

Příprava a vlastnosti tenkých vrstev polysilanů

Milan Kadlček

Bakalářská práce
2009



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Milan KADLČEK**
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Příprava a vlastnosti tenkých vrstev polysilanů**

Zásady pro vypracování:

- 1. literární rešerše**
- 2. výběr materiálu a příprava tenkých vrstev**
- 3. charakterizace vlastností připravených vrstev pomocí dostupných spektroskopických metod (PL, FTIR, UV VIS)**

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Miller, R.D., Michl, J.: Polysilane High Polymers. *Chemical Reviews*, 1989. 89(6) p. 1359-1410.
2. Kadashchuk, A., Nespurek, S., Ostapenko, N., Skryshevskii, Y., Zaika, V.: Photoinduced metastability and degradation of poly methyl(phenyl)silylene as seen by thermoluminescence. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2001. 355 p. 413-428.
3. Meszaros, O., Schmidt, P., Pospisil, J., Nespurek, S.: Phototriggered atmospheric degradation of poly methyl(phenyl)silane diyl in the presence of ultraviolet absorbers. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 2004. 42(3) p. 714-721.
4. Nespurek, S., Kadashchuk, A., Skryshevski, Y., Fujii, A., Yoshino, K.: Origin of broad visible luminescence in poly methyl(phenyl)silylene thin films. *Journal of Luminescence*, 2002. 99(2) p. 131-140.
5. Nespurek, S., Pflieger, J., Brynda, E., Kminek, I., Kadashchuk, A., Vakhnin, A., Sworakowski, J.: Poly(silylene)s: Effect of polar acceptor side groups on the charge carrier photogeneration and transport. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2001. 355 p. 191-216.
6. Salaneck, W.R., *Conjugated polymer and molecular interfaces : science and technology for photonic and optoelectronic applications*. 2002, New York: Marcel Dekker. xvi, 866 p.

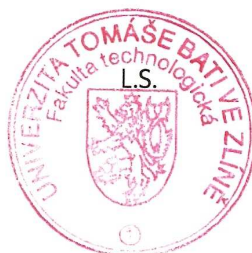
Vedoucí bakalářské práce: **Ing. et Ing. Ivo Kuřitka, Ph.D.**
Centrum polymerních materiálů

Datum zadání bakalářské práce: **11. února 2009**

Termín odevzdání bakalářské práce: **29. května 2009**

Ve Zlíně dne 11. února 2009


doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan




doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
vedoucí katedry

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá přípravou a charakterizací tenkých vrstev, které byly tvořeny z roztoků polysilanů. Jsou zde uvedeny použité techniky přípravy roztoků, filtrace roztoků a vytváření samotných tenkých vrstev polysilanů. Takto připravené tenké vrstvy a jejich degradability byly dále charakterizovány pomocí fluorimetrie.

Klíčová slova: polysilan, tenká vrstva, luminiscence, degradace.

ABSTRACT

This work deals with preparation and characterization thin films which are cast from solutions of polysilane. There is given a brief description of used techniques of solution preparation, filtration and thin polysilane films casting. Prepared thin films were and their degradability were characterized by photoluminescence spectroscopy.

Keywords: polysilane, thin film, luminiscence, degradation.

Chtěl bych zde poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Ivu Kuřítkovi Ph.D. za jeho vedení a pomoc při vytváření této práce. Velice si vážím všech rad, které mi ochotně dával. Chci také poděkovat své rodině za toleranci a podporu, kterých se mi od nich po celé studium dostávalo.

„Všichni v životě selháváme, a to v mnoha věcech. Ale skutečně neúspěšnými se staneme, když z toho začneme obviňovat druhé.“

Prohlašuji, že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně, 29. května 2009

.....

Podpis

OBSAH

ÚVOD	7
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 POLYSILANY	10
1.1 SYNTÉZA POLYSILANŮ.....	10
1.1.1 Wurtzova syntéza	11
1.2 ELEKTRONOVÉ(OPTICKÉ) VLASTNOSTI POLYSILANŮ	11
1.3 UV DEGRADACE POLYSILANŮ	13
1.4 FLUORIMETRIE A LUMINISCENCE	15
1.4.1 Teoretický přehled.....	15
1.5 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE.....	16
2 CÍL BAKALÁŘSKÉ PRÁCE	18
II PRAKTICKÁ ČÁST	19
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	20
3.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE, POMŮCKY A PŘÍSTROJE.....	20
3.2 POSTUP PŘI PŘÍPRAVĚ ROZTOKŮ	21
3.2.1 Čištění dodávaných PSi.....	21
3.2.2 Příprava roztoku PSi	22
3.2.3 Filtrování roztoků.....	22
4 PŘÍPRAVA TENKÝCH VRSTEV A JEJICH CHARAKTERIZACE	24
4.1 PŘÍPRAVA SUBSTRÁTU.....	24
4.2 METODA VOLNÉHO KAPÁNÍ.....	24
4.3 VAKUOVÉ SUŠENÍ.....	25
4.4 PŘIPRAVENÉ SÉRIE MATERIÁLŮ	26
4.5 IR – SPEKTRA	26
5 FOTOLUMINISCENČNÍ MĚŘENÍ A DEGRADACE	27
5.1 VLIV VOLBY ROZPOUŠTĚDLA NA VLASTNOSTI TENKÝCH VRSTEV	28
5.1.1 Srovnání vlivu rozpouštědla CHCl_3 – THF – $(\text{THF}+\text{CHCl}_3)$	28
5.2 DISKUZE VÝSLEDKŮ	30
ZÁVĚR	33
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	34
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	38
SEZNAM OBRÁZKŮ	39
SEZNAM TABULEK	40
SEZNAM GRAFŮ	41

