SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A INFORMATIKY

RNDr. Katarína Bombarová

Autoreferát diezertačnej práce

Rozvoj optických metód štúdia organických vrstiev

Evidenčné číslo: FEI-104400-62279

Bratislava, jún 2017

Anotácia

Slovenská technická univerzita v Bratislave
Fakulta elektrotechniky a informatiky
Študijný program: 5.2.48. fyzikálne inžinierstvo
Evidenčné číslo dizertačnej práce: FEI-104400-62279
Autor: RNDr. Katarína Bombarová
Názov práce: Rozvoj optických metód štúdia organických vrstiev
Vedúci práce: prof. Ing. Július Cirák, CSc., RNDr. Juraj Chlpík, PhD.
Mesiac a rok odovzdania: Jún 2017

Predmetom dizertačnej práce je štúdium oraganických tenkých vrstiev pripravených technológiou Langmuir-Blodgettovej a rotačnou depozíciou, implementácii senzorov na báze povrchových plazmónov s využitím elipsometra. Taktiež sa práca zaoberá výskumom sledovania lokalizovaných elektromagnetických vĺn v nanoštruktúrach, vývojom biosenzorov.

Členená je práca na teoretickú a experimentálnu časť. V teoretickej časti sú popísané teoretické princípy elipsometrie, elipsometrie úplného totálneho odrazu, časovo rozlíšenej fluorescencie, príprava vrstiev metódou Langmuir-Blodgettovej a rotačnou depozíciou. Exerimentálna časť sa venujem samostatným experimentom, vyhodnoteniu nameraných dát a dosiahnutým výsledkom. Popísaná je v nej príprava tenkých organických vrstiev oligotiofénu Langmuir-Blodgettovou technológiou a rotačnou depozíciou, analýza daných vzoriek elipsometriou a reflektometriou. Skúmaný je aj oligotiofén s prímesou fullerénu. Organické vrstvy oligotiofénu sa vyšetrovali aj metódou časovej korelácie jednotlivých fotónov. Pozoruhodné výsledky prináša aj elipsometria povrchového plazmónu v Kretchamovej konfigurácii.

Anotation

Slovak University of technology in Bratislava
Faculty of Electrical Engineering and Information Technology
Degree course: 5.2.48. Physical engineering
Registration number of the doctoral thesis: FEI-104400-62279
Author: RNDr. Katarína Bombarová
Title of doctoral thesis: Development of optical methods of oraganic layer study
Supervisors: prof. Ing. Július Cirák, CSc., RNDr. Juraj Chlpík, PhD.
Month and year of the submission: June 2017

The main focus of doctoral thesis is on study of organic thin layer prepared by Langmuir-Blodgget technology and spincoatig, implementation sensors on base of surface plasmon with using an ellipsometer. Work is also focus on investigation of localized electromagnetic waves in nanostructure, the development of biosensors. Doctoral thesis is divided into on two parts, theoretical and experimental. In the theoretical part is described theory of ellipsometry, total internal reflection ellipsometry, time correlation single photon counting, Langmuir-Blodgett deposition and spincoating deposition.

Experimental part define individual experiment, evaluation of measurement data and achievement results. It is described preparation of oligothiophene by Langmuir-Blodgget deposition and spincoating, analyses samples of oligothiophne by ellipsometry and reflectometry. It is investigated oligothiophene with mixture fullerene, too. Organical thin layer were measuremened and analyzed by time correlaction single photon counting, too. Remarkable results also bring surface plasnom ellipsometry in Kretchman configuration.

Obsah

1 Ciele dizertačnej práce **4**

2 Elipsometria povrchového plazmónu **2**

2.1 Numerický model 4

2.2 Štúdium formovania samoorganizujúcej monovrstvy pomocou SPRE 7

3 Vlastnosti tenkých vrstiev oligotiofénu **12**

3.1 Príprava vrstiev oligotiofénu 12

3.2 Elipsometria organických vrstiev 13

3.3 Organická vrstva OTH s prímesou fullerénu 21

4 Časové počítanie jednotlivých fotónov **30**

5 Záver **35**

6 Zoznam publikácii **39**

Kapitola 1

Ciele dizertačnej práce

Práca je zameraná na výskum a komplexnú charakterizáciu tenkých vrstiev rôznymi optickými metódami. Oblasťou výskumu je štúdium organických molekulových monovrstviev a multivrstviev, nanočasticové vrstvy, výskum povrchových plazmónov a lokalizovaných vĺn v povrchových nanoštruktúrach a vývoj biosenzorov na báze organických lipidových membrán.

V práci pôjde o výskum a prípadný rozvoj využitia elipsometra pri sledovaní vlastností monomolekulových organických vrstiev pripravených rôznymi technológiami, LB nanášanie, spin-coating, naparovanie. Optimalizácia meracej metódy si vyžaduje návrh a doplnenie optickej časti elipsometra, ako aj rozvoj softvéru na vyhodnotenie meraní. Ďalšou oblasťou výskumu bude štúdium a implementácia senzorov na báze povrchových plazmónov (SPR) s využitím spektroskopického elipsometra s motorizovaným goniometrom. Budú sa rozvíjať metódy so vzorkami s kovovou vrstvou na skle, ako aj sledovanie lokalizovaných elektromagnetických vĺn vo vrstvách.

Dizertačná práca bude zameraná na základný experimentálny výskum javov, ktoré sa uplatňujú pri vyhodnotení elipsometrických meraní. Výsledky práce budú súčasťou výskumného programu Laboratória biofyziky a organickej elektroniky, Ústavu jadrového a fyzikálneho inžinierstva FEI STU, a v budúcnosti povedú k vývoju nových meracích a detekčných metód, ako aj k rozšíreniu poznatkov a porozumeniu elektromagnetických javov na štruktúrovaných povrchoch a materiálových rozhraniach.

Konkrétny postup pri napĺňaní cieľov dizertačnej práce:

1. Optické štúdium tenkých organických monovrstiev a multivrstiev vytvorených metódou Langmuira-Blodgettovej
   (a) Sledovanie technologických parametrov pri LB depozícii
   (b) Návrh vhodného materiálového modelu
   (c) Určovanie materiálových vlastností organických vrstiev

2. Štúdium vlastností biosenzorových rozhraní na základe povrchovej plazmónovej rezonancie (SPR)

   (a) Rozšírenie možností spektroskopického elipsometra o SPR

   (b) Monitorovanie interakcií analytov so surfaktantami pre senzorové aplikácie

ÚVOD

S vývojom nanotechnológií je potrebné správne určiť parametre a vlastnosti skúmaných materiálov. V dnešnej dobe máme na opis vlastností tenkých vrstiev k dispozícii mnoho detekčných metód, v závislosti od toho, čo potrebujeme skúmať. Príkladov je hneď niekoľko: atómová silová mikroskopia (AFM), elektrónová difrakcia, reflektometria, profilometria, elipsometria.

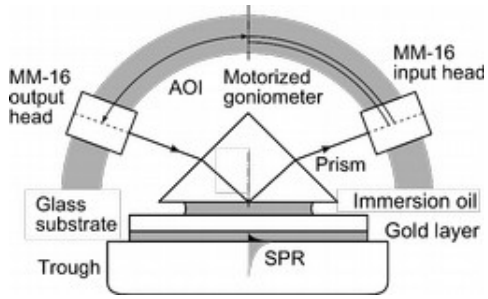
Práca popisuje zvýšenie citlivosti senzorov využitím spektrálneho elipsometra v spojení s generovaním povrchových plazmónových polaritónov pod rezonančnými podmienkami. Metóda využitia SPR v kombinácii s elipsometrom sa nazýva elipsometria povrchovej plazmónovej rezonancie (Surface Plasmon Resonace Ellipsometry - SPRE) [1]. V poslednej dobe je rozšírenejšia a známejšia pod názvom elipsometria úplného vnútorného odrazu (Total Internal Reflection Ellipsometry - TIRE) [2]. Zapojenie spektrálneho elipsometra v tejto konfigurácii poskytuje viac informácii o odrazenom svetle. Elipsometrické merania nezávisia na svetelnej intenzite, avšak informácie o zmene stavu polarizácie svetla prináša výhody v analýze fázy, ktorá sa náhle zmení v blízkosti povrchovej plazmónovej rezonancii. V experimentálnej časti práce sú objasnené možnosti dosiahnutia dostatočne vysokej citlivosti pre detekciu minútových zmien v materiálových parametroch na povrchu senzoru, ako aj zobrazenie merania SPR posuvu zapríčineného adsorpciou analytu. Skúmajú sa tiež organické matriály ako polyméry. Sú to látky zostavené z opakujúcich sa štruktúrnych jednotiek alebo monomérov s veľkou molekulovou hmotnosťou. Tieto molekuly sú vzájomne spojené van der Waalsovými silami. Od roku 1970 sú organické materiály považované za alternatívu klasických polovodivých materiálov a viaceré štúdie sa začali venovať zvýšeniu vodivosti polymérov dopovaním. Výskum vysokej vodivosti polyacetilénu indikoval zrod novej vednej disciplíny. Táto nová trieda materiálov je známa ako organická elektronika.

Experimentálna časť tiež opisuje prípravu oligotiofénu (OTH) metódou Langmuir-Blodgettovej. Pripravený OTH sa meral a analyzoval elipsometriou, reflektometriou, atómovou silovou spektroskopiou, polarizačným mikroskopom, fluorescenčnou skenovacou mikroskopiou a časovo rozlíšenou fluorescenciou. Taktiež sa v práci skúma OTH s prímesou fullerénu.

Kapitola 2

Elipsometria povrchového plazmónu

Nedávno navrhovaný spôsob povrchovej plazmónovej rezonančnej elipsometrie - SPRE (Surface plasmon resonance ellipsometry) kombinuje dve výhody spektrálnej elipsometrie s Kretchmannovou geometriou SPR úplneho totálneho odrazu. V tejto časti práce sa popisujú aspekty tohto experimentálneho prístupu zameraním na špeciálne možnosti rozličných senzorových aplikácii vo vodnom prostredí ako aj pre charakterizáciu organických molekulárnych tenkých vrstiev. Modelovanie ukazuje detekčný limit zmien v objemovom indexe lomu $\Delta_{nb} = 1.5 \times 10^{-6}$, čo predstavuje inštrumentálny potenciál pre koncentračný limit analytu v niekoľkých pmol/liter v roztoku. Je dôležité zdôrazniť každú časť metodologického významu a jeho špecifickosť pre štúdium molekulárnych interakcií. Typický čas merania, ktorý je približne 2s, umožňuje monitorovať procesy molekulárnej adsorpcie alebo biomolekulárne reakcie na rozhraní v reálnom čase. Podľa experimentov vykonaných v statickej SPR cele s vrstvou aptamérov s koncentráciou trombínu menšou ako 0.1 nmol/liter v reakčnom roztoku bol pozorovaný podľa typického tvaru nasýtenia. Podmienka plazmónovej rezonancie sa dosiahne nastavením vhodného uhla dopadu pre danú vlnovú dĺžku excitačného svetla tak, aby disperzný vzťah zodpovedal povrchovému plazmónu (SP) podľa vzťahu **??**. Vzhľadom k tomu, že permitivita kovov dosahuje vysoké hodnoty v optickej oblasti, vyššie ako dielektrika, výraz v zátvorkách z rovnice **??** je väščí ako jedna a excitácia SP nemôže byť dosiahnutá priamym osvetlením kovového povrchu. Je nevyhnutné použiť jednu z väzobných metód, ktorá umožňuje dostatočné veľkú projekciu vlnového vektora do roviny rozhrania. Vhodná na tento účel je Kretschmanova konfigurácia (obr. 2.1). Využíva úplný odraz excitovaného svetla na vnútornej strane optického hranola. Kovová vrstva je buď priamo naparená na vonkajšej strane hranola alebo je hranol opticky spojený imerzným olejom, zodpovedajúceho indexu lomu, s kovovou vrstvou. Je doležité, aby index lomu hranola bol väčší ako dielektrikum za kovovou vrstvou. Povrchová plazmónová rezonancia (SPR) sa dosahuje iba pri p-polarizovanom svetle (t.j. vektor elektrického poľa E je rovnobežný s rovinou dopadu). p-polarizovaný svetelný lúč dopadá na tenkú vrstvu cez hranol,



Obr. 2.1: Kretchmanova konfigurácia SPR excitácie pomocou elipsometra MM-16.

ktorý poskytuje podmienky úplného odrazu. Tenká vrstva (30-50 nm) kovu (Au, Ag, Cu) je deponovaná na sklenenej doštičke, ktorá je v kontakte s hranolom cez zodpovedajúci index kvapaliny. Zložka k_x (v rovine) z vlnového vektora dopadajúceho svetla (k_0) sa mení s dopadajúcim uhlom nasledovne

$$k_x = k_0 \varepsilon_1^{1/2} \sin\theta = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 \sin\theta \tag{2.1}$$

Ak uhol dopadu prekročí kritickú hodnotu totálneho odrazu na rozhraní sklo/vzduch, odrazivosť dosiahne 100 percent a zvyšok konštanty k_x zodpovedá hodnote k-vektora elektrónovým plazmónovým osciláciam na rozhraní tenkej kovovej vrstvy/dielektrika nasledovne

$$k_x = k \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_3}{\varepsilon_1 - \varepsilon_3} \right)^{1/2} \tag{2.2}$$

Pri týchto podmienkach energia dopadajúceho svetla čiastočne prechádza do plazmónu a zapríčiňuje klesanie odrazivosti. Ostrý pík $R(\theta)$ závislosti sa nazýva povrchová plazmónová rezonacia (SPR). Pozícia píku, jeho amplitúda a polovica šírky závisí na optických parametroch kovovej vrstvy. Okrem toho, prítomnosť inej vrstvy na povrchu zlata zapríčiňuje ďalší posun (aj skreslenie) SPR píku. Pre extrémne vysokú citlivosť SPR píku na malé zmeny v hrúbke, ako aj indexe lomu, je vhodným na určovanie molekulárnej adsorpcie a rôznych chemických (bio-chemických) reakcií na povrchu.

