury na bázi polymeru s optickou aktivitou dostatečnou pro experimentální ověření jejího vlivu na charakter vedených módů. Od počátku bylo zřejmé, že je třeba vyjít z materiálu s dobře odzkoušenou technologií přípravy kvalitních planárních vlnovodů umožňujícího snadnou modifikaci svých optických vlastností směrem k optické aktivitě pomocí dopování vhodnou chirální látkou. Proto byl jako matrice zvolen standardní ataktický PMMA, který díky své dobré rozpustnosti v organických rozpouštědlech sliboval snadnou kompatibilizaci s dopantem. Po provedení rešerše vhodných dopantů byly zvoleny dva s vysokou specifickou optickou stáčitostí: nikotin a α -santonin. Pro další studie byl zvolen systém PMMA/ α -santonin, který umožňoval přípravu opticky kvalitních vrstev s velmi vysokým obsahem chirálního dopantu.

K experimentálnímu testování vlnovodných vlastností připravených vrstev byla opět zvolena metoda ATR spektroskopie. Uspořádání použité při našich pokusech umožnilo nastavení čtyř polarizačních stavů dopadajícího svazku: transverzálního elektrického (TE), transverzálního magnetického (TM) a pravotočivě a levotočivě kruhově polarizovaného (RCP a LCP), kombinované s polarizační analýzou reflektovaného svazku. K doplňujícímu studiu mikrostruktury vrstev a výchozích roztoků pak byla využita celá řada dalších metod: QELS, IR spektroskopie, měření měrné optické stáčitosti, měření turbidity, XRD a neutronová difrakce.

Teoretické fity ATR spekter byly konzistentní s nečekaně vysokými hodnotami měrné optické stáčitosti ($[\alpha]_{633} = 11200^\circ \text{ g cm}^{-2}$), které výrazně převyšovaly úroveň očekávanou na základě koncentrace molekul chirálního

²³ Zde se pozitivně uplatňuje absorpční pás polymeru s maximem u 408 nm.

dopantu v polymerní matrici a jejich prostého aditivního působení. Poslední uvedený bod inicioval další výzkum s cílem objasnit mikro-strukturní podstatu uvedeného jevu.

Výchozí hypotéza [7] uvažovala dvě varianty původu anomálního nárůstu měrné optické stáчивosti: (i) kooperativní působení molekul α -santoninu v rámci samostatných santoninových nano-klastrů nebo (ii) vznik synergických heterostruktur α -santoninu/PMMA²⁴. To evokuje další doplňující otázky. Je děj spojený s agregačním procesem započat již ve výchozích roztocích a nebo nastává až při přechodu roztoku k pevné fázi? Je agregace sama nositelem nárůstu měrné optické aktivity nebo je třeba ještě dalšího orientačního ‘usměrnění’ agregátů? Jaké jsou vzájemné afinity jednotlivých složek výchozího roztoku? V jakém vztahu je pozorovaný jev ke známému komplexnímu agregačnímu chování PMMA v roztocích [40] a k neméně komplexním fotochemickým transformacím α -santoninu [41, 42]?

Výsledky analýzy optické stáчивosti roztoků α -santoninu a jeho směsí s ataktickým PMMA v chloroformu odpovídají hodnotám očekávaným na základě molekulární koncentrace α -santoninu²⁵. Experimenty provedené metodou QELS²⁶ prokázaly existenci agregátů spontánně rostoucích v chloroformových roztocích samotného α -santoninu i jeho směsi s polymerem s charakteristickým rozměrem v řádu mikrometrů. Měrná optická stáчивost těchto agregátů tedy nepřevyšuje hodnotu molekulárně rozpuštěného α -santoninu. Jelikož agregáty existují i v roztocích samotného α -santoninu, je pravděpodobné, že jsou tvořeny pouze α -santoninem a vliv polymerní matrice se projevuje pouze v redukcí jejich velikosti. IR spektra filmů syndio-PMMA a jeho směsi s α -santoninem²⁷ vykazují shodně přítomnost silného pásu u 860 cm^{-1} , o kterém je známo, že vzniká v důsledku silné intermolekulární interakce mezi makromolekulami syndio-PMMA [40]. Pro iso-PMMA není tento pás podle očekávání pozorován, spektra s at-PMMA pak jsou v podstatě průměrem předchozích dvou mezních případů. Shodné agregační chování čistých polymerů a směsí s dopantem podporuje pracovní hypotézu 1 o ‘nevměšování se’ α -santoninu do interakce

