

Fotodegradace polysilanů

Bc. Pavel Urbánek

Diplomová práce
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Pavel URBÁNEK**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Fotodegradace polysilanů**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši.
2. Provedte experimentální studii degradace vybraných polysilanů UV zářením v prostředí vakua.
3. Interpretujte pozorované jevy, zejména s ohledem na projevy metastability.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

SCHAUER, F.; KURITKA, I.; SAHA, P.; NESPUREK, S. Ultraviolet photoinduced weak bonds in aryl-substituted polysilanes. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2007. Vol. 19, č. 7. ISSN 0953-8984.

SCHAUER, F.; KURITKA, I.; NESPUREK, S. UV degradability of aryl-substituted polysilylenes. *Polymer Degradation and Stability*, 2004. Vol. 84, č. 3, s. 383-391. ISSN 0141-3910.

MILLER, R.D.; MICHL, J. Polysilane High Polymers. *Chemical Reviews*, 1989. Vol. 89, č. 6, s. 1359-1410. ISSN 0009-2665.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Ivo Kuřitka, Ph.D.**
Centrum polymerních materiálů

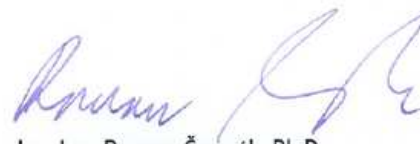
Datum zadání diplomové práce: **15. února 2010**

Termín odevzdání diplomové práce: **14. května 2010**

Ve Zlíně dne 15. února 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

V této práci je prezentována analýza vlivu procesních parametrů na fotoluminiscenci a UV degradaci homopolymeru poly[fenylmethylsilanu] a kopolymeru poly[dimethylsilan-fenylmethylsilanu]. Byl zde zkoumán vliv tloušťky filmu a typu rozpouštědla užíteho pro přípravu daného filmu. Pozorovaný fenomén metastability může být vysvětlen fázovou strukturou vznikající během přípravy vzorku.

Klíčová slova: Polysilany, UV degradace, fotoluminiscence, tenké vrstvy, metastabilita

ABSTRACT

In this thesis, a study of the influence of processing parameters on the photoluminescence (PL) of a homopolymer poly[methylphenylsilane] and a copolymer P[DMSi-MPSi] poly[dimethylsilane-methylphenylsilane] is presented. The effects of thickness of thin films and of the solvent used for thin films preparation were investigated. Observed metastability phenomena might be explained in terms of phase structure formed during sample casting.

Keywords: Polysilane, UV degradability, photoluminescence, thin film, metastability

Na tomto místě chci poděkovat Ivo Kuřítkovi za možnost zpracovat diplomovou práci pod jeho vedením. Dále bych poděkoval také své rodině a všem blízkým za nesmírnou podporu během let mého studia.

„Člověk od přírody baží po vzdělání.“

Aristoteles

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl jsem seznámen s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.
- jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně 14. 5. 2010



.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevýdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělků jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělků dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLYSILANY	12
1.1 STRUKTURA POLYSILANŮ	12
1.2 HISTORIE POLYSILANŮ.....	13
1.3 SYNTÉZA POLYSILANŮ.....	14
1.3.1 Wurtzova syntéza	14
1.3.2 Katalytická dehydrogenace.....	15
1.3.3 Elektroreduktivní syntéza.....	16
1.4 FYZIKÁLNÍ A OPTOELEKTRONICKÉ VLASTNOSTI POLYSILANŮ	17
1.4.1 σ - konjugace polysilanů	18
1.4.2 Absorbce světla a luminiscence	19
1.4.3 Optoelektronické vlastnosti polysilanů	19
1.5 DEGRADACE A METASTABILITA POLYSILANŮ	21
1.5.1 UV degradace polysilanů	22
1.5.2 Mechanismus degradace a metastability polysilanů.....	22
2 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	26
II PRAKTICKÁ ČÁST	27
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	28
3.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A POMŮCKY	28
3.2 POUŽITÁ APARATURA	28
3.3 MĚŘENÍ SPEKTER A DEGRADAČNÍCH KŘÍVEK.....	28
4 PŘÍPRAVA TENKÝCH VRSTEV	30
4.1 ČIŠTĚNÍ SUBSTRÁTU	30
4.2 DEPOZICE TENKÝCH VRSTEV	30
4.2.1 Příprava roztoků polysilanů	30
4.2.2 Depozice tenkých vrstev kapáním.....	30
4.2.3 Depozice tenkých vrstev metodou spin coatingu	31
5 FOTOLUMINISCENCE VRSTEV POLYSILANŮ	33
5.1 EXCITAČNÍ A EMISNÍ SPEKTRA POLYSILANŮ.....	33
5.1.1 Materiál - poly[fenylmethylsilan].....	33
5.1.2 Materiál – kopolymer poly[dimethylsilane-fenylmethylsilane]	34
5.2 DISKUZE EXCITAČNÍCH A EMISNÍCH SPEKTER POLYSILANŮ.....	35
6 FOTODEGRADACE POLYSILANŮ	37
6.1 DEGRADAČNÍ KŘIVKY POLYSILANŮ	37
6.1.1 Materiál - poly[fenylmethylsilan].....	37
6.1.2 Materiál – kopolymer poly[dimethylsilane-fenylmethylsilane]	38

6.1.3	Degradační křivky tenkých vrstev v logaritmické škále.....	39
6.2	DISKUZE VÝSLEDKŮ MĚŘENÍ DEGRADACÍ.....	40
7	ZÁVĚR.....	42
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	43
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	46
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	48
	SEZNAM ROVNIC.....	49
	SEZNAM TABULEK.....	50

ÚVOD

Hlavním cílem této diplomové práce je studium významné vlastnosti polysilanů - UV-degradability a souvislostí s metastabilitou a relaxacemi polysilanů, dále vliv okolních činitelů na procesy degradace resp. relaxace polysilanů (především vliv rozpouštědel a atmosféry a vliv rozpouštědla).

Práce je rozdělena na dvě hlavní části, teoretickou a praktickou část.

Teoretická část je rozdělena do dvou kapitol, první kapitola je zaměřena na popis polysilanů a je členěna na 5 podkapitol, stručný teoretický úvod do problematiky polysilanů je v první podkapitole, následuje popis historie syntézy těchto materiálů, který je řazen v podkapitole druhé, dále podkapitola třetí o současných možnostech syntézy polysilanů. Jsou popsány fyzikální a optoelektronické vlastnosti polysilanů v podkapitole čtvrté, na závěr je podkapitola pátá popisující UV-degradabilitu polysilanů a možnosti tvorby metastabilních stavů resp. možnosti relaxace.

Ve druhé kapitole jsou formulovány hlavní cíle práce.

Následuje praktická část, dělená do pěti kapitol. Třetí kapitola práce obsahuje popis zařízení a aparatur a použitých chemikálií a pomůcek. Čtvrtá kapitola uvádí popis přípravy tenkých vrstev pro další pokračování experimentu. Kapitola pátá uvádí výsledky měření fotoluminiscence, jejich popis a diskuzi. V šesté kapitole jsou uvedeny a shrnuty výsledky degračních měření polysilanů, je zde proveden jejich výklad a diskuze. Kapitola sedmá je zpracována jako závěr diplomové práce, jsou zde shrnuty nově získané poznatky a jejich možný aplikační dopad.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYSILANY

Polysilany jsou zvláštním druhem polymerů, kombinujícím v sobě vlastnosti jak anorganických materiálů (dáno hlavním křemíkovým řetězcem), tak vlastností vykazovaných organickými materiály (způsobeny postranními organickými skupinami navázanými na hlavní řetězec).

Zájem o tuto skupinu materiálů vzrostl poté, co byly objeveny jejich dobré elektrické a fotofyzikální vlastnosti [1]; mezi další významné vlastnosti polysilanů patří jejich UV-degradabilita [2]. S fotodegradabilitou souvisí vlastnost relaxace polysilanů, která má spojitost s tvorbou slabých vazeb a metastabilit. Studium těchto jevů je důležité pro určení chování polysilanů v průmyslových aplikacích, a tak možného posílení jejich aplikovatelnosti.

Uplatnění polysilanů v průmyslových aplikacích by bylo možné např. v litografii při vývoji rezistů pro záznam nanotisku jak v oblasti optiky, tak elektroniky při výrobě polovodičových diod a při výrobě solárních panelů.

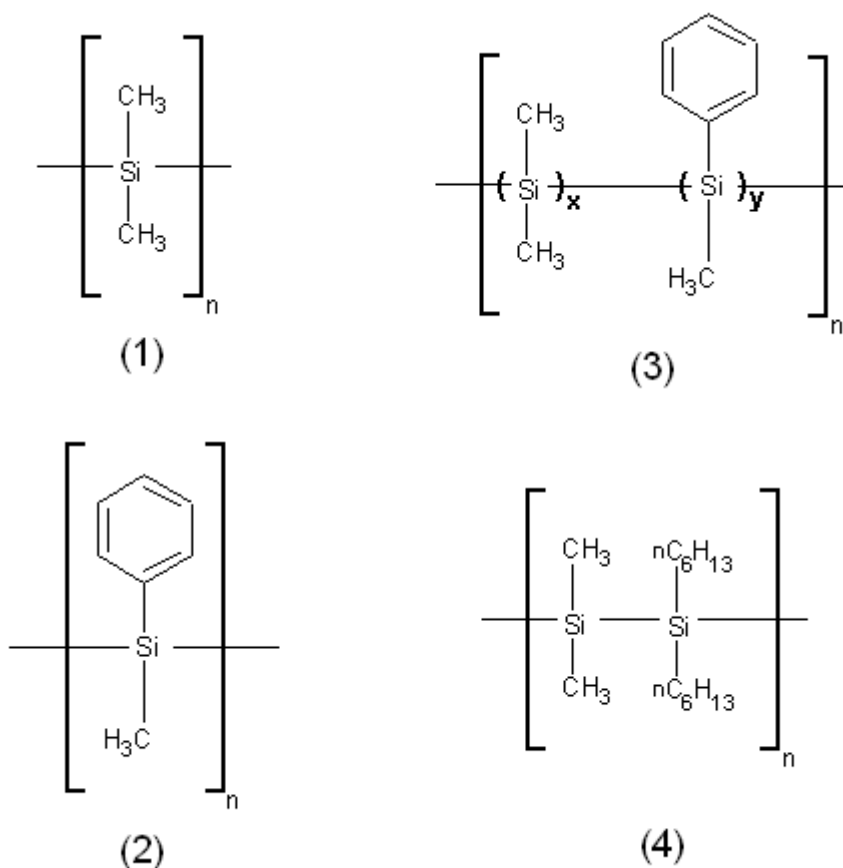
Poznámka k nomenklatuře:

Zdá se, že mezi výzkumnými pracovníky pohybujícími se v této oblasti, převládá konsenzus v nazývání materiálů, jejichž základem je hlavní křemíkový řetězec. Prosazuje se pojmenování polysilany, i když v některých zdrojích je občas uváděn pojem polysilylen. Název této skupiny materiálů je odvozován od organosilanů, ze kterých jsou polysilany syntetizovány a připravovány, jako např. dicyclohexyldichlorosilan, phenylmethyldichlorosilan atd., podobně jako např. u polyethylenu, i přesto, že alternující jednotka je methylová skupina, polymer byl nazván polyethylen, nikoliv polymethylen. Analogicky je tomu u polysilanů. I přesto, že alternující jednotka je silylenová $[R_2Si]_n$, název polymeru je odvozen od, při syntéze použitého, organosilanu. Taková tvorba názvu je sice v rozporu s názvoslovím IUPAC, nicméně polysilany již získaly své triviální názvy, které jsou zaužívané [2, 3]. Dále v textu bude užíván termín polysilany.

1.1 Struktura polysilanů

Polysilany jsou polymerní materiály, kde je hlavní řetězec tvořen atomy křemíku a na nich jsou vázány postranní molekuly organického typu. Mohou se značně lišit ve své struktuře i vlastnostech a to díky velkému počtu možných postranních substituentů. Lze připravit několik typově odlišných molekul polysilanů. Příklady jsou uvedeny na Obrázku 1. Homopolymer může mít strukturu $\{Me_2Si\}_n$, kde jsou dvě stejné postranní skupiny navázané

na atom křemíku - (1). Dále se může jednat o polymer typu $\{\text{PhMeSi}\}_n$, kde jsou na hlavní křemíkový řetězec vázány různé substituenty - (2). Stavba kopolymeru může být $\{(\text{Me}_2\text{Si})_x-(\text{PhMeSi})_y\}_n$, kde je nahodilé uspořádání jednotlivých bloků - (3), nebo může být $\{\text{Me}_2\text{Si}-\text{Si}(\text{nHex})_2\}_n$, kde se jednotky navzájem pravidelně mezi sebou střídají - (4)[1, 2].



Obrázek 1 Vybraní reprezentanti polysilanů. 1 – Poly[dimethylsilan]; 2 – poly[methylphenylsilane]; 3 – poly[dimethylsilan–fenylmethylsilane]; 4 – poly[dimethylsilan – di-n-hexylsilan].