Ako sa spomína v kapitole 2, elipsometria je založená na vyšetrovaní zmeny stavu polarizovaného svetla odrazenného od povrchu. Výstupom elipsometrického merania je pár elipsometrických parametrov Δ a Ψ. Význam je známy z elipsometrickej rovnice **??** Vzhľadom k tomu, že SPR excitácia je realizovaná cez úplný odraz, hodnota r_s je blízka 1, preto

$$r_p = tan\Psi exp(i\Delta) \tag{2.3}$$

a

$$R_p = |r_p|^2 \approx tan^2\Psi \tag{2.4}$$

Pokiaľ dopadajúce svetlo je v prípade excitácie SP v rezonancii s plazmónovým polaritónom, parameter Δ ako fáza komplexnej premennej r_p sa rapídne mení. Zvýšuje sa takto citlivosť SPR merania. V okolí rezonancie λ_R, pre ktoré R_p získava minimum, je spektrum Δ lineárne (pozri obrázok 2.3).

Spektroskopický elipsometer je vybavený stabilizovaným širokospektrálnym zdrojom. Monochromátor s CCD získava celé spektrum naraz v relatívne krátkom čase. Najkratšia doba merania je 2s. Môžeme tak študovať procesy s charakteristickou časovou konštantou od 10 sekúnd.

2.1 Numerický model

V prostredí SciLab bol vyvinutý program pre simulácie TIRE s použitím SPR. Program rieši pomocou transfer matice odrazivosť svetla od vrstvovej štruktúry prechádzajúcej cez väzbový hranol. Program umožňuje nastaviť si a fitovať parametre ako uhol dopadu, vrcholový uhol hranola, hrúbku každej vrstvy v SPR štruktúre. Vstupný parameter programu pozostáva z komplexného indexu lomu materiálu v závislosti od vlnovej dĺžky (materiál väzbového hranola, medzivrstva, kovová vrstva, vrstva citlivých molekúl - ligandy, a stredné rozpúšťadlá s analytom). Výstupom sú komplexné amplitúdy odrazivosti p a s polarizácie vo vybranej vlnovej dĺžke. Model je založený na predpoklade izotropných vrstiev s nulovou energiou pohybujúcich sa medzi s a p polarizačnými stavmi. Výslednú amplitúdu odrazivosti vieme vyjadriť ako

$$r = t_{IN} r_{SPR} t_{OUT} \tag{2.5}$$

kde r_{SPR} je koeficient odrazivosti na SPR vrstvovej štruktúre senzoru, t_{IN} a t_{OUT} sú označené transmitačné koeficienty na vstupe a výstupe väzbového hranola. Vďaka predpokladu krátkej koherenčnej dĺžky svetla používanej pri experimente, šírenie svetla v hranole má zanadbateľný efekt. Koherenčná dĺžka svetla v experimente je na úrovni 1 - 10 μm, dĺžka svetla v hranole je 1 mm. Koeficient transmitancie t_{IN} vstupujúceho do väzbového hranola môžeme vyjadriť nasledovne

$$t_{IN} = \frac{\det \mathbf{M}}{M_{22}} \tag{2.6}$$

kde M_{22} je časť transfer matice $\mathbf{M}$ svetla prechádzajúceho cez rozhranie dvoch prostredí, a je vyjedrená

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1+\chi & 1-\chi \\ 1-\chi & 1+\chi \end{pmatrix} \tag{2.7}$$

pre s polarizáciu

$$\chi = \frac{\mu_2}{\mu_1} \frac{k_{1z}}{k_{2z}} \tag{2.8}$$

pre p polarizáciu

$$\chi = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}\frac{k_{1z}}{k_{2z}} \tag{2.9}$$

Zložky vlnového vektora v prvom k_{1z} a v druhom k_{2z} prostredí sú kolmé na rovinu rozhrania. Ak poznáme uhol dopadu θ na rozhranie, vlnový vektor potom vieme rozložiť na dve zložky: kolmú na rovinu dopadu k_z a rovnobežnú s rovinou dopadu k_x. Výhoda je aj v tom, že zložka vlnového vektora k_x rovnobežná s rozhraním sa zachováva prechádzaním cez rozhranie, $k_{1x} = k_{2x}$. Vlnové vektory pre prvé prostredie môžeme písať nasledovne

$$\begin{aligned} k_{1x}^2 &= \varepsilon_1\mu_1\frac{\omega^2}{c^2}\sin^2\theta \\ k_{1z}^2 &= \varepsilon_1\mu_1\frac{\omega^2}{c^2}\cos^2\theta \end{aligned} \tag{2.10}$$

Zložky vlnového vektora v druhom prostredí sú naslednovné

$$\begin{aligned} k_{2x}^2 &= k_{1x}^2 \\ k_{2z}^2 &= \varepsilon_2\mu_2\frac{\omega^2}{c^2} - k_{2x}^2 \end{aligned} \tag{2.11}$$

Kde ε a μ sú permitivita a permeabilita prostredia, ω je uhlová frekvencia svetelnej vlny a c je rýchlosť svetla vo vákuu. Koeficient odrazivosti základnej štruktúry SPR r_{SPR} určenej z transfer matice SPR štruktúry pomocou rovnice [**?**]

$$r_{SPR} = -\frac{M_{21}}{M_{22}} \tag{2.12}$$

kde M_{ij} je zložka 2×2 transfer matice $\mathbf{M_{SPR}}$, ktorá je získaná z matice

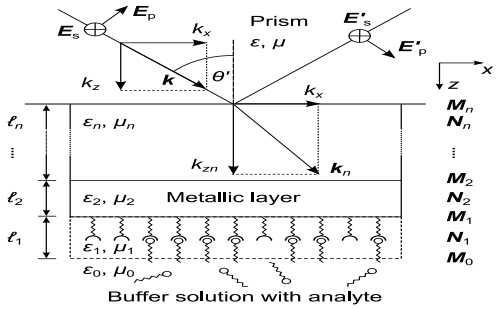
$$\mathbf{M_{SPR}} = \mathbf{M_0}\prod_{\mathbf{j=1}}^{\mathbf{n}}\mathbf{N_j}\mathbf{M_j} \tag{2.13}$$

$\mathbf{M_0}$ je transfer matica prechádzajúca cez rozhranie formovaná v roztoku analytu a vrstvy ligandu, $\mathbf{N_1}$ je transfer matica svetla šíriaceho sa cez rozhranie ligand/kov (zlato), vyššie indexy predstavujú ďalšie možné vrstvenie, napríklad adhézia vrstiev medzi zlatom a sklom, a $\mathbf{M_n}$ je transfer matica svetla šíriaceho sa cez rozhranie poslednej tenkej vrstvy a hranola, obr. 2.2. Transfer matica svetla šíriaceho sa v prostredí je daná

$$\mathbf{N_j} = \begin{pmatrix} e^{ik_{zj}l_j} & 0 \\ 0 & e^{-ik_{zj}l_j} \end{pmatrix} \tag{2.14}$$

kde l_j je hrúbka zodpovedajúcej vrstvy a y-zložka vlnového vektora v čiastočnej vrstve. Odvodená je z rovnice

$$k_{zj}^2 = \varepsilon_j\mu_j\frac{\omega^2}{c^2} - k_x^2 \tag{2.15}$$



Obr. 2.2: Schéma numerického výpočtu SPR vrstvy so schematickým vysvetlením vektora elektrického poľa v smere kmitania pre s a p polarizácie.

Koeficient transmitancie t_{OUT} vstupujúci cez hranol sa získa tou istou cestou ako t_{IN}.

Využívanie prenosových matíc je veľmi pohodlné, pretože pridaním ďalších vrstiev do interferenčnej štruktúry je matematicky realizované pridaním ďalších členov do matice. Numerická presnosť modelu je určená numerickou presnosťou komplexných $''float-point''$ premenných v Scilab prostredí. Vzhľadom k tomu, že sa ako vstupné parametre použili spektrálne závislosti indexu lomu získané z verejne dostupnej databázy alebo na základe meraní v našom laboratóriu [3, 4], celková chyba výpočtu je daná chybou merania experimentálnych dát.

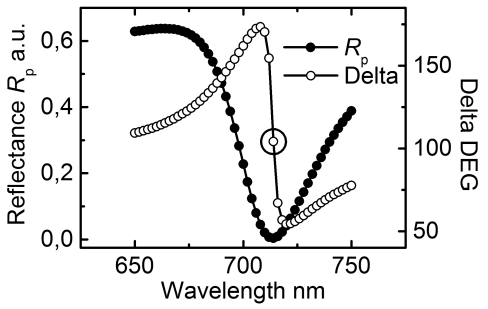
Výsledkom numerického výpočtu je dvojica koeficientov odrazivosti r_p a r_s pre rôzne vlnové dĺžky spektra. Pomocou rovnice **??** je možné získať elipsometrické parametre, prípadne ďalšie parametre, napríklad odrazivosť R_p:

$$R_p = r_p^* r_p \tag{2.16}$$

ktorá sa meria v štandardných systémoch SPR [**?**].

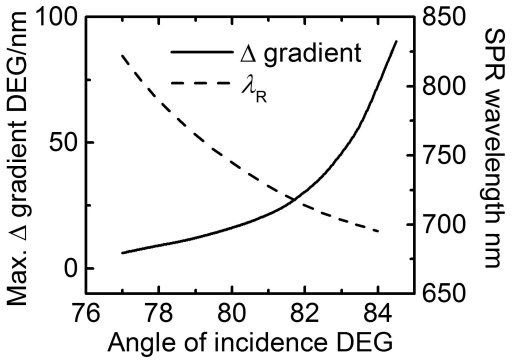
Ako je spomenuté vyššie, algoritmus simulácii je založený na transfer matici na analýzy citlivosti SPRE experimentov a ich optimalizácie. Softvér je schopný vypočítať komplexnú amplitúdu odrazivosti r_p a r_s pre p a s polarizované svetlo. Použitím základnej elipsometrickej rovnice (2.3) získame elipsometrické parametre Ψ a Δ. Obrázok 2.3 ukazuje výsledok SPRE simulácie s hranolom BK7, sklenenou doštičkou BK7 potiahnutiou 3 nm hrubou adhéznou vrstvou chrómu a 50 nm SPR zlatej vrstvy, teplota vody 20°C. Uhol dopadu je 82°. Komplexný index lomu materiálu pre BK7, vodu, chróm bol prevzatý z [4] a pre zlato z [5].

Pre zaistenie vysokej citlivosti biosenzoru, pracovný bod má ležať na lineárnej časti Δ, navyše by mal byť sklon lineárnej časti spektra strmý ako je to len možné. Ak vezmeme do úvahy možnosti elipsometra MM-16, špeciálne jeho 2 nm spektrálne rozlíšenie, je potrebné zmeniť uhol dopadu a Δ gradient. Lineárna časť Δ spektra musí pozostávať najmenej z troch meracích bodov (2.3). Závislosť sklonu Δ je evidentný z obrázka 2.4. Analýzy vedú



Obr. 2.3: Odrazivosť p polarizovaného svetla vs. Δ simulácia. Zakrúžkovaný bod zobrazuje pracovný bod v lineárnej časti Δ spektra.

k záveru, že optimálnu uhol dopadu je 82° a sklonu Δ v lineárnej časti je 30.3 DEG/nm.

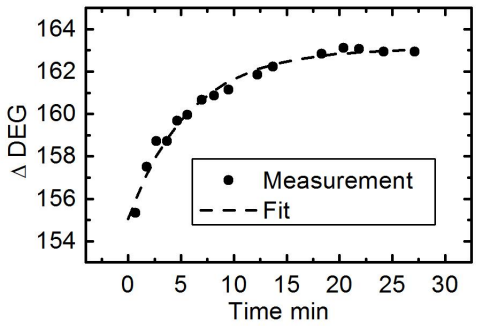


Obr. 2.4: Gradienty Δ pod rôznymi dopadajúcimi uhlami - rovná čiara. SPR vlnová dĺžka vs. uhol dopadu - prerušovaná čiara.

Neistoty zariadenia σ_Δ z Δ hodnoty sú získané z dlhodobého merania, $\sigma_\Delta = 0.05°$. Numerické analýzy boli použité na získanie odhadu zmeny v objeme indexu lomu dielektrika, ktorá je $\Delta n_b = 1.5 \times 10^{-6}$. Túto hodnotu môžeme považovať za najmenšiu merateľnú zmenu v indexe lomu v dostatočne stabilizovanej SPR cele.

2.2 Štúdium formovania samoorganizujúcej monovrstvy pomocou SPRE

Špecificky systém limitovaný zložitostou zmien v koncetráciach analytov vieme určovať priamo meraním indexu lomu použitím SPR senzoru (napríklad monitorovanie destilačných procesov). Mnoho chemických SPR senzorov je však založených na meraní SPR



Obr. 2.5: Gradienty Δ pod rôznymi dopadajúcimi uhlami - rovná čiara. SPR vlnová dĺžka vs. uhol dopadu - presušovaná čiara.

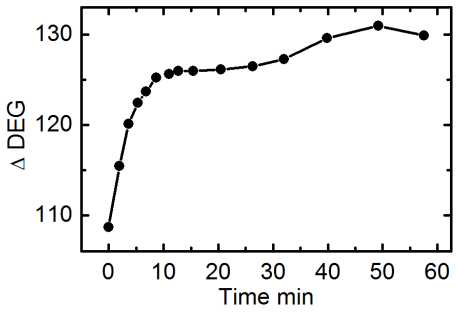
zmien spôsobených adsorpciou alebo chemickou reakciou analytu s prenosovým prostredím. Výsledkom sú zmeny optických vlastností. Mapujú sa predovšetkým zmeny indexu lomu v prenosnej vrstve vyvolané adsorpciou molekúl analytu. Ako je spomínané v predchádzajúcich častiach, povrchová plazmónová rezonančná elipsometria kombinuje výhody elipsometra a SPR v Kretchmanovej konfigurácii. Geometria Kretchmana a elipsometra je extrémne ciltivá na zmeny optických parametrov odrážajúcich sa od substrátu. Príkladom je komplexný index lomu $N = n - ik$, kde k je extinčný koeficient, ako aj prítomnosť akejkoľvek povrchovej vrstvy na substráte. Hodnoty extinčného koeficientu, hrúbky, indexu lomu vieme nájsť vďaka fitovaniu elipsometrických parametrov (ψ, Δ) a Frenelovho modelu.

Predpokladajme proces, keď sa molekuly z roztoku viažu na povrch senzoru. Tento proces je reprezentovaný samousporiadaním monovrstvy (SAM - Sam Assembly Monolayer) na čistom kovovom (zlatom) povrchu alebo analyt viažúci sa na receptory je imobilizovaný na povrchu senzora.