²⁴ Vliv agregátů tvořených pouze polymerními řetězci lze vzhledem k racemickému charakteru polymeru z dalších úvah vypustit.

²⁵ Specifická optická stáчивost činila $[\alpha]_{632.8} = -126.3 \pm 7.9$ a $-110.8 \pm 1.8^\circ\text{ g}^{-1}\text{ m}^3\text{ dm}^{-1}\text{ g}^{-1}$ pro roztok bez a s podílem polymeru. Hodnota určená pro roztok α -santoninu v chloroformu v práci [43] činila $[\alpha]_{\text{D}} = -129^\circ$.

²⁶ Experimenty byly provedeny s laskavou pomocí dr. Štěpánka v ÚMCH AV ČR. Pro popis použitého experimentálního postupu viz. [8].

²⁷ IR spektra byla změřena s laskavou pomocí dr. Holera v ÚMCH AV ČR na FTIR spektrometru Perkin Elmer Paragon 1000. Studované vzorky zahrnovaly roztoky α -santoninu v chloroformu a benzenu, chloroformové roztoky směsí α -santoninu se syndio-, iso- a at-PMMA (1:3 hm., M_w iso- a syndio-PMMA 400 000, Sigma Aldrich), tenké filmy (tloušťka ca. $5\text{ }\mu\text{m}$) nalité z těchto roztoků na KBr pelety a konečně roztoky syndio-, iso- a at-PMMA v CHCl_3 .

syndio-sekvencí polymeru. Afinita syndio-PMMA \leftrightarrow syndio-PMMA je tedy zřejmě silnější, než afinita syndio-PMMA \leftrightarrow α -santonin.

S pomocí IR spekter je také možno posoudit rozsah případných foto-transformací α -santoninu, ke kterým by mohlo docházet v průběhu přípravy roztoků a skladování připravených vzorků. Dva nejpravděpodobnější produkty foto-transformace α -santoninu, fotosantonin a lumisantonin, se vyznačují vznikem dodatečných IR pásů. Pro fotosantonin, který vzniká při ozáření α -santoninu UV-světlem za přítomnosti etanolu²⁸, je to pás u 1735 cm^{-1} charakteristický pro esterovou C=O skupinu [41]. Velmi slabý pás s touto frekvencí je přítomen ve spektru pelety připravené slisováním výchozího prášku α -santoninu s KBr. Ve spektru roztoku α -santoninu v chloroformu skladovaného na světle po dobu 3 dní tento pás zcela chybí, stejně tak jako další dva pásy charakteristické pro lumisantonin (1708 a 1580 cm^{-1} , dublet α,β -nenasyčené karbonylové skupiny), který je primárním produktem foto-transformace α -santoninu [45]. Procesy související s foto-transformací α -santoninu lze tedy z dalších úvah vyloučit, ovšem za předpokladu, že jsou k experimentům využívány čerstvě připravené roztoky skladované v temnu.