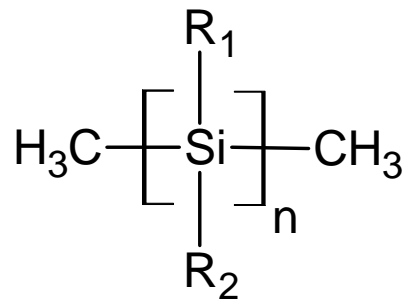
ÚVOD

Polysilany patří mezi polymerní materiály, a díky svým vlastnostem mezi nimi zaujímají výjimečné postavení. Běží zde o to, že polysilany ve své struktuře kombinují stavbu molekuly typickou jak pro vodivé, tak pro organické materiály. Tato vodivá struktura je přisuzována hlavnímu křemíkovému řetězci, zatímco organická část je tvořena postraními substituenty. Na Obr. 1. je zobrazeno obecné schéma struktury polysilanů. Substituent R může být H (vodík) nebo organická skupina, obvykle alkyl nebo aryl. Nejběžnější jsou methylová skupina nebo fenylová skupina.

Polysilany nejsou výjimečné jen svou strukturou, ale především svými vlastnostmi. Jako jeden z mála polymerů vedou elektrický proud. Tuto jejich vlastnost způsobuje delokalizace elektronů podél σ vazeb hlavního řetězce. Polysilany jsou funkčním molekulárním vodičem elektrického náboje, aniž by měly konjugovaný systém dvojných vazeb, jako je tomu u známějších vodivých polymerů, např. polyanilinů a polypyrolů. Další významnou vlastností polysilanů je degradovatelnost pomocí ultrafialového (UV) záření, případně výše energetických svazků (elektronový svazek) a tvorba tzv. metastabilních stavů. Za vhodných podmínek se může mluvit i o temnotní regeneraci materiálu.

Lineární polysilany, tj. polysilyleny, vlastní fotoluminiscenci, která je mimořádně citlivá na strukturální parametry příslušného systému. Měření fotoluminiscence je pro danou třídu materiálů metodou s největší vypovídací schopností ohledně dimenzionality polysilanů a změn vyvolaných v těchto materiálech vlivem UV záření. Fluorimetrie je tedy pro studium degradace polysilanů nejvhodnější metoda.

Praktické využití polysilanů, kromě keramiky, doposud není příliš rozvinuté, ale již existují aplikace v optoelektronice, připravuje se jejich využití LED diodách a jejich degradabilita je předurčuje pro použití jako rezistory v různých litografických metodách, např. UV nebo elektronová litografie.



Obr. 1. Obecný vzorec a struktura polysilanů.

Předložená práce se zabývá polysilany a z nich vytvořenými tenkými vrstvami. Teoretická část se věnuje obecným vlastnostem polysilanů, jejich syntéze a možným použitím. Praktická část je zaměřena na výběr vhodného materiálu, čištění vybraného materiálu, a poté samotnou depozicí tenkých vrstev polysilanů. Smyslem praktické části této práce je osvojit si a zlepšit dostupné techniky přípravy tenkých vrstev polysilanů, a také charakterizovat připravené vrstvy pomocí dostupných spektroskopických metod. Dále jsou popsány zkušenosti, které byly získány přípravou těchto tenkých vrstev. Potom jsou uvedena naměřená spektra a degradační křivky, pomocí kterých bylo možno charakterizovat jednotlivé vzorky připravených tenkých vrstev.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYSILANY

V roce 1920 byly poprvé syntetizovány polymery s hlavním křemíkovým řetězcem, jež měly organické skupiny jako boční substituenty [1, 2]. Vzhledem k potížím s jejich charakterizací se těmto polymerům nevěnovala velká pozornost a zůstaly dlouho bez jakéhokoli praktického využití. Teprve až pyrolýzou β – SiC (karbidu křemíku) [3] a novými způsoby syntézy polysilanů [4, 5] uvedly tuto skupinu nových materiálů do širšího povědomí, jelikož se u nich projevíly takové vlastnosti organických polymerů, jako je rozpustnost v organických rozpouštědlech a nebo elasticita. Polysilany byly od 70.let 20.století intenzivně zkoumány, zejména díky stoupajícímu zájmu o jejich opticko-elektronické vlastnosti, které se významně liší od jejich uhlíkových analogů [6].