Demoštrácia SPRE zariadenia je zobrazená v obrázku 2.5. Časová závislosť SPR rezonančnej vlnovej dĺžky počas adsorpcie dodekantiolu na zlatý povrch bola meraná použitím 1.01 nmol/liter roztoku v etanole. Spontánne formovanie monovrstvy nastáva vďaka silnej väzbe medzi sírou a kovom sprevádzané van der Waalsovými silami medzi alkylovými reťazcami. S dostatočnou dĺžkou reťazca (12 uhlíkových atómov) tvorí výsledná monovrstva (približne 1.5 nm) nahustenú veľmi stabilnú štruktúru, ktorá je orientovaná viac či menej pozdĺž normály kovového povrchu.

Ak vezmeme p ako strednú hodnotu pravdepodobnosti tak, že špecifický väzobný povrch je obsadený alebo je na povrchu obsadený určitý počet väzobných miest, pseudo prvého rádu reakčného modelu reprezentuje základný opis

$$\frac{dp}{dt} = \alpha c(1-p) - \beta p \tag{2.17}$$



Obr. 2.6: Adsorpcia cyklodextrínu.

kde α, β sú rýchlostné konštanty asociačného procesu (adsorpcie) a disociačného procesu (desorpcie), c je koncentrácia analytu. Riešením diferenciálnych rovníc získame časový vývoj procesu nanášania

$$p(t) = \frac{\alpha c}{\alpha c + \beta} \left[1 - e^{-(\alpha c + \beta)t}\right] \tag{2.18}$$

Na obrázku 2.5 je ukázané, že časová závislosť fázy Δ riadená jednoduchou exponenciálou s parametrami uvedenými v nej. Typický čas merania elipsometra Horriba Jobin-Yvon MM-16 je 2s; vieme študovat proces s charakteristickou časovou konštantou od cca 10 s v reálnom čase.

Veľmi podobné experimentálne overenie je demonštrované na štúdii adsorpcie cyklodextrínu na zlatom povrchu. V tomto experimente sa pripravilo 10mmol/liter vodného roztoku SH-CD cyklodextrínu. Cyklodextrín bol v kontakte so sklenenou doštičkou pokrytou 50 nm zlatou vrstvou v meracej cele. Vonkajšok týchto oligosacharidových molekúl je dostatočne hydrofilný na dodanie cyklodextrínu (alebo jeho komplexov) do vodného roztoku. Tvorba rozličných zahrňujúcich častí značne mení fyzikálne a chemické vlastnosti hosťujúcej molekuly. Z tohto dôvodu je cyklodextrín atraktívnym materiálom, ktorý nachádza uplatnenie v rôznych oblastiach. Najmä vo farmácii, kde zahrňujúce časti cyklodextrínu s hydrofóbnymi molekulami sú schopné preniknúť do ľudských tkanív, čo sa môže pri špecifických podmienkach používať na uvoľnenie biologicky aktívných látok. Výsledok štúdie procesu fixácie je znázornený na obrázku 2.6. Je zrejmé, že v tomto prípade časovú závislosť nereprezentuje jednoduchý exponenciálny priebeh. Spôsobené je to silným účinkom difúzie cyklodextrínu v roztoku s časovou konštantou nad adsorpčným procesom. Limitujúci podiel krytia v dynamicky rovnovážnom stave pre $t \to \infty$ je

$$p_{eq} = \frac{\alpha c}{\alpha c + \beta} \tag{2.19}$$

Ak je asociovaný rovnovážny stav, konštanta K je považovaná za pomer α/β, rovnica **??** vedie k Langmuirovej rovnici, kde podiel krytia p_{eq} sa týka koncentrácie analytu c

nasledovne

$$p_{eq} = \frac{Kc}{Kc+1} \tag{2.20}$$

Na rozdiel od ostatných sensogramov, výhodou rovnovážneho stavu je, že rovnovážna fáza asociačnej krivky nie je ovplyvnená hmotnostným presunom (difúziou v roztoku). Tento prístup umožňuje odhadnúť citlivosť SPRE biosenzorov a detekčný limit. Množstvo zmien v indexe lomu Δn_b vyvoláva v analyte molekúl väzby na povrch senzoru alebo biorozpoznávacie elementy sú závislé na objemovom prírastku indexu lomu $(dn/dc)_{vol}$ nasledovne [6]:

$$\Delta n_b = \left(\frac{dn}{dc}\right)_{vol} \frac{\Delta\Gamma}{h} \tag{2.21}$$

kde Γ značí povrchovú koncentráiu v hmotnosť/plocha, h je hrúbka vrstvy na povrchu senzoru, kde dochádza k väzbe. Hodnota prírastku indexu lomu závisí na štruktúre molekúl analytu a zmien od 0.1 do 0.3 ml/g [6]. Zmeny v Γ sú vyjadrené nasledovne

$$\Delta\Gamma = \frac{m}{A}\Delta p_{eq} \sim \frac{m}{A} K \Delta c \tag{2.22}$$

kde A je plocha vybraného väzobného miesta na povrchu substrátu, m je hmotnosť molekuly analytu. Rozmer imobilizovaného elementu je predpokladaný ako proteíny alebo krátke sekvencie DNA, mólová hmotnosť bioanalytu je 500 g/mol, rovnovážna asociačná konštanta $K \sim 107(mol/liter)^{-1}$. Ako bolo ukázané v analýzach SPRE, najmenšie detekovateľné zmeny v indexe lomu Δn_b získané zo zariadení sú 1.5×10^{-6}. Použitie týchto obrázkov na detekciu limitu koncentrácie v analyte sa nachádza niekoľko pmol/liter. Táto hodnota je určená parametrami elipsometra. Podľa naších prvých uskutočnených meraní v statickej SPR cele s aptamérnym senzorom s koncentráciou menšou ako 0.1 nmol/liter trombínu v buffer roztoku sme pozorovali typický saturačný tvar [7].

V práci sme ukázali, že možnosť kombinácie elipsometra a SPR metódy pri rezonančných podmienkach vedie k značnému zvýšeniu citlivosti detekcie analytov pri veľmi nízkych koncentráciach, 1 pmol/liter. Cieľom bolo ukázať, že elipsometre Horriba-Jobi-Yvon MM-16 je možné využiť na biosenzorové aplikácie. Ukázaná je aj možnosť dosiahnutia dostatočnej vysokej citlivosti pre detekciu minútových zmien v materiálových parametroch na povrchu senzora, ako aj merania SPR posunu zapríčineného adsorpciou analytu. Neistoty zariadenia Δ hodnoty sú získané z dlhotrvajúceho merania, ktoré sú $\sigma_\Delta = 0.05°$. Numerické analýzy sa použili na získanie odhadu zmeny objemového indexu lomu dielektrika, $n_b = 1.5 \times 10^{-6}$. Daná hodnota je považovaná za najmenšiu merateľnú hodnotu indexu lomu v dostatočne stabilizovanej SPR cele.

V práci je popísané aj pozorovanie formovania samousporiadania vrstiev dodekantiolu a cyklodextrínu na zlatom povrchu. Časová závislosť Δ pri rezoanančnej vlnovej dĺžke

odhaľuje exponenciálny saturačný charakter a kinetika procesu môže byť opísaná pseudo prvého rádu reakčného modelu. Navyše biosenzorové experimenty s aptamérnym senzorom ukazujú, že menej ako 0.1 nmol/liter roztoku trombínu v reakčnom roztoku vykazuje typický saturačný posun [7].

Kapitola 3

Vlastnosti tenkých vrstiev oligotiofénu

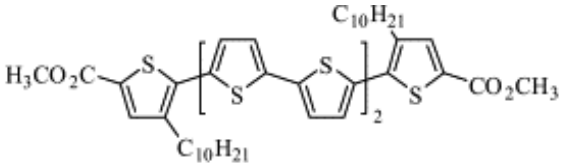
Organické materiály, ako oligotiofén, sú vhodné na skúmanie rôznych syntetických, morfologických a elektronických vzťahov v organických polovodičoch. Sú široko použiteľné v organickej elektronike pre ich vynikajúce optické, elektrochemické vlastnosti a účinku samoformovania. Korelácia elektrochemických a fotofyzikálnych vlastností s molekulárnou štruktúrou je doležitá na skúmanie nových materiálov pre (opto-)elektrické aplikácie, zahrňujúc organické solárne citlivé články (OSCS), farbo-citlivé solárne články (DSSCs), organické svetlo-emitujúce diódy (OLED), organické FET (OFETs) [8]. Táto časť práce sa sústredí na vytvorenie vhodného spektrálneho elipsometrického modelu na určovanie hrúbok a indexov lomov organických vrstiev.

3.1 Príprava vrstiev oligotiofénu

Organické vrstvy na kremíkovom substráte s vrstvou termálneho SiO_2 sme pripravili dvomi spôsobmi, metódou Langmuira-Blodgettovej (LB) a metódou rotačnej depozície. Pri LB depozícii sa organický materiál deponuje na substrát pomalým vnáraním a vyťahovaním cez rozhranie vzduch/voda. Touto cestou je možné pripraviť monovrstvy ako aj viacvrstvové systémy. Na rozdiel od techník naparovania a naprašovania, LB technika je založená na nízkoteplotných procesoch, ktoré zväčša nevedú k poškodeniu povrchu substrátu. Rotačná depozícia umožňuje prípravu hrubších vrstiev, rádovo 10 – 100 nm.

Ako organický materiál sme použili oligotiofén hexamér (OTH):
3,3””-bisdecyl [2,2’;5’.2”;5”;2”’;5”’,2””,2””] sexitiofén-5,5””-didaroxilic acid
s mólovou hmotnosťou $M = 863{,}37 g/mol$ synteticky pripravný podľa podľa postupu uvedeného v [9]. Chemická štruktúra je zobrazená na obrázku 3.1.

Pri LB technike sa deponovaný materiál aplikuje v kvapalnom stave na vodnú hladinu.



Obr. 3.1: Chemická štruktúra oligotiofénu.

Pripravili sme roztok s koncentráciou $c = 0{,}452\ mg/ml$ ultrazvukovým zmiešaním OTH s hmotnosťou $m = 22{,}6\ mg$ v chloroforme s objemom $V = 50{,}4\ ml$. Vzniknutý roztok sme pomocou mikrostriekačky po kvapkách pomaly nanášali na ustálený povrch vodnej hladiny v depozičnej vaničke. Na vytvorenie monovrstvy sme použili 150 μl roztoku OTH na ploche 500 cm^2. Po aplikácii na vodnú hladinu je nevyhnutné nechať systém 20 minút ustáliť, aby sa rozpúšťadlo odparilo a monovrstva OTH sa stabilizovala.

Na vytvorenie kompaktnej vrstvy sme použili pohyblivú bariéru s rýchlosťou 10 cm^2/min. Povrchový tlak sme počas stláčania zaznamenávali pomocou senzora PS4 NINA Technology Coventry s Willhelmovou platničkou vyrobenou z filtračného papiera. Stláčanie sa zastavilo pred kolapsom vrstvy pri hodnote povrchového tlaku 6,8 mN/m, ktorý sme určili z vopred nameraných izoterm (obr. 3.2). Pomalým vnáraním a vynáraním (2 mm za minútu) kremíkového substrátu do vody alebo z vody sa monovrstva OTH deponovala z vodnej hladiny na pevný kremíkový substrát s termálnou vrstvou SiO_2 s hrúbkou 107 nm. Multivrstvu možno naniesť opakovavným vnáraním a vynáraním substrátu vo vaničke.

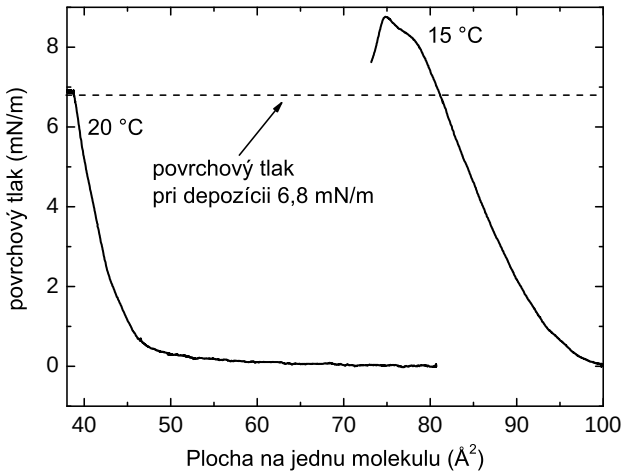
Na prípravu a deponovanie vrstviev OTH sme použili LB vaničku 611M NINA technology Coventury s integrovaným depozičným a meracím systémom ovládaným pomocou špecializovaného softvéru.

Vzorky sme pripravovali pri teplotách vody 15 °C a 20 °C. Konštantnú teplotu vodnej subfázy zabezpečoval recirkulačný chladič JULABO FL300. Týmto spôsobom sme pripravili na jeden substrát vrstvy troch hrúbok; s 1, 10 a 30 vrstvami depozície (tabuľka 3.1).

Rotačná depozícia je technika, ktorá vytvára organické vrstvy rovnomernej hrúbky. Malé množstvo materiálu sa vloží do stredu rotujúceho substrátu. Vzorka pripravená rotačnou depozíciou (2000 rpm) sa pripravila na Ústave elektroniky a fotoniky FEI STU v Bratislave.

3.2 Elipsometria organických vrstiev

Merania a analýzy pripravených vzoriek sme vykonali použitím spektrálneho polarimetra Horiba Jovin-Yvon MM-16. Polarimeter využíva typ spektroskopickej Muellerovej matice MM-16 založenej na tekutých kryštáloch. Technológia MM-16 zabezpečuje meranie kompletnej Muellerovej matice ako aj klasické elipsometrické meranie charakteristík skúmaných



Obr. 3.2: Experimentálne získané izotermy pri rôznych teplotách. Graf zobrazuje zmenu povrchového tlaku pri stláčaní vrstvy OTH na vodnej hladine (20 °C krivka vľavo, 15 °C krivka vpravo). Depozícia vrstvy na pevný substrát sa vykonáva pri podmienkach pevnej fázy, čomu v oboch prípadoch zodpovedá povrchový tlak 6,8 mN/m.

Tabuľka 3.1: Prehľad označenia vzoriek

Typ depozície	Označenie vzorky
LB – 1 depozícia	LB1
LB – 10 depozícii	LB10
LB – 30 depozícii	LB30
rotačná depozíca *(spin coating)*	SC

parametrov.