1.2 Historie polysilanů

První oligomerní materiály s hlavním křemíkovým řetězcem se podařilo syntetizovat Kippingovi a jeho spolupracovníkům v roce 1920 [4]. Směr bádání těchto pracovníků byl hlavně v oblasti reakcí alkalických kovů s diorganodichlorosilany, vedoucích k izolaci množství křemíkových cyklů. Syntézy, které byly dále provedeny, stále poskytovaly cyklické produkty (šestičlenné kruhy), i přes fakt, že alkalický kov (Li) byl nahrazen slitinou (Na/K). Pokud byly reakce prováděné za kontrolovaných podmínek, bylo dosaženo cyklic-

kých produktů o velikosti kruhu 5 – 35 Si atomů. První příklad polymerního produktu se podařilo uvést Burkhardovi, když připravil poly[dimethylsilan] - $[\text{Me}_2\text{Si}]_n$ [3].

Problémy s formou (tuhá, v běžných organických rozpouštědlech špatně rozpustná pevná látka) a s charakterizací těchto materiálů byly příčinou malé pozornosti, která jim byla věnována, a nenašla se pro ně možnost praktického použití.

Až syntéza karbidů křemíku Yajimou a jeho spolupracovníky [10] vnesla opět pozornost do oblasti studia těchto materiálů. V roce 1981 Robert West připravil první stabilní disilan [3]. U disilanů se jevila možnost jejich využití jako prekurzorů k přípravě na polymery (obdobným způsobem adiční polymerací jako u olefinů), proto byla vyvinuta celá řada disilanů. Zajímavě se jevila možnost navázat k atomům křemíku různé substituenty.

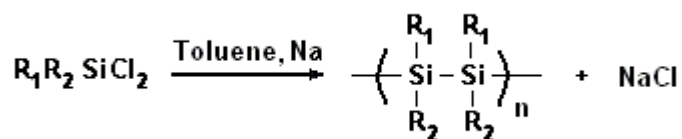
Ačkoliv bylo syntetizováno velké množství stabilních disilanů, ukázalo se, že při polymeraci nejsou vhodnými monomery, a proto se jich při přípravě polysilanů využívá minimálně [1-3, 5].

1.3 Syntéza polysilanů

V dnešní době existuje již několik cest úspěšné syntézy polysilanů. Nejstarší metodou (využitou a popsanou už Kippingem) je tzv. Wurtzova syntéza, založená na reakci diorganodichlorosilanu s alkalickým kovem. Novější metoda, katalytická dehydrogenace, spočívá v dehydrogenaci primárních silanů za použití katalyzátorů. Dalším způsobem efektivní syntézy polysilanů je elektroreduktivní metoda [3, 5, 6].

1.3.1 Wurtzova syntéza

I přes veškeré nedostatky, zůstává Wurtzova syntéza, nejvíce využívanou procedurou přípravy polysilanů [1, 3]. Je to zvláště pro všeobecnou aplikovatelnost alkyl/aryl dichlorosilanů. Reakce je schematicky znázorněna v Rovnici 1.



Rovnice 1 Schéma Wurtzovy syntézy podle Kippinga.

Jedná se o kondenzační reakci, která se provádí přidáním diorganodichlorosilanu do vařícího rozpouštědla, v němž je dispergován alkalický kov (používá se především Na). Jako rozpouštědlo se volí toluen (dobré rozpouštěcí vlastnosti pro alkyl a aryl polysilany), dále tetrahydrofuran, xylen, dekan aj. Rozpouštědlo s alkalickým kovem musí být dobře mícháno, teplota je zpravidla v oblasti bodu tání alkalickým kovu. Protože se jedná o vysoce exotermní reakci, musí být dbáno na bezpečnost, dobré chlazení, bez přístupu vlhkosti apod.. Celá reakční směs je po úplném přidání dichlorosilanu a době polymerace (2 – 4 hodiny) chlazená a polymer je vysrážen přidávkem alkoholu (methanolu, nebo iso-propanolu). Zbytek NaCl je promyt vodou. K přečištění výsledného produktu se provede opětovná precipitace v toluenu, s užitím methanolu jako srážedla [3, 6].

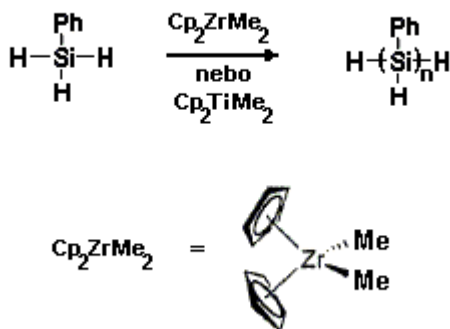
Užití K, nebo slitin Na-K, které mají vyšší reaktivitu, vede k produktům s nižším polymeračním stupněm. Naopak použití THF namísto toluenu vede k produktu s vyšší molekulovou hmotností ($M_n = 10\ 000 - 45\ 000$) a větší výtěžnosti (50 – 85 % namísto 50 – 60 % při použití toluenu) již za teplot okolo 65 °C.

V průběhu polymerace může docházet ke snižování rychlosti reakce. To je dáno postupným obalováním aktivních míst (dispergovaných částic alkalických kovů v rozpouštědle) rostoucími polymerními řetězci a vznikem difúzní bariéry pro molekuly monomeru. Tento jev může mít za následek nižší molekulovou hmotnost produktu a nízký výtěžek reakce. S výhodou však lze průběh reakce modifikovat přidávkem malého množství crown etheru, který aktivuje povrch částic alkalického kovu [3].

1.3.2 Katalytická dehydrogenace

Katalytická dehydrogenace je další možný způsob přípravy polysilanů. Bylo zjištěno, že vhodnými katalyzátory pro tuto reakci jsou metallocenové sloučeniny typu Cp_2ZrMe_2 nebo Cp_2TiMe_2 , které katalyzují konverzi primárního arylovaného silanu za pokojové teploty na polysilan s krátkým hlavním řetězcem typu $H-(PhHSi)_n-H$ obsahujícím koncové vazby Si-H [6].

Pokrok ve vývoji této metody přípravy polysilanů umožnil získání produktů až o 80 atomech Si v hlavním řetězci. Ačkoliv to není zdaleka vysokomolekulární produkt, je tato třída materiálů velmi zajímavá z důvodu, že obsahuje velmi reaktivní Si-H skupiny, které umožňují další modifikační reakce.



Rovnice 2 Schematické vyjádření alternativního způsobu přípravy polysilanů - dehydrogenační syntézy [2].

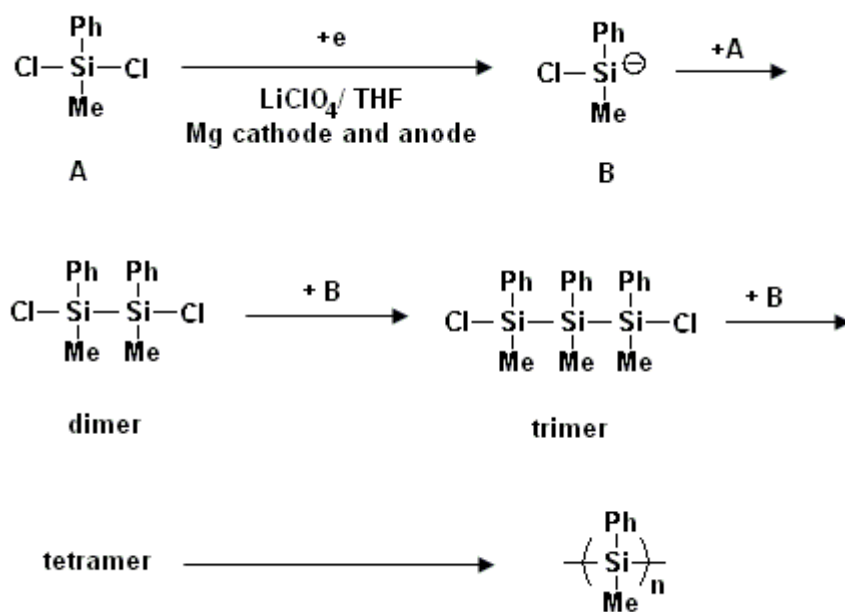
Princip této reakce je rozštěpení vazby Si-H na silanu resp. M-H (M=kov) na katalyzátoru za současného „soutěžení“ při přechodné tvorbě vazeb Si-M a eliminace H₂. Vzniká tak molekula typu L_nM-Si(H₂)Ph, která dále reaguje s jinou molekulou silanu přes aktivovaný stav. Dojde ke vzniku vazeb Si-Si a dále k vazbě vodíku na katalyzátor, tedy vzniká L_nM-H.

Vznikají především nízkomolekulární produkty a to ze dvou důvodů. 1) Katalyzátory L_nM-H jsou aktivní také směrem k vazbám Si-Si. 2) Během polymerace celá reakční směs zvýší řádově svou viskozitu (gel efekt), a tak se sníží přístup aktivních míst katalyzátoru k rostoucímu řetězci polymeru.

I přes nízkou molekulární hmotnost výsledného polymeru může být tato metoda přípravy přínosná a to především z hlediska přípravy funkčních polysilanů [3, 6, 7].

1.3.3 Elektroreduktivní syntéza

Tento způsob přípravy byl vyvinut tak, aby nebylo nutné zavádět drastické reakční podmínky jako např. u Wurtzovy (Kippingovy) syntézy, která je tak značně limitovaná v typech substituentů na monomeru. Hlavní cesta elektroreduktivní syntézy vede přes radikálovým mechanismus, jak je naznačeno v Rovnici 3. Vhodnou volbou elektrod a reakčního prostředí, jakožto i podmínek reakce, např. sonifikace v ultrazvuku, koncentrace monomeru, lze docílit produktu o polymerizačním stupni až 31 000, nicméně s malým výtěžkem. Výtěžek 80 % byl pozorován u produktu, který dosáhl polymerizačního stupně 9 900 [8].



Rovnice 3 Znárodnění průběhu přípravy polysilanů elektroreduktivní metodou podle [8].

I přes to, že byly s různou úspěšností vyzkoušeny různé metody, zůstává nejrozšířenějším způsobem přípravy polysilanů Wurtzova syntéza. Distribuce molekulových hmotností při syntéze PMPSi je rozdělena na tři hlavní frakce: 1. oligomerní frakci tvořící převážně cyklické pentametry a hexametry, 2. široká dominantní frakce odpovídá stupni polymerace 35-40 a 3. menší a úzká frakce dosahuje stupně polymerace 50 000 [9].

1.4 Fyzikální a optoelektronické vlastnosti polysilanů

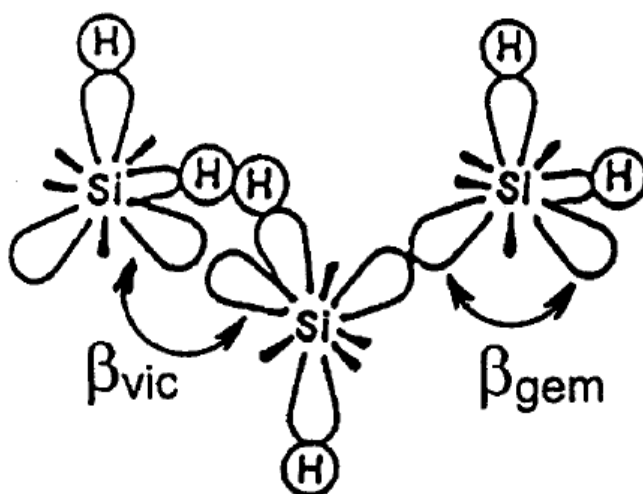
Mnoho fyzikálních vlastností polysilanů závisí na druhu postranních substituentů, a tak se mohou tyto vlastnosti lišit případ od případu [11 - 13]. Polysilany jsou semikrystalické polymery s teplotou skelného přechodu spadajícího do velmi širokého teplotního intervalu. T_g se pohybuje v rozmezí od $-75\text{ }^\circ\text{C}$ až do výše okolo $+120\text{ }^\circ\text{C}$. Polysilany s dlouhými postranními alkylovými skupinami jako např. poly[methyl-n-hexylsilan] mají teplotu skelného přechodu v oblasti okolo $-75\text{ }^\circ\text{C}$. U polysilanů, jež mají alkylové skupiny kratší, nebo obsahují skupiny arylové, se T_g pohybuje kolem $0\text{ }^\circ\text{C}$ resp. v horní oblasti intervalu teplot skelného přechodu (kolem $+120\text{ }^\circ\text{C}$). Polysilany jsou skupinou polymerů, která je dosti stálá bez výraznější degradace až do oblasti teplot $200 - 300\text{ }^\circ\text{C}$ [12].

Většina polysilanů je rozpustná a rozpouští se v běžných organických rozpouštědlech (např. THF, toluen, chloroform aj.). Rozpustnost klesá s rostoucí krystalinitou polymeru,

přičemž čím delší je postranní alkylová skupina, tím nižší je krystalinita a tím vyšší je rozpustnost polysilanu [11].