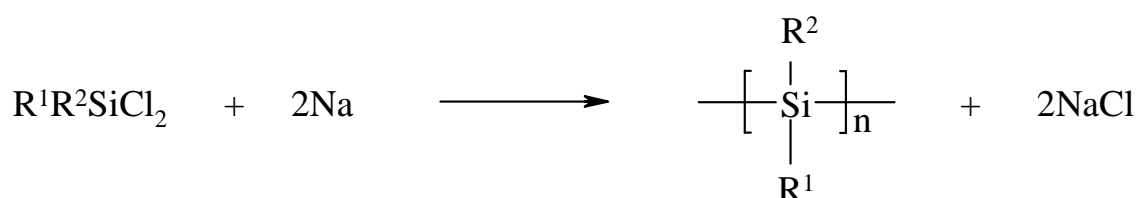
1.1 Syntéza polysilanů

Vyčerpávající shrnutí o přípravě polysilanů, jejich fyzikálních a chemických vlastnostech podává Miller a Michl [7, 8, 9]. Obecné pojednání o polymerech obsahujících křemík zpracoval Kricheldorf v [10]. Obecně existují dva hlavní postupy syntézy polymerů na bázi křemíku. První je „klasická“ chemická syntetická metoda, zvaná Wurtzova syntéza, jež umožňuje připravit mnoho různých polysilanů, které jsou dále zpracovatelné. Výběrem postraních organických skupin lze řídit vlastnosti připraveného polymeru. Monomer musí mít takové substituenty, které bez úhony projdou reakčním prostředím v kontaktu s alkalickými kovy. V zásadě existují dvě základní volby substituentů, a to buď nasycených alkylových skupin nebo nenasycených arylových skupin. Touto metodou mohou být s použitím trojfunkčních monomerů (nebo i tetrachlorsilanu) připraveny také rozvětvené a sesíťované struktury s řízenou dimenzionalitou [11, 12].

Druhým možným způsobem přípravy polysilanů je v současnosti široká třída fyzikálně aktivovaných syntéz, nejčastěji v plynné fázi, poskytujících strukturované materiály s proměnlivou rozměrností, heterogenitou a různými mikrofyzikálními vlastnostmi v přípravě „in-situ“. Tyto materiály nemohou vzniknout bez určité struktury, např. ve formě tenké vrstvy, které je možné následně modifikovat různými fyzikálními a chemickými činidly [13].

1.1.1 Wurtzova syntéza

Wurtzova syntéza z dichlorsilanů je používána pro přípravu lineárních polysilanů [14]. Tato reakce byla objevena Kippingem [1, 2] a stále zůstává v nepatrně modifikovaných formách obecně realizovatelnou cestou přípravy lineárních polysilanů s vysokou molekulární hmotností [15]. Tato kondenzační reakce je sumárně popsána následujícím obrázkem č. 2. a probíhá obvykle za zvýšené teploty, v inertním prostředí a s použitím alkalických kovů v disperzi jako redukčního činidla. Nejčastěji je používán sodík, dále draslík a lithium. Volba kovu a reakčních podmínek má klíčový dopad na výtěžnost a distribuci molekulární hmotnosti produktu. [16, 17] Sodík je obvykle dispergován v aromatických rozpouštědlech jako toluen nebo xylen. Eventuálně mohou být použita alkalická rozpouštědla s vysokým bodem varu a v neposlední řadě úspěšná polymerizace závisí také na vlastnostech daného rozpouštědla. Vylepšenou verzí Wurtzovy reakce je syntéza s přidavkem malého množství crown etheru (heterocyklické sloučeniny etheru) nebo diglymu (diethylenglykoldimethylether) k aktivaci sodíkového povrchu [18]. Tato přísada zvyšuje výtěžek polymerace, zkracuje dobu polymerace a vylepšuje distribuci molekulární váhy.