Polarimeter pozostáva zo svetelného zdroja. Tvorí ho kombinácia halogénovej lampy a modrej LED, ktorá poskytuje spektrálny rozsah 430–850 nm. Výstupná hlava a vstupná hlava sú identické a pozostávajú z polarizátora, dvoch feroelektrických tekutých kryštálov a fixnej fázovej doštičky. Svetelný lúč je analyzovaný spektrografom s CCD detektorom a je schopný zaznamenať celú 16-prvkovú Muellerovu maticu za 2 sekundy s vysokou presnosťou.

Každá matica polarimetra sa skladá z generátora polarizácie (PSG), ktorý generuje najmenej štyri lineárne nezávislé stavy polarizácie $\vec{S}_{in}$, formujúce modulačnú maticu **W**, a z polarizačných stavov analyzátora (PSA), ktorý analyzuje $\vec{S}_{out}$ meraním výstupu najmenej ďalším štyrom lineárne nezávislým základným stavom matice **A**. S touto notifikáciou môže byť sada šestnástich meraní vzorky charakterizovanej Muellerovou maticou **M** napísaná v

maticovej forme $\mathbf{B} = \mathbf{AMW}$. Matica $\mathbf{M}$ môže byť extrahovaná z $\mathbf{B}$ ak $\mathbf{A}$ a $\mathbf{W}$ sú známe.

Experimentálne dáta sme analyzovali pomocou programu DeltaPsi2. Softvér ponúka navrhovanie matematicko-fyzikálnych modelov jednotlivých materiálov. Obsahuje možnosť vybudovania multivrstvových modelov reálnych vzoriek a namerané údaje multiparametricky nelineárne fitovať. Umožňuje tiež tvorenie grafov a reportov.

V elipsometrii sa porovnáva teoretický model s nameranými dátami. Model obsahuje viacvrstvové štruktúry skladajúce sa z individuálnych materiálových modelov, predstavujúce substrát, všetky predpokladajúce vrstvy (SiO_2, rozhrania) a navrstvené materiálové vrstvy.

V spektrálnej reflektometrii sa meria intenzita odrazeného svetla v širokom rozmedzí vlnových dĺžok. Používa kolmo dopadajúce nepolarizované svetlo. Metóda je založená na meraní svetelnej intenzity pred a po dopade na vzorku. Pomer odrazenej a dopadajúcej svetelnej intenzity sa označuje ako absolútna odrazivosť. Všeobecne je ťažké priamo merať intezitu svetla pred dopadom. Absolútnu odrazivosť neznámej vzorky vieme vypočítať z merania relatívnej intenzity odrazeného svetla ak je známa absolútna odrazivosť referenčnej vzorky (Si s prírodnou vrstvou SiO_2). Vyhodnotenie dát je tiež založené na fitovaní viacvrstvového modelu (podobne ako v elipsometrickom modely 3.3) na základe merania odrazivosti.

Na správnu analýzu dát sme vytvorili elipsometrický viacvrstvový model, v ktorom každá vrstva odkazuje na daný materiál (3.3). Elipsometrický model pozostáva z kremíkového substrátu, medzivrstvy prírodného SiO_2 a konečnej tenkej vrstvy oligotiofénu. Model

Obr. 3.3: Vrstvova štruktúra elipsometrického modelu pre oligotiofén. Základný substrát je kremík s vrstvou SiO_2 hrúbky 107 nm. Na ňom je nadeponovaná vrstva OTH.

používa materiálové vzťahy, nazývané tiež disperzné vzorce, ktoré pomáhajú k vyhodnoteniu hrúbky a optických vlastností materiálu nastavením špecifických fitovacích parametrov. V našich analýzach sme použili materiálový model založený na Lorentzovom disperznom vzťahu opísaný nasledujúcou rovnicou

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma_0\omega} \tag{3.1}$$

kde ε_∞ je vysokofrekvenčná dielektrická konštanta, $\varepsilon_s(\varepsilon_s > \varepsilon_\infty)$ udáva hodnotu statickej dielektrickej funkcie pri nulovej frekvencii, ω_t je rezonančná frekvencia oscilátora, ktorej energia zodpovedá absorpčnému píku, Γ_0 je rozšírenie oscilátora, tiež známe ako konštanta tlmenia [**?**].

Vypracovali sme dva elipsometrické modely. Každý pozostával z SiO_2 disperznej medzivrstvy. V prvom modele, Model I, SiO_2 disperzná krivka bola teoreticky vypočítaná. V druhom modele, Model II, SiO_2 disperzia bola vypočítaná z meraných dát a zahrnutá do elipsometrického modelu. Oba modely sme použili na vyhodnotenie elipsometrických aj reflektometrických dát. Modely dávajú rovnaké výsledky, ktoré sú zobrazené v tabuľke 3.2.

Tabuľka 3.2: Hrúbka OTH vypočítaná z elipsometrických a reflektometrických meraní pomocou vytvorených modelov I a II.

model	metóda	LB1 (nm)	LB30 (nm)	SC (nm)
model I	elipsometria	1.17 ± 0.01	11.02 ± 0.45	14.49 ± 0.56
model I	reflektometria	1.12 ± 0.98	12.21 ± 0.05	14.80 ± 0.05
model II	elipsometria	1.36 ± 0.12	12.99 ± 0.02	14.79 ± 0.02
model II	reflektometria	1.56 ± 0.19	12.78 ± 0.05	14.98 ± 0.07

Reflektometrické a elipsometrické dáta sme súbežne analyzovali aj cez bound multimodelu. Pomocou bound modelu vieme spojiť experimetálne dáta z elipsometrických a reflektometrických meraní a analyzovať súčasne ich fyzikálne vlastnosti. Výsledky hrúbok vrstiev z bound modelu sú zobrazné v tabuľke 3.3.

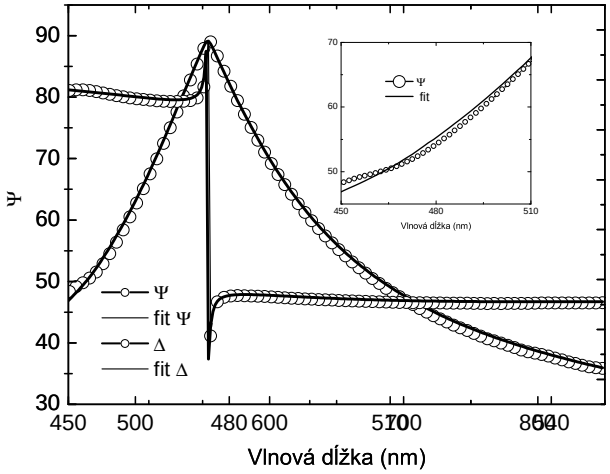
Tabuľka 3.3: Hrúbka organických vrstiev vypočítana z elipsometrických a reflektometrických meraní pomocou bound modelu.

hrúbka	LB1	LB30	SC
hrúbka (nm)	1.17 ± 0.01	12.71 ± 0.85	14.53 ± 0.47

Analýza pomocou prvých jednoduchých materiálových elipsometrických modelov má svoje nedostatky. Môžeme si ich všimnúť na obrázku 3.4, kde sú znázornené experimentálne dáta z elipsometrického merania a modelová krivka z fitovania pomocou Lorentzovho disperzného vzťahu. V okolí vlnovej dĺžky 450 nm vidieť rozdiel v teoretickej a experimentálnej krivke. Vylepšili sme preto materiálový model o ďalší oscilátor. Pridaný oscilátor ma formu Lorentzovského oscilátora a je definových nasledovne

$$\varepsilon = \frac{f_j \omega_{oj}^2}{\omega_{oj}^2 - \omega^2 + i\gamma_j \omega} \tag{3.2}$$

kde γ označuje šírku píku, ω_0 konštanta tlmenia, f je oscilačná sila, ω je svetelná energia (eV).



Obr. 3.4: Porovnanie experimentálnych dát a modelovej krivky získanej fitovaním pomocou Lorentzovho disperzného vzťahu na vzorke LB30. Pri hodnote vlnovej dĺžky 450 nm sa modelova krivka líši od experimentálnej - detailný obrázok vnútrný graf. Model sa preto rozšíril o ďalší Lorentzov oscilátor.

Výsledkok vyhodnotenia teoretických a experimentálnych elipsometrických kriviek s pridaným Lorentzovským oscilátorom sa nachádza v grafe 3.5.

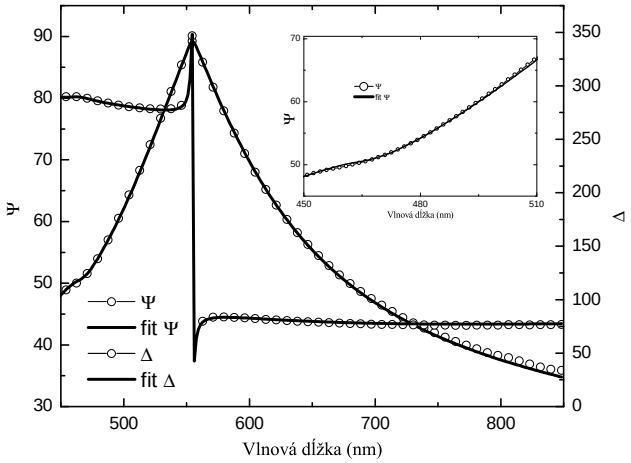
Vo vyššie uvedených výsledkoch nie je uvedená informácia o vzorke LB10 pretože interpretácia jej výsledkov nie je ľahká. Graf 3.6 zobrazuje elipsometrické parametre ψ, Δ pre vrstvu s jednou a desiatimi depozíciami. Ako vidieť, krivky sú skoro totožné. Ich elipsometrické parametre sú veľmi podobné, z čoho vyplýva, že hrúbky vrstiev pre LB1 a LB10 sa nemusia navzájom veľmi líšiť. Preto je obtiažne analyzovať aj vrstvu s jednou depozíciou.

Aby sme mohli čo najlepšie vyhodnotiť elipsometrické a reflektometrické merania, snažili sme sa získať najviac možných údajov o pripravených vzorkách.

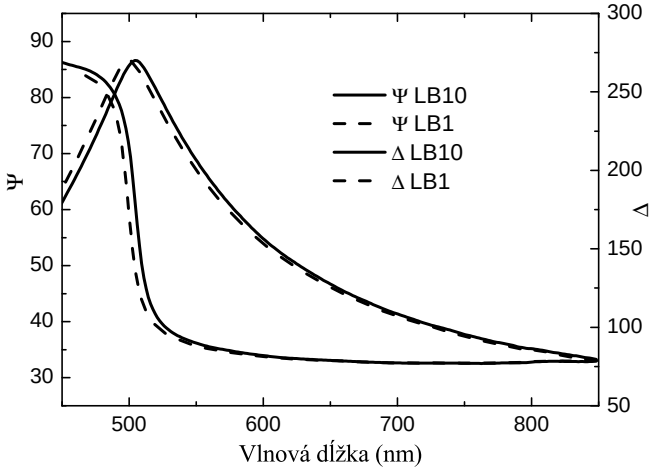
Pomocou spektrofotometra UviLine 9100 sme odmerali aj absorpčné spektrum OTH, zobrazeného na obrázku 3.7. Spektrofotometer meria absorptanciu a transmisiu v rozmedzí spektra 320 nm do 1100 nm.

Obrázky 3.8, 3.9 znázorňujú správanie sa komplexného indexu lomu OTH deponovanom na kremíkovom substráte. Obrázok 3.8 popisuje reálnu časť indexu lomu, obrázok 3.9 popisuje imaginárnu časť indexu lomu. Absorpčné spektrum bolo zaznamenané z roztoku oligotiofénu v chloroforme, zatiaľ čo extenčný koeficient bol získaný z vrstvy deponovanej na pevnom podklade. Tento fakt zapríčinil posun píku približne 70 nm k vyšším vlnovým dĺžkam.

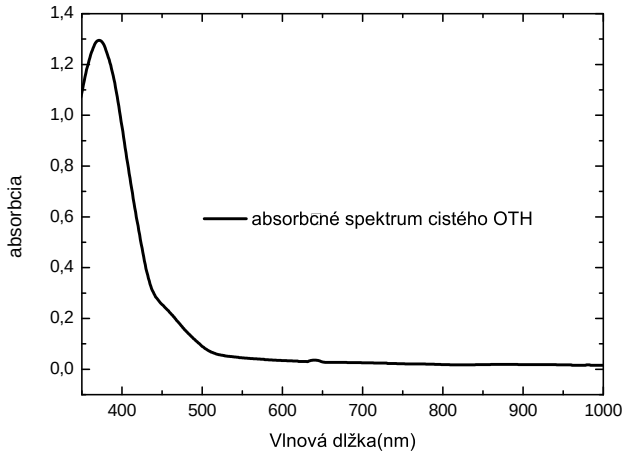
Na získanie informácie o povrchu vzoriek, zmerali sme ich atómovou silovou spektro-



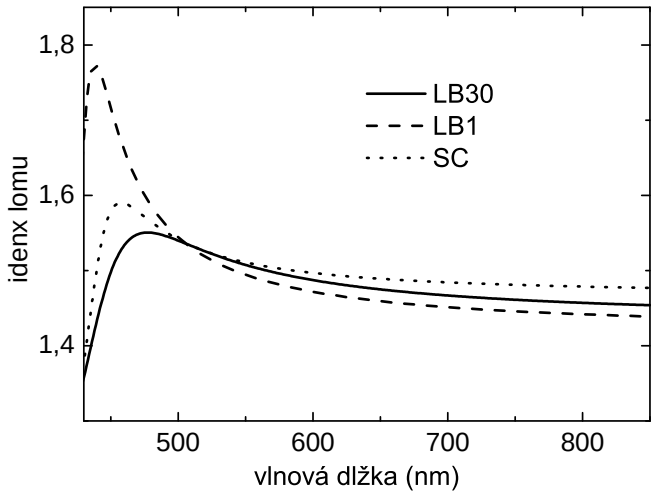
Obr. 3.5: Modelová krivka z Lorentzovho disperzného vťahu rozšírená o dva ďalšie oscilátory v porovnaní s experimentálnymi dátami na vzorke LB30. V porovnaní s grafom 3.4 pri vlnovej dĺžke 450 nm modelová krivka fituje experimentálne dáta - detailný obrázok vnútrného grafu. Pridaním ďalších oscilátorov do Lorentzovho disperzného vzťahu dostávame presnejšie výsledky.