Mikrostruktura host/guest systému α -santonin/PMMA byla dále studována difrakčními metodami. Neutronografické experimenty byly provedeny na fóliích D5-at-PMMA a D8-at-PMMA dopovaných α -santoninem v poměru polymer:dopant = 1:0,8. Měření byla provedena v Laboratoři neutronové difrakce (LND) KIPF JFI ČVUT na neutronovém difraktometru KSN-2²⁹. Sejmutá spektra neobsahovala rozlišené difrakční čáry. Střední koherentní rozměr případných krystalických oblastí tak musí být v řádu jednotek nm, což je v souladu dobrou optickou kvalitou vrstev vyplývající z ATR měření³⁰. XRD diagram byl změřen v transmisním Scherrerově uspořádání³¹. Celkovému tvaru spektra dominuje příspěvek amorfni polymerní matrice, který je podle očekávání [46] složen ze dvou širokých píků, hlavního s maximem u $2\theta \approx 13,5^\circ$ a

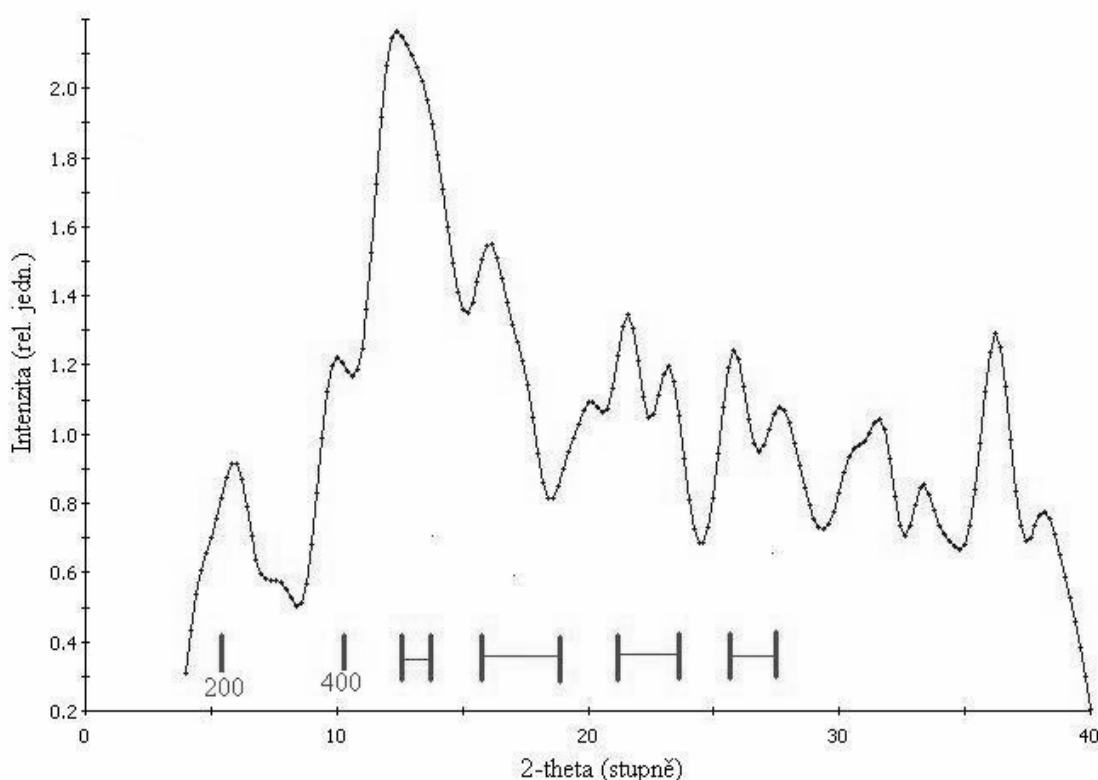
²⁸ Proces foto-transformace α -santoninu na fotosantonin je spojený s tvorbou etylesteru. Etanol je jako stabilizátor zamezující tvorbě volných radikálů přidáván do chloroformu (alternativně s olefiny a amylalkoholem) v množství ca. 0,5 – 1,0 % (hm.). Toto malé množství může být při dlouhém skladování pod osvětlením probíhající foto-transformací postupně vyčerpáno, což může dále vést k následné chloraci α -santoninu a tvorbě celé řady výsledných reakčních produktů popsaných v práci [44].

