

Středoškolská odborná činnost 2010/2011

Obor 02 - fyzika

**Syntézy polypyrrolových nanostruktur na
anorganických substrátech v rámci projektu
Otevřená věda 2**

Autor: Jiří Sokol
Gymnázium Aloise Jiráska Litomyšl
T. G. Masaryka 590
570 01 Litomyšl, 2. ročník

Konzultanti: RNDr. Bohuslav Rezek Ph.D.
Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i.
Cukrovarnická 10/112
162 00 Praha 6

Mgr. Jan Šlégr
Gymnázium Aloise Jiráska Litomyšl
T. G. Masaryka 590
570 01 Litomyšl

Prohlašuji tímto, že jsem soutěžní práci vypracoval samostatně pod vedením pana RNDr. Bohuslava Rezka Ph.D. a pana Mgr. Jana Šlégra a uvedl v seznamu literatury veškerou použitou literaturu a další zdroje včetně internetu.

Ve Sloupnici dne

Podpis autora

Poděkování

Chtěl bych touto cestou poděkovat RNDr. Bohuslavu Rezkovi Ph.D. a celému kolektivu oddělení tenkých vrstev a nanostruktur na FZÚ AV ČR, kteří mi poskytli zázemí proto, abych mohl pracovat na tomto projektu a stali se mi neocenitelným zdrojem informací a rad. Dále bych chtěl poděkovat Mgr. Janu Šlégrovi, který mi velmi pomohl s formální a odbornou stránkou práce. A v neposlední řadě bych chtěl poděkovat pí Marii Könyüové, jejíž prostřednictvím jsem byl o projektu Otevřená věda 2 informován, a jejíž prostřednictvím jsem se též do projektu Otevřená věda 2 přihlásil.

Anotace

Tento projekt se zabývá problematikou syntézy tenkých mikrostruktur organického barviva (polypyrrolu) na anorganické materiály (platina, diamant). Projekt vznikl v rámci Evropského projektu Otevřená věda 2, a byl realizován na pracovišti oddělení Tenkých vrstev a nanostruktur FZÚ AV ČR v.v.i..

V našich experimentech jsme sledovali chování polypyrrolu při mikroskopické elektrochemické syntéze. Zejména jsme sledovali závislost tloušťky vrstvy polypyrrolu na čase, na vzdálenosti elektrod, na velikosti el. proudu a na objemu elektrolytu. Elektrochemické syntézy jsme prováděli z vodného roztoku monomeru (pyrrolu). Jako modelový případ substrátu pro sledování syntéz jsme použili platinu. Platinový substrát se dá, oproti diamantovému substrátu, vcelku lehce připravit a současně je jedním z běžných substrátů pro elektrochemické experimenty. Proto byly použity platinové substráty jakožto modelové, a téměř všechny zde uvedené experimenty byly prováděny na nich.

Tyto tenké organické nanostruktury ve spojení s anorganickými materiály (zvláště diamantem) by v budoucnu mohly posloužit jakožto základ opto-elektronických a bio-elektronických senzorů nebo budičů, případně fotovoltaických článků. Sensory, sestavené pomocí těchto technologií, by měly dosahovat, velmi vysoké citlivosti- vzhledem ke svým velmi malým rozměrům [1]. V budoucnu by tedy mohl diamant jakožto nový polovodičový materiál pro elektroniku a sensoriku, ve spojení s organickými nanostrukturami dosahovat nových nebo zlepšujících funkcí.

Za celou dobu naší práce jsme provedli více než 50 syntéz polypyrrolu, bohužel nemůžeme konstatovat, že bychom našli jasnou růstovou závislost, která by jasně a přesně popisovala, jak se bude růst materiálu chovat. Určité shody, které byly pozorovány i jinými vědeckými týmy, můžeme shledat u pozorování změn elektrických potenciálů při syntézách. Vzhledem k těmto závěrům musíme konstatovat, že pro konečnou verifikaci dále rozvíjených teorií, by bylo třeba provést mnohonásobně více experimentů a prověřit možnost ovlivnění dalšími faktory, které nemusely být našimi experimenty zohledněny

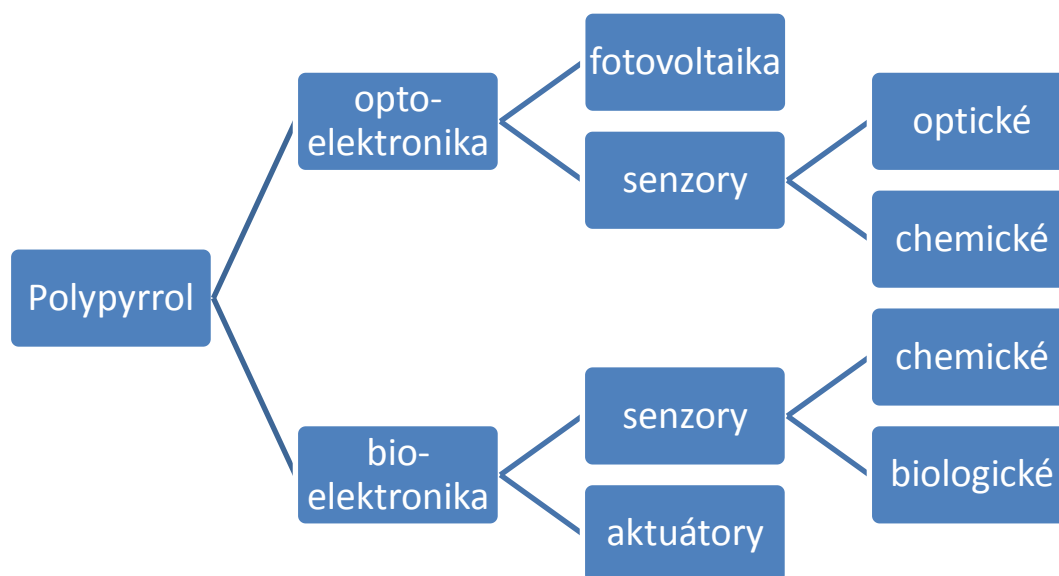
1. Obsah

| | |
|---|----|
| 1. Obsah..... | 5 |
| 2. Úvod..... | 6 |
| 2.1 Využití polypyrrolových vrstev..... | 6 |
| 2.2 Pyrrol | 6 |
| 2.3 Polymerizace | 7 |
| 2.4 Měření a syntéza..... | 7 |
| 3. Metodika..... | 9 |
| 3.1 Substráty..... | 9 |
| 3.2 Roztok pyrrolu..... | 9 |
| 3.3 Podmínky syntézy | 10 |
| 3.4 Zjišťování tloušťky polypyrrolové vrstvy pomocí AFM | 12 |
| 3.5 Zjišťování tloušťky polypyrrolové vrstvy profilometrem | 13 |
| 4. Teoretická část | 14 |
| 4.1 Možnosti polymerizace | 14 |
| 4.2 Objemy elektrolytu | 14 |
| 4.3 Syntetizační čas | 14 |
| 4.4 Režimy růstu | 14 |
| 4.5 Vznik polymeru | 15 |
| 5. Praktická část | 16 |
| 5.1 Podmínky experimentů | 16 |
| 5.2 Proudová hustota a vzdálenost katody od povrchu substrátu..... | 16 |
| 5.3 Pluhový efekt a odstranění polypyrrolu | 17 |
| 5.4 Určení chyby | 17 |
| 6. Výsledky | 18 |
| 6.1 Růstová závislost na čase | 18 |
| 6.2 Potenciálové závislosti | 19 |
| 6.3 Růstová závislost vzdálenosti katody od povrchu substrátu | 20 |
| 7. Shrnutí a závěr | 22 |
| 7.1 Shrnutí a závěr | 22 |
| 7.2 Osobní přínos | 22 |
| 8. Diskuze | 23 |
| 8.1 Diskuze | 23 |
| 9. Slovník pojmů a zkratk | 24 |
| 9.1 Slovník pojmů a zkratk | 24 |
| 10. Zdroje informací | 25 |
| 10.1 Použitá literatura | 25 |
| 10.2 Obrázky | 26 |
| 11. Přílohy | 27 |
| 11.1 Obrázky | 27 |
| 11.2 Dokumenty | 30 |

2. Úvod

2.1 Využití polypyrrolových vrstev

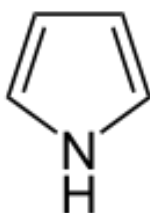
Základní myšlenkou výzkumu v oblasti tenkých organických polymerních vrstev na bázi nanostruktur je vytvořit určitou alternativu k dnes standardně používaným anorganickým technologiím (např. ve fotovoltaických člancích nebo detektorech). Vzhledem k tomu, že takto sestavená zařízení by využívala nanostrukturálních technologií, mohli bychom se dočkat jejich výrazného zmenšení. Menší zařízení dosahují lepších citlivosti a šetří prostor. Mezi takovéto aplikace by se v budoucnu mohly zařadit miniaturní vysoce citlivé detektory nebezpečných látek nebo senzory pro chemický průmysl.



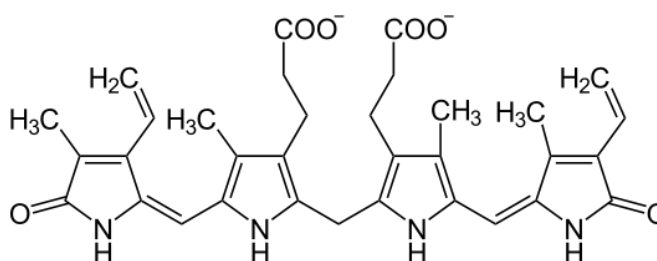
Obrázek 2.1 Budoucí možná využití polypyrrolových tenkých vrstev

2.2 Pyrrol

Pro naše konkrétní experimenty jsme používali relativně snadno elektrochemicky polymerizovatelné pyrrolové struktury. Tato látka, která je široce rozšířena i v živých organismech a tvoří základ tzv. tetrapyrrolových barviv (chlorofyl, hemoglobin, bilirubin atd., viz [2]), je snadno polymerizovatelná elektrochemickými postupy. Standardně se jedná o elektrolýzu vodného roztoku této látky na povrchu anorganické struktury, která vykazuje alespoň minimální vodivost. Kdy anorganická látka funguje jako kladná elektroda (tedy anoda) na jejímž povrchu probíhá oxidace pyrrolu. Vzniká zde pyrrolový radikál, který dále interaguje za vzniku polypyrrolových řetězců, které se skládají do jednoduchých i složitých vertikálních struktur v tzv. cluster [3].



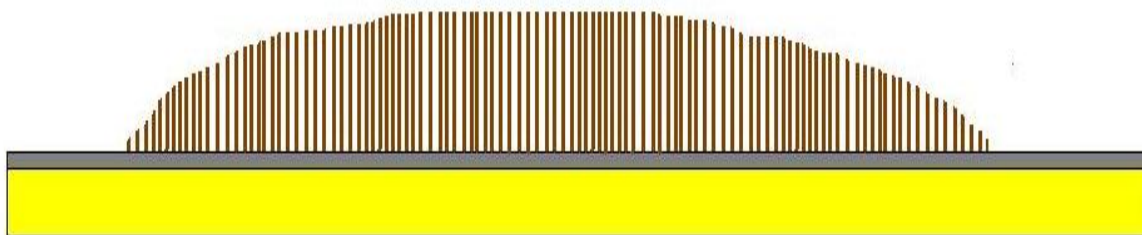
Obrázek 2.2 Pyrrol, převzato z [1]



Obrázek 2.3 Bilirubin – základní stavební strukturou jsou pyrrolová jádra, převzato z [2]

2.3 Polymerizace

Tato elektrolyza však nesmí probíhat ani příliš pomalu, ani příliš rychle. Rychlý průběh elektrolyzy zapříčiňuje degradaci kvality vznikajícího polypyrrolu. Pomalý je pak nežádoucí vzhledem ke své špatné aplikovatelnosti v praxi. Rychlost elektrolyzy se dá řídit velikostí el. proudu, tedy množstvím přeneseného náboje. Snížením el. proudu vpuštěného do soustavy, snížíme množství přeneseného náboje, tedy snížíme počet částic, které s tímto menším množstvím náboje mohou interagovat. Tím jednoduchým krokem, tedy můžeme průběh celé reakce zpomalit. Naopak zvýšením hodnoty el. proudu můžeme proces urychlit. Avšak při přílišném urychlování elektrolyzy dochází k častým strukturním nehomogenitám (klastry apod.), které jsou pro naše účely jednoznačně negativním prvkem. Dále pak, při navyšování el. proudu, může docházet k dalším (konkurenčním)