Obr. 3.6: Zobrazenie elipsometrických parametrov ψ a Δ pre vzorku LB1 a LB10. Krivky sa veľmi neodlišujú, čo znamená, že ich hrúbka je veľmi podobná. Vzrorku LB10 je ťažké interpretovať.



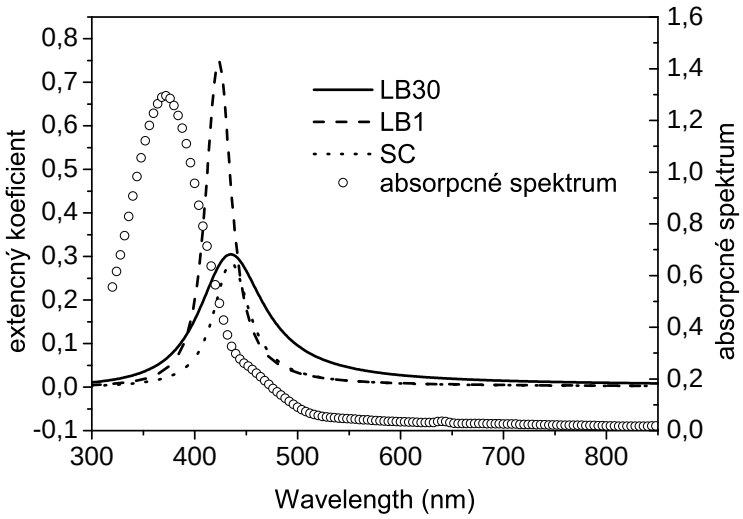
Obr. 3.7: Priebeh absorbčného spektra čistého OTH v rozmedzí vlnovej dĺžky 320-1100 nm; spektrometer UviLine 9100 rozsah merania absorptancie a transmisie 320 a 1100 nm.



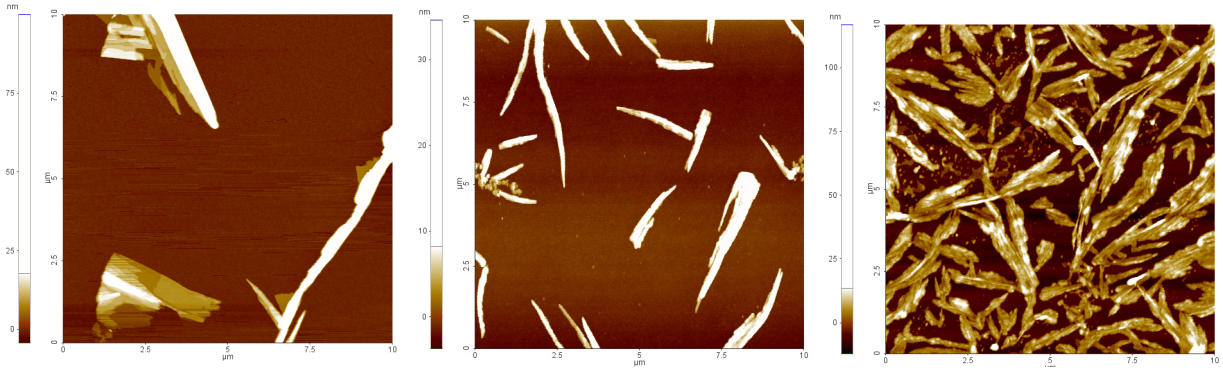
Obr. 3.8: Reálna časť indexu lomu OTH vzorky s jednou depozíciou, s tridsiatimi depozíciami a vrstvy pripravenej rotačnou depozíciou.

skopiou (AFM), fluorescenčnou mikroskopiou, ako aj polarizačným mikroskopom.

Merania AFM sa vykonali na Ústavu elektroniky a fotoniky FEI STU v Bratislave. Použitý merací prístroj bol atómový silový mikroskop PARK AFM XE-100. Maximálna skenovacia plocha mikroskopu je 50x50 μm. Na obrázku 3.10 je zobrazené AFM meranie vzoriek LB1 (vľavo), LB10 (stred) a LB30 (vpravo).



Obr. 3.9: Extenčný koeficient OTH pre vzorku LB1, vzorku LB3 a vzorku SC.

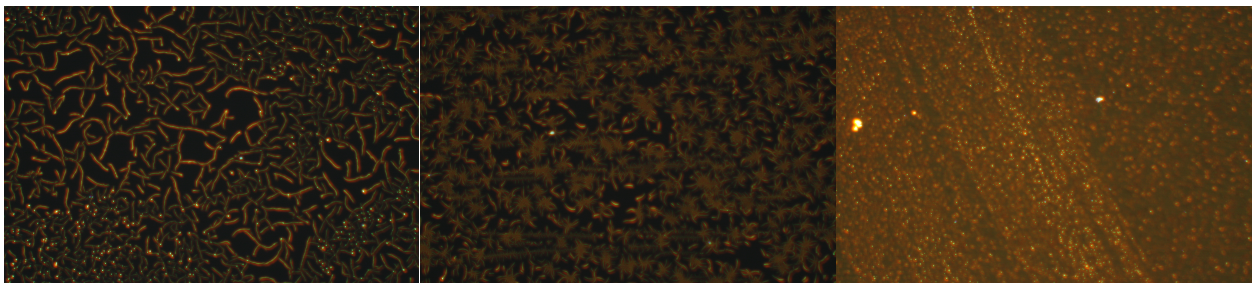


Obr. 3.10: Meranie vzoriek OTH atómovou silovou spetroskopiou. Na ľavo je vzorka OTH LB1, v streda vzorka LB10 a na pravo vzorka LB30; merací prístroj PARK AFM XE-100.

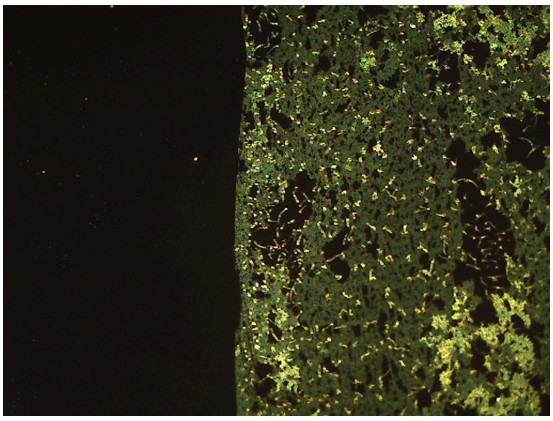
Na nasledujúcej sérii obrázkov je zachytené meranie fluorescenčnej mikroskopie ako aj fotky z polarizačného mikroskopu.

Môžeme si všimnúť, že už pri prvej vrstve depozície sa vytvárajú na povrchu zhluky materiálu. Viacnásobné opakovanie depozícii vytvára na povrchu väčšie zhluky oligotiofénu až sa vrstva javí úplne rovnomerná.

Z fluorescenčných, polarizačných a AFM meraní vidieť na pripravených tenkých vrstvách klastre (zhluky) oligotiofénu. Skúsili sme preto vymodelovať ďalší elipsometrický materiálový model, v ktorom sme prihliadli aj na drsnosť povrchu.



Obr. 3.11: Obrázok z fluorescenčnej skenovacej mikroskopie OTH deponovanom na S_i substráte, rôzne typy depozície. Z ľava vzorka s jednou depozíciou LB1, v strede vzorka s desiatimi depozíciami LB10 a z prava vzorka s tridsiatimi depozíciami LB30; ZEISS axiovert 200M s konfokálnou hlavou LSM 510, excitačná vlnová dĺžka lasera 458 nm.

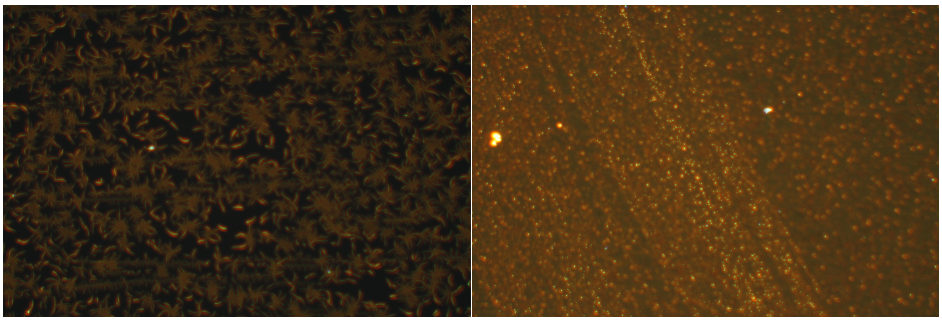


Obr. 3.12: Ukážka fotky z polarizačného mikroskopu deponovaného materiálu OTH. Zobrazenie rozhrania čistého substrátu kremíka (vľavo) a na ňom nadeponovaného materiálu s viacerými depozíciami (vpravo).

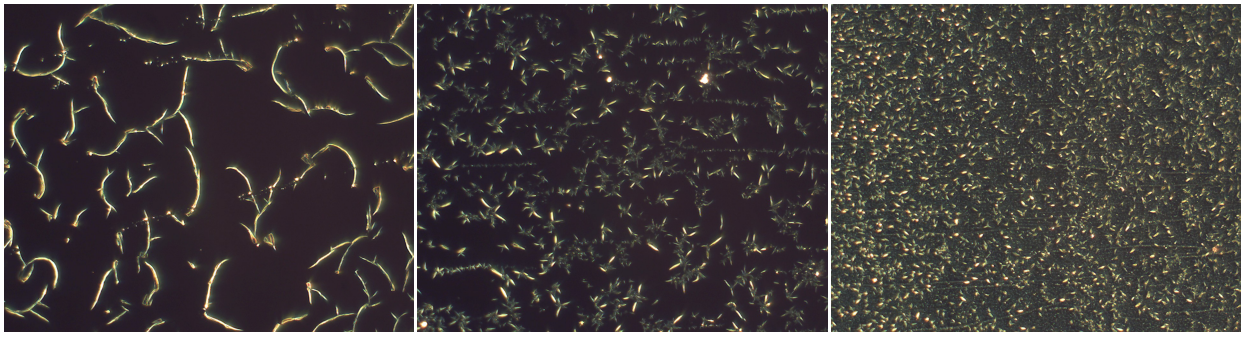
3.3 Organická vrstva OTH s prímesou fullerénu

Ďalšou zaujímavou časťou práce je štúdium vlastností amfifilných monovrstiev zmiešaním dvoch rôznych materiálov. Zamerali sme sa na binárny systém organických molekúl so samoorganizovanou štruktúrou vhodných na fotovoltaické aplikácie. Ako materiály sme si zvolili nanočastice fulerénu ako akceptor a polymér oligotiofénu ako donor v organickej heterokonjuktívnej štruktúre.

Langmuirove monovrstvy (LM) sú vrstvy formované na povrchu tekutiny, zvyčajne vody. Organické molekuly vytvárajúce monovrstvu sú amfifilné a spontánne sa šíria na rozhraní vzduch/voda. LM je veľmi vhodný model na študovanie samousporiadania v dvoch dimenziách. Štruktúry sú primárne charakterizované cez sledovanie izotermy. Ľahko sa tak kontrolujú termodynamické kvantity, teplota a povrchový tlak pohyblivou bariérou na



Obr. 3.13: Viacnásobná depozícia OTH na S_i substrát z florescenčného merania.



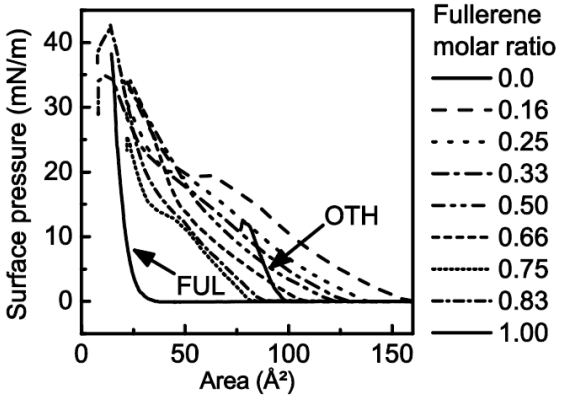
Obr. 3.14: Fotky z polarizačného mikroskopu pre vrstvu s jednou depozíciu,desiatimi depozíciami a tridstiatimi depozíciami. Vľavo sa nachádza vzorka LB1, v strede LB10 a v pravo je vzorka LB30. S narastajúcimi vrstvami depozície sa molekuly OTH zoskupujú do klastrov.

povrchu. V prítomnosti dvoch zložiek v zmesi závisia vlastnosti systému od molárneho pomeru zmesi.

Cieľom bolo nájsť podmienky, pri ktorých zmes vytvára priestorovo rozložené rozhrania medzi doménami komponentov. Rozhrania sú nevyhnutné pre excitáciu štiepenia a následný transport náboja. Intermolekulárne interakcie zohrávajú dôležitú rolu pri miešaní zložiek. Javy sme študovali v dvojdimenzionálnej štruktúre, použitím monovrstvy vytvorenej na rozhraní vzduch/voda ako modelový molekulový systém. Pre zviditeľnenie oddelenia fáz sme použili fluorescenčnú mikroskopiu.

Použili sme opäť oligotiofén (3.1), spolu s fullerénom (PCBO) - [6,6]-Fenyl C_{61} butyoctovej kyseliny 99%, zakúpený v Sigma-Aldrich Co.

Hlavná charakterizácia monovrstviev je založená na meraní povrchového tlaku (π) v porovnaní s plochou na molekulu ($\AA$) 2D vrstvy na povrchu vody. Tvar $\pi - A$ krivky odráža fázové prechody počas izotermického stláčania systému. Meranie izoteriem zmesí rozličných molárných pomerov OTH a PCBO je na obrázku 3.15.

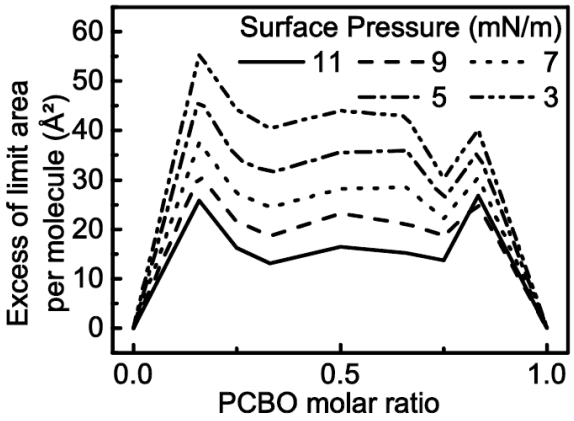


Obr. 3.15: Izotermy závislosti tlaku a plochy zmesí pri rôznych molárnych pomeroch PCBO [10].