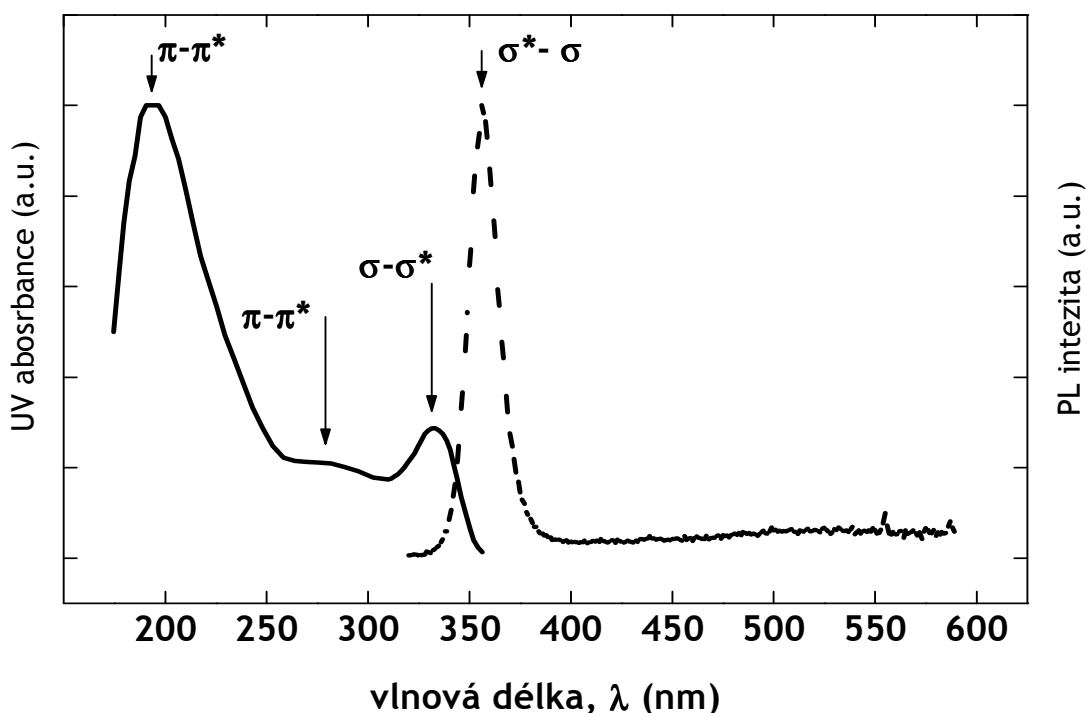


Obr. 2. Schéma Wurtzovi syntézy

1.2 Elektronové(optické) vlastnosti polysilanů

Elektronická struktura polysilanů je předmětem teoretických studií [19-26], které jsou podporovány spektroskopickými studiemi pomocí rentgenové (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) a ultrafialové (ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS). Fotelektronových studií struktury polysilanů není mnoho [27-31], a byly takto testovány jen základní myšlenky. Do dnešní doby je nejvíce využívanou metodou pro studium elektronových vlastností UV-VIS absorpční spektroskopie a především fotoluminiscenční spektroskopie.

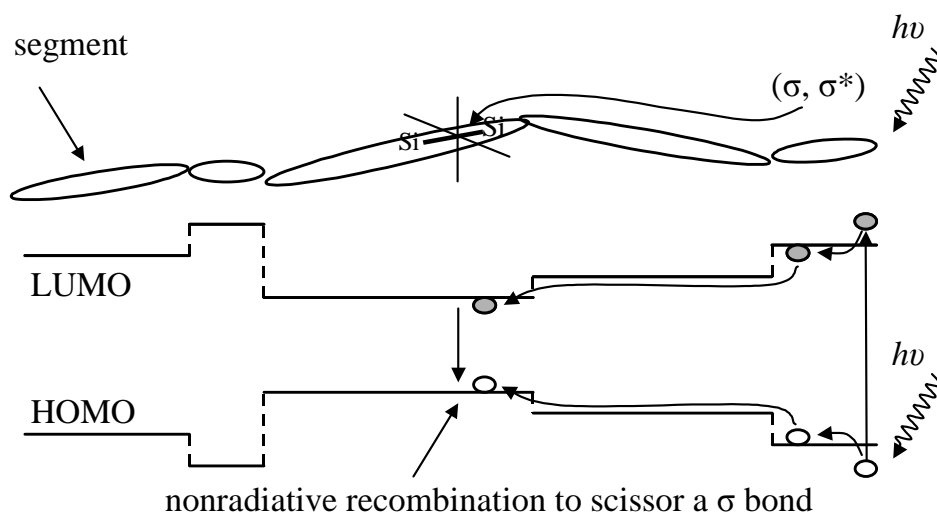
Polysilanové řetězce obsahují organické boční skupiny dvou základních typů. Polyfenylmethylsilan (Polymethylphenylsilan, PMPSi) má oba druhy substituentů, jak alkyl tak aromatickou skupinu, a je nejčastěji studovaným materiálem. Optická absorpční a fotoluminiscenční emisní spektra standardních PMPSi filmů jsou na obr. 3. UV-VIS absorpční spektrum má tři maxima, při vlnových délkách 338 nm, 276 nm a 195 nm. Nejnižší energii (vlnová délka 338 nm) má σ - σ^* přechod. Vrchol při 280 nm je spojován s π - π^* přechodem na boční fenylové skupině. Nejvyšší energii má (kolem 200 nm) další π - π^* přechod. Luminescenční spektrum ukazuje na výhradně lineární PMPSi, protože má pouze jeden ostrý pík při vlnové délce 358 nm, který odpovídá zářivé rekombinaci excitonu. Nedokonalosti, defekty a rozvětvení polymerního řetězce se projevují širokým maximem emise ve viditelné oblasti. [32, 33]