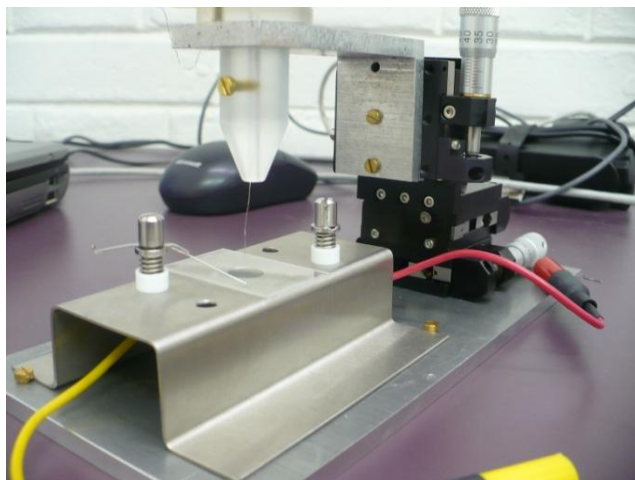
Obrázek 1.3 Struktura vrstvy je tvořena vedle sebe jdoucími vlákny ve vertikálním směru

elektrochemickým procesům, které jsou nežádoucí (například přeoxidování polypyrrolu nebo elektrolyza vody). Proto jsme se po konzultaci rozhodli, že se v našich experimentech budeme držet v rozmezí hodnot $0,1 \mu\text{A}$ až $0,5 \mu\text{A}$ pro platinu. Pro diamant se jednalo o hodnoty v řádu desítek nA, což je dáno výrazně nižší vodivostí nanokrystalického diamantu kvůli přítomnosti hranic zrn, avšak vzhledem k nedostatku času jsme provedli jen několik experimentů na diamantu. Na diamantových (polykrystalických) vzorcích se také objevil nečekaný problém s vodivostí. Vodivost diamantových substrátů byla výrazně ovlivněna nepatrnými škrábanci vzniklým při syntéze diamantu na podložním sklíčku. Jelikož byla vodivost výrazně ovlivněna dislokací elektrod tzn. při průchodu el. náboje přes tuto mikro-poruchu materiálu dochází k výraznému nárůstu el. odporu. Tedy, když byly elektrody umístěny v přímce, která jakkoli protíná tuto liniovou poruchu, bylo nutno použít výrazně nižších proudů, abychom nepřekročili měřicí kapacitu potenciostat (10 V). Ovšem při změnách těchto parametrů nemůžeme jasně vyvozovat další závěry z růstových tendencí polypyrrolu na diamantovém substrátu. Proto berme pokusy na diamantu spíše jako pokusy dokazující polymerizovatelnost této látky na diamantovém substrátu. A tak je tato práce věnována většinou experimentům na platině a experimentům na diamantu se věnuje spíše v teoretické úrovni.

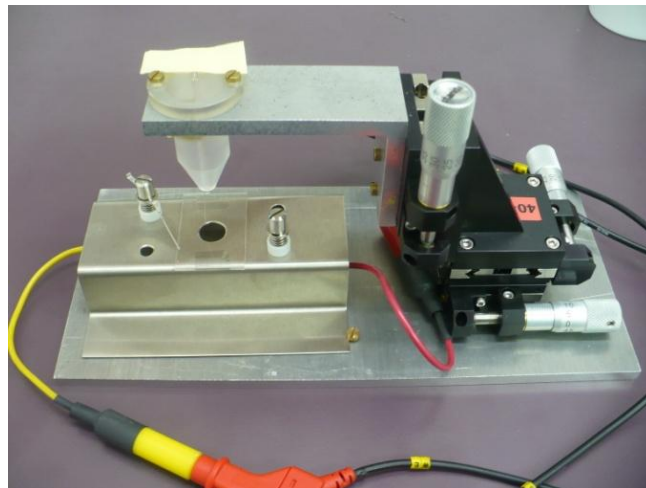
2.4 Měření a syntéza

Vzhledem k tomu, že probíhající elektrochemický růst polypyrrolové vrstvy mění podmínky celého systému, je velmi důležité pozorovat měnící se energetický potenciál celé soustavy v čase. Data, která získáme, nám mohou poskytnout zásadní informace o chování celého procesu. Ke sledování těchto změn v el. potenciálu celé syntetizační aparatury jsme použili potenciostat, který měří potenciál syntetizační soustavy vůči referenční elektrodě (v našem případě Pt), přičemž do soustavy dodává konstantní el. proud. Samotná syntéza se odehrává ve speciálně navržené syntetizační aparatuře sestavené ve FZÚ AV ČR v.v.i. Syntetizační aparatura je vybavena třemi mikroposuvnými šrouby, které nám dovolují manipulovat s pozicí katody až s přesností na $0,01 \text{ mm}$.

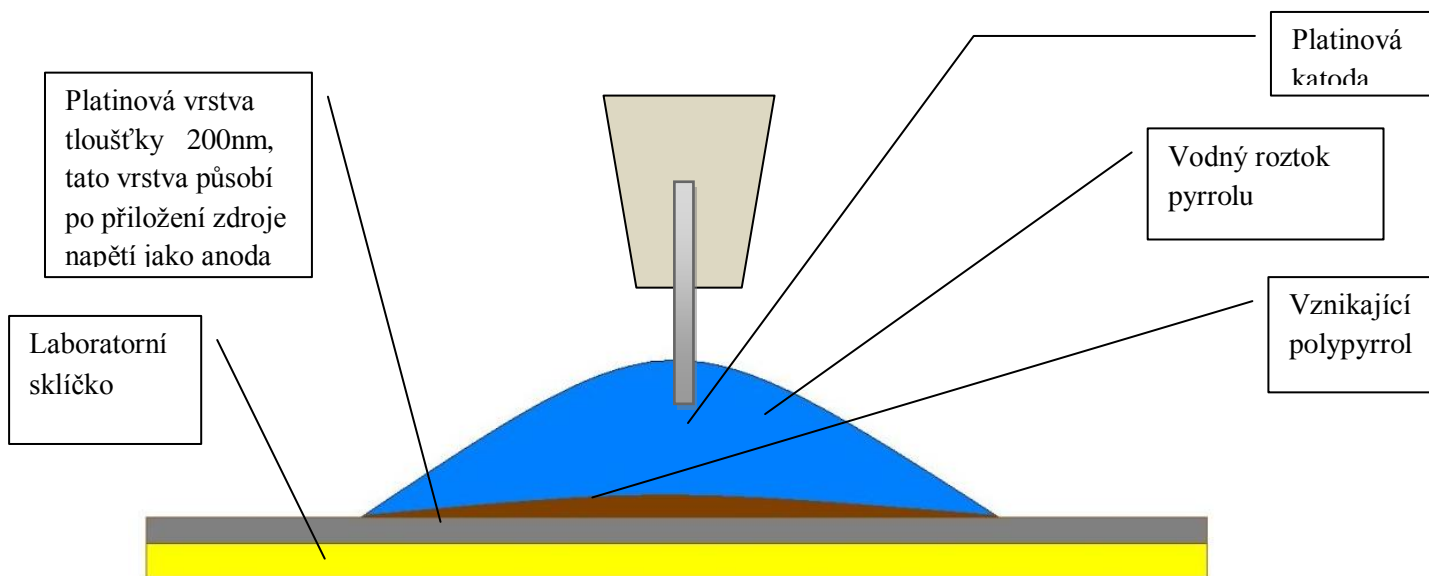
Vzorek, na kterém úspěšně proběhla syntéza, je podroben nejdříve vizuální kontrole, popřípadě je nafocen (v optickém mikroskopu CCD kamerou) . Poté jsou provedeny další analýzy a to především prostřednictvím AFM (Atomic Force Microscopy, [4]) a Ramanovy mikrospektroskopie [5].



Obrázek 2.4 Syntetizační aparatura



Obrázek 2.5 Syntetizační aparatura – boční pohled



Obrázek 2.6 Schéma syntetizační aparatury

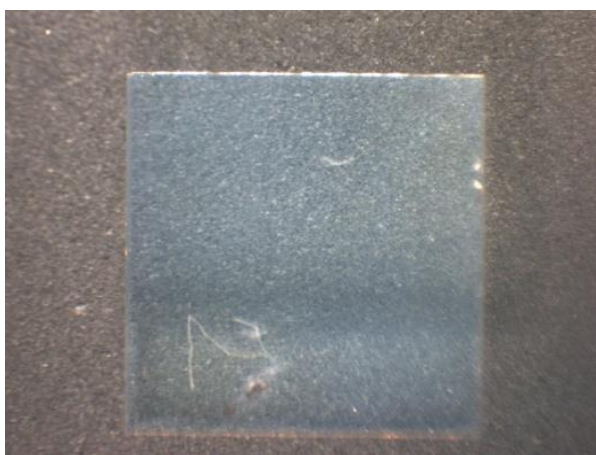
3. Metodika

3.1 Substráty

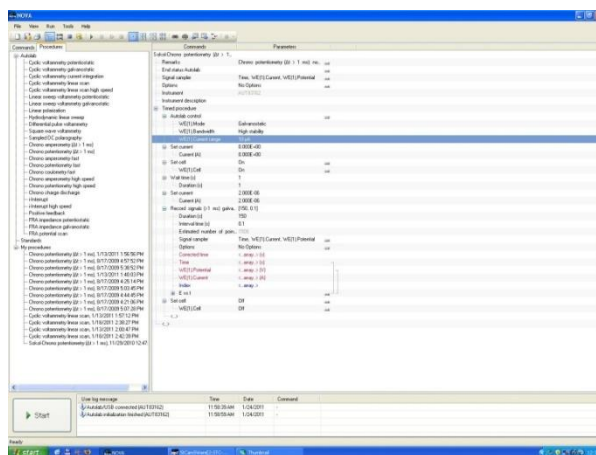
Pro přípravu vzorků polypyrrolu využíváme elektrolyzu roztoku pyrrolu prováděnou na platinovém nebo diamantovém substrátu. V důsledku elektrochemické reakce pyrrol polymeruje na polypyrrol.

Platinový substrát se připravuje depoziční metodou za vysokého vakua. Jakožto základní element substrátu slouží standardní laboratorní skličko. Očištěné před depozicí v kys. fluorovodíkové (15 s) a kyslíkovém plazmatu. Samotná depozice probíhá v depoziční aparatuře za vysokého vakua. Standardně depozici provádíme na tloušťku 200 nm platiny na povrchu sklička. Substráty pro naše pokusy byly připravovány odb. pracovníkem FZÚ AV ČR.

Diamantový substrát se připravuje na standardní laboratorní skličko. Očištěné v kyslíkovém plazmatu. Diamantový substrát je nanášen pomocí aparatury za vysokého vakua, do aparatury je vháněn metan, kyslík a oxid uhličitý. Tato směs je posléze zažehnuta mikrovlnou výbojkou. Uhlík ve vzniklé plazmě vykristalizuje ve formě diamantové polykrystalické struktury na skličku. Poměrem



Obrázek 3.1 Diamantový substrát



Obrázek 3.2 Příkazové okno programu Nova – softwaru potenciostatu, na obrázku otevřená nastavení

použitých reaktantů můžeme regulovat poměr sp^3 (diamantových) a sp^2 (grafitových) vazeb, tedy regulovat jaké bude mít výsledný polykrystalický komplex vlastnosti.

3.2 Roztok pyrrolu

Roztok pyrrolu. Jedná se o 240 mM pyrrolu a zároveň 100 mM vodný roztok NaCl. Pro přípravu roztoku používáme neionizovanou (viz [6]) vodu. Roztok se připravuje standardně, pro delší skladování je roztok nutno uchovávat v podchlazeném stavu. Roztok je bezbarvý. V případě, že roztok samovolně zhnědne nebo je-li patrně tmavší zbarvení roztoku, je nutno roztok připravit opětovně, jelikož došlo k dílčím chemickým jevům, které jsou pro pokusy jednoznačně nežádoucí.

3.3 Podmínky syntézy

Syntézu polypyrrolových řetězců na platinovém substrátu provádíme za pomoci potenciostatu, který udržuje konstantní el. proud a dovoluje nám sledovat výkyvy v napětí při probíhající elektrochemické reakci. Syntézu provádíme podobným způsobem jak na platinový substrát tak na substrát diamantový, hlavní rozdíl mezi pokusy na platinovém a diamantovém substrátu je v použití rozdílných el. proudů. V případě platiny jsme se drželi proudů 2 μA , 2,5 μA a 5 μA . V případě diamantu jsme používali proudy v řádech desítek až stovek nanoampér (200 nA). Tyto proudy jsme volili především v závislosti na vodivosti vzorku.