Ako môžeme vidieť na obrázku, limitovaná plocha pre molekulu OTH a PCBO je 80 $\AA^2$ a 35 $\AA^2$, jednotlivo. Krivky izoterm neukazujú žiadny viditeľný prechod z kvapaliny do pevnej fázy, ako by sme očakávali pre molekuly s dlhým reťazcom, ako je OTH, keď reťazec mení zoskupenie. Pozorujeme veľmi malú hodnotu povrchového tlaku, pri ktorej dochádza ku kolapsu čistého OTH, π ∼12 mN/m. Teoretická hodnota plochy obsadenej tiofénovým monomérom v monovrste, za predpokladu, že tiofénové kruhy ležia paralelne na povrchu, je približne 45 $\AA^2$. Ak porovnáme vypočítanú plochu s hodnotou získanou z experimentu vychádza nám, že chrbtica tiofénového hexaméru je naklonená o 35° oproti normálu.

Ďalší parameter zmesi je prezentovaný zmiešateľnosťou zložiek. Je získaný z hodnôt plochy na molekulu pre rozličné molárne pomery pri tom istom povrchovom tlaku. V

prípade neinteraktívnych molekúl dvoch zlúčenín by táto závislosť bola rovná priamka medzi bodmi plochy pre čisté zložky. Odchýlka od tejto závislosti je prebytok plochy, ako funkcia pomeru OTH/PCBO charakterizuje odpudivé alebo príťažlivé interakcie medzi molekulami komponentov. Pre materiály, ktorých zložky sa správajú ako ideálne zmesi, je prebytočná plocha zmesi, ΔA, definovaná ako $\Delta A{=}A_1 2 - x_1 A_1 - x_2 A_2$ rovná nule. A_{12} je molekulová plocha v zmesi monovrsvy pri teplote T a povrchový tlak π, zatiaľ čo A_1 a A_2 sú molekulové plochy v dvoch samostatných zložkách monovrstvy a x_1 a x_2 sú molárne pomery čistých zložiek v zmesi ($x_1{+}x_2 = l$). Prebytočná oblasť rôznych molárnych pomerov OTH/PCBO zmesi je znázornená na obrázku 3.16.



Obr. 3.16: Prebytočná plocha ako funkcia PCBO molárneho pomeru pre rôzne úrovne povrchového tlaku [10].

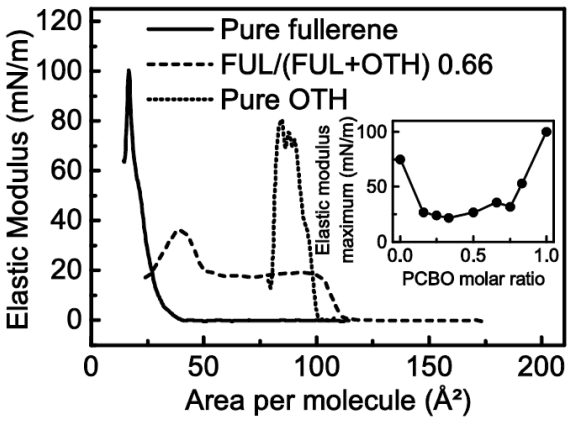
Vo všetkých prípadoch priemerná plocha obsadená jednou molekulou v monovrstve je vyššia ako tá, ktorá je daná pravidlom miešania. Poukazuje to na zníženie zmiešateľnosti zložiek v zmesi. Vplyv je viac výrazný na oboch stranách intervalu molárneho pomeru PCBO. Molekuly vytvárajú s molekulami ostatných zložiek domény namiesto homogenity zmesi. Domény nemusia pozostávať len z čistých zložiek, čo naznačujú malé klastre v jednotlivých oligotiofénových molekulách, ktoré sú spojené určitým počtom molekúl PCBO v prevladajúcej čistej fáze PCBO formujúcej komplikovanejšie štruktúry spôsobené intermolekulovými silami.

Modul pružnosti je parameter určujúci tuhosť monovrstvy

$$|E| = -A\left(\frac{\delta\pi}{\delta A}\right)_T \tag{3.3}$$

kde π je povrchový tlak, $\mathring{A}$ je plocha na molekulu a T je teplota. Modul pružnosti ako funkcia plochy je citlivý na fázový prechod. Dosiahnutá maximálna hodnota ilustruje pružnosť monovrstvy.

Namerané údaje pre maximálnu hodnotu modulu pružnosti pre rôzne pomery PCBO/OTH sú znázornené na obrázku 3.17. Môžeme vidieť, že i malý zlomok PCBO zapríčiní výrazné klesnutie modulu pružnosti zmesi. Podobné správanie môžeme vidieť tiež na druhej strane intervalu pomeru PCBO. Pevná čistá PCBO monovrstva sa stáva menej kompaktnou pridaním aj malého množstva iného komponentu.



Obr. 3.17: Modul pružnosti ako funkcia plochy na molekulu. Maximálny modul pružnosti vs. molárny pomer PCBO je zobrazený vnútri obrázku [10].

Pre lepšie pochopenie interakcií 2D molekulových systémov môžeme vychádzať z obyčajného fázového systémového pravidla. Ak teplota a vonkajší tlak sú konštantné, za predpokladu dvoch povrchových fáz (PCBO a OTH), počet stupňov voľnosti je $F = 3 - q$, kde q je počet povrchových fáz, ktoré sú navzájom v rovnováhe. Použijeme fázové pravidlo v oblasti kritického kolapsu, ktorý je tiež stále použiteľný pre 2D fázove prechody. Ak sú dané dva komponenty miešateľné potom sú dve fázy v rovnováhe. Preto $q = 2$, systém má stále jeden stupeň voľnosti. Ak dva komponenty nie sú zmiešateľné potom $q = 3$ a systém nemá žiaden stupeň voľnosti. Preto ak sú dve zložky nezmiešateľné, zmiešané monovrstvy budú mať pri rovnakom porvrchovom tlaku rovnaké mechanické vlastnosti (v rovnováhe s objemovou fázou) bez ohľadu na zloženie. Ak sú zložky zmiešateľné, tlak pri kolapse sa bude meniť so zložením. V binárnej zmesi je fáza PCBO "krehkejšia", určená modulom pružnosti monovrsvty ako celku.

Molekulárne interakcie v dvojzložkovej monovrstve sme podrobnejšie preskúmali cez termodynamický systém.

Voľná Gibbssova energie systému obsahujúceho monovrstvu je daná:

$$\left(\frac{\delta G}{\delta A}\right)_{T,P,n} = \gamma \tag{3.4}$$

kde γ je povrchové napätie a S je medzifázová oblasť. Ak máme zmiešanú monovrstvu

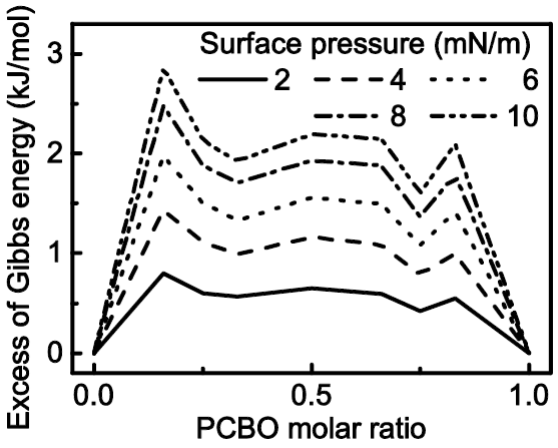
s dvoma komponentami (1 a 2), ktoré sú spoločne na povrchu a zmeny povrchového tlaku sa dejú pohybovaním bariéry, pri konštantných T a P dostávame:

$$dG = -Ad\pi \tag{3.5}$$

Je stále užitočné uvažovať o prebytočnej Gibssovej energii v zmesi, ktorá sa nachádza na ideálnej zmiešanej vrstve:

$$\Delta G = \int_0^{\pi} (A_{12} - x_1 A_2) d\pi \tag{3.6}$$

Hodnota ΔG poskytuje informáciu, či je konkrétna interakcia energeticky priaznivá, $(G < 0)$ alebo $(G > 0)$, kým pre $G = 0$ dochádza k ideálnemu premiešaniu. Hodnota δG ako funkcia molekulárneho pomeru PCBO/OTH pre rôzne hodnoty π je na obrázku 3.18.

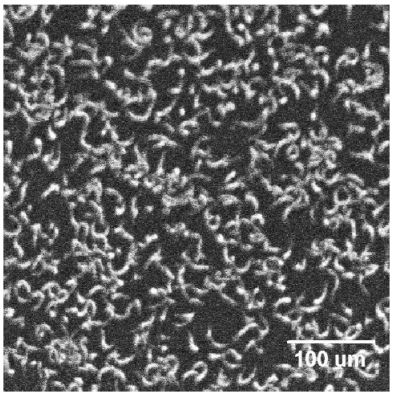


Obr. 3.18: Prebytočná Gibsova energia ako funkcia molárneho pomeru PCBO pre rôzne povrchové tlaky [10].

Správanie ΔG je analogické správaniu pozorovanej prebytočnej plochy. Celý interval molárneho pomeru prebytočnej Gibsovej energie má kladné hodnoty, párová interakcia medzi odlišnými molekulami (OTH/PCMO) je slabšia ako medzi identickými molekulami. Rozdiel v energiách odhadnutých z obrázku 3.18 závisí na povrchovom tlaku medzi 500 - 2500 J/mol, čo zodpovedá väzbovej energii rádovo 0,01 eV, hodnota typická pre van der Waalsove sily. Čím je slabšia interakcia medzi molekulami rôzneho typu, tým je väčšia vzdialenosť medzi nimi. To je tiež príčinou pozitívnej odchýlky v ploche na molekulu pozorovanej pri zmiešaní v monovrstve, t.j. pozitívne hodnoty prebytočnej plochy sú na obr. 3.16.

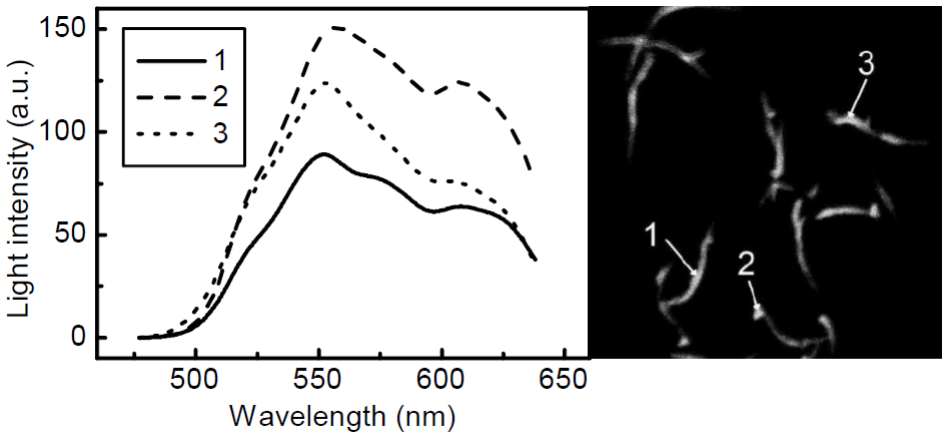
Vyššie uvedené zistenia nám poskytujú dôkaz o fázovej separácii v 2D molekulárnych systémoch, ktoré majú podstatný význam pre výkon organických fotovoltaických článkov.

Fázovú separácia sme dokazovali pomocou fluorescenčnej mikroskopie.



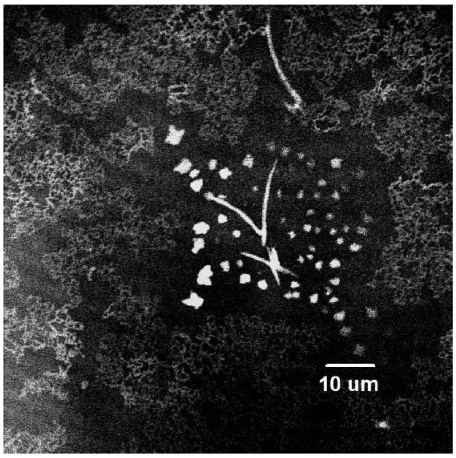
Obr. 3.19: Obrázok z fluorescenčnej skenovacej mikroskopie čistého oligotiofénu deponovaného na kremíkový substrát metódou Langmuir-Blodgettovej. ZEISS axiovert 200M s konfokálnou hlavou LSM 510, excitačná vlnová dĺžka lasera 458 nm [10].

Na obrázku 3.19 je ukázaná štruktúra čistého oligotiofénu na kremíkovom substráte. Vzorka bola pripravená vertikálnou depozíciou jednej monovrstvy metódou Langmuir-Blodgettovej. Materiál vytvoril reťazové zhluky o dĺžke približne 20 μm.



Obr. 3.20: Fluorescenčné spektrum mikroskopických oligotiofénových klastrov vytvorených na kremíkovom substráte po depozícii Langmuir-Blodgettovej monovrstvy [10].

Na obrázku 3.20 je zobrazené fluorescenčné spektrum tej istej vzorky oligotiofénu detailnejšie. Obr. 3.21 ilustruje vytváranie oligotiofénových klastrov v oligofulerénnej zmesi (1:1 mol/mol) na kremíkovom substráte pripravenej metódou Langmuir-Blodgettovej. Fluorescenčný obrázok ukazuje jasnejšiu oblasť, ktorú prezentujú oligotiofénové klastre. Fulerenové



Obr. 3.21: Obrázok z flourescenčnej skenovacej mikroskopie zmesi oligotiofén-fulerén 1:1 deponovanej na kremíkovom substráte metódou Langmuir-Blodgettovej. ZEISS axiovert 200M s konfokálnou hlavou LSM 510, excitačná vlnová dĺžka lasera 458 nm. Fluorescenčný filter 547 -718 nm [10].

molekuly neemitujú svetlo vo vybranej škále fluorescenčnej vlnvej dĺžky (547-718 nm). Obrázok je preto doplnený o optickú mikroskopiu. Tmavšie miesta zodpovedajú nanočasticiam fulerénu.