1.4.1 σ - konjugace polysilanů

Polymery jsou obecně považovány za nevodivé (elektrická vodivost 10^{-13} S/m), nicméně připojením vhodných substituentů, či dopováním lze dosáhnout vodivostních vlastností polovodičů (elektrická vodivost až 10^{-4} S/m) [11].

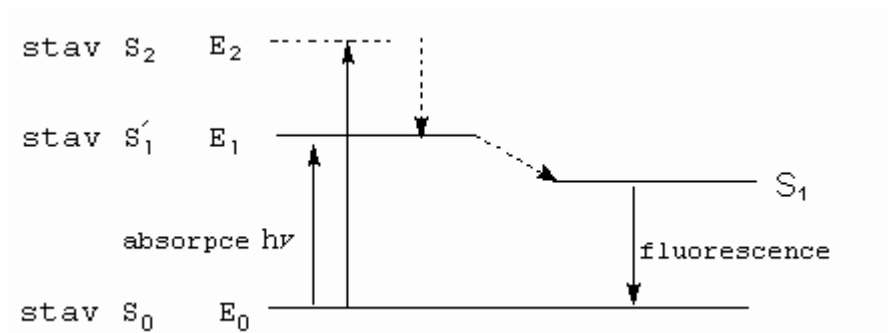


Obrázek 2 Schematické znázornění β_{vic} a β_{gem} orbitalů k výkladu σ konjugace na hlavním křemíkovém řetězci [13].

U polysilanů je vodivost zapříčiněna σ konjugací (Obrázek 2), na rozdíl od polymerů s hlavním uhlíkovým řetězcem, kde je vodivost způsobována konjugovaným systémem dvojných nebo trojných vazeb, a tím delokalizací π vazebných elektronů. σ konjugace je poněkud složitější podstaty než-li π konjugace, protože se jedná o delokalizaci σ vazebných elektronů mezi křemíkovými sp^3 hybridními orbitaly, které jsou v trans konformaci. Stupeň delokalizace podél hlavního křemíkového řetězce je dán poměrem jednotlivých příspěvků β_{vic} a β_{gem} , znázornění je na Obrázku 2. β_{vic} příspěvek je dán rezonanční interakcí mezi dvěma sousedními sp^3 orbitaly atomů křemíku, které vytváří vazbu Si-Si. β_{gem} je rezonanční interakce mezi dvěma sp^3 orbitaly stejného atomu křemíku. Ideální delokalizace v σ konjugovaném systému pak nastává, pokud je poměr β_{vic} a β_{gem} roven jedné a řetězec je v ideální all-trans konformaci [14 – 17].

1.4.2 Absorbce světla a luminiscence

Studium světelné absorpce resp. emise může být využito k určení energetické struktury daného materiálu [18]. Energie pohlcených (absorbovaných) fotonů záření je ekvivalentní k energii potřebné pro dosažení excitovaného stavu elektronů materiálu. Kvantově mechanický popis chápe excitaci jako přechod ze základního energetického stavu do excitovaného stavu. Systém v excitovaném stavu se nenachází v rovnováze, proto se do ní snaží dospět relaxací na nižší energetické hladiny. Pro úplnou relaxaci z excitovaného stavu do stavu původního někdy dochází k emisi fotonu – tento jev se nazývá fotoluminiscence, v některých případech může nastat relaxace nezářivá. Jablonskiho diagram na Obrázku 3 popisuje procesy spojené s absorpcí, excitací a fotoluminiscencí.

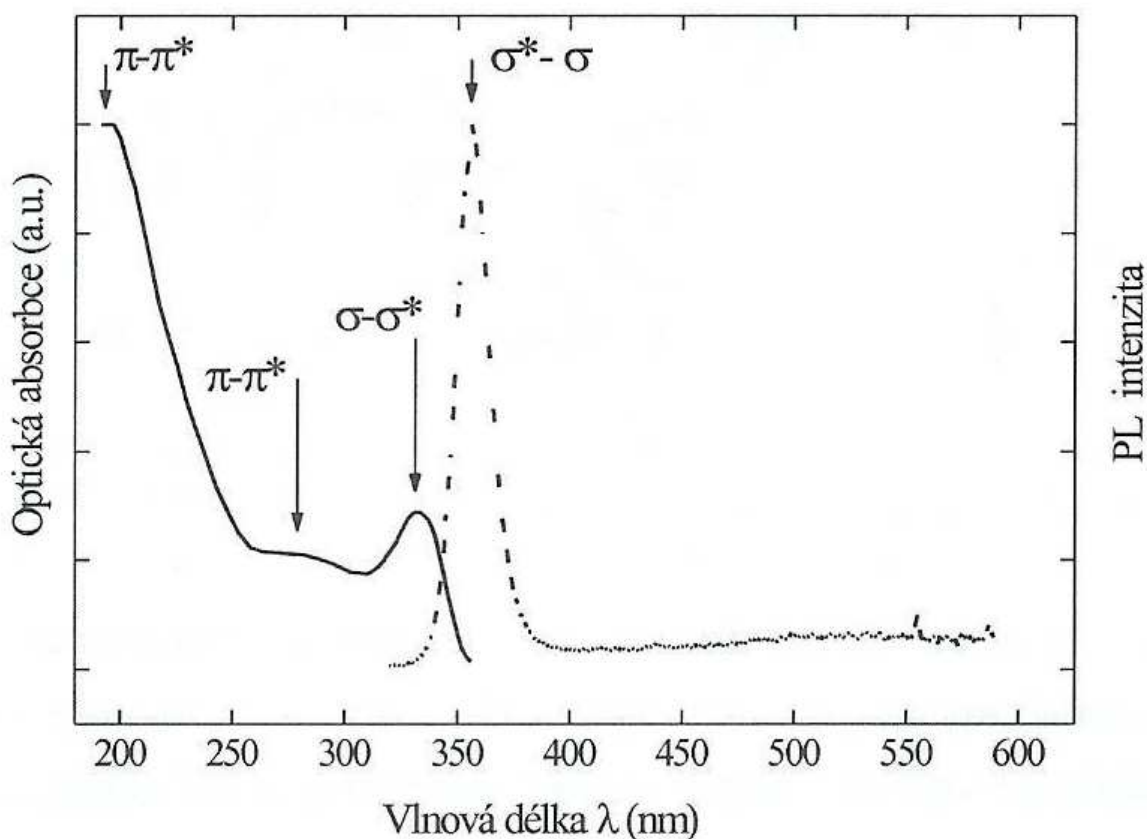


Obrázek 3 Schematické znázornění procesu fotoluminiscence, podle [18].

Protože k emisi záření dochází ze zčásti zrelaxovaného energetického stavu odlišného od stavu odpovídajícího absorpci, existuje rozdíl mezi absorpčním a odpovídajícím emisním spektrem. Tento rozdíl mezi posunem maxim absorpce a PL se nazývá Stokesův posun [18].

1.4.3 Optoelektronické vlastnosti polysilanů

Polysilany jsou materiály opticky aktivní, vykazující jak absorpci, tak i fotoluminiscenci v UV oblasti, což úzce souvisí s jejich elektronovou strukturou a tvorbou excitonu na hlavním křemíkovém řetězci [14].



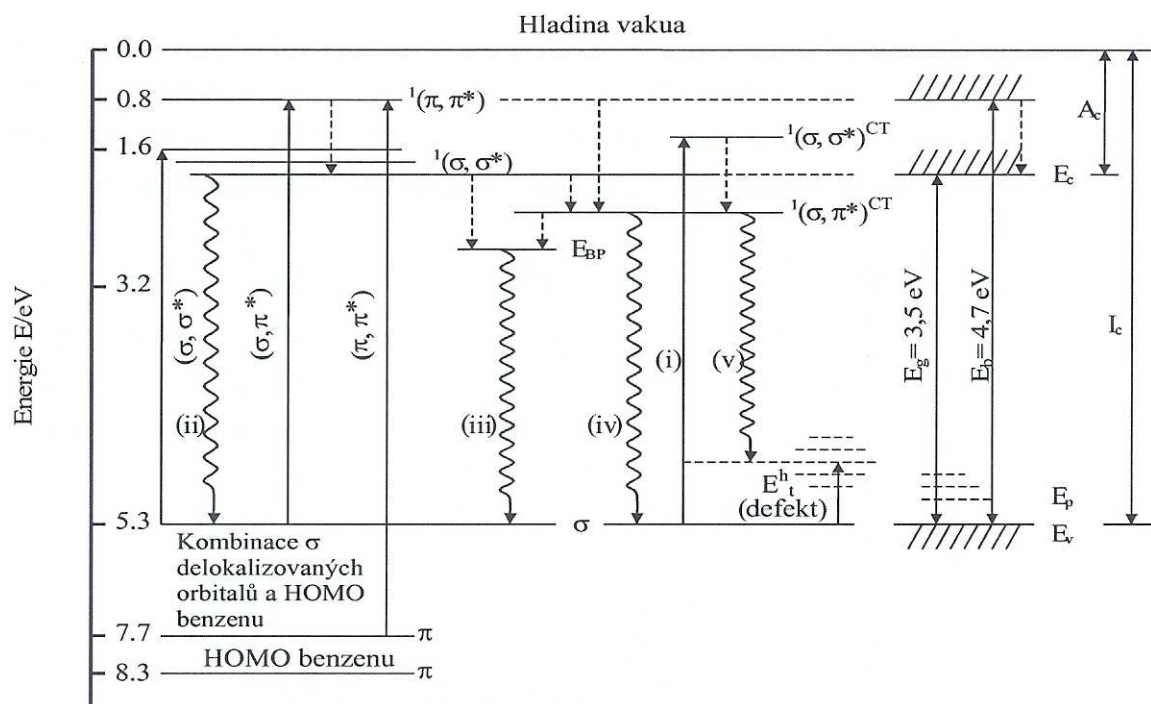
Obrázek 4 Absorbční a PL (přerušovaná čára) spektrum u PMPSi podle [21].

Absorbční spektrum obsahuje tři hlavní pásy s maximy absorpce při vlnových délkách 340 nm, 280 nm a 195 nm. První pás (340 nm) je spojen s přechodem delokalizovaného elektronu σ , σ^* na křemíkovém hlavním řetězci, příspěvek k absorpci je tím větší, čím delší je hlavní řetězec [20]. Absorbční pás okolo 280 nm je spojován s přechodem σ , π^* na postranních fenylových skupinách. Absorbční pás v oblasti okolo 200 nm je spojen s přechodem π , π^* [17, 20].

Pro PMPSi je u PL spektra typický ostrý pík excitonového typu v oblasti 360 ± 5 nm, při čemž jsou excitony lokalizovány na hlavním křemíkovém řetězci a mohou podél něho difundovat [16, 17]. Pro kopolymer P[DMSi-MPSi] byl tento pík zaznamenán v rozsahu 355 ± 5 nm.

Energetický diagram, znázorněný na Obrázku 5, popisuje přechodové jevy ve struktuře polysilanu při absorpci a emisi záření. Levá část diagramu je vztažena k fenylovému substituentu, pravá část je vztažena k materiálu v pevném stavu [16]. Energetický přechod (i) odpovídá excitaci polymeru. Luminiscence v oblasti okolo 355 nm je spojena s přechodem σ , σ^* a zářivou rekombinací, tomu odpovídá přechod (ii). Luminiscence v oblasti okolo

vlnové délky 500 nm je částečně spojena s přechody z bodů větvení polymerního řetězce E_{BP} (iii). Přenos elektronu přeskokem z jednoho Si řetězce na druhý vede k vytvoření $^1(\sigma - \sigma^*)^{CT}$ stavu, jedná se o mezimolekulární přenos. Intramolekulární přenos $^1(\sigma - \pi^*)^{CT}$ vzniká přeskokem náboje z Si řetězce na fenylovou skupinu. Fluorescence v oblasti 415 nm je spojena právě s tímto stavem (iv). Štěpení křemíkového řetězce vede k tvorbě defektních stavů, děr o energii E_t^h . Interakce intramolekulárních excitonů a děr lokalizovaných v místech o energii 0,45 eV (E_t^h stav) vede ke vzniku emisního pásu v rozsahu vlnových délek 520 – 540 nm – přechod (v) [15 – 17, 19].



Obrázek 5 Energetický diagram pro PMPSi, podle [16].

Generování nosičů elektrického náboje, jako jsou polarony a excitony, jsou složité, mnohastupňové procesy související s absorpcí dopadajících fotonů a mohou být ovlivněny řadou mikrofyzikálních podmínek [14 – 17, 19].

1.5 Degradace a metastabilita polysilanů

Degradace materiálu je v dnešní době jedním z hlavních kritérií, kterému je věnována značná pozornost, neboť je určující pro konečnou praktickou aplikaci daného materiálu. Polysilany jsou obzvláště citlivé materiály na UV záření, při němž proces degradace je podrobně zkoumán a u těchto materiálů již byly stabilita a procesy degradace popsány řadou metod a modelů [22].