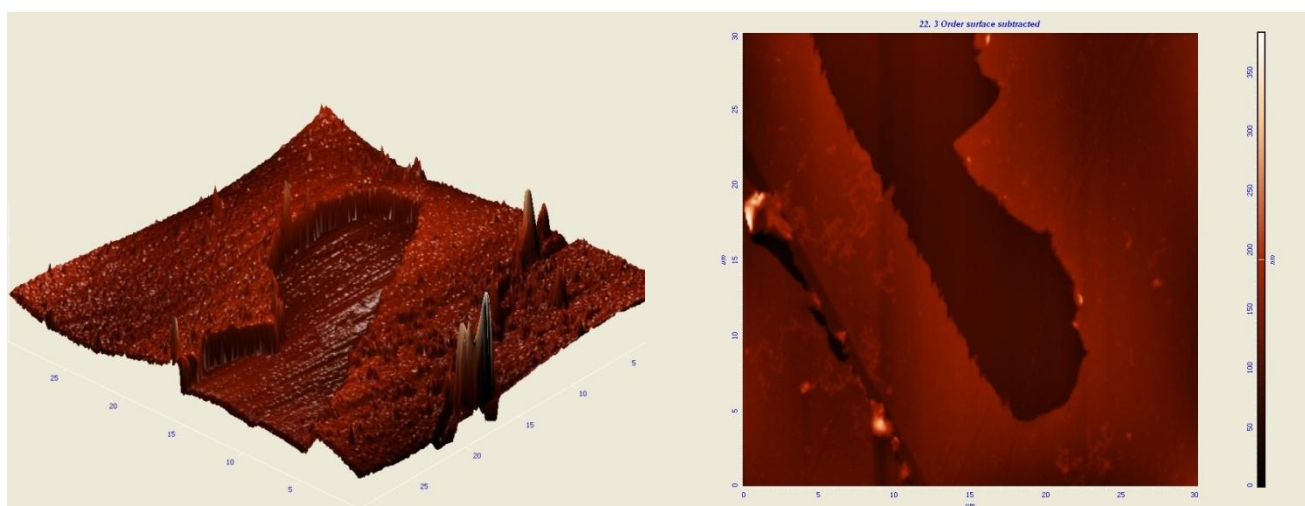
Jakožto základní stavební kámen aparatury pro elektrolýzu nám poslouží pokusný stoleček opatřený mikroposuvnými šrouby umožňující nám manipulovat s platinovou katodou ve směrech os x , y a z s přesností až na jednu setinu milimetru. Anoda je řešena jako standardní elektroda, která „pouze“ udržuje kontakt s vodivým substrátem (platinovou vrstvou popřípadě diamantem). Pokusný stoleček viz obrázek 2.4 a 2.5.

Vzhledem k tomu, že substrát má omezené rozměry a jeho výroba je finančně i časové náročná, snažíme se na jeden substrát dostat pokud možno co největší počet polypyrrolových vzorků (především u diamantového). Samotný roztok nanášíme na substrát ve formě kapičky. Nanášení kapiček jsme prováděli pomocí mikropipet. Jakožto nejlepší varianta se nám na platinovém substrátu osvědčila kapička roztoku pyrolu o objemu 10 μl . Tato kapička má dlouhou dobu vysychání a proto změna jejího objemu výrazně neovlivňuje proudovou hustotu při elektrolýze a zároveň její rozměry jsou takové, že umožňuje nanést až 4 vzorky na jeden substrát. Zvláště u dlouhodobých experimentů by mohl být problém se změnou proudové hustoty při vysychání. Pro pokusy měření tloušťky polypyrrolové vrstvy jakožto funkce vzdálenosti katody od povrchu substrátu se nám osvědčila kapička o objem 5 μl (syntézní čas je 150 s, čas je natolik krátký, aby kapička výrazně nezměnila svůj objem). Před zahájením pokusu odečteme základní hodnotu dotyku katody substrátu, tato informace nám později poslouží k určení vzdálenosti katoda-substrát. Jako nejlepší metoda odečtu se osvědčila metoda odrazu katody na lesklém platinovém povrchu. Kapičky roztoku pyrolu nanášíme jednotlivě pomocí mikropipety přímo na platinový (popřípadě diamantový) substrát, který jsme předtím zbavily nečistot oplachem v deionizované vodě a následným vysušením přefiltrovaným vzduchem (laboratorní papír používáme obezřetně, vzhledem k tomu, že by mohl být zdrojem kontaminace uvolněnými vlákny). Důkladné vysušení substrátu je nutné vzhledem k tomu, že v případě špatně vysušeného vzorku, by byl roztok pyrolu nanášený na substrát, zředěn zbytkovou vlhkostí. Toto zředění by nebylo nevýznamné, jelikož se jedná o velmi malé objemy látek. Po nanesení roztoku pyrolu na substrát můžeme začít s vlastní syntézou, do roztoku umístíme katodu do požadované výšky nad povrchem, uzavřeme el. obvod (zajistíme kontakt anody se substrátem) a spustíme experiment pomocí potenciostatu.



Obrázek 3.3 Obvyklý průběh el. potenciálu – po počátečním nabití částic na rozhraní materiálů dochází k snížení napětí nutného pro průběh reakce, po krátké době však opět dochází k nárůstu, jelikož částice, které byly v dosahu elektrody již zreagovali a na přiblížení vzdálenějších částic je zapotřebí větší napětí.

V první fázi zajistí potenciostat vybití zbytkového el. náboje v celém obvodu, tím je odstraněn problém, odlišných počátečních zbytkových el. potenciálů. Potenciostat přivádí na elektrody konstantní el. proud, v důsledku měnící se energetické náročnosti elektrochemické reakce se mění el. napětí nutné pro udržení konstantního el. proudu, jelikož se mění el. potenciál zúčastněných segmentů. Potenciostat vyhodnocuje tyto změny a v obvodu se průběžně mění napětí nutné k udržení konstantního el. proudu. Jakožto dobrá hodnota konstantního proudu se nám osvědčily hodnoty $2 \mu\text{A}$, $2,5 \mu\text{A}$ a $5 \mu\text{A}$. Dalším parametrem experimentu je čas, vzhledem k předchozím zkušenostem z pokusů (pí Hamideh Ranjbar a p. Egora Ukrainsteva z Fyzikálního ústavu AV ČR) jsme se rozhodli použít časy 50, 100, 150, 180, 360 600s. Po ukončení syntézy je zapotřebí, substrát opět opláchnout a vysušit a zbavit ho tak zbytku nezreagovaného roztoku pyrrolu, teprve poté je možno na substrát syntetizovat další vzorek polypyrrolu.



Obrázek 3.4 3D a 2D AFM obrázek povrchu polypyrrolu, který je v centrální části narušen proškrábnutím pinzetou z umělé hmoty, na 2D obrázku jsou jasné patrné pro organické materiály typické trhané přechody mezi čistým platinovým povrchem a polypyrrolovou vrstvou

3.4 Zjišťování tloušťky polypyrrolvé vrstvy pomocí AFM

Tloušťky polypyrrolvé vrstvy zjišťujeme za pomoci AFM (Atomic Force Microscopy, mikroskopie atomárních sil). Pro zjištění tloušťky polypyrrolvé vrstvy však potřebujeme tuto vrstvu šetrným způsobem narušit, tak aby vznikla jakási rýha, zasahující až na povrch platiny (diamantu). Pro tento účel jsme použili umělohmotnou pinzetu, která s dostatečnou razancí odstraní vrstvu měkkého organického polypyrrolu, ale zároveň neproškrábne povrch mnohem tvrdší platiny. Tuto skutečnost jsme ověřili pokusem. Tento vryp jsme vedli středem polypyrrolvé vrstvy, jelikož se nám jedná především o tloušťku na středu. Okraj násilně narušené polypyrrolvé vrstvy vykazuje známky potrhání, což nás přesvědčuje o jeho organickém původu.

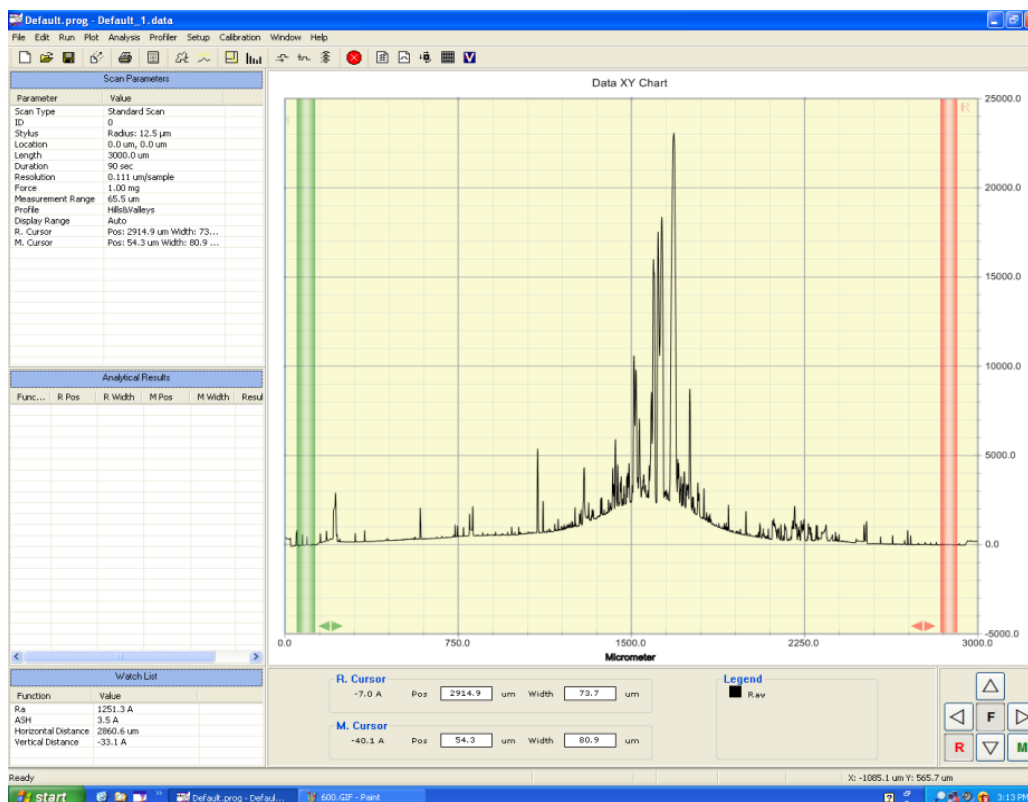


Obrázek 3.5 AFM mikroskop atomárních sil

Poté již můžeme vzorek umístit do mikroskopu atomárních sil a zahájit vlastní měření tloušťky vrstvy. Vzhledem k tomu, že povrch polypyrrolu není homogenní, jsme nuceni zohlednit chybu měření, která nastává. K odečtu této chyby nám velmi dobře poslouží tzv. RMS (root mean square), dále je nutno zvážit chybu plynoucí z ne zcela přesného určení středu, jelikož polypyrrolová vrstva nemá na všech místech stejnou tloušťku. Pro měření na AFM jsme použili vysokofrekvenční hroty Tap 300 Al, standardně jsme měřili v režimu *Semiconduct Poto* a *Semiconduct Error*. Osvědčenou hodnotou *Set Up* bylo cca 1,2 – 1,4. Pro analýzu získaných dat jsme využili histogramy, které poskytují asi nejucelenější obraz o výškovém rozdílu nepoškozené vrstvy polypyrrolu a obnažené platiny (měření na AFM jsme provedli pouze na platinových substrátech). Příčný řez určitou oblastí v scanu z AFM se neukázal jako šťastné řešení jelikož, oblast přechodu obnažené platiny a polypyrrolu je zatížena deformací polypyrrolvé vrstvy v její horní části, kde se v důsledku tzv. „pluhového“ efektu nahromadila hmota hnutá plastovou pinzetu při odstraňování polypyrrolu.

3.5 Zjišťování tloušťky polypyrrolové vrstvy profilometrem

Pro zjištění rozdílů v tloušťce na různých místech vzorku, jsme použili profilometr (viz [7]), který nám poskytne komplexní obrázek. Použití profilometru je méně přesné než použití AFM avšak pro jeden line scan je daleko rychlejší a též dokáže obsáhnout celý řez vzoru. Více o technice výzkumu tenkých vrstev a nanostruktur (viz [8])



Obrázek 3.6 Otevřené okno softwaru profilometru, v centrální části je jasně patrný profil vzorku

V případě nejasnosti zda se jedná o polypyrrol nebo jiné struktury jsme identifikovali materiál pomocí Ramanovy mikrospektroskopie, která nám s jistotou pomohla určit o jaký materiál se jedná.