Obr. 3. Optické absorpční spektrum (plná čára) a fotoluminiscenční emisní spektrum (čárkovaná čára) standardního PMPSi ve formě tenké vrstvy. PL spektrum excitováno při 280 nm. [21]

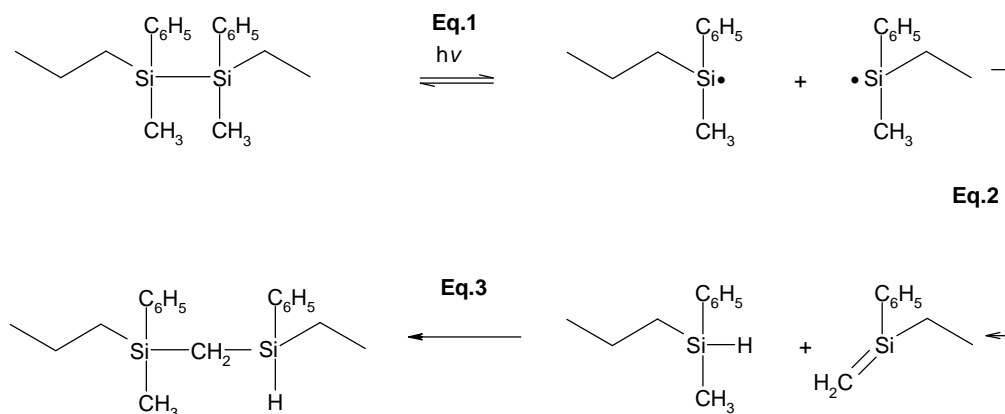
1.3 UV degradace polysilanů

Současná teorie UV fotodegradace polysilanů je založena na konceptu slabých Si-Si vazeb a teplotně aktivovaného štěpení těchto vazeb. Byly vytvořeny teoretické modely podporující představu, že existují různá stadia deformace Si-Si vazeb. Přechod $\sigma^*-\sigma$ inklinuje k rozdělení Si-Si vazby, ale nedochází k jejímu úplnému štěpení z důvodu interakce s okolním médiem, což vede k vytvoření tzv. slabé vazby [34]. Toto je možné pouze v pevné fázi, zatímco v roztoku takový jev pozorovat nelze. V [35] byl použit koncept oslabené vazby pro model termálně aktivovaného štěpení oslabených vazeb pomocí interakce s okolním prostředím s distribucí aktivační energie způsobenou rozdíly v místní molekulární struktuře. Bylo dokázáno [36], že $\sigma-\sigma^*$ exciton se preferuje při svém pohybu podél σ vazeb nejdelší konjugované segmenty řetězce, které štěpí neboť nejdelší segment má z tohoto hlediska nejmenší potenciální energii, jak je znázorněno na obr. 4.



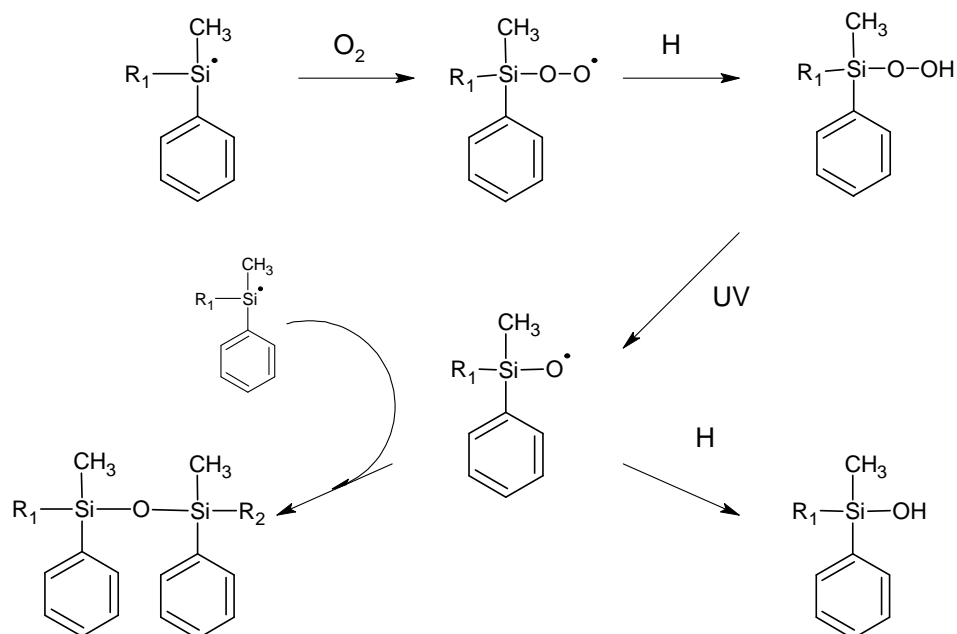
Obr. 4. Znáznornění tvorby a přemístění excitonu k delšímu segmentu řetězce polysilanů. [35]