1.5.1 UV degradace polysilanů

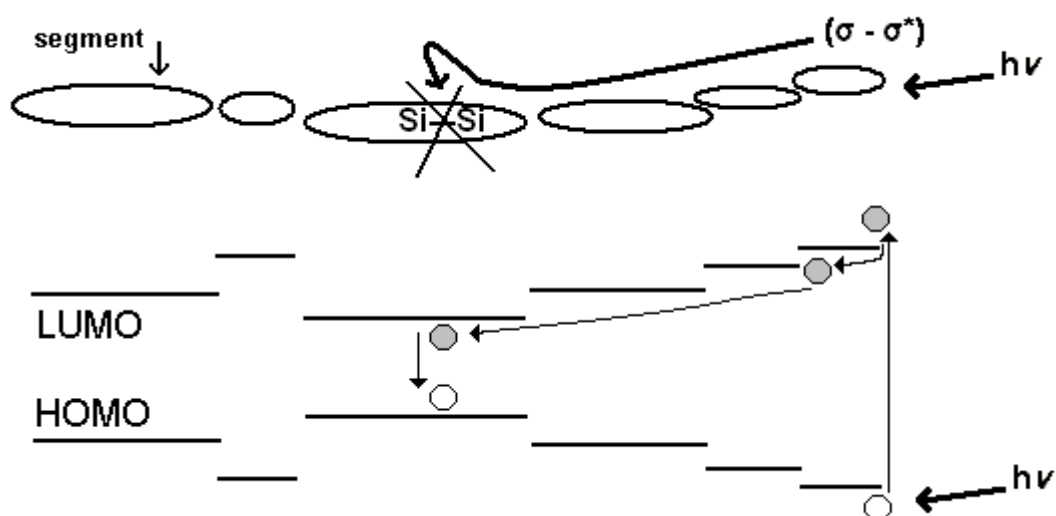
Jako vhodný nástroj ke zkoumání degradačních procesů u polysilanů se jeví fluorescence spektroskopie [23]. Materiálové změny, projevující se změnou absorpčních a emisních charakteristik polysilanů, jsou vyvolány UV zářením, proto se hovoří o UV degradaci polysilanů. Při excitaci materiálu může docházet ke štěpení Si-Si řetězce, k síťování, k tvorbě radikálů nebo k tvorbě volných nosičů náboje. Z hlediska aplikací polysilanů je velmi důležitou vlastností jejich stabilita, metastabilita, popř. degradabilita. Při využití polysilanů jako rezistů v litografii je dokonce jejich UV degradabilita žádoucí, naopak při vývoji světlo emitujících diod je důležitá jejich UV stabilita.

Štěpení vazeb v hlavním polymerním řetězci má za následek snižování optické absorpce a snížení PL intensity [23 – 26].

UV degradace PMPSi vede k poklesu intenzity excitonového píku na 355 ± 5 nm, přičemž oblast luminiscence ve viditelné části spektra je téměř neměnná. Časová závislost degradace polysilanů je v souladu s myšlenkou postupného štěpení hlavního řetězce od nejdelších segmentů [24].

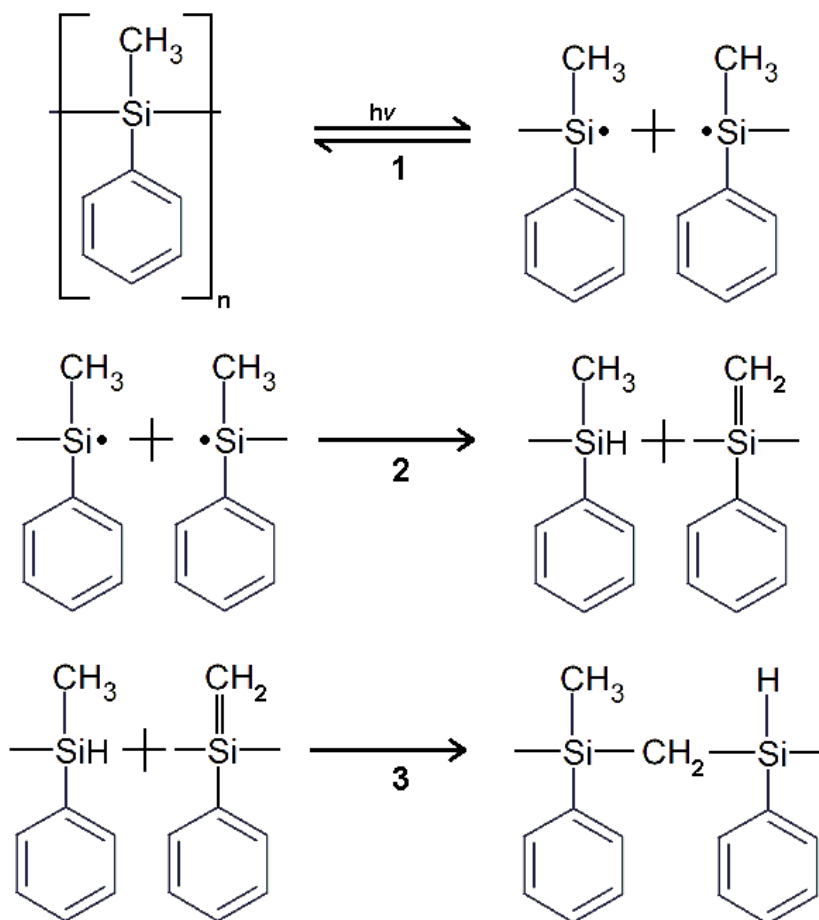
1.5.2 Mechanismus degradace a metastability polysilanů

V současnosti je koncept degradace polysilanů založen na tvorbě „slabých“ vazeb a jejich štěpení za určitých podmínek. Teoretickými výpočty bylo odvozeno, že přechod ($\sigma^* - \sigma$) vede ke štěpení Si-Si vazby. Tento děj probíhá tak, že excitovaný stav putuje podél řetězce k delším segmentům, které mají nižší potenciální energii, a na nich dojde k již zmíněnému přechodu ($\sigma^* - \sigma$) a štěpení vazby, jak je možné vidět na Obrázku 6 [21, 27].



Obrázek 6 Schematické znázornění štěpení Si-Si vazby, podle [21].

Pokud se proces degradace vyjádří zjednodušenými chemickými rovnicemi, pak lze proces absorpce, tvorbu metastabilních stavů, respektive rozpad křemíkových vazeb popsat, jak je uvedeno v Obrázku 7. Absorbce záření a vznik radikálů (Rovnice 1 na Obrázku 7) je za jistých podmínek v pevné fázi vratným procesem, přičemž může docházet k rekombinaci a opětovnému vzniku Si-Si vazeb. Rovnice 2 na Obrázku 7 udává případ, kdy nenastanou vhodné podmínky pro rekombinaci radikálů a dojde k přesmyku atomu vodíku na křemík jedné části řetězce a vytvoření dvojné vazby na atomu křemíku druhé části řetězce. Nicméně dvojná vazba na křemíku je velmi málo stabilní, a tak nastane přemostění methylenovým můstkem mezi oběma částmi původního polysilanového řetězce (Rovnice 3 na Obrázku 7) za vzniku karbosilanu [21].

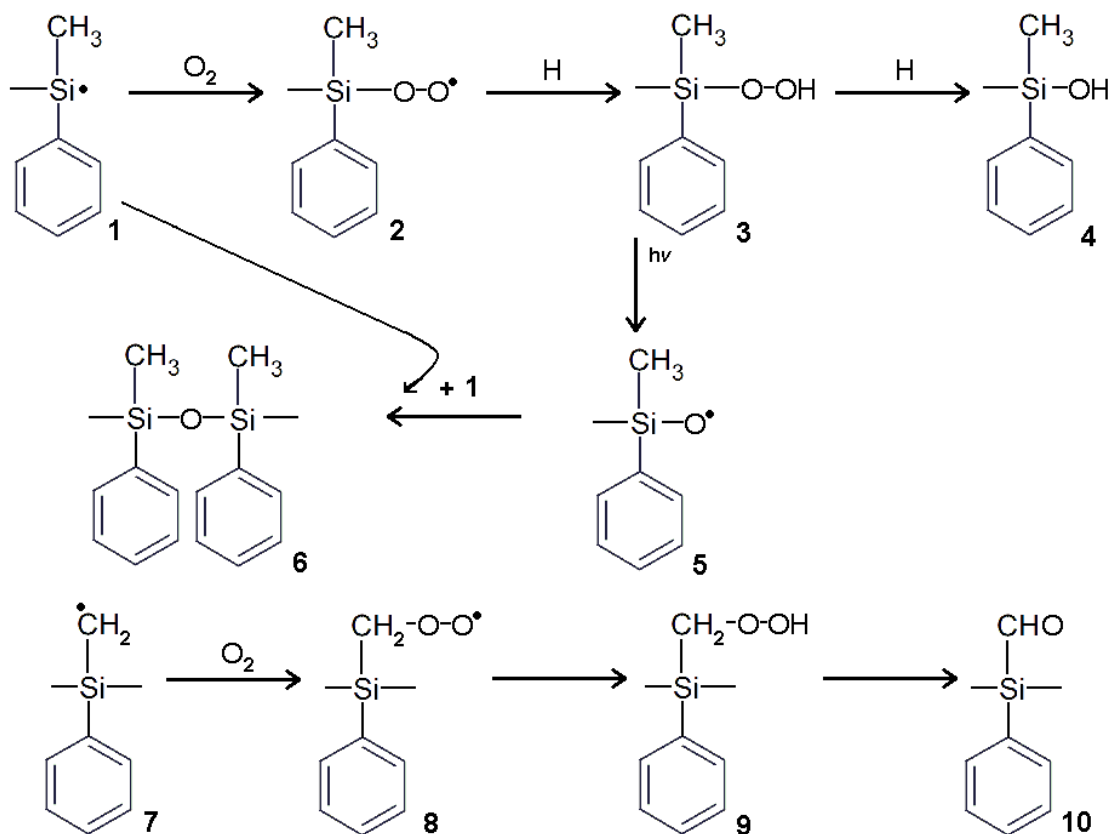


Obrázek 7 Degradační procesy bez přítomnosti kyslíku, podle [21].

Řadou studií bylo prokázáno, že jev metastability, degradace a relaxace vlastností polysilanů souvisí s excitací elektronů σ a tvorbou tzv. slabých vazeb, které jsou předstupněm rozpadu na dva radikály (v Rovnici 1, Obrázek 7), přičemž dochází k oddálení atomů křemíku od sebe vlivem excitonu [28]. Slabé vazby vytváří záchytné elektronové stavy v energetickém rozmezí 0,45 – 0,55 eV nad nejnižším neobsazeným molekulárním orbitalem (LUMO). Proces regenerace slabých vazeb je možné urychlit temperováním materiálu, přičemž aktivační energie takového procesu byla stanovena na 0,65 eV v bezkyslíkatém prostředí [21, 28, 30].

Naopak v prostředí, které obsahuje vzdušný kyslík, probíhají degradační procesy polysilanů nevratně a to mnohem větší rychlostí [29]. Bylo prokázáno, že při degradaci dochází ke vzniku Si radikálů (1 na Obrázku 8), které při další možné reakci se vzdušným kyslíkem tvoří peroxylové radikály (2). Peroxylové radikály se mohou při „polapení“ vodíkového atomu měnit na hydroxyly (3), které dále při dostatečném množství vodíku degradují na silanoly, anebo se mohou fotolyzovat na siloxylové radikály (5). Tyto pak při reakci s Si

radikály (1) tvoří siloxany (6). Methylové radikály (7) mohou vzniknout při reakci PMPSi s Si radikály (1), jejich reakcí se vzdušným kyslíkem může vzniknout peroxylový radikál na bočním substituentu (8), přes hydroperoxydy (9) může pokračovat degradační proces až po vznik karbonylových sloučenin (10) [27 - 29].



Obrázek 8 Degradační procesy polysilanů za přítomnosti kyslíku, podle [29].

Pokles intenzity excitonového píku v průběhu degradace vykazuje téměř ryzí exponenciální závislost. Posun maxima excitonového píku ke kratším vlnovým délkám je přisuzován zkracování konjugační délky segmentů polymeru během degradace.

Polysilany jsou silně náchylné k fotooxidaci, proto, aby bylo možné je prakticky aplikovat, je nutné využít fotostabilizátorů, které fungují na principu intramolekulárního přenosu protonu. Použitím sloučenin jako např. Tinuvin, Hostavin, nebo Sanduvor lze významně u polysilanů zpomalit procesy fotodegradace, což je žádoucí z hlediska možné aplikace při výrobě LED diod [29].

2 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Tato diplomová práce je zaměřena na studium polysilanů, tj. materiálu se speciálními opto-elektronickými vlastnostmi, vlastnostmi metastability a UV degradace. Na základě zadání diplomové práce se dají cíle práce shrnout do tří základních bodů.

Prvním bodem je uvedení literární rešerši, která seznámí a objasní ve srozumitelné a přehledné formě s problematikou polysilanů.

Druhým bodem je experimentální studium degradace vybraných polysilanů (homopolymery - poly[fenylmethylsilan] a kopolymeru - poly[dimethylsilan-fenylmethylsilan]), přičemž daný experiment je prováděn v podmínkách vakua a za použití UV degračního svazku záření.