Pro pokusy měření tloušťky polypyrrolové vrstvy jako funkce času a el. proudu jsme používali: konstantní objem kapičky o hodnotě 10 μl , konstantní el. proud o hodnotách 2,5 μA a 5 μA , syntézní časy 50, 100, 150, 180, 360, 600 s a konstantní vzdálenost katody od povrchu substrátu o hodnotě 0,5 mm.

Pro pokusy měření tloušťky polypyrrolové vrstvy jako funkce vzdálenosti katody od povrchu substrátu (vzdálenosti elektrod) jsme používali: konstantní objem kapičky o hodnotě 5 μl , konstantní el. proud o hodnotě 2 μA , konstantní syntézní čas 150 s a proměnlivou hodnotu vzdálenosti katody od povrchu substrátu nabývající hodnot od 0,1 - 0,9 mm.

4. Teoretická část

4.1 Možnosti polymerizace

Prvotním a hlavním úkolem je syntéza samotného polypyrrolu, syntézu je možné provést elektrochemicky. Polypyrrol lze též syntetizovat chemicky, avšak pro naše účely je lepší zůstat u elektrochemické syntézy. Důležitým parametrem pro růst polypyrrolových vláken je správná volba hodnoty el. proudu. Tato volba závisí především na schopnosti použitého substrátu vodit el. proud, tedy na odporu daného materiálu. V případě platiny je vodivost vyšší než u polykrystalického diamantu, proto jsme s ohledem na předchozí zkušenosti (především pak na pokusech již zmíněných Egora Ukraintseva a Hamideh Rajnbar, kteří na této problematice v rámci FZÚ dříve pracovali) zvolili rozmezí 0,1 - 0,5 μ A. V tomto rozmezí je též zajištěna dostatečná kvalita vzniklého polymeru.

4.2 Objem elektrolytu

Jakožto další problém se ukázala správná volba objemu elektrolytu. Příliš malý objem brzy vyschne a tím ovlivňuje měření. Při delších časech syntézy (600 s) by byl objem pod 4 μ l téměř nepoužitelný, jelikož než měření skončí měření, kapička elektrolytu vyschne. Avšak ani při krátkých syntetizačních časech (150 s) není malý objem ideální, jelikož vypařený objem výrazně mění proudovou hustotu v elektrolytu. V případě nutnosti elektrolýzy takto malých objemů se jako dobré řešení jeví postup navržený Egorem Ukraintsevem. Tedy provedení syntézy v nestandardních podmínkách za vysoké vlhkosti, kdy se doby výparu kapiček výrazně prodlužují. Avšak tento postup zavádí do vlastního experimentu další neznámou. Proto jsme se raději těmto malým objemům téměř úplně vyhnuli a prováděli jsme většinu experimentů na objemech 10 μ l některé pokusy i na objemech 5 μ l. Samotná polymerizace probíhá za vzniku pyrrolového radikálu, který se dále váže na polypyrrolová jádra a tak vzniká samotný polymerní řetězec.

4.3 Syntetizační čas

Výběr správných syntetizačních časů hraje též dosti významnou roli, jelikož tím vybíráme místa v čase, o kterých budeme mít informace. Pro dlouhodobé syntézy jsme se rozhodli vybrat časy 50, 100, 150, 180, 360, 600 s, avšak o dějích, které probíhají mezi těmito body nemůžeme říci, že jsou v rámci těchto bodů lineární, avšak vzhledem k tomu, že na grafu potenciálů se mezi těmito místy neobjevují žádné větší odchylky, které standardně tyto místa provázejí, můžeme tvrdit, že mezi těmito body nedochází téměř k žádným, nebo jen velmi malým výchyilkám považovat za velmi pravděpodobné.

4.4 Režimy růstu

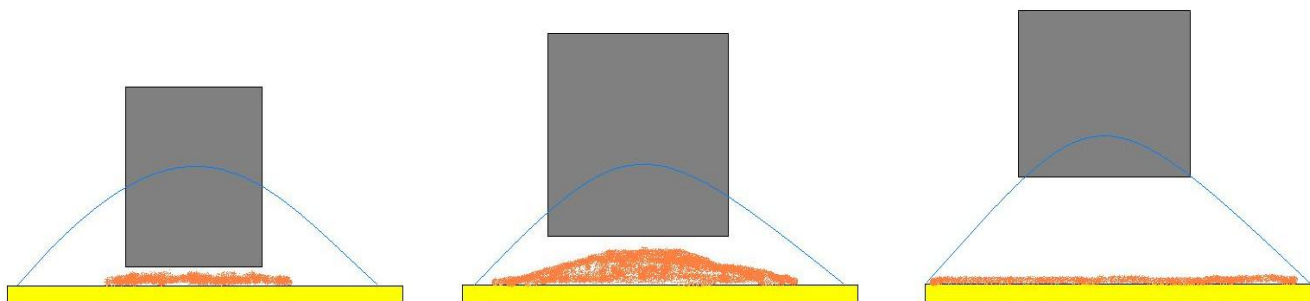
Dalším předpokladem byla diferenčnost způsobu růstu polypyrrolové vrstvy při různých vzdálenostech katody od povrchu. Z měření jsme teoreticky odvodili tři režimy růstu (macro, semi, micro).

Macro je charakteristický velkou vzdáleností katody od povrchu substrátu, teoreticky jsme stanovili vzdálenost 0,9 mm a větší. Pro tento režim růstu je charakteristický homogenní růst na celém povrchu substrátu.

Semi jsme definovali jako růst probíhající při vzdálenosti katody 0,4 - 0,9 mm od povrchu substrátu. Pro tento režim růstu je charakteristický rychlejší růst polypyrrolové vrstvy ve středu

substrátu a pomalejší růst substrátu na okrajích. Rychlost růstu se snižuje se zvětšující se vzdáleností od středu substrátu.

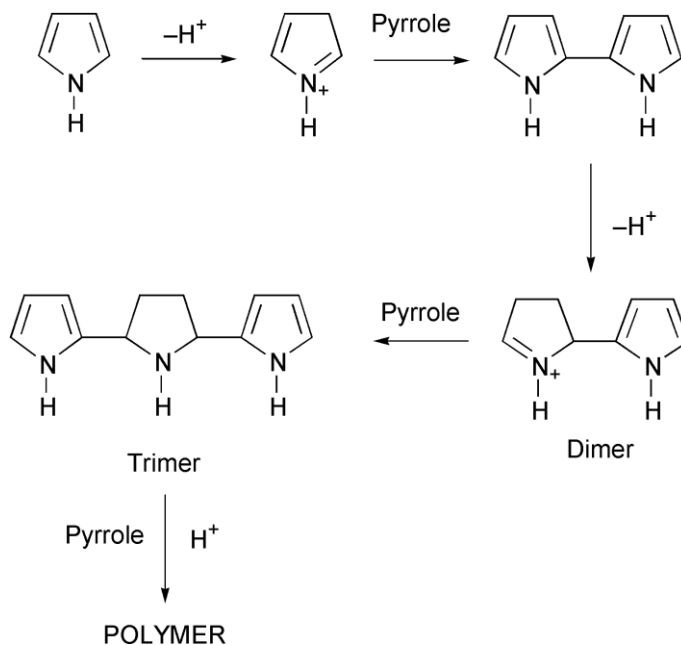
Micro jsme charakterizovali jako režim růstu, při kterém je katoda vzdálena jen nepatrně od povrchu substrátu, tzn. vzdálenost nabývá hodnot od 0 - 0,4 mm. Při tomto režimu roste polypyrrolová vrstva téměř jenom pod katodou a růst je na všech místech homogenní.



Obrázek 4.1 Režimy růstu polypyrrolové vrstvy

4.5 Vznik polymeru

Polypyrrol vzniká působením protonů, které mění monomer na pyrrolový radikál. Tento radikál dále interaguje s dalšími monomery za vzniku polymerního řetězce polypyrrolu. Vznik polymeru je schematicky objasněn na obrázku 4.2. Více o mechanismu elektrochemické polymerizace [9].



Obrázek 4.2 Schéma polymerace pyrrolu, převzato z [3]

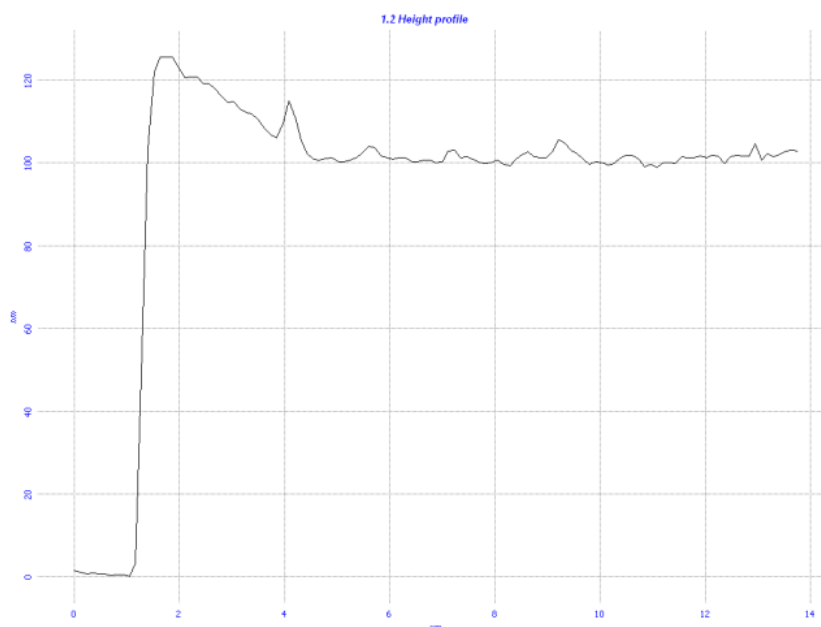
5. Praktická část

5.1 Podmínky experimentů

Všechny experimenty jsme prováděli v laboratořích FZU. Laboratoře, ve kterých jsme prováděli syntézy, jsou vybaveny filtračními zařízeními pro odfiltrování pevných částic z nasávaného vzduchu, tedy je zde snižena prašnost prostředí. Teplotně byly experimenty prováděny ve standardních teplotních podmínkách laboratoře, tedy za laboratorní teploty a standardního atmosférického tlaku. První část, tedy syntézy, jsme prováděli za pomoci potenciostu. V režimu galvanopotenciometrie s prvotním vybitím veškerých zůstatkových napětí v obvodu. Experimenty byly prováděny na podstavci speciálně vytvořeném pro tento účel viz obrázek 2.4 a 2.5. Poté se vzorek podrobil prvotní vizuální analýze a dále byl uchovávan v plastových krabičkách. Pro určení tloušťky polypyrrolové vrstvy jsme museli odstranit střední část této vrstvy. K odstranění jsme použili pinzetu z umělé hmoty, která neproškrábala platinu, avšak na odstranění tenké polypyrrolové vrstvičky stačila. Vzorek byl dále analyzován pomocí AFM. Data jsme vynesli do grafů závislosti a získané výsledky podrobili diskuzi.

5.2 Proudová hustota a vzdálenost katody od povrchu substrátu

Vzhledem k tomu, že se díky prvním experimentům ukázalo, že na charakteristiku růstu polypyrrolové vrstvy má vliv nejen proudová hustota, ale i vzdálenost katody od povrchu anody, provedli jsme sérii pokusů, při kterých jsme ponechali konstantní hodnoty el. proudu, objemu kapičky pyrrolu, nanášené na povrch anody, a jakožto proměnlivý parametr zavedli vzdálenost katody od povrchu anody. K našemu překvapení se tento parametr ukázal jakožto velmi zásadní, jak dokládá série fotografií přiložených v příloze. Již při prvním vizuálním pozorování je patrné, že růst centrálního syntetizačního bodu se chová značně nelineárně. Pro všechna další měření jsme proto volili hodnotu vzdálenosti katody od povrchu konstantní, a to 0,5 mm. Jakožto vysvětlení by bylo možno nabídnout teorii režimu růstu popsanou v oddíle 4.4.