²⁹ Další parametry měření byly následující: vlnová délka monochromatického svazku $0,1362\text{ nm}$, transmisní $\theta/2\theta$ geometrie, celková tloušťka měřeného vzorku složeného z 30 kusů fólií ca. $0,1\text{ nm}$, ozářený objem vzorku ca. 5 mm^2 , divergence kolimátoru před detektorem $22'$ nebo $14'$.

³⁰ Index lomu získaný z ATR měření se vyznačoval nízkou hodnotou imaginární části: $n = 1,470 + 0,003i$.

³¹ RTG měření bylo realizováno v ÚMCH AV ČR na standardním práškovém difraktometru HZG4 s filtrovanou $\text{CuK}\alpha$ radiací. Vzorek byl složen z 30 fólií připravených rotačním litím, o složení α -santonin/at-PMMA : 0.8/1 (hm.).

vedlejšího s maximem u $2\theta \approx 28,5^\circ$. Hlavní maximum odráží charakterickou statistickou periodu intermolekulárního uspořádání hlavních polymerních řetězců. Vedlejší maximum se vztahuje k typické vzdálenosti atomů podél hlavního řetězce. Na difrakční signál polymerní matrice je superponován vysoce zašumělý signál, který by v sobě mohl skrývat Braggovská maxima hypotetických nano-klastrů α -santoninu. Výsledkem odečtení amorfního pozadí a vyhlazení výsledného spektra je difrakční spektrum na obr. 7. Svislými čarami jsou vyznačeny pozice a úhlové intervaly obsahující očekávané dominantní Braggovské reflexe α -santoninu v oblasti nízkých difrakčních úhlů.



Obr. 7. XRD spektrum 30 fólií α -santonin/at-PMMA po odečtení amorfní složky a vyhlazení šumu. Vyznačeny jsou pozice a intervaly obsahující dominantní reflexe krystalického α -santoninu.

Pozice maxim ve spektru na obr. 7 jsou v překvapivě uspokojivé shodě (vzhledem ke kvalitě primárních dat) s vypočtenými polohami reflexí α -santoninu. Tato shoda dále podporuje hypotézu 1 o přítomnosti krystalických domén α -santoninu s charakteristickým rozměrem (D_c) v oblasti jednotek nanometrů. Kvantifikace velikosti těchto domén z diagramu na obr. 7 vede (s použitím Debye-Scherrerovy formule [47]) k odhadu hodnoty $D_c \approx 3-4$ nm.

Literatura

Vybrané publikace autora vztahující se k dané problematice

- [1] L.Kalvoda, E.Brynda, *Structure and Morphology of copper tetra-tert-butyl phthalocyanine Langmuir-Blodgett Films*. Thin Solid Films 232 (1993) 120-125.
- [2] L.Kalvoda, *Structure investigation of copper tetra-4-tert-butyl-phthalocyanine Langmuir-Blodgett films*. In: Application of diffraction methods in material research, Collected Abstracts. Czechoslovak Crystallographic Society, Herlany 1991.
- [3] L.Kalvoda, R.Back, D.Neher, *Photoconductive properties of PcPS Langmuir-Blodgett films*. In: Proceedings of the 6th Symposium on Unconventional Photoactive Solids UPS6, Leuven 1993, pp.103-104.
- [4] L.Kalvoda, R.Back, A.Ferencz, D.Neher, G.Wegner, *Photoconductivity in sandwich cells with Langmuir-Blodgett films of phthalocyaninato-polysiloxanes*. Mol.Cryst.,Liq.Cryst. 254 (1994) 223-232.
- [5] L. Polerecký, L. Kalvoda (vedoucí práce), *Studium a charakterizace EO polymerů na bázi formylovaného polystyrenu*. Diplomová práce FJFI ČVUT v Praze 1998.
- [6] L. Kalvoda, J. Černý: *Characterization of Thin Polymer Coatings by Optical Reflection Spectroscopy*. In: Proceedings of Workshop 2006, CTU Report 10 (2006), pp. 398-399.
- [7] L. Kalvoda, L. Polerecký, *Investigation of planar chiral waveguide structure by modified ATR method*, Advanced Materials for Optics and Electronics, 8 (1998), 195-199.
- [8] L.Kalvoda. P. Lukášová, R. Lukáš, M. Dlouhá, S. Vratislav, *Investigation of Santonin/poly(methylmethacrylate) mixtures*, CTU Reports 7, Proceedings of Workshop 2003, CTU Prague 2003, 544-545.