Po rozštěpení polysilanového řetězce vznikají silylové radikály, které mohou zpětně re-kombinovat, nebo za přesmyku H vytvářet nestabilní strukturu dvojné vazby křemík – uhlík, která přechází nevratně v karbosilanovou strukturu. Celý proces je znázorněn na obrázku obr. 5.



Obr. 5. Schéma transformace polysilenu na polykarbosilan během degradace ve vakuu nebo v podmínkách inertní atmosféry.[10]

Reakce silylového radikálu v prostředí obsahujícím kyslík (O_2) vede ke vzniku siloxanů, nebo silanolů podle schématu na obr. 6.



Obr. 6. Nevratná tvorba siloxanů a silanolů fotooxidační degradací. [37]

1.4 Fluorimetrie a luminiscence

Většina molekul látek, které absorbují energii (záření) v ultrafialové nebo viditelné oblasti, tak tuto energii předávají při vzájemných srážkách s dalšími částicemi. Mnoho analyticky významných sloučenin však takto ztrácí jen část získané energie a zbytek emituje jako tzv. luminiscenční záření. Podle povahy původně absorbované energie je možno luminiscenční záření molekul dělit na fotoluminiscenci (látka absorbovala energii ve formě světelného záření), bioluminiscenci (energie byla dodána biologickými pochody) a elektroluminiscenci (energie byla dodána působením elektrického pole). [38]

Z hlediska analytického použití má z těchto vyjmenovaných jevů největší význam fotoluminiscence, kde podle délky dosvitu mezi absorpcí a emisí záření hovoříme o fluorescenci nebo fosforescenci. Sloučenin, které vykazují fotoluminiscenci je poměrně málo, jsou to často z organického nebo biologického hlediska velmi důležité látky. U těchto látek využití luminiscence přináší cenné poznatky o jejich struktuře. Při porovnání kvantitativního měřítka je pak tato metoda svojí citlivostí o dva až tři řády větší než u absorpční molekulové spektrometrie. Její využití je velmi široké, nachází uplatnění v takových oborech jako jsou např. farmacie nebo biologie. [38]

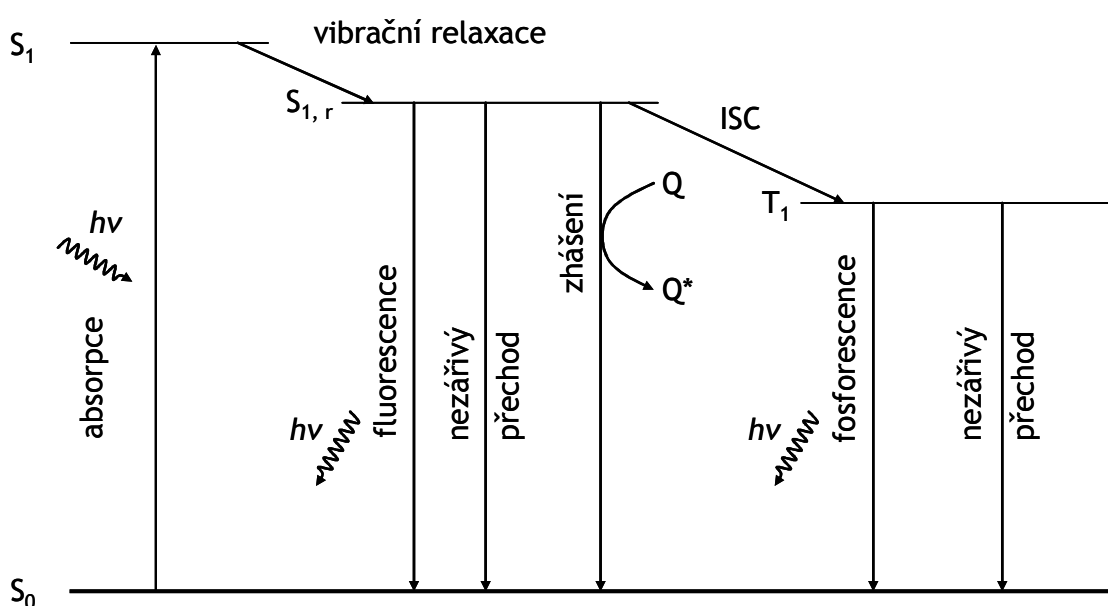
1.4.1 Teoretický přehled

Aby došlo k luminiscenci, musí molekula nejprve přejít do excitovaného stavu absorpcí záření vhodné vlnové délky. Absorpcí energie může jeden z párových elektronů molekulového orbitalu přejít do excitovaného singletového stavu S_1 , ve kterém se jeho výsledný spinový moment nezměnil. Tato excitovaná molekula má zpravidla velmi malou dobu života (10^{-8} s). Takto přijatou energii pak může předat jiným částicím např. srážkami. [38]