Obrázek 5.1 Boční řez polypyrrolovou vrstvou, na obrázku je jasně patrný tzv. pluhový efekt vzniklý při odstraňování polypyrrolu umělohmotnou pinzetou

5.3 Pluhový efekt a odstranění polypyrrolu

Jako další problém se ukázalo zjišťování tloušťky nasyntetizované polypyrrolové vrstvy. Tento problém by se dal vyřešit několika způsoby např. zhotovením line scanu na profilometru, avšak vzhledem k tomu, že profilometr dosahuje relativně malého rozlišení, zvolili jsme pro určování tloušťky scan na AFM po předchozím odstranění části nesyntetizovaného polypyrrolu pomocí plastové pinzety. Provedli jsme zkušební pokus, abychom se ujistili o tom, že tato plastová pinzeta sama o sobě nikterak povrch platiny nepoškodí. Tento pokus dopadl úspěšně, proto jsme na každém vzorku, u kterého nás zajímala tloušťka, odstranili v jeho centrální části část nesyntetizovaného polypyrrolu jednoduchým škrábnutím. Avšak objevil se zde jiný problém, jelikož je polypyrrol měkký, plastický, organický materiál, chová se při tomto úkonu podobně jako modelína, a škrábnutím vytváří jakési vrstvy materiálu vytlačeného stranou v okolí vrypu. Tyto vrstvy však působí ryze negativně na naše měření viz. obrázek 5.1. Problém těchto vrstev lze řešit vcelku jednoduchým opatřením, a to sice provedením scanu větší plochy a odečtením rozdílu výšek z jiného místa, které nebylo vystaveno efektu hromadění materiálu.

5.4 Určení chyby

Dalším problémem narušujícím měření byly původní nerovnosti nerovnosti na vlastním materiálu. Tyto nerovnosti však vnímejme spíše obrazně, pohybujeme se v úrovni nm. Avšak i tento problém musíme pro správnost měření započítat. K odhalení hodnoty průměrné tloušťky nám napomohla matematická statistická hodnota tzv. RMS (root mean square) (viz také [10]) neboli kvadratický průměr. Tato hodnota je definovaná jako

$$x_{RMS} = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2}{n}}$$

Tato hodnota tedy určuje kvadratický průměr, kterýžto můžeme brát jako odrazový můstek pro určení tloušťky polypyrrolové vrstvy. Abychom však zahrnuli i další aspekty, nesmíme opomenout to, že se pohybujeme ve všech třech rozměrech. Tedy musíme hodnotu RMS určit nejen pro line scan, ale i pro plošný scan. Tímto krokem dostaneme střední kvadratickou hodnotu celé plochy tzn. hodnotu nerovnosti plochy. To znamená hodnotu jakési průměrné nerovnosti. Tuto hodnotu je nutno přičíst jako chybu. Hodnotu RMS určujeme na povrchu polypyrrolové vrstvy jelikož nám jde především o toto zvlnění.

Při určování RMS bylo nutné dát pozor na to, abychom do proměnných x nezapočítali i hodnoty x ležících mimo oblast polypyrrolové vrstvy nebo hodnoty x ležících v přechodu polypyrrolové vrstvy a obnaženého substrátu. Je samozřejmé, že RMS v oblasti přechodu, výše položené polypyrrolové vrstvy, na čistý, níže položený povrch platiny, by nabývalo velkých hodnot. Tyto hodnoty jsou však charakteristické pro daný přechod, nikoli pro vlastní zvlnění polypyrrolové vrstvy. Standardně jsme RMS určovali v oblasti poblíž námi vytvořené rýhy a to na co největší ploše, avšak ne tak, abychom do této plochy započítali i jiné vlivy.

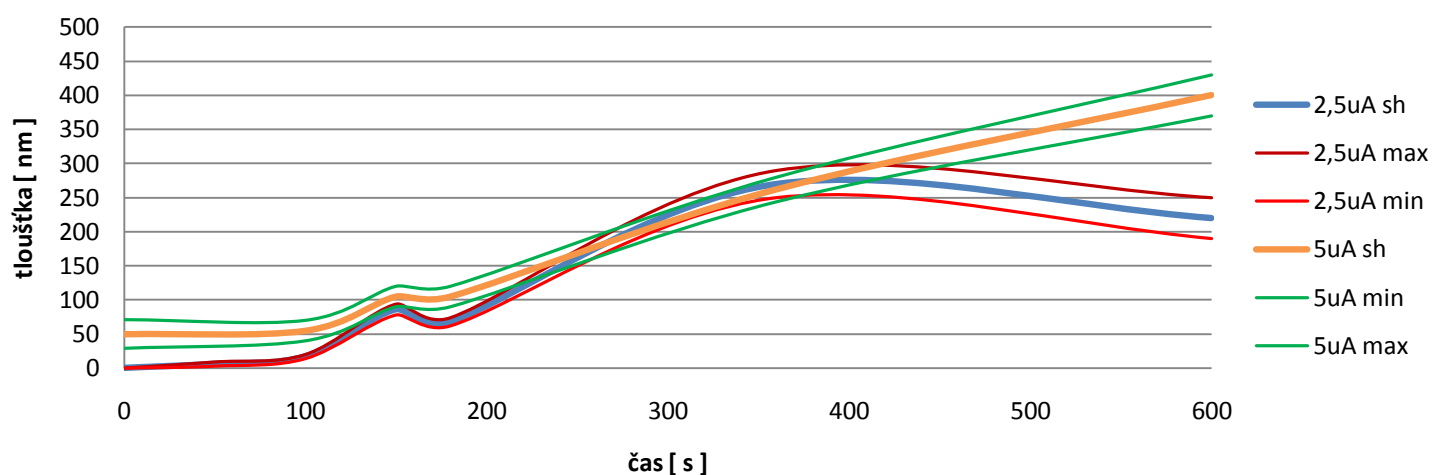
Nyní pomocí histogramů, které zachycují plochu přechodu polypyrrolové vrstvy a obnaženého povrchu substrátu, určíme tloušťku a připočteme RMS jakožto chybu, dále připočteme tzv. systematickou chybu. Systematická chyba je chyba, která je dána způsobem měření, tedy její hodnota je neměnná pro všechna měření.

6. Výsledky

6.1 Růstová závislost na čase

Ze získaných dat jsme provedli analýzy. Sestavili jsme především růstové grafy polypyrrolu na platině, avšak po krátké analýze jsme zjistili nepravděpodobný vývoj grafu na obrázku 6.1. Vzhledem k tomu, že mezi časy 150 s a 180 s pozorujeme nezanedbatelný pokles a to jak u hodnoty elektrického proudu 2,5 μA tak 5 μA , vede nás to k domněnce stagnace nárůstu polypyrrolové vrstvy v tomto mezidobí. Avšak zcela jistě nemůžeme považovat za správný vývoj, při němž nám již vytvořená vrstva polypyrrolu ubírá (degraduje) na své tloušťce. Započteme-li chybu, je možno s jistou dávkou nejistoty říci, že mezi časem 150 s a 180 s pozorujeme stagnaci. Vzhledem k tomu, že pozorujeme tento propad u obou dvou proudů, jeví se hypotéza stagnace vcelku realistickou. Avšak pro absolutní potvrzení tohoto chování je potřeba tento experiment znovu několikrát zopakovat, abychom vyloučili jiné proměnné faktory.

Závislost tloušťky vrstvy polypyrrolu na čase a el. proudu



Obrázek 6.1 Závislost tloušťky polypyrrolové vrstvy na čase a el. proudu při konstantním objemu elektrolytu 10 μl , sh – skutečná naměřená hodnota, max – maximální možná teoretická hodnota parametru po započtení chyby, min – minimální možná teoretická hodnota parametru po započtení chyby

| čas [s] | el. proud [μA] | objem [μl] | Tloušťka [nm] | vzdálenost katody od substrátu [mm] | odchylka [\pm nm] | maximální hodnota s odchylkou [nm] | minimální hodnota s odchylkou [nm] |
|-----------|-----------------------------|-------------------------|-----------------|---------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 50 | 2,5 | 10 | 6 | 0,5 | 3 | 9 | 3 |
| 100 | 2,5 | 10 | 17 | 0,5 | 3 | 20 | 14 |
| 150 | 2,5 | 10 | 86 | 0,5 | 8 | 94 | 78 |
| 180 | 2,5 | 10 | 68 | 0,5 | 6 | 74 | 62 |
| 360 | 2,5 | 10 | 270 | 0,5 | 20 | 290 | 250 |
| 600 | 2,5 | 10 | 220 | 0,5 | 30 | 250 | 190 |
| 50 | 5 | 10 | 50 | 0,5 | 21 | 71 | 29 |
| 100 | 5 | 10 | 55 | 0,5 | 15 | 70 | 40 |
| 150 | 5 | 10 | 105 | 0,5 | 15 | 120 | 90 |
| 180 | 5 | 10 | 105 | 0,5 | 15 | 120 | 90 |
| 360 | 5 | 10 | 262 | 0,5 | 18 | 280 | 244 |
| 600 | 5 | 10 | 400 | 0,5 | 30 | 430 | 370 |

Obrázek 6.2 Tabulka sledovaných hodnot, hodnoty jsou vyneseny do grafu na obrázku 6.1

6.2 Potenciálové závislosti

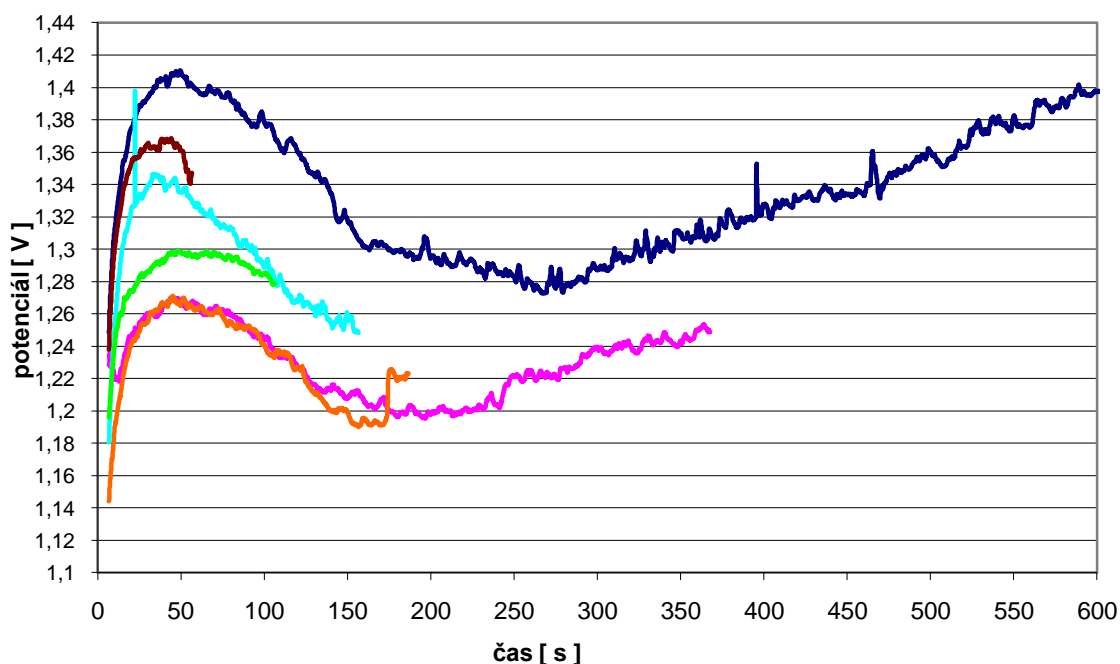
V naprosté většině námi pozorovaných syntéz jsme pozorovali velmi podobný vývoj potenciálu. V prvotní části pokusu potenciál prudce stoupá. Tento vzestup si vysvětlujeme jakožto nutnost nabití částic na rozhraní materiálů. K nabití těchto částic však dochází pouze nad určitou napěťovou úrovní.

Po nabití částic, tedy po polarizaci rozhraní, dochází k pomalému propadu el. potenciálu, tedy není již nutné nabíjet částice na rozhraní, ale el. proud se spotřebovává na polymerizaci monomeru pyrrolu. Po kratším časovém úseku pozorujeme opětovný vzestup potenciálu. Tento vzestup je způsoben tím, že monomerní částice, které byly v dosahu elektrody se již spotřebovaly na syntézu polymeru. Pro přiblížení dále dislokovaných částic je tedy zapotřebí zvýšit el. napětí. Tím se monomerní částice dají do pohybu směrem k anodě, kde proběhne jejich polymerizace. Tím jak ubývá částic, které jsou v polymerizačním dosahu daného potenciálu, potenciál se dále v čase navyšuje. Jedná se o difuzní jevy.