Další doplňující odkazy

- [9] <http://en.wikipedia.org/wiki/Photonics>
- [10] Kwang-Sup Lee, M. Samoch, P. N. Prasad, *Polymers for Photonic Applications*. In: Comprehensive Polymer Science, Pergamon Press, New York 1992, pp. 407.
- [11] B.E.A. Saleh, M.C. Teich, *Základy fotoniky*. Vol. 1, Matfyzpress Praha 1994, str. ix.
- [12] Petty, M.C., *Langmuir-Blodgett Films: An Introduction*. Cambridge University Press, Cambridge 1996.
- [13] Simon, J., André, J.J., *Molecular Semiconductors: Photoelectrical Properties and Solar Cells*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1984.
- [14] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., *Phthalocyanines, Properties and Applications*. VCH Publishers New York 1989.
- [15] Pfisher, G, Williams, D.J., J. Chem. Phys. 60 (1974) 2416.

- [16] Hua, Y.L., Petty, M.C., Roberts, G.G., Ahmad, M.M., Hanack, M., Rein, M., *Thin Solid Films* 149 (1987) 163.
- [17] Robertson, J.M., *J. Chem. Soc.* (1936) pp.1195.
- [18] Brown, C.J., *J. Chem. Soc.* A3 (1968) 2488.
- [19] Baker, S., Petty, M.C., Roberts, G.G., Twigg, M.V., *Thin Solid Films* 99 (1983) 53.
- [20] Kovacz, G.J., Vincett, P.S., Sharp, J.H., *Can. J. Phys.* 63 (1985) 346.
- [21] Hann, R.A., Gupta, S.K., Fryer, J.R., Eyres, B.L., *Thin Solid Films* 134 (1985) 35.
- [22] Walkenhorst, W., *Naturwissenschaften* 34 (1947) 373.
- [23] Zingsheim, H.P., *Scan. Electr. Micr.* 1 (1977) 357.
- [24] Peterson, I.R., Russell, G.J., Roberts, G.G., *Thin Solid Films* 109 (1983) 371.
- [25] Tolansky, S., *Multiple-beam Interferometry of Surfaces and Films*. Oxford University Press 1948.
- [26] Tolanski, S., *J. Appl. Cryst.* 5 (1972) 442.
- [27] Kitajgorodski, A.I., *Organic Chemical Crystallography*. Consultants Bureau, New York 1961.
- [28] Snow, A.W., Jarvis, N.L., *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4706.
- [29] Schwieg, S., Fischer, H., Xu, Y., Kremer, F., Wegner, G., *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* 46 (1991) 211.
- [30] Wegner, G., *Macromol. Chem. Phys.* 204 (2003) 347.
- [31] Weast, R.C. (ed), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton 1986.
- [32] Seanor, D.A. (ed.), *Electrical Properties of Polymers*, Academic Press, New York 1982.
- [33] G. H. Heilmeyer, S. F. Harrison, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 2732.
- [34] Murata, K, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 71 (1997) 674.
- [35] <http://www.almazoptics.com>.
- [36] <http://www.clevelandcrystals.com/KDP.htm>.
- [37] T. Verbiest et al, *Science* 268 (1995) 1604.
- [38] T.S. Lee et al, *European Polymer Journal* 35 (1999) 1197.
- [39] Engheta N., Jaggard, D.L., (1992), US patent 5 165 059.
- [40] Spěváček, J., Schneider, B., *Adv. Coll. Interface. Sci.* 27(1987) 81.
- [41] Burgstahler A.W., *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1741.
- [42] Kitabayashi C., Matsuura Y., Tanaka N., Katsube Y., *Acta Cryst.* C41, (1985) 1779.
- [43] Barton D.H.R., *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 2604.
- [44] Takayanagi H, Ogura H, McMurry TBH, *Chem. Pharm. Bull.* 38 (1990) 581.
- [45] Arigoni D, et al, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 1732.
- [46] Sava, F, et al, *J. Optoelect. Adv. Mat.* 4 (2002) 965.
- [47] Short, MA, Walker, P.L., *Carbon* 1 (1963) 3.