Závěrečným bodem je interpretace pozorovaných jevů, především pak s ohledem na jevy spojené s metastabilitou vybraných polysilanů a s ohledem na podmínky během přípravy tenkých vrstev (zvláště pak užití různých druhů rozpouštědla).

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie a pomůcky

Tabulka 1 Přehled použitých chemikálií a jejich základních charakteristik.

Chemikálie	Numerický vzorec	M_r (g/mol)	Hmotnost 1 l (kg)
Aceton	C_3H_6O	58,08	0,79
Isopropylalkohol	C_3H_8O	60,1	0,78
Křemíkový substrát	Si	resp. A_r - 28,06	2,33
THF	C_4H_8O	72,11	0,89
Toluen	C_7H_8	92,14	0,87
PMPSi	průmyslová čistota	Dodavatel: Flourchem Ltd., UK	
P[DMSi-MPSi]	průmyslová čistota	Dodavatel: Flourchem Ltd., UK	

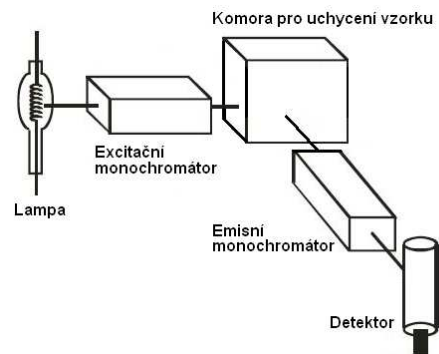
Pomůcky: Petriho misky, odměrné baňky – 5 ml, plastové a skleněné Pasterovy pipety, injekční stříkačky a jehly, filtry, pinzety, alobal, držáky na zkumavky, stojany, mikropipeta, analytické váhy.

3.2 Použitá aparatura

Pro zajištění dokonalého rozpouštění polysilanu v rozpouštědle se použila ultrazvuková lázeň Elvasonic. Při depozici tenkých vrstev metodou spin-coatingu byl využit spin-coater firmy LOT Germany s vakuovou vývěvou Linicon LV 125 LOT Germany. Pro odpaření rozpouštědla z vrstvy polysilanu byla využita vakuová pec Vacucell 111 od firmy BMT. Pro měření fotoluminiscence, a to jak excitačních a emisních spekter, tak degradačních křivek bylo užito flourimetru FLS 920 P s příslušenstvím od dodavatele Edinburgh Instruments, včetně operačního softwaru F900. Pro zajištění vakua byl užit kryostat Optistat DN-V (LN2) od firmy Oxford Instruments.

3.3 Měření spekter a degradačních křivek

Veškerá fotoluminiscenční spektra a degradační křivky byly snímány ve vakuu za teploty $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$.



Obrázek 9 Schematické zobrazení a zapojení součástí flourimetru.



Obrázek 10 Použitý flourimetr FLS 920 P.

4 PŘÍPRAVA TENKÝCH VRSTEV

4.1 Čištění substrátu

Monokrystalické křemíkové substráty o velikosti 1x1 cm byly před depozicí materiálu přečištěny tzv. trojím čištěním. První krok spočívá v promytí substrátů v destilované vodě se saponátem a sonifikaci v ultrazvuku. Po 15 minutách v ultrazvuku byly opláchnuty destilovanou vodou a osušeny. Druhým krokem bylo promývání substrátů v acetonu a sonifikaci v ultrazvuku. Po 15 minutách byly vzorky opláchnuty acetonem a byly osušeny. Třetí krok bylo promytí v isopropanolu a sonifikace v ultrazvuku. Po 15 minutách sonifikace byly substráty opláchnuty a ponechaly se osušit. Tak se připravily substráty, které neobsahovaly na povrchu žádné nečistoty a byly dokonale odmaštěny. Pro ochranu před prachovými částicemi byly substráty uchovávány ve vakuu, v exsikátoru.

4.2 Depozice tenkých vrstev

4.2.1 Příprava roztoků polysilanů

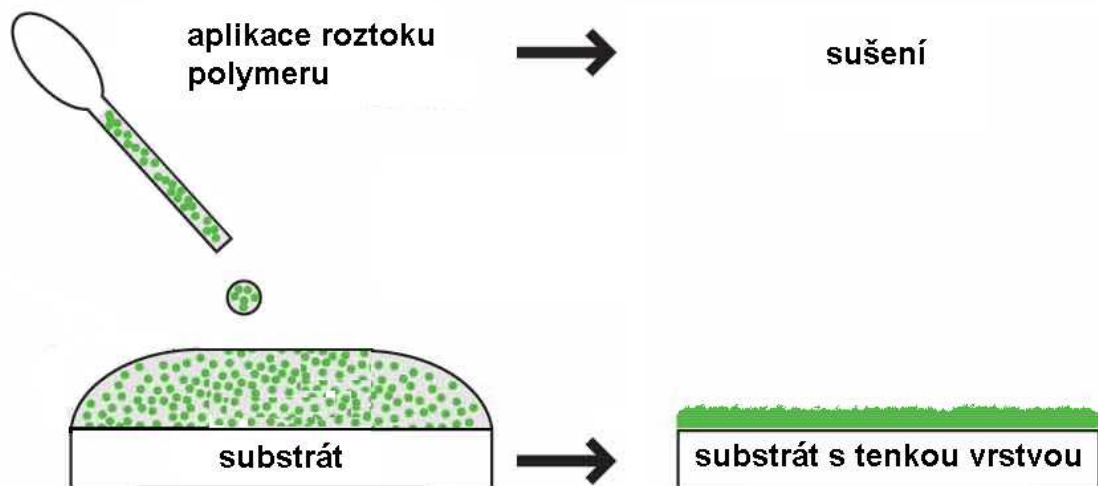
Na analytických vahách bylo do odměrné baňky naváženo 10 mg polysilanu. Poté se pomocí mikropipety přidal 1 ml rozpouštědla. Odměrná baňka s roztokem byla vložena do ultrazvukové lázně, kde se ponechala 15 minut pro dobré rozpuštění polysilanu v rozpouštědle. Při tomto kroku bylo dbáno na to, aby byly odměrné baňky chráněny před UV zářením.

Tabulka 2 Přehled připravených roztoků polysilanů.

Materiál	Rozpouštědlo
PMPSi	toluen
	toluen + THF 1:1
P[DMSi-MPSi]	toluen
	toluen + THF 1:1

4.2.2 Depozice tenkých vrstev kapáním

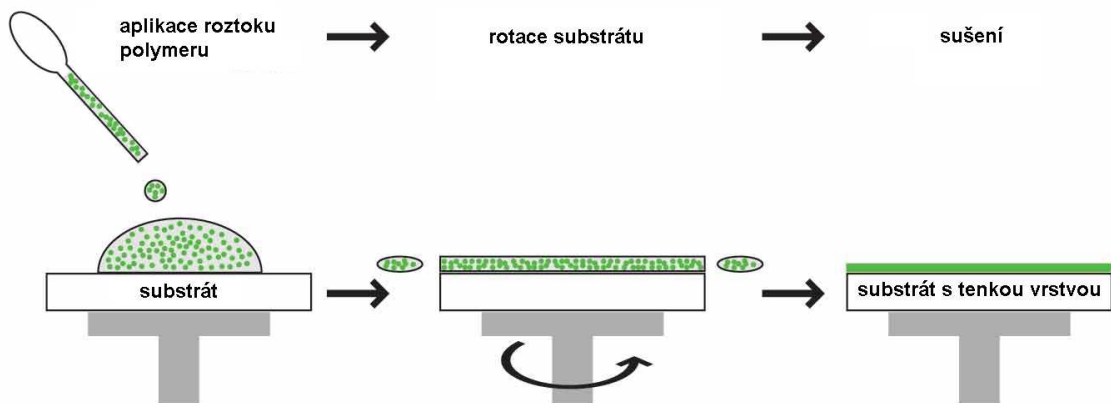
Pomocí skleněných Pasterových pipet byly z připravených roztoků na čistý křemíkový substrát nakapány tři kapky roztoku. Roztok byl nanesen po celém substrátu až k jeho hranám, aby nedocházelo ke smršťování filmu do kapičky uprostřed substrátu. Před uložením vzorku do vakuové pece se ponechalo rozpouštědlo odpařit.



Obrázek 11 Schematické znázornění principu metody volného kapání.

4.2.3 Depozice tenkých vrstev metodou spin coatingu

Z připravených roztoků polysilanů se na křemíkový substrát umístěný na spin coateru pomocí skleněných Pasterových pipet nakapaly tři kapky roztoku, přičemž substrát na rotujícím disku spin coateru měl rychlost 30 otáček za sekundu. Poté se substrát ponechal ještě 30 sekund od doby nakapání rotovat.



Obrázek 12 Schematické znázornění principu metody spin coatingu, podle [31].

Substráty s tenkými vrstvami připravenými oběma metodami se poté vložily do vakuové pece, kde se ponechaly při teplotě $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a tlaku $p = 30\text{ mbar}$ po dobu 4 hodin. Po uplynutí této doby vzorky zůstaly za daného tlaku 30 mbar ve vakuové peci až do vychladnutí na $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, po tomto kroku byly vzorky připraveny k dalšímu měření.

Při jakékoliv manipulaci byl brán ohled na UV sensitivitu polysilanů, proto bylo se vzorky zacházeno tak, aby k nim UV záření pronikalo v minimální míře. Výše uvedené platilo i pro uchovávání vzorků.

Tabulka 3 Tloušťkové charakteristiky připravených tenkých filmů z polysilanů.

Vzorky z materiálu	Metoda přípravy	Průměrná tloušťka vrstvy [nm]
PMPSi	volné kapání	1160 ± 100
PMPSi	spin coating	52 ± 5
P[DMSi-MPSi]	volné kapání	1020 ± 120
P[DMSi-MPSi]	spin coating	50 ± 5

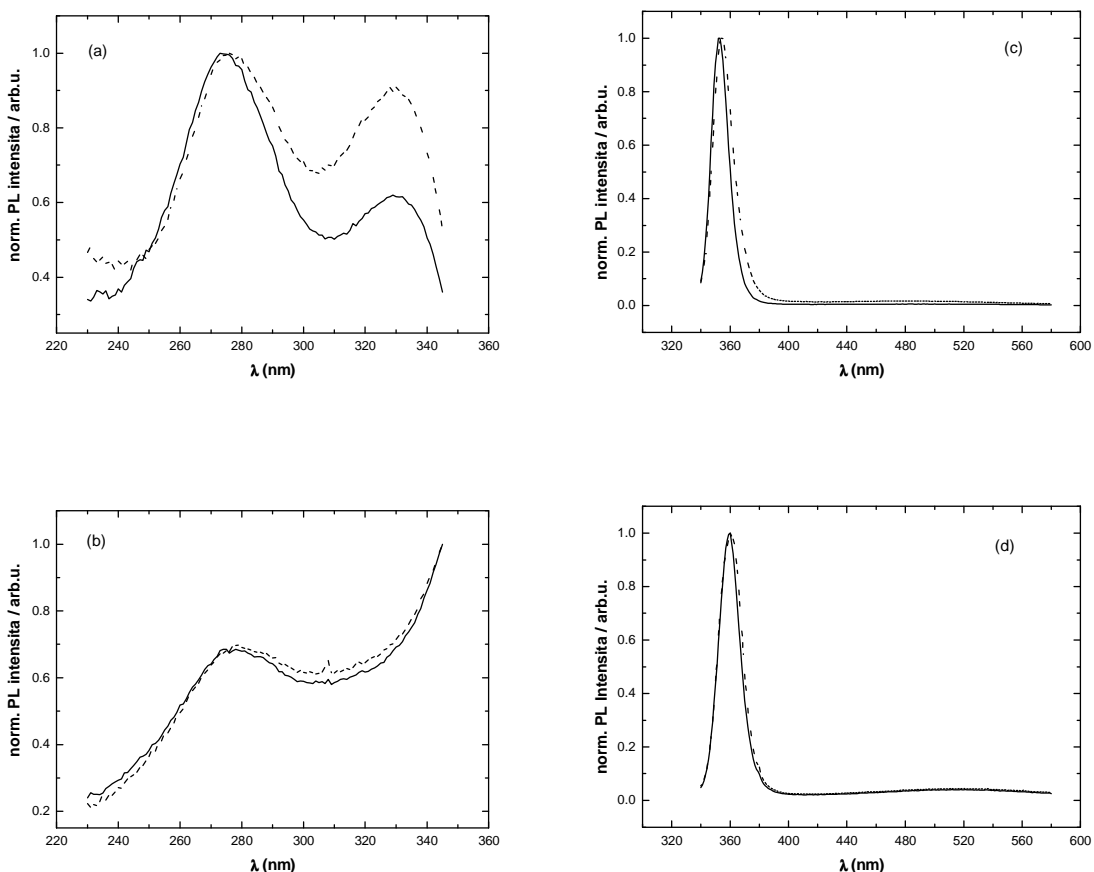
Měření tloušťky připravených vrstev proběhlo pomocí spektrometru AvaSpec-2048-2 v reflektančním módu při znalosti optických konstant (indexu lomu a absorpce).