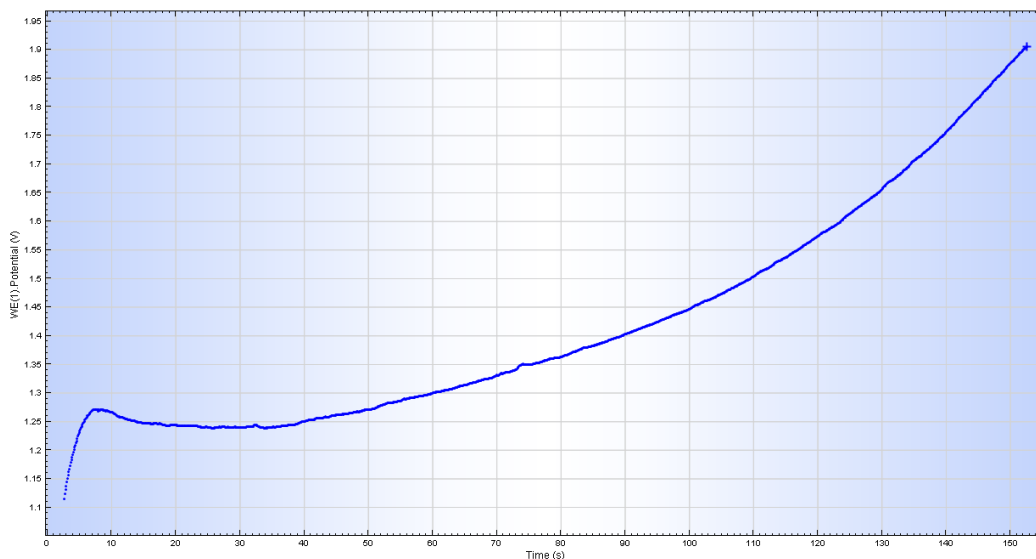
Při prvotních pokusech jsme měli problém s nedostatečným objemem elektrolytu. Tento problém se projevoval postupným ztrácením kontaktu katody s elektrolytem. Na křivce se tento jev projevil jako rychlé navyšování potenciálu.

Další námi sledovanou potenciálovou závislostí je potenciálová závislost na objemu elektrolytu. Při pokusech nás tato závislost zvláště nezaujala. Protože v ní neobjevily žádné neočekávané hodnoty.

Závislost el. potenciálu na čase při konstantním el. proudu 2,5 μ A



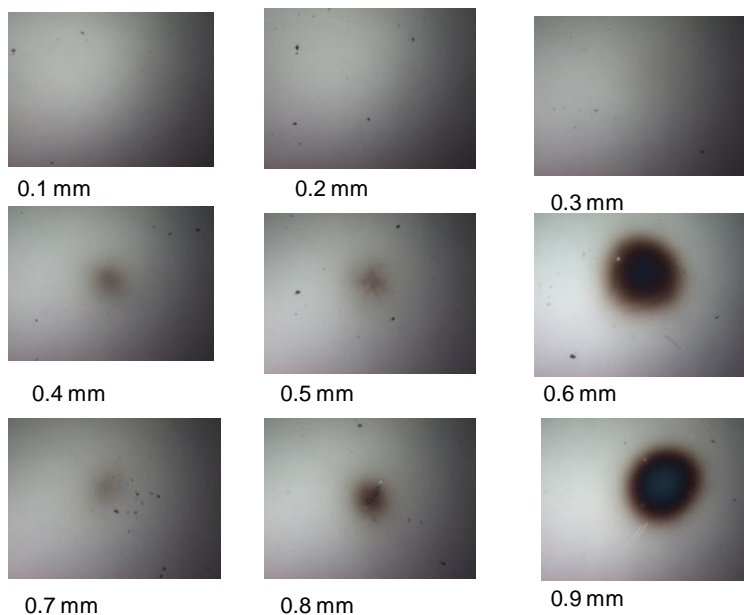
Obrázek 6.3 Průběh el. potenciálu soustavy v čase



Obrázek 6.4 Potenciálová křivka pokusu, při kterém elektrolyt vysychal

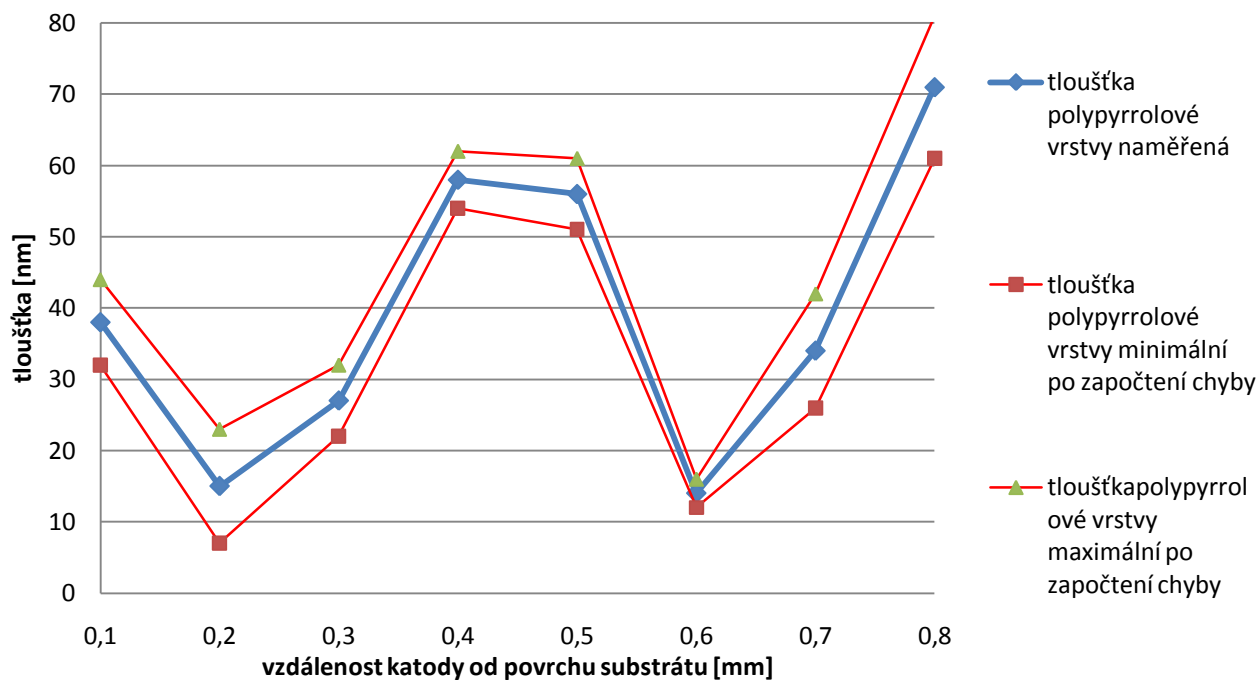
6.3 Růstová závislost vzdálenosti katody od povrchu substrátu

Další zkoumanou růstovou závislostí byla růstová závislost vzdálenosti katody od povrchu substrátu. Pro tuto závislost jsme odvodili teorii růstu popsanou v kapitole 4.4 Režimy růstu. Snímky na obrázku 5.6 ukazují jasnou nelineární tendenci. Tuto tendenci potvrzuje i graf na obrázku 6.6, která zachycuje růstový trend závislosti tloušťky na vzdálenosti katody od povrchu. Doplňme, že vzhledem k nedostatku času jsme byli nuceni provést tyto experimenty pouze jedenkrát, a proto jsou tato měření zatížena značnou chybou.



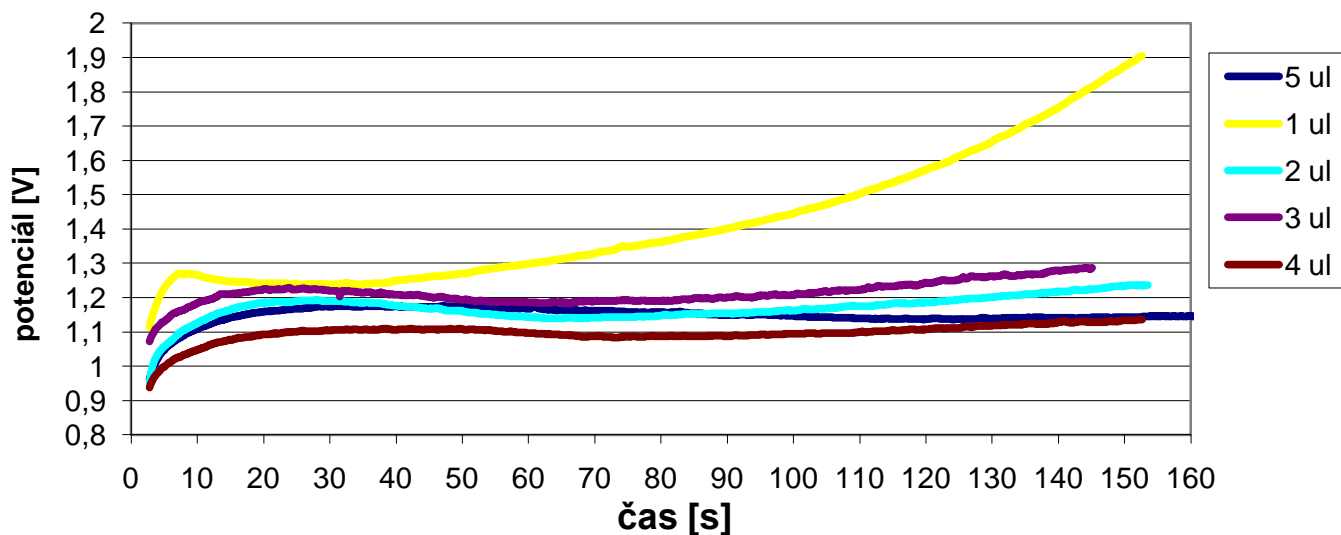
Obrázek 6.5 Série snímků vrstev polypyrrolu při parametrech proud: $2 \mu\text{A}$, objem elektrolytu: $5 \mu\text{l}$ a proměnné vzdálenosti katody od povrchu substrátu, pod snímkem je uvedena hodnota vzdálenosti katody od povrchu substrátu. Snímek 0,6 mm a 0,9 mm není možno s ostatními snímky zcela přesně porovnat (zkreslení je v přiblížení snímku)

Tloušťka polypyrrolové vrstvy v závislosti na vzdálenosti katody od povrchu substrátu



Obrázek 6.7 Graf růstové závislosti polypyrrolové vrstvy na vzdálenosti katody od povrchu substrátu

Závislost el. potenciálu na objemu elektrolytu v čase při konstantním el.proudu 2 μ A, konstantním vzdálenosti katody od povrchu substrátu



Obrázek 6.6 Graf závislosti el. potenciálu na objemu elektrolytu v čase

Myslím si, že všechny pokusy, které jsem prováděl, jsou zatíženy značnou dávkou chyby a to nejen proto, že s takto sofistikovanými přístroji jsem pracoval poprvé, ale i proto, že pokusy byly prováděny se značnými časovými rozestupy, které mohli na vzorcích zanechat ne nepatrné škody např. v podobě dílčích chem. reakcí. Sám osobně bych navrhoval, aby byly experimenty mnou provedené

opětovně provedeny, tentokrát však již zkušeným vědeckým pracovníkem. Nemohu totiž vyloučit, že jsme se při svých experimentech, dopustil některých faktických chyb.

7. Shrnutí a závěr

7.1 Shrnutí a závěr

Dle mého názoru jsem za svého působení na stáži nedosáhl žádného významného výsledku, který by jakkoli zásadním způsobem ovlivnil výzkum v dané oblasti, avšak myslím si, že jsem minimálně dokázal upozornit na jednu zajímavou věc a to sice nelinearitu růstu při změně vzdálenosti katody od anody. Tento poznatek však je pouze dílčím. Dále si myslím, že jsem provedl určitý díl experimentů, které mají jistou vědeckou hodnotu, i když mizivou.

7.2 Osobní přínos

Jako další přínos, tentokrát již ne zcela vědecký, avšak pro mě velmi zásadní je to, že jsem se seznámil s prostředím výzkumných pracovišť na FZÚ a též jsem se mohl seznámit s mnoha zajímavými technickými vymoženostmi, kterými FZÚ disponuje. S některými z těchto technických divů mi dokonce bylo dopřáno pracovat např. s AFM. Byl to velmi zajímavý zážitek pracovat s přístrojem, který doslova ohmatává atomy, zvláště když si člověk uvědomí, na jaké úrovni mu tyto přístroje dovolí jít. A v neposlední řadě jsem potkal mnoho velice zajímavých lidí, kteří mně vždy při jakémkoli problému pomohli a stali se tak mojí oporou po celou dobu koná této stáže. Myslím si, že tato stáž velmi změnila můj názor jak na vědu, tak na lidi, kteří ve vědě pracují. Doufám, že ve svém budoucím vzdělávání budu moci čerpat ze skutečností, které jsem na této stáži nabyl.