Ing. Ladislav Kalvoda, CSc.

Autor absolvoval Fakultu jadernou a fyzikálně inženýrskou Českého vysokého učení technického v Praze (FJFI ČVUT), obor jaderné inženýrství v roce 1981 a v roce 1989 obhájil disertační práci na téma „Neutronografické studium krystalové a magnetické struktury hexaferitů typu M na monokrystalových vzorcích“. Pracovní pozice autora se dále vyvíjely následovně: stážista, Katedra inženýrství pevných látek (KIPL) FJFI ČVUT, 1981-1984; interní aspirant, KIPL FJFI ČVUT, 1984-1988; vědecký pracovník, Ústav makromolekulární chemie (ÚMCH) ČSAV (později AV ČR), 1988 – 1998; spolupracující vědecký pracovník, Lukas Industrial Research (LIR) s.r.o., od r. 1995; odborný pracovník, KIPL FJFI ČVUT, 1998 - 2000; odborný asistent, KIPL FJFI ČVUT, od r. 2000. V letech 1992 – 1993 získal autor post-doktorandské stipendium Společnosti Maxe Plancka, v ústavu Max Planck Institute für Polymerforschung (MPI-P) Mainz, SRN. V roce 1998 absolvoval dvouměsíční expertní pobyt na University of Saskatchewan, Kanada.

Vývoj svého vědeckého zaměření a účast na výzkumných projektech popisuje sám autor následovně. „Má odborná dráha započala v Neutronografické laboratoři KIPL FJFI ČVUT vedené S. Vratislavem. Počínaje 3.ročníkem jsem se v rámci studentské výzkumné činnosti začal zabývat texturní analýzou (technicky významných, zastudena tvářených kovů a slitin) založenou na difrakci neutronů. Výsledkem této aktivity byla má diplomová práce. Ve studiu uvedené tematiky jsem pokračoval dále jako stážista na KIPL FJFI. Neutronová difrakce byla také hlavní experimentální metodou mé dizertační práce zaměřené na výzkum krystalové a magnetické struktury substituovaných hexaferitů. Po úspěšném dokončení aspirantury jsem nastoupil v Oddělení elektronových jevů ÚMCH AV ČR, ve skupině S. Nešpůrka. Zde jsem se nejdříve zabýval postupy přípravy a studia ultra-tenkých organických filmů technikou Langmuira a Blodgettové (LB), především pak strukturní analýzou LB filmů připravených na bázi derivátů ftalocyaninu metodami RTG-difrakce, transmisní elektronové mikroskopie, elektronové difrakce a speciálních technik optické mikroskopie. Krátce nato jsem se stal členem týmu zabývajících se vývojem organických fotovodičů. Zde jsem získal zkušenost s experimentálními technikami přípravy tenkých polymerních filmů, metodami měření jejich vodivosti a fotovodivosti a teoretickými modely popisujícími tyto jevy v organických materiálech. Tuto zkušenost jsem velmi ocenil při svém pobytu v MPI-P v Mainzu (skupina G. Wegnera). Zde byla má práce postupně zaměřena na dvě tématicky: (i) studium vodivosti a fotovodivosti LB-multivrstev na bázi ftalocyaninato-polysiloxanů a (ii) výzkum elektro-optických (EO) vlastností polymerních "host/guest" filmů metodou spektroskopie zeslabené totální reflexe (ATR spektroskopie). Po návratu jsem pokračoval v pracích zabývajících se vývojem EO-polymerů v rámci projektu podporovaného firmou Raychem N.V. V průběhu řešení jsem sestavil několik "home-made" verzí ATR spektrometru. Ve stejné době jsem