Jestliže však je stav S_1 relativně stabilní, tak mohou excitované molekuly přecházet zpět do základního elektronového stavu S_0 . Tento mechanismus nám znázorňuje obr. 7. Excitovaná molekula přejde nezářivým přechodem na nejnižší, základní vibrační hladinu excitovaného singletového stavu S_1 . Poté může dojít k fluorescenční fotonové emisi v ultrafialové nebo viditelné oblasti spektra, tj. k fluorescenci, kdy se elektrony vracejí do různých vibračních podhladin základního singletového stavu S_0 . Můžou nastat i jiné případy, kdy přejdou elektrony tzv. interkombinační konverzí (nezářivý přechod) z nejnižšího vibračního stavu S_1 na vyšší vibrační hladinu excitovaného triplexového stavu T_1 , kdy v systému existují dva elek-

trony se stejným spinem. Protože molekula bude mít nadbytek vibrační energie, přejde nejprve deaktivčním nezářivým přechodem do základního stavu v T_1 . Tento stav má dlouhou dobu života (10^{-4} s), neboť přechod do S_0 je spinově zakázaný a proto přechod elektronu z tohoto stavu zpět do základního singletového stavu S_0 tzv. fosforescencí bude velmi závislý na podmínkách experimentu. [38]

Podle délky dosvitu (tj. doby, která uplyne od ukončení budícího impulsu do vyhasnutí luminiscence) tedy rozlišujeme luminiscenci s krátkým (10^{-8} až 10^{-5} s) nebo s dlouhým dosvitem ($> 10^{-2}$ s). [38]



Obr. 7. Zjednodušený diagram znázorňuje procesy spojené s fotoluminiscencí. [39]

1.5 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je analytická technika určená především pro identifikaci a strukturální charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek. Tato technika měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem. Infračerveným zářením je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0,78 – 1000 nm, což odpovídá rozsahu vlnočtů 12800 – 10 cm^{-1} . Celá oblast bývá rozdělena na blízkou ($13000 - 4000\text{ cm}^{-1}$), střední ($4000 - 200\text{ cm}^{-1}$) a vzdálenou infračervenou oblast ($200 - 10\text{ cm}^{-1}$), přičemž nejpoužívanější je střední oblast. [40, 41, 42]

Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmittance (T) nebo jednotkách absorbance (A) na vlnové délce dopadajícího záření. Transmittance (propustnost) je definována jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem (I), k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje (I_0). Absorbance je definována jako dekadický logaritmus $1/T$. Závislost energie na vlnové délce je logaritmická, proto se používá vlnčet, který je definován jako převrácená hodnota vlnové délky a tedy uvedená závislost energie na vlnočtu bude funkcí lineární. [40, 41, 42]

Absorpční pásy mající vrcholy v intervalu $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ jsou vhodné pro identifikaci funkčních skupin (např. $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, N-H , CH_3 aj.). Pásy v oblasti $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ jsou nazývané oblastí „otisku palce“ (fingerprint region). Pomocí „Search programů“ a digitalizovaných knihoven infračervených spekter je možno identifikovat neznámou analyzovanou látku. V současné době se objevují software, které umožňují simulovat infračervené spektrum organických molekul. [40, 41, 42]



Obr. 8. FTIR spektrometr.

2 CÍL BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Na základě zadání a v návaznosti na probíhající výzkum pracovní skupiny, byly stanoveny následující cíle:

1. Najít metodu a přečistit množství materiálu významné z hlediska jeho běžné spotřeby ve skupině.
2. Osvojit si, zlepšit a zavést techniku přípravy tenkých vrstev z kopolymerního materiálu PDMSi-MPSi.
3. Charakterizovat pomocí fluorimetrie připravené vrstvy, prozkoumat, zda je ovlivňuje volba rozpouštědel, které dosud byly používány pro práci s PMPSi.
4. Experimentálně charakterizovat (fluorimetrie) proces degradace kopolymeru, a takéž vyšetřit případný vliv volby rozpouštědla.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie, pomůcky a přístroje

Tab. 1. Použité chemikálie

Chemikálie	Chem. Vzorec	Mr [g/mol]	Hustota [g/cm ₃]
Etanol	C ₂ H ₆ O	46,07	0,79
Aceton	C ₃ H ₆ O	58,08	0,79
THF	C ₄ H ₈ O	72,11	0,89
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	60,10	0,78
Chloroform	CHCl ₃	119,38	1,48
Toluen	C ₇ H ₈	92,14	0,87

Další chemikálie:

- PMPSi a PDMSi-MPSi – dodavatel: Fluorochem Ltd. G. B.(Velká Británie)
- Argon - chemická značka **Ar**, je chemický prvek patřící mezi vzácné plyny, které tvoří přibližně 1 % zemské atmosféry.