8. Diskuze

8.1 Diskuze

Získaná data nám prozrazují, že růst polypyrrrolové vrstvy se chová zvláštním způsobem. Otázkou však zůstává, nakolik jsou námi získaná data vědecky cenná. Jelikož jsem přišel na pracoviště jakožto laik, nemůžu vyloučit své chyby, které vyplívají z mé odborné nezkušenosti. Myslím si, že především u růstové závislosti na čase jsou výsledky minimálně diskutabilní. Především pak nesrovnalosti, při degradaci jednou narostlého materiálu působí podivně. Jelikož jednou narostlý materiál by neměl opětovně ubývat. Nyní se nabízí jasná možnost chyby měření. Budeme-li opětovně studovat obrázek 7.1, zjistíme, že po započtení chyby je velmi pravděpodobná stagnace růstu. Tento jev může být způsoben, tím, že z počátku centralizovaný růst (popsaný jako semi) je mění v růst plošný, tedy mění se rychlost růstu v jednotlivých částech vzorku.

Avšak toto tvrzení je pouze teorií, kterou jsme neověřovali. Touto teorií naznačuji možný budoucí směr výzkumu těchto vrstev. Avšak především je potřeba zdůraznit, že před zahájením dalších navazujících experimentů, je zapotřebí ověřit výsledky dosavadních měření. Uvědomme si, že tyto experimenty byly provedeny pouze jednou, není tedy vědecky ověřena jejich opakovatelnost. Zde bych chtěl zdůraznit, že spíše než jasným potvrzením skutečností jsou tyto experimenty jakýmsi průzkumem do budoucna, který ukazuje v hrubých obrysech možné budoucí cesty. Jakožto zásadní hodnotím zjištění nelinearity růstu v závislosti na vzdálenosti katody od povrchu substrátu. Proto bych právě v této oblasti doporučoval provést důkladná měření, která by dokázala přesně popsat námi naznačenou teorii režimů růstu.

9. Slovník pojmů a zkratek

9.1 Slovník pojmů a zkratek

Odb. – odborný, odborná

FZÚ – fyzikální ústav

FZÚ AV ČR, v.v.i – Fyzikální ústav akademie věd České republiky, veřejná výzkumná instituce

Chem. – chemický, chemická

el. – elektrický, elektrická

AFM – Atomic Force Microscopy (mikroskop atomárních sil)

A – ampér, jednotka elektrického proudu

V – volt, jednotka elektrického napětí a elektrického potenciálu

mm – milimetr

nm – nanometr

μA – mikroampér

nA – nanoampér

μl – mikrolitr

kys. – kyselina

mM – milimolární

10. Zdroje informací

10.1

Anotace

[1] Nanotechnologie v medic%³%ADn%⁴%9B. In *Wikiskripta* [online]. Praha : MEFANET, 25. 2. 2011, stránka naposledy změněna 12. 3. 2011 [cit. 2011-03-13]. Dostupné z WWW: <http://www.wikiskripta.eu/index.php/Nanotechnologie_v_medic%³%ADn%⁴%9B/Nanomedic%³%ADna>

Úvod

[2] PACÁK, Josef. *Stručné základy organické chemie*. Praha : Nakladatelství technické literatury, 1975. 471 s.

[3] Cluster (physics). In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, 19 February 2005, last modified on 1 February 2011 [cit. 2011-03-13]. Dostupné z WWW: <[http://en.wikipedia.org/wiki/Cluster_\(physics\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Cluster_(physics))>.

[4] AFM. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, 7. 2. 2006, last modified on 7. 2. 2006 [cit. 2011-03-12]. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/AFM>>.

[5] Raman microspectroscopy#Raman microspectroscopy. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, 7 August 2002, last modified on 2 March 2011 [cit. 2011-03-12]. Dostupné z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Raman_microspectroscopy#Raman_microspectroscopy>.

Metodika

[6] Deionizovan%³%A1 voda. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, 12. 4. 2007, last modified on 16. 5. 2008 [cit. 2011-03-13]. Dostupné z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Deionizovan%³%A1_voda>.

[7] Profilometer. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, 21 September 2005, last modified on 14 January 2011 [cit. 2011-03-12]. Dostupné z WWW: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Profilometer>>.

[8] KLUIBER, Zdeňek, et al. *Fyzika před námi*. Praha : ARSCI, 2001. 116 s. ISBN 80-86078-06-X.

Teoretická část

[9] The mechanisms of pyrrole electropolymerization. *Chemical Society Reviews* [online]. 2000, 29, [cit. 2011-03-11].

Dostupný z WWW: <<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2000/CS/a807124a>>.

Praktická část

[10] Root mean square. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, 2 August 2002, last modified on 9 March 2011 [cit. 2011-03-13]. Dostupné z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Root_mean_square>.

10.2

Obrázky

Úvod

[1] Pyrol. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, 27. 12. 2007, last modified on 27. 12. 2007 [cit. 2011-03-11]. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Pyrol>>.

[2] Bilirubin. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, 30.1.2008, last modified on 6. 2. 2011 [cit. 2011-03-11]. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Bilirubin>>.

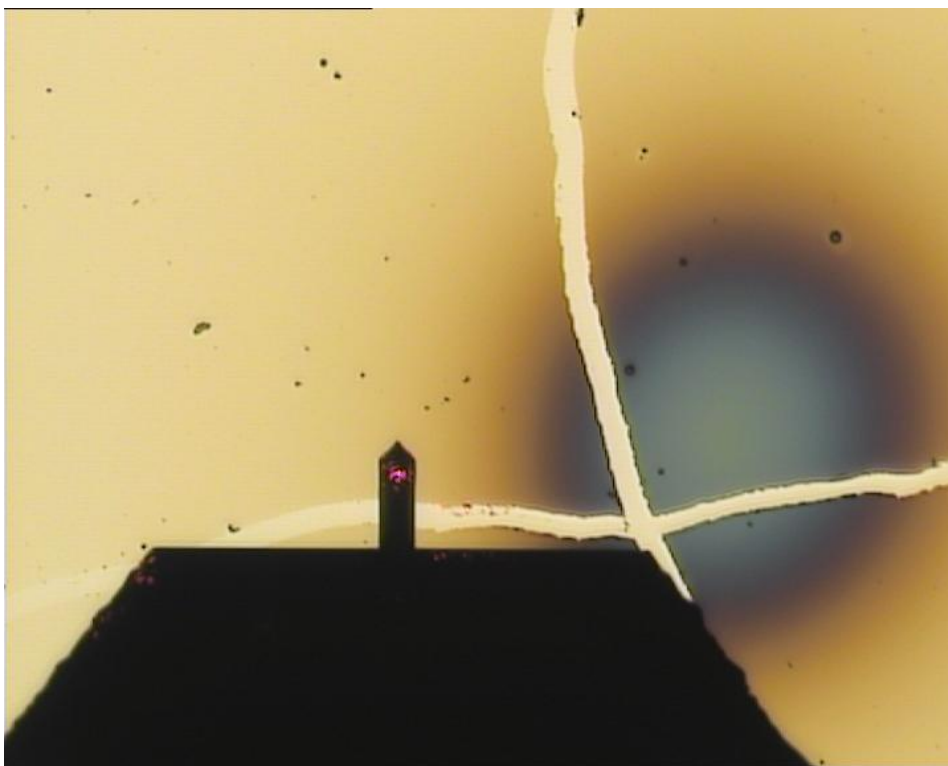
Teoretická část

[3] The mechanisms of pyrrole electropolymerization. *Chemical Society Reviews* [online]. 2000, 29, [cit. 2011-03-11].

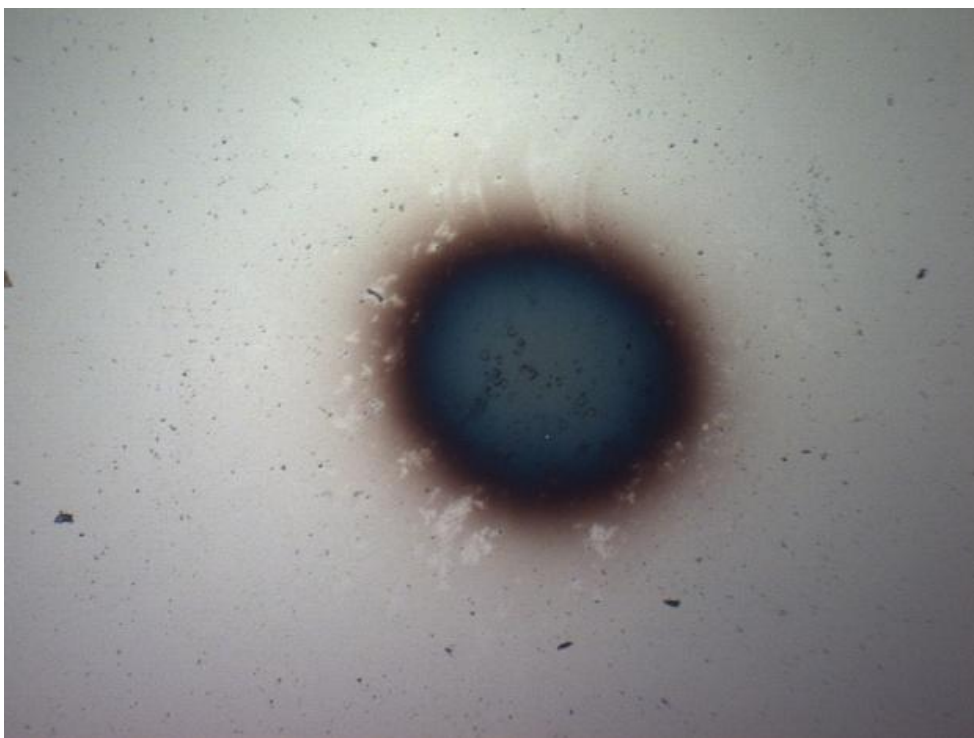
Dostupný z WWW: <<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2000/CS/a807124a>>.