spolupracoval na řešení projektu vývoje retikulárně dopovaných tenkých vodivých polymerních filmů, který byl podporován firmou National Power. Můj příspěvek spočíval v identifikaci struktury nové vodivé fáze metodami RTG-difrakce. V letech 1996 - 1998 jsem byl členem vědecké rady ÚMCH AV ČR. V roce 1995 jsem se stal spolupracujícím vědeckým pracovníkem v LIR, s.r.o. Tato firma byla založena Rudolfem Lukášem v roce 1992 a zabývá se aplikovaným výzkumem v oborech polymerní chemie a fyziky. Zde jsem se podílel na řešení projektů programů Copernicus Rychlá detekce a lokalizace úniku amoniaku (CIPA-CT94-0206, 1995 - 1996), "Vývoj osobních bezpečnostních monitorů založených na nových snímacích reagentech" (ERBIC15-CT96-0819, 1997 - 1998) jako vedoucí řešitelského týmu LIR s.r.o. a byl jsem zodpovědným řešitelem projektu Vývoj nových senzorů na bázi optických vláken určených k detekci vybraných fyzikálních a chemických parametrů vody (MPO ČR CENTRA FB-C3/64, 2000 - 2002). Má současná spolupráce s LIR s.r.o. je věnována především vývoji optických senzorů na bázi optických vláken určených ke sledování škodlivin v průmyslových lokalitách a životním prostředí. V roce 1998 jsem se stal odborným pracovníkem KIPL FJFI ČVUT, od roku 2000 zde působím jako odborný asistent. Můj zájem je zaměřen především na studium vztahů mezi fyzikálními vlastnostmi materiálů a jejich morfologií, mikrostrukturou a krystalografickým přednostním uspořádáním, s akcentem na studium polymerních vrstev a geologických materiálů. Byl jsem zodpovědným řešitelem projektů Vývoj nových senzorů na bázi optických vláken pro detekci kovových iontů ve vodných roztocích (IGA ČVUT 300010404, 2000) a Neutronová texturní analýza vápenců a gaber (GAČR 205/08/0767, 2008 - 2010) a spoluřešitelem projektů Polymerní opticky aktivní vlnovody: chiralita, mikrostruktura, technologie (GAČR 106/00/1426, 2000 - 2002) a Počítačové modelování krystalografické textury pevných látek (FRVŠ 2257/2006)“.

Shrnutí pedagogické, popularizační a publikační aktivity autora: 1996-1997 - člen rady Vzdělávacího a informačního střediska ÚMCH AV ČR; 1999-2006 - přednášející kurzů "Fyzika povrchů" (KIPL FJFI ČVUT, 9. semestr, 2h týdně) a "Optické senzory" (KIPL FJFI ČVUT, 10. semestr, 2 h týdně); od r. 2006 - přednášející rozšířeného kurzu Fyzika povrchů I a II (KIPL FJFI ČVUT, 9. a 10. semestr, 2 h týdně). Autor jednotlivých přednášek v rámci kurzů Moderní měřicí metody (KIPL FJFI ČVUT, 9. semestr), Úvod do zaměření (FJFI ČVUT, 3. semestr) a Problémový seminář (FJFI ČVUT, 2. semestr). Od r. 1985 do současnosti vedoucí obhájených 8 rešeršních prací, 8 studenstkých výzkumných úkolů a 9 diplomových prací na KIPL FJFI ČVUT. Od r. 2002 školitel 8 studentů doktorandského studia zaměření Fyzikální inženýrství na KIPL FJFI ČVUT. Garant 2 doktorandských projektů IGA ČVUT . Autor a spoluautor 32 původních vědeckých prací, 56 konferenčních příspěvků a 1 učebního textu.