Popkapitola sa venovala analýze pevných organických vzoriek rôznych hrúbok na kremíkovom substráte pripravených LB metódou a rotačnou depozíciou. Použitý organický materiál bol oligotiofén hexamér – 3,3””-bisdecyl [2,2’;5’.2”;5”;2”’;5”’,2””,2””] sexitiofén-5,5””-didaroxilic acid. Merania a analýzy prebiehali prostredníctvom metódy spektrálnej elipsometrie a reflektometrie. Cieľom bolo zostaviť vhodný elipsometrický model na rýchlu a komplexnú analýzu optických parametrov organických materiálov za pomoci merania spektrálnej elipsometrie. Na vytvorenie správneho modelu je potrebné vedieť čo najviac informácii o študovanej vzorke. Z tohto dôvodu sa uskutočnili aj podporné merania vzoriek a to metódou AFM, fluorescenčnou a polarizačnou mikroskopiou. Ďalej sme skúmali vlastnosti amfifilných monovrstiev pomocou metódy Langmuira. Mechanické ako aj termodynamické kvantity boli vyhodnocované charakteristickým 2D molekulárnym binárnym systémom pri rozličných molárnych pomeroch. Formovanie samozoskupenia bolo zvizualizované cez AFM a fluorescenčnú mikroskopiu. Sústredili sme sa na vlastnosti monovrstvy binárneho systému pozostávajúceho z oligotiofénu a fullerénu: ich mechanické a termodynamické vlastnosti v monovrstve. Táto kombinácia materiálov je perspektívna v organických fotovoltaických článkoch. Výskum zahrňujúci heterojunkcie polymér (donor) a fulerén (akceptor) sa stal intenzívny v oblasti fotofyziky a fyziky prístrojov po dôkaze fotoindukcie elektrónov z excitovaného stavu vodivého polyméru na fulerén (C_{60}). Pretože jednoduché

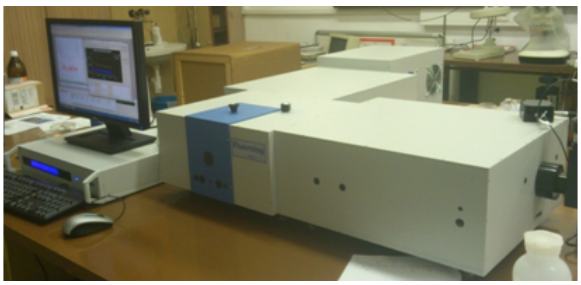
vrstvové polymérne zariadenie vykazuje nízku účinnosť v dôsledku mechanizmu tvorby a transportu náboja, použitie molekuly C_{60}, ktorá má vysokú afinitu k elektrónom, sublimuje na polymér (donor) v heterojunkcii dvojvrstvy alebo sa zmieša do polymérnej vrstvy, dramaticky sa zvýši účinnosť fotovoltaických zariadení. Zistilo sa, že okrem prispôsobenia elektronických vlastností je pre fotovoltaický výkon mimoriadne dôležitá morfológia objemovej vrstvy zmesi.

Kapitola 4

Časové počítanie jednotlivých fotónov

Metóda počítania fotónov je uznávaná a bežná technika merania flourescenčnej doby života. Základným princípom merania je detekovanie jednotlivých fotónov a meranie ich príchodzieho času vo vzťahu k referenčnému signálu, zvyčajne svetelného zdroja. TCSPC je štatistická metóda vyžadujúca vysokú opakovateľnosť svetelného zdroja na akumulovanie dostatočného počtu fotónov pre požadovanú presnosť štatistických údajov [11]. Systém počítania jednotlivých fotónov ponúka najlepší celkový výkon pokiaľ ide o signál-šum, dynamický rozsah, štatistickú dynamiku, časové rozlíšenie, široký dynamický a časový rozsah (pikosekundy a mikrosekundy), najlepšiu možnú citlivosť, možnoť pracovať s krátkymi dobami života, so slabými fluoroformami a vysokou reprodukciou rozsahu excitačného zdroja ($> 10kHz$).

TCSPC merania sme realizovali na fluorimetri Fluorolog-3 spektrofotometer, model FL3-22, obr. 4.1.



Obr. 4.1: Flourimeter Fluorolog-3 [12].

Hoci je spektrofluorometer Flourog-3-22 navrhovaný pre fluorescenčnú spektroskopiu a fluorescenciu (ako excitácia alebo emisia spektra), je schopný odmerať aj spektrum odrazivosti (v synchrónnom režime skenovania). Umožňuje nastaviť premenné excitačné vlnové

dĺžky, emisné vlnové dĺžky, excitačné a emisné štrbinové šírky, integračný čas. Je možné ho využiť aj na rozličné experimenty detekcie jednotlivých fotónov, skúmanie rozpadu celej krivky súčasne. Technické údaje a výkon flourometra sú uvedené v tabuľke 4.1.

Tabuľka 4.1: Technické parametre a výkon spektrometra Flourolog-3.

Excitačný zdroj	NanoLed-455
Pík vlnovej dĺžky	452 nm
Doba pulzu	1,3 ns
Monochromátory (excitačná emisia)	f/3.6 Czeny-Turner, dvojitá mriežka
Difrakčná mriežka	klasické ovládanie, 1200 tr/mm
Emisný signálny detektor	fotonásobič (180-850nm)
Softvér	FluorEssence 2.0 (podpora Origin 7.5)
Excitačná oblasť	240-600nm
Emisná oblasť	290-850nm
Disperzia (dvojitý mriežkový monochromátor)	2.1 nm/nm
Nastavenie štrbiny (pásmové)	0-15 nm

Merania TCSCP sme uskutočnili pomocou programu DAS6. Softvér je dodávaný priamo s flourometrom. DAS6 vyhodnocuje časovú oblasť fluorescenčnej doby života. Softvér pozostáva z niekoľkých základných balíčkov, ktoré obsahujú multi-exponeciálne fitovania, niekoľko voliteľných modulov na analýzy viac špecifických flourescenčných procesov rozpadu. Kľúčovými vlastnosťami softvéru je základná analýza až piatich exponenciál, široký rozsah voliteľných pokročilých modulov, rozsiahla štatistická informácia, distribúcia doby života, prenos Försterovej energie, prenos Yokota-Tanimo energie, anizotropná analýza [13].

Mnoho spektrofluorometrov využíva na meranie referenčnú vzorku. Referencia je vo všeobecnosti roztok silnej fluorescenčnej molekuly so širokým absorbančným spektrom. Referenciu je nutné upraviť pre výstup svetelného zdroja (hlavne keď sa menia excitačné vlnové dĺžky) a pre korekciu rozdielov v detektore.

V našom prípade sme ako referenciu použili LUDOX AS-30, koloidný oxid kremičitý. Obsahuje diskrétne, guľovité častice amorfného oxidu kremičitého vo veľkostnom rozsahu nanometrov. Častice disperzujú vo vode, sú neporézne a nevykazujú žiadnu detekovateľnú kryštalicitu. Bližšie parametre Ludoxu obsahuje tabuľka 4.2.

Vzorky oligotiofénu pripravené metódou LB spomínané v predchádzajúcich kapitolách, tabuľka 3.1, sme analyzovali aj metódou TCSPC.

Výsledky analýz merania TCSPC sú uvedené v tabuľkách 4.3, 4.4. Jedná sa o analýzu doby rozpadu naneseného organického materiálu OTH. Tabuľka 4.3 zobrazuje údaje

Tabuľka 4.2: Vlastnosti použitého koloidu oxidu kremičitého [14].

Koncentrácia	$30hm.\%suspenzievH_2O$
Povrchová plocha	$230m^2/g$
pH	$9,1$
Hustota	$1,2g/mlpri25C$

vyhodnotené fitovaním jednoduchej exponenciály $A + B * exp(-i/T)$.

Tabuľka 4.3: Analýza TCSCP meraní s jednou exponenciálou.

Vzorka	A	B_1	$T_1(s)$
Tekutý OTH	0.68	0.18	8.8110^{-10}
LB1	6.5	0.29	4.7210^{-10}
LB10	2.5	0.48	2.9410^{-10}
LB30	2.5	0.48	2.9410^{-10}
SC	8.05	0.36	3.8810^{-10}

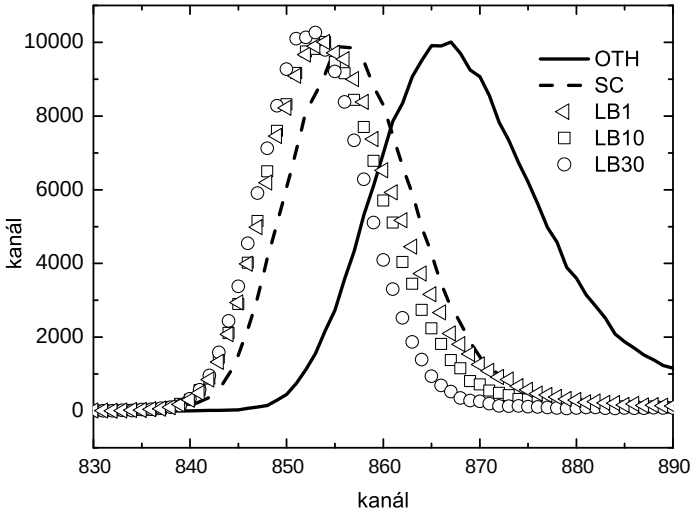
TCSPC merania sme vyhodnocovali aj pomocou druhej exponeciály. Analýza pozostáva z dvoch exponenciál rozpadu, ktoré začínajú s rovnakou intenzitou. Rozpad ako funkcia času je daný nasledovne:

$$F(t) = A + B_1 exp(-t/T_1) + B_2 exp(-t/T_2) \tag{4.1}$$

Výsledky s dvoma exponenciálami sú uvedené v tabuľke 4.4.

Tabuľka 4.4: Analýza TCSCP meraní druhou exponenciálou.

Vzorka	A	B_1	B_2	$T_1(s)$	$T_2(s)$
Tekutý OTH	0.68	0.17	1.2810^{-2}	8.4210^{-10}	1.2110^{-9}
LB1	4.21	1.6110^{9}	4.3410^{-2}	5.1310^{-12}	8.5110^{-10}
LB10	1.14	3.3	8.610^{-3}	7.410^{-11}	9.8710^{-9}
LB30	1.59	11.01	8.4110^{-3}	4.3110^{-11}	1.210^{-9}
SC	3.99	0.51	5.7710^{-3}	2.6910^{-10}	1.6810^{-9}



Obr. 4.2: TCSPC meranie pre rôzne typy vzoriek. Roztok čistého OTH predstavuje plná krivka. Prerušovanou krivkou je zobrazené meranie TCSPC pre vzorku pripravenú rotačnou depozícoiu. Vzorky pripravené metódou LB pre 1, 10 a 30 depozícii predstavujú trojuholník, štvorec, kruh, postupne.

Grafické znázornenie TCSPC merania pre pripravené vzorky OTH metódou LB a rotačnou depozíciou, ako aj pre čistý (nenanesený) OTH sú na obrázku 4.2.

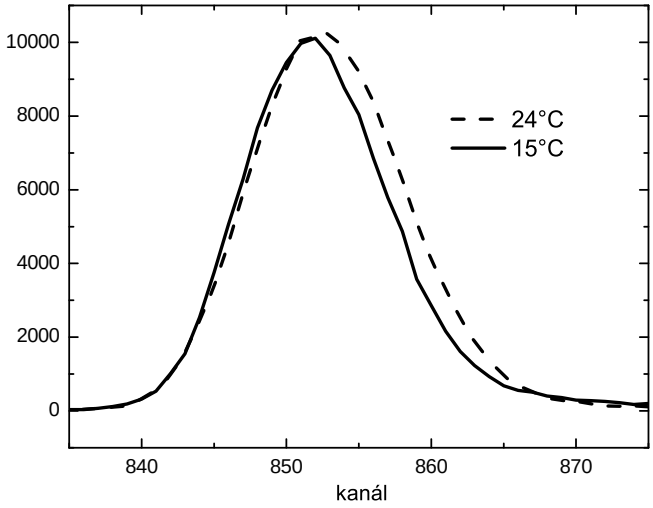
Ako si môžeme všimnúť z obrázka (4.2), doba rozpadu tekutého OTH je podstatne rozdielna ako naneseného na pevnom substáte.

Vzorky, ktoré sme deponovali pri rozdielnych počiatocných podmienkach, ako teplota vody pri depozícii, sme tiež zmeranli metódou TCSPC. Z grafu 4.3 vidieť, že aj teplota vody pri depozícii má v plyv na dobu rozpadu OTH.

Informácia o fitanovaní vzoriek pri rozdielnych počiatočných podmienkach je uvedená v tabuľke 4.3.

Tabuľka 4.5: Analýza výsledkov TCSPC vzoriek pripravných pri izbovej teplote a pri teplote 15 $°C$.

Teplota prípravy	A	B_1	B_2	$T_1(s)$	$T_2(s)$
Teplota 24 $°C$	1.59	11.1	8.4110^{-3}	4.3110^{-12}	1.210^{-9}
Teplota 15 $°C$	3.02	4.74	1.110^{-2}	0.5610^{-11}	9.6710^{-11}



Obr. 4.3: Meranie TCSPC oligotiofénu pre vzorku LB30 pri rozdielnych podmienkach depozície. Plná krivka predstavuje vzorku deponovanú pri $15\,°C$, prerušovaná pri $24\,°C$. Počiatočné podmienky depozície majú vplyv na dobu rozpadu OTH.

Pokúsili sme sa tenké vrstvy OTH pripravené metódou LB vyhodnotiť aj pomocou metódy časového počítania jednotlivých fotónov. Dáta sme fitovali jednou a dvoj exponenciálou. Naše možnosti rozboru tenkých vrstiev, hlavne monovrstiev, sú na hranici rozlíšenia. Je problematické odmerať a správne zosumarizovať výsledky. Z grafov je viditeľný rozdiel medzi rôznymi hrúbkami a počiatočnými podmienkami depozície, ale podrobnejšie analýzy nie sme schopný vykonať.

Kapitola 5

Záver

Dizertačná práca je zamerná na základný experimentálny výskum javov, ktoré sa uplatňujú pri vyhodnotení vlastností tenkých vrstiev optickou metódou spektrálnej elipsometrie. Záujmom výskumu boli tenké organické monovrstvy a multivrstvy pripravené Langmuir-Blodgettovej technikou. Výsledky práce vedú k vývoju nových meracích a detekčných metód, ako aj k rozšíreniu poznatkov a porozumeniu elektromagnetických javov na štruktúrovaných povrchoch a materiálových rozhraniach.