Pro další diskuzi a rozdělení byly vzorky, které byly připraveny metodou volného kapání a jež dosahují tloušťky okolo 1000 nm, nazvány jako „tlusté“, vzorky připravené spin coatingem byly nazvány tenké.

5 FOTOLUMINISCENCE VRSTEV POLYSILANŮ

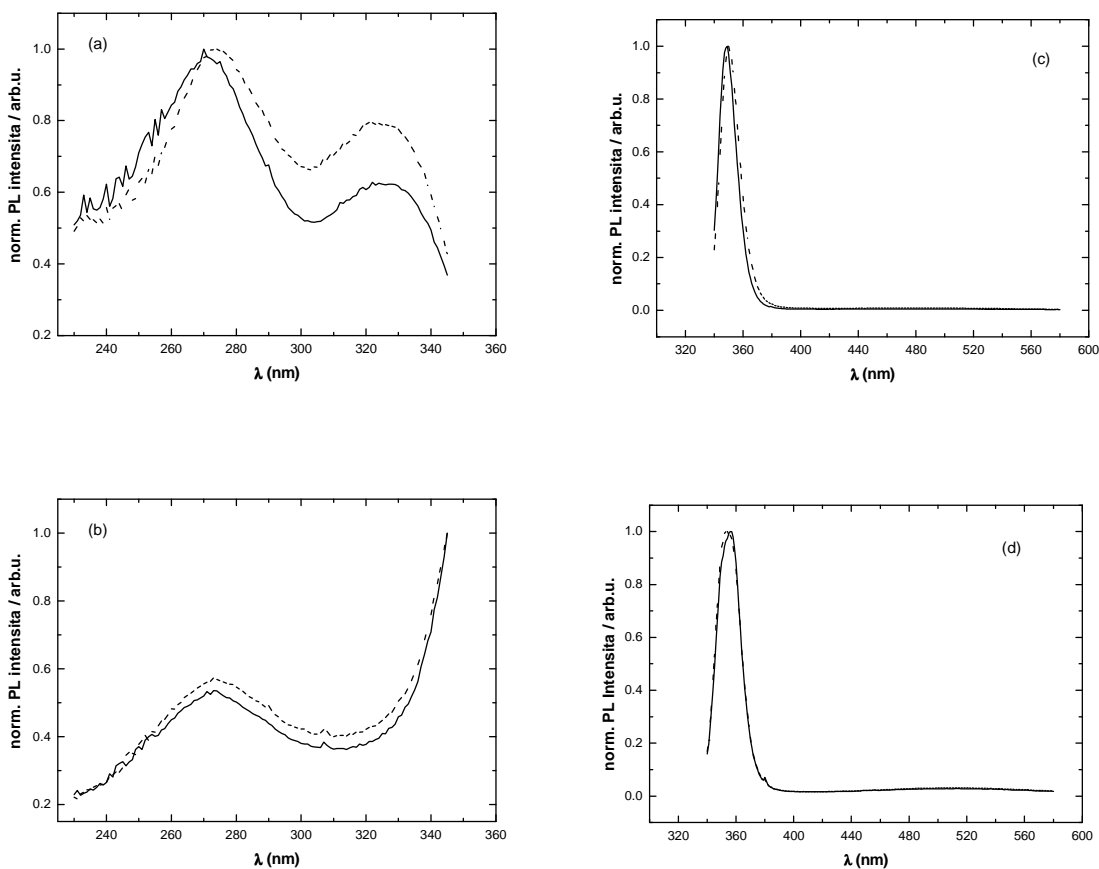
5.1 Excitační a emisní spektra polysilanů

5.1.1 Materiál - poly[fenylmethylsilan]



Obrázek 13 Emisní a excitační spektra PMPSi. V prvním řádku (Grafy a, c) jsou uvedena spektra pro tenké vrstvy, Grafy b, d udávají spektra tlustých vrstev, přičemž levý sloupec (Grafy a, b) uvádí excitační spektra ($\lambda_{em}=354$ nm), Grafy c, d ve sloupci pravém udávají spektra emisní ($\lambda_{ex}=330$ nm). Plná čára v grafech udává PMPSi z roztoku v toluenu, přerušovaná čára udává PMPSi z roztoku v toluenu a THF.

5.1.2 Materiál – kopolymer poly[dimethylsilane-fenylmethylsilane]



Obrázek 14 Emisní a excitační spektra kopolymeru. V prvním řádku (Grafy a, c) jsou uvedena spektra pro tenké vrstvy, Grafy b, d udávají spektra tlustých vrstev, přičemž levý sloupec (Grafy a, b) uvádí excitační spektra ($\lambda_{em}=354$ nm), Grafy c, d ve sloupci pravém udávají spektra emisní ($\lambda_{ex}=330$ nm). Plná čára v grafech udává kopolymer z roztoku v toluenu, přerušovaná čára udává kopolymer z roztoku v toluenu a THF.

5.2 Diskuze excitačních a emisních spekter polysilanů

Tabulka 4 Polohy maxim píků excitačních spekter polysilanů. Hodnota 1 udává pík v oblasti bližší UV tedy okolo 280 nm), hodnota 2 je pro pík na rozhraní UV-VIS (okolo 330 nm u tenkých a 350 nm u tlustých vzorků).

Vrstva		Thustá	Tenká
λ emise (nm)		354	
Materiál		Poloha maxima excitačního píku (nm)	
PMPSi v toluenu	1	277	274
	2	350 ± 5	330
PMPSi v toluenu a THF	1	279	276
	2	350 ± 5	330
P[DMSi-MPSi] v toluenu	1	273	272
	2	350 ± 5	325
P[DMSi-MPSi] v toluenu a THF	1	274	274
	2	350 ± 5	325

Tabulka 5 Polohy maxim a šířky v polovině výšky emisních píků polysilanů.

Vrstva	Thustá		Tenká	
λ excitačního svazku (nm)	285	330	285	330
Materiál	Poloha maxima a šířka emisního píku (nm)			
PMPSi v toluenu	361 - 13,91	360 - 13,96	355 - 11,87	353 - 12,07
PMPSi v toluenu a THF	361 - 14,28	360 - 15,61	356 - 13,28	354 - 13,48
P[DMSi-MPSi] v toluenu	357 - 14,42	355 - 15,68	351 - 13,31	349 - 12,76
P[DMSi-MPSi] v toluenu a THF	357 - 13,99	355 - 16,12	352 - 13,48	350 - 13,54

Z excitačních a emisních spekter jasně vyplývá rozdíl ve struktuře mezi tenkou a tlustou vrstvou.

U excitačních spekter tloušťka vrstvy významně ovlivňuje polohy maxim píků a lze pozorovat hypsochromní posuny (posuny k nižším vlnovým délkám) těchto píků. Z Tabulky 4 je patrné, že v závislosti na tloušťce vzorku docházelo u píků v oblasti 1 (tedy okolo 280 nm) k mírnému hypsochromnímu posunu o jeden až tři nanometry. Tento posun maxim píků se v mnohem větší míře projevil v oblasti 2 (okolo 330 nm), přičemž došlo k posunu k nižším vlnovým délkám o více než 20 nm. Pro tlusté vrstvy byla poloha maxim píků u excitačních spekter v oblasti 2 pouze odhadnuta, neboť k nim nebylo možné dospět vzhledem k příliš malému Stokesovu posunu mezi excitačním a emisním spektrem. Rela-

tivní přesnost odhadu byla zajištěna znalostí obou typů spekter a také poznatku, že maxima emisních píků se pohybovala v oblasti vlnové délky okolo 360 nm.

U emisních spekter se tloušťka vrstvy vzhledem k maximům píků projevovала stejně jako u spekter excitačních. Jak je patrné z Tabulky 5, vzorky tenké vykazovaly hypsochromní posun maxim oproti vzorkům tlustým a to přibližně o 5 nm. Tloušťka vrstvy měla také vliv na šířku emisního píku, tlusté vzorky vykazovaly širší emisní pík řádově o půl až jeden nanometr. Hodnoty, které dokumentují tento fenomén, jsou vyneseny v Tabulce 5.

Pozorované jevy mohou být vysvětleny jako projevy rozdílné struktury u tenkých a tlustých vrstev. V tomto ohledu je možné konstatovat, že u tenkých vrstev při jejich nanášení nedochází k formování složitější nadmolekulární struktury a řetězce polymeru jsou zachytávány na substrát v nahodilém tvaru a směru a za odpařování rozpouštědla vzniká vrstva s konjugovanými segmenty polymerního řetězce výrazně kratšími, než je tomu u tlustých vrstev, což prokazuje právě rozdíl v maximech excitačních píků v oblasti 2. Při vzniku tlustých vrstev, je možno předpokládat dostatek času na zformování jisté struktury, ba dokonce by mohlo dojít k vytvoření několika fází materiálu. Makromolekuly ve vrstvě vznikající tímto způsobem by se mohly formovat a fixovat ve formě energeticky výhodnějších stavů, přičemž hlavní řetězce mají možnost být v all-trans konformaci. Čím delší je konjugovaná délka řetězce, tím větší lze očekávat hodnotu vlnové délky excitačního maxima v oblasti 2 a také větší hodnotu vlnové délky maxima u emisního píku.

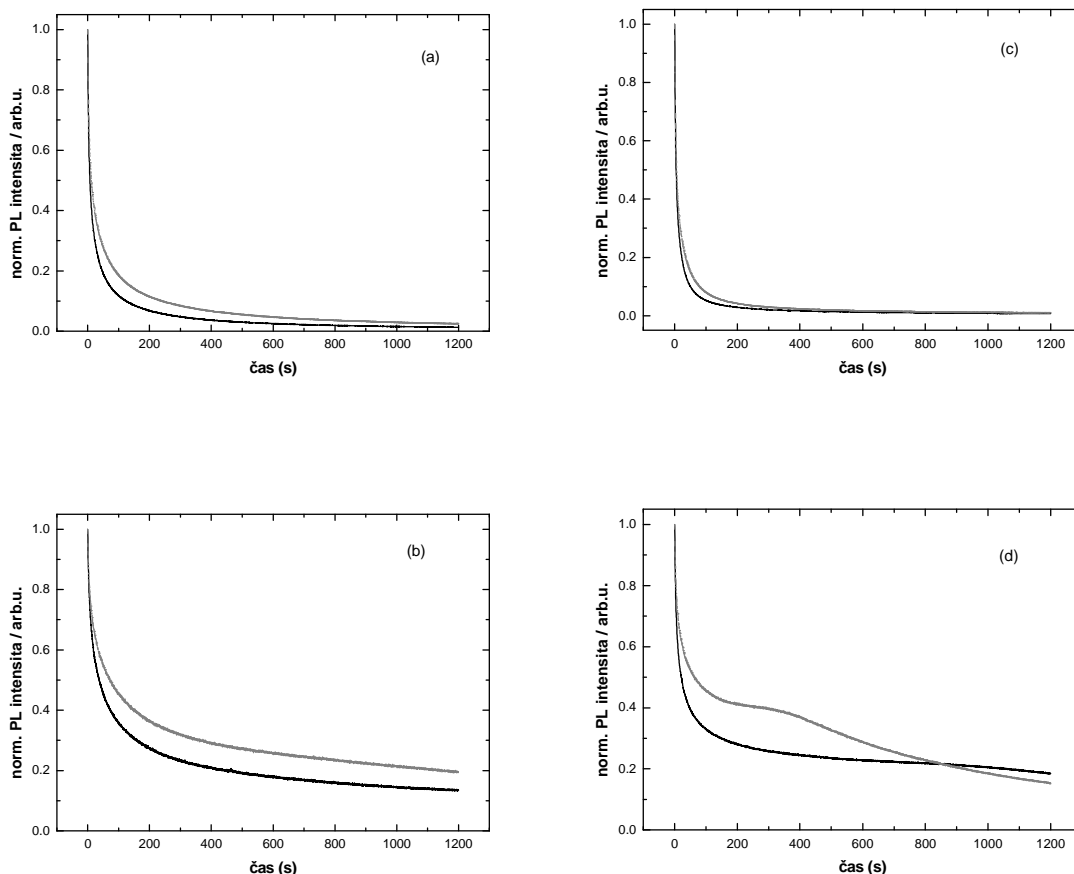
Další proměnnou, která by mohla mít vliv na pozorované jevy u excitačních a emisních spekter, je volba rozpouštědla pro roztok polysilanu. Výrazné rozdíly jsou pozorovatelné u excitačních spekter obou materiálů jak u tlustých vrstev, tak i, a to mnohem výrazněji, u tenkých vrstev. U excitačních spekter dochází vlivem zvoleného rozpouštědla k mírnému bathochromnímu posunu (posun maxima k větší vlnové délce) maxim v jednotkách nanometru, pokud je k toluenu přidán THF v objemovém poměru 1:1, takže celkový charakter rozpouštědla je polárnější. Také by mohlo vlivem postupné změny koncentrace složek rozpouštědla během odpařování docházet k ovlivnění vznikající struktury materiálu.