11. Přílohy

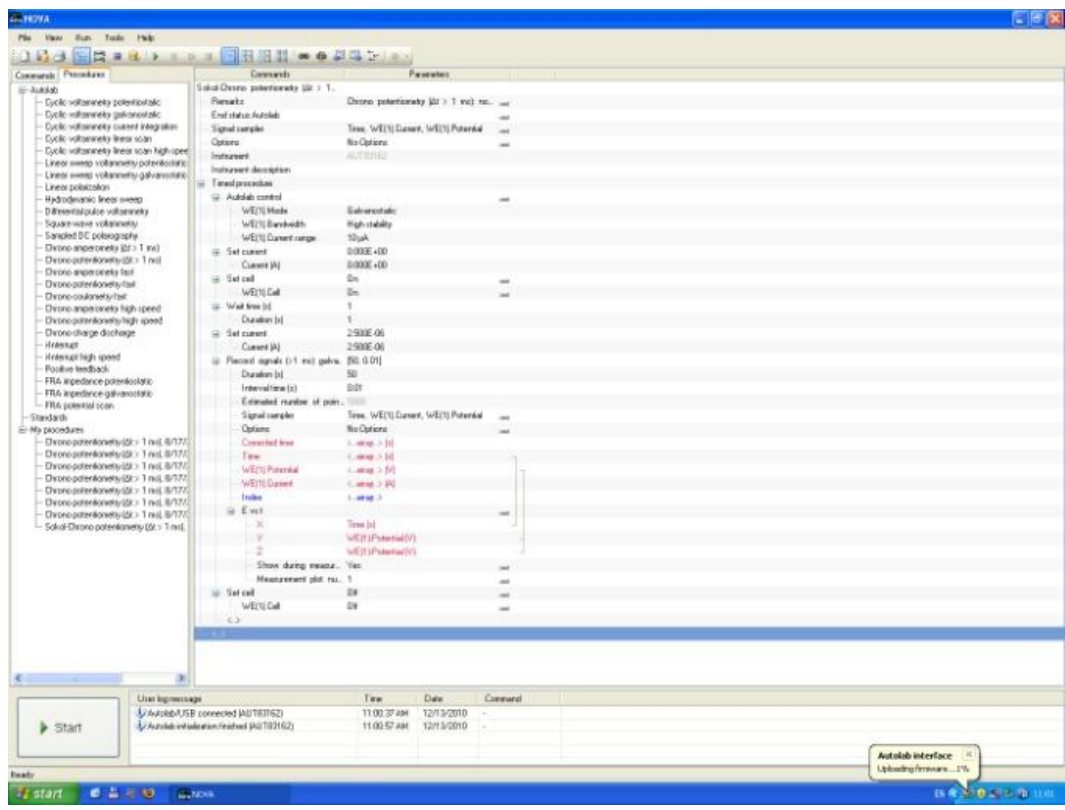
11.1 Obrázky



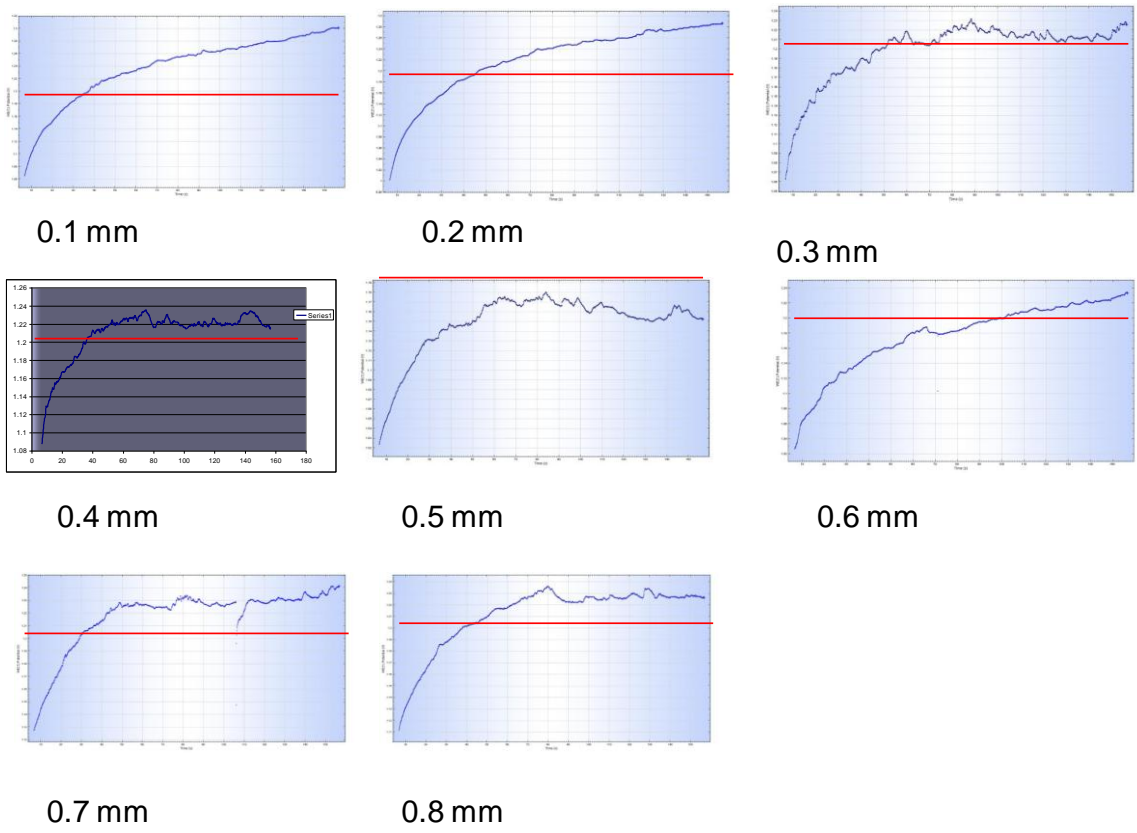
Hrot AFM přejíždějící nad polypyrrolovým vzorkem



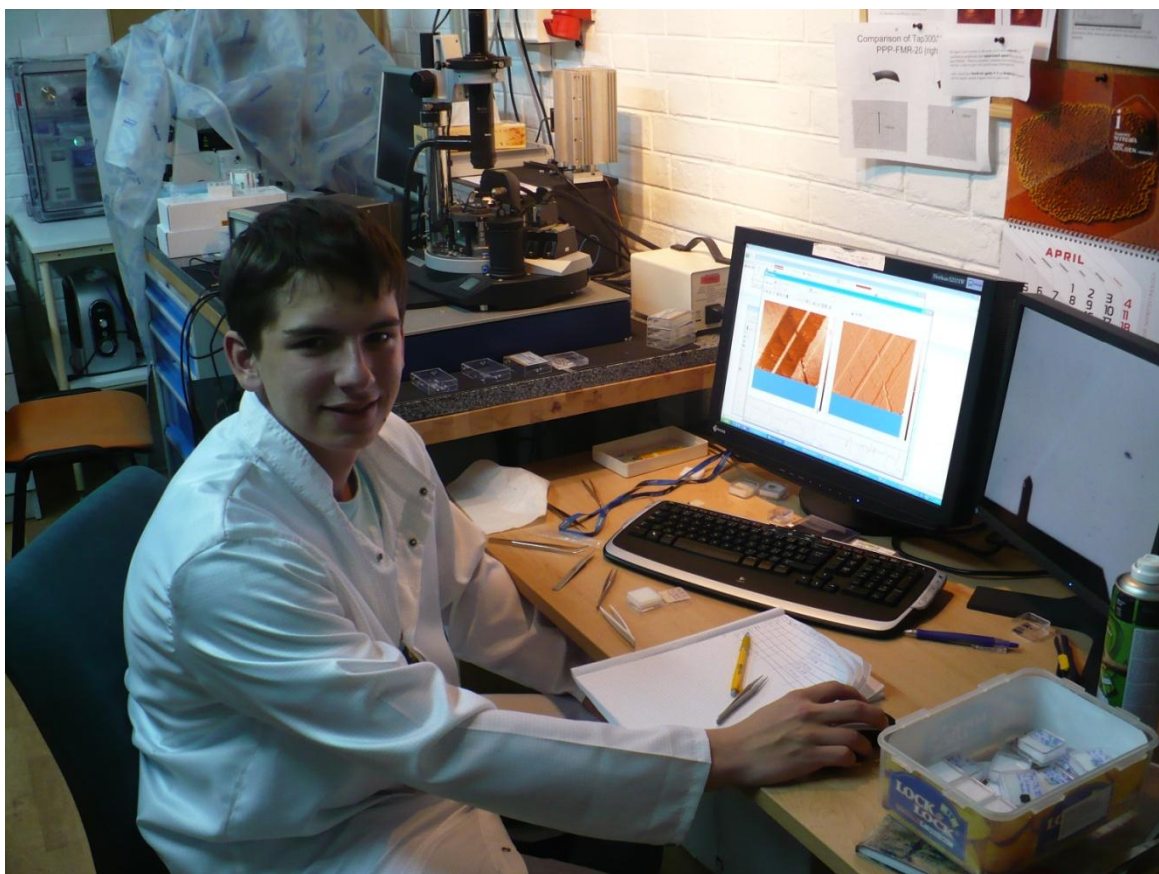
Polypyrrolová vrstva na platinovém substrátu



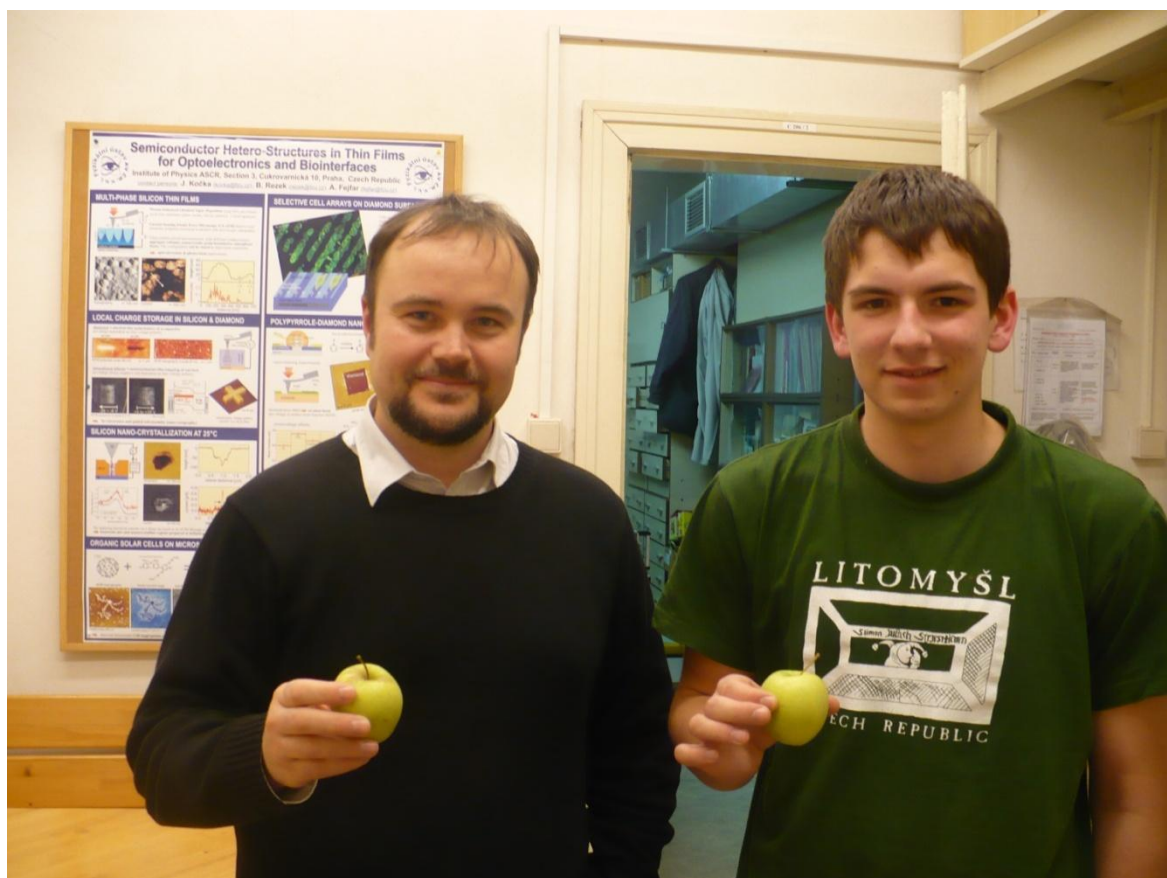
Otevřené příkazové okno software Nova, používaného při měření na potenciostatu



Porovnání osmi průběhů el. potenciálu, červená čára vytyčuje hodnotu 1,2 V



AFM měření



RNDr. Bohuslav Rezek Ph.D. na fotografii s autorem práce

11.2 Dokumenty

POLYPYRROLE MICROSTRUCTURES: SYNTHESIS, STRUCTURE, AND ELECTRONIC PROPERTIES

Bohuslav Rezek, Jan Čermák, Egor Ukraintsev, Hamideh Ranjbar, Jiří Sokol, Martin Ledinský, Jan Kočka

Institute of Physics ASCR, Cukrovarnická 10, 16200 Praha 6, Czech Republic

Corresponding author: rezek@fzu.cz

Merging organic molecules and inorganic materials is highly demanded for interfacing electronics with organic matter as well as in optoelectronics and computing. In these fields, miniaturization is desired for increased sensitivity, reduced costs, and novel applications. Nowadays, one of the main challenges is to assemble and connect molecules and inorganic materials into functional systems on microscopic scale in an easy and reproducible way [1,2]. Molecules with conjugated system of electrons, such as pyrroles and porphyrins, are of a particular interest as they exhibit both chemical sensitivity and optical activity [3,4]. Compared to other methods electrochemistry enables direct assembly of functional elements with electrode systems. For instance, electrochemical growth guided by electrolyte channels between gold electrodes is one of the practical approaches for fabrication of sensor arrays made of organic and metallic microwires [2]. Sensitivity of such microwires to pH and hydrogen was reported [2]. Details of the growth regimes, structure, and electronic properties of such PPy microstructures still remain to be elucidated though.

In this work, we present a study of planar and lateral electrochemical growth of PPy microstructures on platinum electrodes. Planar growth is realized between Pt film (50 nm) and Pt wire counter-electrode immersed in a small volume of electrolyte (1-5 μ l). We show that PPy growth regime (morphology, thickness, homogeneity) depends on electrode spacing (0.5-2 mm), growth current amplitude (1-5 μ A) and polarity (+/-) as well as growth duration (10-600 s). Using optimized process, in-plane PPy microwires are synthesized between lithographically patterned in-plane Pt microelectrodes (2-10 μ m spacing). The electrodes are coated by a 4 μ m layer of resin with 20 μ m opening on the electrode gap. Due to local synthesis the PPy microwires become electrically contacted by the platinum microelectrodes. Electronic transport characteristics in dark and under illumination display high non-ideality factor of 14 and a barrier height of 350-370 meV. The resulting hybrid microstructures are analyzed by optical microscopy, atomic force microscopy, and micro-Raman spectroscopy. Influence of electrochemical parameters on the PPy assembly and optoelectronic functionality are discussed.

References:

- [1] X. D. Cui et al., Science 294 (2001) 571
- [2] M. Yun et al., Nano Lett. 4 (2004) 419.
- [3] H. L. Anderson, Chem. Commun. (1999) 2323.
- [4] B. Rezek et al., Diam. Relat. Mater. 18 (2009) 249.

Konferenční příspěvek vytvořený ve FZÚ AV ČR, v.v.i. RNDr. Bohuslavem Rezkem Ph.D., který se přímo týká problematiky polypyrrolových vrstev a jehož součástí jsou i výsledky dosažené autorem práce