Oblasťou výskumu bolo aj štúdium a implementácia senzorov na báze povrchových plazmónov s využitím spektroskopického elipsometra s motorizovaným goniometrom. V Kretchmannovej konfigurácii boli merané povrchové elektromagnetické vlny pomocou spektrálneho elipsometra. Použité boli vzorky so zlatou vrstvou na skle. Kombináciou elipsometra a SPR merania pri rezonančných podmienkach sa docielilo podstatné zvýšenie citlivosti detekcie analytu pri nízkych koncentráciach (1 pmol/liter).

Hlavný cieľ ukázať, že rozšírenie možností spektroskopického elipsometra Horriba-Jobi-Yvon MM 16 o SPR vedie k jeho využitiu na biosenzorové aplikácie bol dosiahnutý. Ukázaná je aj možnosť dosiahnutia dostatočnej vysokej citlivosti pre detekciu minútových zmien v materiálových parametroch na povrchu senzora, ako aj merania SPR posunu zapríčineného adsorpciou analytu. Neistoty zariadenia Δ hodnoty sú získané z dlhotrvajúceho merania, ktoré sú $\sigma_\Delta = 0.05°$. Numerické analýzy sa použili na získanie odhadu zmeny objemového indexu lomu dielektrika, $n_b = 1.5 \times 10^{-6}$. Daná hodnota je považovaná za najmenšiu merateľnú hodnotu indexu lomu v dostatočne stabilizovanej SPR cele.

Monitorovalo sa aj formovanie samousporiadania vrstiev dodekantiolu a cyklodextrínu na zlatom povrchu. Časová závislosť Δ pri rezoanančnej vlnovej dĺžke odhaľuje exponenciálny saturačný charakter a kinetika procesu môže byť opísaná pseudo prvého rádu reakčného modelu. Taktiež biosenzorové experimety s aptamérnym senzorom ukazujú, že menej ako 0.1 nmol/liter roztoku trombínu v reakčnom roztoku vykazuje typický saturačný posun.

Ďalšia experimentálna časť práce sa zaoberá štúdiom organických vrstiev na kremí-

kovom substráte. Metódou Langmuir-Blodgettovej sa pripravili vzorky oligotiofénu hexaméru – 3,3””-bisdecyl [2,2';5'.2";5";2"';5"',2"",2""] sexitiofén-5,5””-didaroxilic acid (OTH) s rôznymi hrúbkami. Deponovali sa monovrstvy až multivrstvy na kremíkovom substráte s prírodnou vzorkou oxidu kremičitého (107 nm). Merané a analyzované boli optickými metódami elipsometrie a reflektometrie, ako ja atómovou silovou spektreskopiou, fluorescenčnou skenovacou mikroskopiou a polarizačným mikroskopom. Cieľom bolo vytvorenie najvhodnejšieho elipsometrického modelu na rýchlu a komplexnú analýzu organických vrstiev. Ako najvhodnejší elipsometrický model sa na analýzu tenkých organických vrstiev javí model založený na Lorentzovských disperzných vzťahoch.

Ďalej sa v práci skúmajú vlastnosti amfifilných monovrstiev pomocou metódy Langmuira. Mechanické ako aj termodynamické kvantity boli vyhodnocované charakteristickým 2D molekulárnym binárnym systémom pri rozličných molárnych pomeroch. Formovanie samozoskupenia bolo zvizualizované cez fluorescenčnú mikroskopiu. Dôraz sa kladie na vlastnosti monovrstvy binárneho systému pozostávajúceho z oligotiofénu a fullerénu (C_{60}): ich mechanické a termodynamické vlastnosti v monovrstve. Táto kombinácia materiálov je perspektívna v organických fotovoltaických článkoch. Je poskytnutý dôkaz o fázovej separácii v 2D molekulárnych systémoch, ktoré majú podstatný význam pre výkon oragnických fotovolatických článkoch. Zistilo sa, že okrem prispôsobenia elektronických vlastností je pre fotovoltaický výkon mimoriadne dôležitá morfológia objemovej vrstvy zmesi.

Záver experimentálnej časti práce sa venuje meraniu časovo rozlíšenej fluorescencie. Vrstvy oligotiofénu pripravné Langmuir-Blodgettovej technikou sa analyzovali aj metódou časovej korelácie jednotlivých fotónov. Dáta boli fitované jednou a dvoj exponenciálnou funkciou. Z grafov vidieť rozdiel v dobe rozpadu oligotiofénu pri rôznych hrúbkach, ako aj vplyv počiatočných podmienok depozície vrstviev. Podrobnejšie analýzy však nie sme bohužial schopný vysloviť.

Možnosti rozboru tenkých vrstiev, hlavne monovrstiev, sú na hranici rozlíšenia. Miestami bolo preto problematické odmerať a správne zosumarizovať výsledky.

Literatúra

[1] Westphal P., Bornmann A.: Biomolecular detection by surface plasmon enhanced ellipsometry, Sensors and Actuators B, 84, 278 -82, 2002

[2] Poskinski M., Arwin H.: In situ monitoring of metal surfaces exposed to milk using total internal reflection ellipsometry, Sensors and Actuators B 94, 247-252, 2003

[3] Markoš P., Soukoulis C. M., Wave Propagation: From Electrons to Photonic Crystals and Left-handed Materials, Princeton: Princeton University Press (2008)

[4] www.refractiveindex.info

[5] Johnson P. B., Christy R. W.: Optical Constants of the Noble Metals, Physical Review B, vol. 6, No. 12, 4370, 1972

[6] Homola J., in Surface Plasmon Resonance Based Sensors, Springer, 2006

[7] Bombarová K., Chlpík J., Cirák J.: Surface Plasmon Resonance Ellipsometry Based Biosensor for the Investigation of Biomolecular Interactions, Materials Today: Proceedings, vol. 2, 70-76, Elsevier 2015

[8] Sizov A. S. at al.: Oligothiophene-based monolayer field-effect transistors prepared by Langmuir-Blodgett technique, Applied Physics Letter, 103, 2013

[9] Čík G., Végh Z., Šeršeň F., Krištín J., Lakatoš B., Fejdi P.: Copolymer of alkylated oligothiophene with polyethylene oxide: synthesis and properties, Synthetic Metals, 149, 31-38, 2005.

[10] Váry T., Chlpík J., Bombarová K., Čík G., Cirák J.: Efect of self-organization in 2D molecular system perspective for organic photovoltaics, Journal of Electrical Engineering: Digest of papers presented at Power Engineering Conference, 65., 46–49, 2014

[11] $http://www.indeco.jp/indeco_online/main/pdf/ei_what_is_TCSPC.pdf$

[12] Tkáčová M.: Degradácia UV žiarením vrstiev konjugovaných polysilanov pre nanotechnológie, Diplomová práca, 2013

[13] DAS6UserManual.pdf

[14] http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/420832?lang=en&region=SK

Kapitola 6

Zoznam publikácii

2015

[1] **BOMBAROVÁ, Katarína** - CHLPÍK, Juraj - CIRÁK, Július. Surface plasmon resonance ellipsometry based biosensor for the investigation of biomolecular interactions. In Materials Today: Proceedings. Vol. 2, Iss. 1 (2015), s. 70-76. ISSN 2214-7853. V databáze: WOS: 000358001500011 ; SCOPUS: 2-s2.0-84947812207

2014

[2] **BOMBAROVÁ, Katarína** - CHLPÍK, Juraj - CIRÁK, Július. Application of a biosensor based on SPR using spectroscopic ellipsometer. In Informatyka, Automatyka, Pomiary w Gospodarce i Ochronie rodowiska. Tom. 4, nr. 3 (2014), s. 65-67. ISSN 2083-0157.

[3] VÁRY, Tomáš - CHLPÍK, Juraj - **BOMBAROVÁ, Katarína** - ČÍK, Gabriel - CIRÁK, Július. Effect of self-organization in 2D molecular systems perspective for organic photovoltaics. In Journal of Electrical Engineering : Digest of papers presented at Power Engineering 2014 Conference. Vol. 65, No. 7s (2014), s. 46-49. ISSN 1335-3632.

[4] VÁRY, Tomáš - CHLPÍK, Juraj - ČÍK, Gabriel - **BOMBAROVÁ, Katarína** - CIRÁK, Július. Physical properties of 2D heterojunction thiophene-fullerene structure for organic photovoltaics. In APCOM 2014. Applied Physics of Condensed Matter : Proceedings of the 20th International Conference; Štrbské Pleso, Slovakia; 25-27 June 2014. 1. vyd. Bratislava : Nakladateľstvo STU, 2014, s. 254-257. ISBN 978-80-227-4179-8.

[5] VÁRY, Tomáš - **BOMBAROVÁ, Katarína** - CIRÁK, Július - ČÍK, Gabriel. Properties of self-organized binary 2D molecular systems perspective for organic solar cells. In Power Engineering 2014. Renewable Energy Sources 2014 : Proceedings of 5th International scientific conference OZE 2014. Tatranské Matliare, Slovakia, May 20-22, 2014.

1.vyd. Bratislava : Slovak University of Technology in Bratislava, 2014, s. 215-218. ISBN 978-80-89402-73-1.

[6] **BOMBAROVÁ, Katarína** - SOHOVÁ, Marianna - CHLPÍK, Juraj - HIANIK, Tibor - CIRÁK, Július. Spectroscopic ellipsometer as a biosensor based on SPR. In Numerical modelling and simulation : international interdisciplinary PhD workshop IIPhDW, Tatranske Matliare, Slovak republic, 20-22 May 2014. 1. vyd. Warsaw : Elektrotechnical institute, 2014, s. 59-61. ISBN 978-83-61956-29-7.

[7] **BOMBAROVÁ, Katarína** - CHLPÍK, Juraj - CIRÁK, Július. Spectroscopic ellipsometry and reflectometry model for organic layers. In APCOM 2014. Applied Physics of Condensed Matter : Proceedings of the 20th International Conference; Štrbské Pleso, Slovakia; 25-27 June 2014. 1. vyd. Bratislava : Nakladateľstvo STU, 2014, s. 258-262. ISBN 978-80-227-4179-8.

[8] CHLPÍK, Juraj - **BOMBAROVÁ, Katarína** - CIRÁK, Július. Total internal reflection ellipsometry in the investigation of phenomena at surfaces and interfaces for biosensing. In ASDAM 2014 : The 10th International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems. Smolenice Castle, Slovak Republic, October 20-22, 2014. 1.vyd. Danvers : IEEE, 2014, s. 283-286. ISBN 978-1-4799-5474-2. V databáze: IEEE

2013

[9] VÁRY, Tomáš - WEIS, Martin - ČÍK, Gabriel - **BOMBAROVÁ, Katarína** - CIRÁK, Július. Analysis of Phase Separation in 2D Molecular Systems. In APCOM 2013. Applied Physics of Condensed Matter : Proceedings of the 19th International Conference. Štrbské Pleso, Slovak Republic, June 19-21, 2013. 1. vyd. Bratislava : STU v Bratislave, 2013, s.111-114. ISBN 978-80-227-3956-6.

[10] CHLPÍK, Juraj - **BOMBAROVÁ, Katarína** - CIRÁK, Július. Development of Ellipsometric Methods to the Investigation of Phenomena at Surfaces and Interfaces for biosensing. In COST Thematic Workshop "Biomimetic Structures and DNA Technology in Biosensing" : Bratislava, Slovak Republic, 8.-10.4.2013. Bratislava : Comenius University, 2013, s.17. ISBN 978-80-8147-006-6.

[11] CIRÁK, Július - KAISER, Michal - **BOMBAROVÁ, Katarína** - NÁDAŽDY, Vojtech - IVANČO, Ján - WEIS, Martin. Charge Transport in Polythiophene-Fullerence Films for Photovoltaic Applications. In ECOF 13 : 13th European Conference on Organised Films. Cork, Ireland, 8.-12.7.2013 : Tyndall, 2013, s.p. O2.

[12] **BOMBAROVÁ, Katarína** - CHLPÍK, Juraj - FLICKYNGEROVÁ, Soňa - NOVOTNÝ, Ivan - CIRÁK, Július. Optical Analysis of ZnO Thin Films Using Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry. In APCOM 2013. Applied Physics of Condensed Matter : Proceedings of the 19th International Conference. Štrbské Pleso, Slovak Republic, June 19-21, 2013. 1. vyd. Bratislava : STU v Bratislave, 2013, s.249-253. ISBN 978-80-227-3956-6.

[13] CHLPÍK, Juraj - SOHOVÁ, Marianna - **BOMBAROVÁ, Katarína** - HIANIK, Tibor - CIRÁK, Július. Spectroscopic Ellipsometer as a SPR Biosensor. In ECOF 13 : 13th European Conference on Organised Films. Cork, Ireland, 8.-12.7.2013 : Tyndall, 2013, s.p. P25.

[14] **BOMBAROVÁ, Katarína** - CHLPÍK, Juraj - FLICKYNGEROVÁ, Soňa - NOVOTNÝ, Ivan - CIRÁK, Július. Study of Conductive Oxides Thin Films by Spectroscopic Ellipsometry. In ECOF 13 : 13th European Conference on Organised Films. Cork, Ireland, 8.-12.7.2013 : Tyndall, 2013, p.P24.

2012

[15] **BOMBAROVÁ, Katarína** - CHLPÍK, Juraj - FLICKYNGEROVÁ, Soňa - NOVOTNÝ, Ivan - CIRÁK, Július. Investigation of Optical Properties of Conductive Oxides by Spectroscopic Ellipsometry. In Physics of Materials 2012 : proceedings of the scientific conference. Košice, Slovakia, October 17-19, 2012. Košice : Technical University of Košice, 2012, s.89-92. ISBN 978-80-553-1175-3.

[16] **BOMBAROVÁ, Katarína** - CHLPÍK, Juraj - FLICKYNGEROVÁ, Soňa - CIRÁK, Július. Material Model of ZnO for Ellipsometry Measurements. In APCOM 2012. Applied Physics of Condensed Matter : Proceedings of the 18th International Conference. Štrbské Pleso, Slovak Republic, June 20-22, 2012. 1. vyd. Bratislava : STU v Bratislave, 2012, s.280-283. ISBN 978-80-227-3720-3.

[17] **BOMBAROVÁ, Katarína** - CHLPÍK, Juraj. Využitie elipsometrie pri analýze vzoriek oxidu zinočnatého. In Odborná konferencia sekcie WIN a RO SNUS : Častá Papiernička, Slovakia, 17.-18.5.2012. Trnava : Slovenská nukleárna spoločnosť, 2012, s.15. ISBN 978-80-969943-5-9.