U emisních spekter, co se týká vlivu rozpouštědla, je vidět malý bathochromní posun o 1 nm způsobený přidávkem THF.

6 FOTODEGRADACE POLYSILANŮ

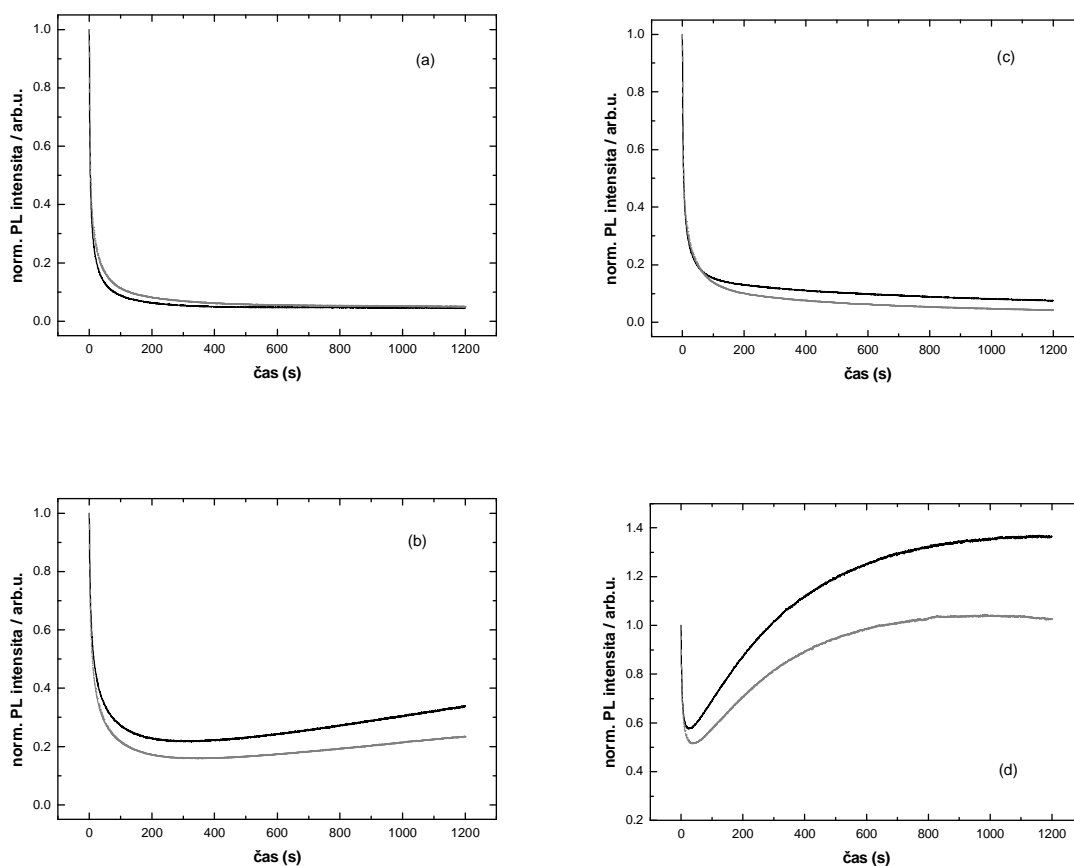
6.1 Degradanční křivky polysilanů

6.1.1 Materiál - poly[fenylmethylsilan]



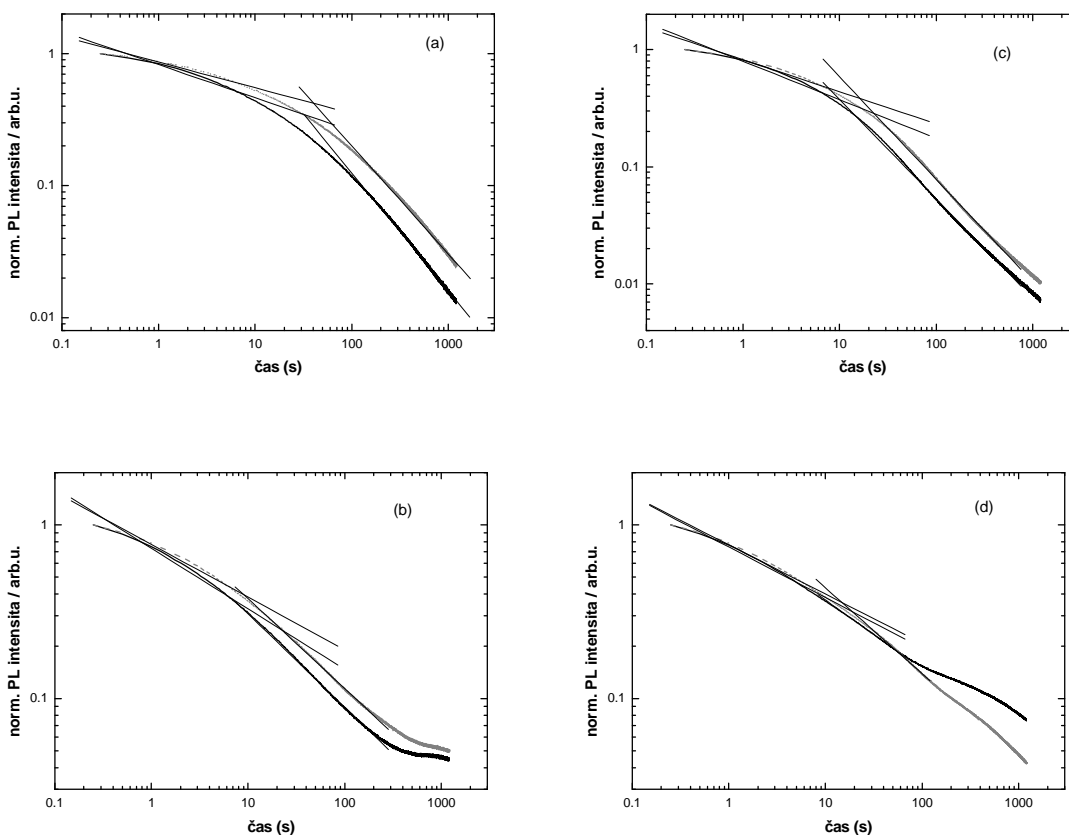
Obrázek 15 Degradanční křivky PMPSi. V prvním řádku (Grafy a, c) jsou uvedeny křivky pro tenké vrstvy, Grafy b, d udávají křivky tlustých vrstev, přičemž levý sloupec (Grafy a, b) uvádí degradační křivky při $\lambda_{ex}=285$ nm a $\lambda_{em}=354$ nm, Grafy c, d ve sloupci pravém udávají degradační křivky při $\lambda_{ex}=330$ nm a $\lambda_{em}=354$ nm. Plná černá čára v grafech udává PMPSi z roztoku v toluenu, přerušovaná čára udává PMPSi z roztoku v toluenu a THF.

6.1.2 Materiál – kopolymer poly[dimethylsilane-fenylmethylsilane]



Obrázek 16 Degradanční křivky kopolymeru. V prvním řádku (Grafy a, c) jsou uvedeny křivky pro tenké vrstvy, Grafy b, d udávají křivky tlustých vrstev, přičemž levý sloupec (Grafy a, b) uvádí degradační křivky při $\lambda_{\text{ex}}=285$ nm a $\lambda_{\text{em}}=354$ nm, Grafy c, d ve sloupci pravém udávají degradační křivky při $\lambda_{\text{ex}}=330$ nm a $\lambda_{\text{em}}=354$ nm. Plná černá čára v grafech udává kopolymer z roztoku v toluenu, přerušovaná čára udává PMPSi z roztoku v toluenu a THF.

6.1.3 Degradanční křivky tenkých vrstev v logaritmické škále



Obrázek 17 Degradanční křivky v logaritmické škále. V prvním řádku (Grafy a, c) jsou uvedeny křivky pro tenké vrstvy PMPSi, Grafy b, d udávají křivky tenkých vrstev kopolymeru, přičemž levý sloupec (Grafy a, b) uvádí degradační křivky při $\lambda_{\text{ex}}=285$ nm a $\lambda_{\text{em}}=354$ nm, Grafy c, d ve sloupci pravém udávají degradační křivky při $\lambda_{\text{ex}}=330$ nm a $\lambda_{\text{em}}=354$ nm. Plná černá čára v grafech udává polymer z roztoku v toluenu, přerušovaná čára udává polymer z roztoku v toluenu a THF.

6.2 Diskuze výsledků měření degradací

Tabulka 6 Směrnice aproximací lineárních částí degradačních křivek změřených na tenkých vrstvách v logaritmickém měřítku. 1 – vyjadřuje směrnicí v počátku degradační závislosti, 2 – vyjadřuje směrnicí v pokročilém stádiu degradačního procesu.

λ excitačního svazku (nm)		Konstanty lineárních funkcí proložených degradačním poklesem	
		285	330
$y = a \cdot x + b$		Směrnice	
PMPSi v toluenu	1	-0.25	-0.33
	2	-0.89	-0.84
PMPSi v toluenu a THF	1	-0.19	-0.27
	2	-0.82	-0.87
P[DMSi-MPSi] v toluenu	1	-0.35	-0.29
	2	-0.54	-0.40
P[DMSi-MPSi] v toluenu a THF	1	-0.30	-0.28
	2	-0.52	-0.49

UV-degradační měření provedená v této práci ukazují na několik projevů interakce materiálu a UV záření. Nejdříve bude diskutován projev závislý na typu rozpouštědla použitého pro přípravu vrstev. Z degradačních křivek, zvláště pak z degradačních křivek tenkých vrstev, je patrné, že proces degradace v první fázi probíhá rychlejším tempem u vrstev připravených z roztoku v toluenu. Tento jev je popsán a vyhodnocen proložením lineárních závislostí do degradačních křivek v logaritmickém měřítku. Porovnáním směrnic těchto závislostí, shrnutých v Tabulce 6, ukazuje na fakt, že degradace v první fázi celého procesu je o pětinu až šestinu rychlejší u vrstev připravených z roztoku toluenu, než u vrstev připravených z roztoku ve směsi toluenu a THF.

U vrstev tlustých je proces degradace poněkud složitější a závisí na tloušťce vrstvy. Tenké vrstvy (připravené spin coatingem) nejevily žádné zvláštnosti nebo nějak významné odchylky od průběhů degradací uváděných v literatuře (viz kapitola 1.5). Naopak tlusté vrstvy (připravené kapáním) vykazovaly velké odchylky od degradačních měření již dříve známých. Tyto odchylky jsou nejvíce patrné u kopolymeru a u měření, kdy degradační světelný svazek je o $\lambda_{\text{ex}} = 330$ nm.

U PMPSi při ozáření excitačním svazkem o $\lambda_{\text{ex}} = 285$ nm dochází u tlustých vrstev k pomalé degradaci oproti vrstvě tenké. To může být dáno tím, že v tlusté vrstvě se projeví

efekt metastability, který soutěží s procesem degradace, nicméně není tak výrazný a za následek je jenom zpomalení procesu degradace. Obdobně je tomu tak i u ozáření excitačním svazkem o $\lambda_{\text{ex}} = 330$ nm, jen u vzorku připraveného ze směsi rozpouštědel dochází jakoby k postupnému zastavení procesu degradace, ale po určitém čase se tento proces opět nastartuje a pokračuje dál, což se projevilo schodkem na degradační křivce (Obrázek 15, Graf d). To může být vysvětleno existencí dvou různých morfologických struktur vrstvy s velmi rozdílnými časovými konstantami degradačních procesů. Časový průběh a odlišnosti mohou být spojeny také s růzností konjugací délky segmentů hlavních řetězců, která může být odlišná v různých fázích téhož materiálu.

U použitého kopolymeru je průběh degradace složitější jak při ozáření svazkem o $\lambda_{\text{ex}} = 285$ nm, tak i o $\lambda_{\text{ex}} = 330$ nm. Po určité době průběhu degradace nastane zlom a je pozorován návrat PL intensity. U procesu s degradačním světelným svazkem o $\lambda_{\text{ex}} = 285$ nm, návrat dospěje do saturace asi na 40 % původní hodnoty PL intensity a může být spojen s projevem částečné relaxace a metastabilitou. U procesu s degradačním světelným svazkem o $\lambda_{\text{ex}} = 330$ nm je projev návratu velmi výrazný, dokonce přesahující počáteční PL intensity. Tento jev může být vysvětlen jako projev tzv. annealingu pomocí UV záření, což je u polymerů neobvyklé, neboť to svědčí o vylepšení struktury materiálu pomocí UV záření. Zvýšení PL intensity svědčí o nárůstu počtu anebo délky konjugovaných segmentů polymerních řetězců.

Výsledky degradačních měření korespondují s výsledky měření excitačních a emisních spekter obou polymerů a je možné z nich usuzovat, že PL intenzita a časový průběh degradací polysilanů silně závisí na morfologii vrstvy, dále také na tom, jaké se ve vrstvě vyvinuly fázové struktury, které by mohly podpořit jevy relaxace a metastability.

Metastabilita u tenkých vrstev byla pozorována, avšak nikoliv spontánně při laboratorní teplotě a již během působení UV degradačního svazku.

7 ZÁVĚR

Z výsledků provedené spektroskopické charakterizace vrstev z PMPSi a kopolymeru P[DMSi-MPSi] vyplývá, že existuje zásadní odlišnost mezi strukturou materiálu v tenkých (desítky nm) a v tlustých (tisíce nm) vrstvách. Bylo prokázáno, že v tlustých vrstvách je konjugovaná délka segmentu podstatně větší, než je délka v tenkých vrstvách. To znamená, že uspořádanost struktury je zásadně odlišná v tlustých a v tenkých vrstvách, resp. je možné očekávat, že právě v uspořádanější struktuře jsou delší konjugované segmenty Si řetězců v all-trans konformaci, které tak mají větší schopnost se uspořádat do nadmolekulární struktury.

Odlišnosti ve struktuře tlustých a tenkých vrstev se projevily také v pozorovaném průběhu fotodegradací, a tedy i v jejich mechanismu. V tenkých vrstvách docházelo vždy k podstatně rychlejšímu procesu degradace, než v tlustých vrstvách. V případě tlustých vrstev byly pozorovány již za laboratorní teploty projevy metastability a jevy, které působily proti degradaci materiálu. U kopolymeru při degradačním procesu dochází nejen k projevu metastability, ale dokonce i ke zvýšení intenzity fotoluminiscence nad její hodnotu při počátku degradačního procesu, jakoby se fotoluminiscence materiálu působením degradačního záření zlepšovala. Tyto jevy lze přisoudit odlišnostem v nadmolekulární struktuře vrstev. Na základě anomálního průběhu UV degradace je možné se domnívat, že v tlustých vrstvách existují alespoň dvě fáze materiálu.

Při spektroskopických charakterizacích byly dále pozorovány rozdíly v projevech materiálu v závislosti na typu rozpouštědla použitého pro přípravu vrstvy, nezávisle na tloušťce. To může být spojeno s vlivem typu rozpouštědla a rychlosti jeho odpařování na vznik struktury vrstvy.

Pro další výzkum v oblasti polysilanů bude nutné se zaměřit na charakterizaci struktury a fází materiálu, které mohou vznikat při deponování vrstev, neboť získání poznatků o metastabilitě a možnosti relaxace polysilanů by mohlo otevřít cestu k rozšíření aplikačních možností tohoto materiálu, zvláště při využití jejich vynikajících optoelektronických vlastností v oblasti elektrotechnického průmyslu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MILLER, R.D.; MICHL, J.; Polysilane High Polymers. Chemical Reviews, 1989. Vol. 89, č. 6, s. 1359-1410. ISSN 0009-2665.
- [2] JONES, R.G. ET ALL; Silicon Containig Polymers, 499-529, 2000 Kluwer Academic Publishers, ISBN 978-0-412-83110-2.
- [3] CRABTREE, R. H.; MINGOS, D.; MICHAEL P.; Comprehensive Organometallic Chemistry III, Volumes 1 – 13; Elsevier 2007, ISBN 978-0-08-044590-8.
- [4] KIPPING, F.S.: Journal of the Chemical Society, 1921. **119** p. 830.
- [5] WEST R.; TREFONAS P.; ZHANG X.H.; et al.; Organosilane polymers - formable copolymers containing diphenylsilylen; Abstracts of Papers of the American Chemical Society; Volume: 187; Pages: 105-poly; Published: 1984.
- [6] KRICHELDORF, H.R., Silicon in polymer synthesis. 1996, Berlin; New York: Springer.
- [7] ZEIGLER, J.M., HARRAH, L.A., JOHNSON, A.W.: Synthesis, Photophysics and photochemistry of Organo and Silyl Substituted Polysilane Resist Materials. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1987. 193 p. 54-INOR.
- [8] KASHIMURA, S.; Electroreductive Synthesis of Polysilanes, Polygermanes and Related Polymers with Magnesium Electrodes; J. Org. Chem. 1999, 64, 6615-6621.
- [9] BRATTON, D., HOLDER, S.J., JONES, R.G., WONG, W.K.C.: The role of oligomers in the synthesis of polysilanes by the Wurtz reductive coupling reaction, Journal of Luminescence 99 2002, p. 131-140.
- [10] ARCHER, R.D.; Inorganic and organometallic polymers; Wiley-VCH, Weinheim.
- [11] BROOK, A.M.; Silicon in Organic, Organometallic, and Poylmer Chemistry; ISBN 0-47119658-4.
- [12] MILLER, R.D.; Polysilanes - a new look at some old materials; Angewandte Chemie. International edition in English [0570-0833] rok:1989 ročník:28 iss:12 strany:1733 -1740.
- [13] BRANDRUP, J.et all.; Polymer Handbook; John Wiley and Sohn; ISBN 978-0-471-16628-3.
- [14] NEŠPŮREK, S.; SCHAUER, F.; KADASCHUK, A.; FISHCHUK I.I.; Polaron in wide-band-gap molecular materials: Polysilanes; Journal of Non-Crystalline Solids; 353; 2007; p. 4474-4478.

- [15] NEŠPŮREK, S.; Thin polysilylene films. Their electronic and photoelectrical properties; Materials Science and Engineering C 8-9; 1999; p. 319-327.
- [16] NEŠPŮREK, S.; From one-dimensional organosilicon structures to polymeric semiconductors: optical and electrical properties. Journal of Non-Crystalline Solids; 2002; 299; p. 1033-1041.
- [17] NEŠPŮREK, S., SWORAKOWSKI, J., KADASHCHUK A., TOMAN, P.; Polysilylenes: charge carrier transport and photogeneration; Journal of Organometallic Chemistry, Volume 685, Issues 1-2, 15 November 2003, p. 269-279.
- [18] LAKOWICZ J.R.; Principles of Fluorescence Spectroscopy; Kluwer Academic; 1999; ISBN 0-306-46093-9.
- [19] NEŠPŮREK, S.; SCHAUER, F.; KADASHCHUK, A.; Visible Photoluminescence in Polysilanes; Monatshefte für Chemie; p. 159 – 168; Springer Verlag, 2001.
- [20] HARRAH, L.A.; ZEIGLER, J.M.; Macromolecules 20; 1987.
- [21] KURITKA, I.: Doctoral thesis, in Faculty of Technology, 2005. Zlín. Tomas Bata University.
- [22] SHARMA A., LOURDERAJ U., DEEPAK, SATHYAMURTHY N.; Determination of Stability and Degradation in Polysilanes by an Electronic Mechanism; Journal of Phys. Chem. B 2005; 109; p. 15860 – 15867.
- [23] SCHAUER, F.; KURITKA, I.; SAHA, P.; NESPUREK, S. Ultraviolet photoinduced weak bonds in aryl-substituted polysilanes. Journal of Physics-Condensed Matter, 2007. Vol. 19, č. 7. ISSN 0953-8984.
- [24] SCHAUER, F.; KURITKA, I.; NESPUREK, S. UV degradability of aryl-substituted polysilylenes. Polymer Degradation and Stability, 2004. Vol. 84, č. 3, s. 383-391. ISSN 0141-3910.
- [25] KURITKA, I.; SCHAUER, F.; SAHA, P.; ZEMEK J.; JIŘÍČEK P.; NESPUREK, S.; UV degradability of polysilanes for nanoresists examined by electron spectroscopies and photoluminescence; Czechoslovak Journal of Physics, Vol. 56 (2006), No. 1.
- [26] SCHAUER F., SCHAUER P., KURITKA, I., BAO H.; Conjugated Silicon-Based Polymer Resists for Nanotechnologies: EB and UV Meditated Degradation Processes in Polysilanes; Materials Transactions; Volume 51; Issue 2; p. 197-201.

- [27] MESZÁROŠ O., SCHMIDT P., POSPÍŠIL J., NEŠPŮREK S.; Phototriggered Atmospheric Degradation of Poly[methyl(phenyl)silandiyl] in the Presence of Ultraviolet Absorbers; *Journal of Polymer Science*; Vol. 42; p. 714 – 721; 2004.
- [28] HANDLÍŘ R., SCHAUER F., NEŠPŮREK S., KURITKA I., WEITER M., SCHAUER P.; Metastable states in poly[methyl(phenyl)silylene] induced by UV radiation and electron beam; *Journal of Non-Crystalline Solids*; 1998; p. 669 – 672.
- [29] MESZÁROŠ O., SCHMIDT P., POSPÍŠIL J., NEŠPŮREK S.; Photooxidation of Poly[methyl(phenyl)silylene] and effect of photostabilizers; *Polymer Degradation and Stability*; 2006; p. 573 – 578.
- [30] PHIFER C. C.; Vacuum-ultraviolet spectroscopy of poly(methylphenylsilylene), *Journal of Chemical Physics*; Volume 120; Nr. 3; 2004.
- [31] LICARI J.J.; *Coating Materials for Electronic Applications - Polymers, Processes, Reliability, Testing*; ISBN - 978-0-8155-1492-3; 2003.
- [32] BÖHM S., VOLTROVÁ S.; *Strukturní analýza organických sloučenin*; 1995; ISBN 80-7080-235-9.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Me	Methylová skupina
Ph	Fenylová skupina
Hex	Hexylová skupina
Cp	Cyklopentadien-yl
R	Uhlovodíkový zbytek
PMPSi	Poly[fenylmethylsilan]
P[DMSi-MPSi]	Kopolymer poly[dimethylsilan-fenylmethylsilan]
THF	Tetrahydrofuran
PL	Fotoluminiscence, fotoluminiscenční
UV	Ultrafialové (záření), ultrafialová oblast světla
VIS	Viditelná oblast světla
HOMO	Nejvyšší obsazený molekulový orbital
LUMO	Nejnižší neobsazený molekulový orbital
LED	Světlo emitující dioda
M_n	Molekulová hmotnost polymeru
T_g	Teplota skelného přechodu
M_r	Relativní molekulová hmotnost
A_r	Relativní atomová hmotnost
g/mol	Jednotka molární (resp. atomové) hmotnosti
t	Teplota
°C	Stupeň Celsia (jednotka teploty)
p	Tlak
mbar	Milibar – tisícina baru (jednotka tlaku)
eV	Elektronvolt (jednotka energie)

λ	Vlnová délka
λ_{ex}	Vlnová délka excitačního UV svazku
λ_{em}	Vlnová délka emisního svazku
Arb.u.	Arbitrary unit (smluvená jednotka)
nm	Nanometr (jednotka délky, zde jednotka vlnové délky světla)

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Vybraní reprezentanti polysilanů. 1 – Poly[dimethylsilan]; 2 – poly[methylphenylsilane]; 3 – poly[dimethylsilan–fenylmethylsilane]; 4 – poly[dimethylsilan – di-n-hexylsilan].	13
Obrázek 2 Schematické znázornění β_{vic} a β_{gem} orbitalů k výkladu σ konjugace na hlavním křemíkovém řetězci [13].	18
Obrázek 3 Schematické znázornění procesu fotoluminiscence, podle [18].	19
Obrázek 4 Absorbční a PL (přerušovaná čára) spektrum u PMPSi podle [21].	20
Obrázek 5 Energetický diagram pro PMPSi, podle [16].	21
Obrázek 6 Schematické znázornění štěpení Si-Si vazby, podle [21].	23
Obrázek 7 Degradáčnı́ procesy bez přítomnosti kyslíku, podle [21].	24
Obrázek 8 Degradáčnı́ procesy polysilanů za přítomnosti kyslíku, podle [29].	25
Obrázek 9 Schematické zobrazení a zapojení součástí flourimetru.	29
Obrázek 10 Použitý flourimetr FLS 920 P.	29
Obrázek 11 Schematické znázornění principu metody volného kapání.	31
Obrázek 12 Schematické znázornění principu metody spin coatingu, podle [31].	31
Obrázek 13 Emisní a excitační spektra PMPSi.	33
Obrázek 14 Emisní a excitační spektra kopolymeru.	34
Obrázek 15 Degradáčnı́ křivky PMPSi.	37
Obrázek 16 Degradáčnı́ křivky kopolymeru.	38
Obrázek 17 Degradáčnı́ křivky v logaritmické škále.	39

SEZNAM ROVNIC

Rovnice 1 Schéma Wurtzovy syntézy podle Kippinga.....	14
Rovnice 2 Schematické vyjádření alternativního způsobu přípravy polysilanů – dehydrogenační syntézy [2].....	16
Rovnice 3 Znázornění průběhu přípravy polysilanů elektroreduktivní metodou podle [9].	17

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Přehled použitých chemikálií a jejich základních charakteristik.	28
Tabulka 2 Přehled připravených roztoků polysilanů.	30
Tabulka 3 Tloušťkové charakteristiky připravených tenkých filmů z polysilanů.....	32
Tabulka 4 Polohy maxim píků excitačních spekter polysilanů.....	35
Tabulka 5 Polohy maxim a šířky v polovině výšky emisních píků polysilanů.....	35
Tabulka 6 Směrnice aproximací lineárních částí degradačních křivek změřených na tenkých vrstvách v logaritmickém měřítku.	40