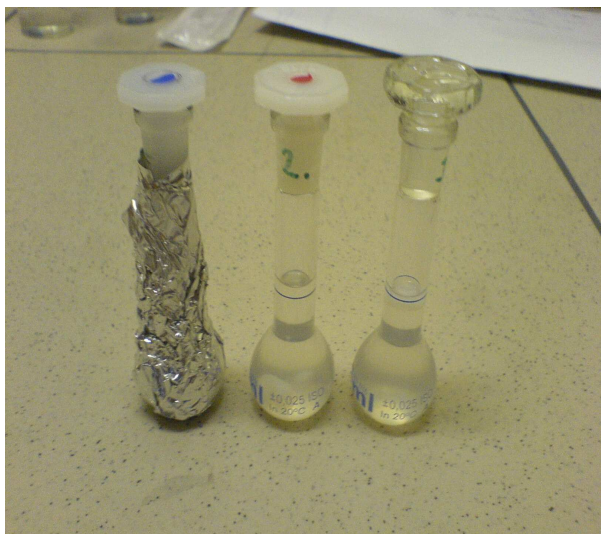
Pomůcky a přístroje:

Pro přípravu podložních substrátů a samotných tenkých vrstev byly použity tyto pomůcky: skalpel, alobal, pinzety, izolační páska, ochranné rukavice, pravítko, Petriho misky, jednorázové plastové pipetky, odměrné baňky 5 a 10ml, kádinky, injekční stříkačky, jehly, ubrousky, stříkačkové filtry UNIFLO 25(PTFE, PVDF), plastové hadičky.

Pro charakterizaci a přípravu tenkých vrstev byly použity tyto přístroje: ultrazvuková lázeň Powersonic PS12000A, sušárna Memmert UFE400, vakuová pec Memmert, analytické váhy, spektrometry (IR, fluorescenční).

3.2 Postup při přípravě roztoků

V této práci se pracovalo s dvěma druhy polysilanů. Byl to PMPSi a PDMSi-MPSi. Tyto materiály pocházely z komerční produkce, takže jejich čistota nebyla dostatečná. K rozpouštění se používala rozpouštědla THF a chloroform. THF je vhodným rozpouštědlem pro některé druhy polysilanů. Samotné rozpouštění v něm trvá kratší dobu, než-li u běžných rozpouštědel např. toluenu. [43]



Obr. 9. Připravené roztoky před vložením do ultrazvukové lázně

3.2.1 Čištění dodávaných PSi

Jelikož nebyla jistota, že dodávané materiály jsou dostatečně vyčištěny, tak se přistoupilo k vlastnímu přečištění komerčních materiálů. Postup při čištění byl následující. Na analytických vahách se navážilo potřebné množství PSi (naš případ 10g). Tato navážka byla převedena do Erlemayerovy baňky, kde bylo připravené množství rozpouštědla THF. Tato směs byla vložena do ultrazvukové lázně, kde se ponechala dokonale rozpustit (cca. 45 min.). Takto připravený roztok se poté kapal přes skleněnou tyčinku do kádinky s metanolem. Zde se při neustálém míchání vysrážel požadovaný PSi. Vysrážely se sněhobílé hrudky, které se usazovaly na dně. Tyto hrudky náramně dobře agregovaly a výsledkem tedy byl PSi, který tvořil celistvou strukturu. Takto vysrážený PSi byl převeden na Petriho misku a dal se vyschnout na čtyři hodiny do vakuové pece. Zbýlý roztok metanolu s PSi byl ještě filtrován pomocí PVDF filtru, ale výsledný koláč byl nevýznamný. Výsledkem této práce byl přečištěný materiál PSi, který byl dále používán.

3.2.2 Příprava roztoku PSi

Roztoky byly připravovány následujícím postupem. Pracovním objemem bylo 5 ml. Pracovalo se s 1% roztokem PSi. Na analytických vahách bylo naváženo požadované množství PSi (cca. 0,05 g). Tato navážka byla převedena do 5 ml odměrné baňky, bylo přidáno asi 3 ml rozpouštědla tak, aby byl materiál alespoň částečně rozpuštěn. Poté byla odměrná baňka doplněna po rysku rozpouštědlem. Rozpouštědlo bylo ještě před tím probubláno argonem, aby se snížila možná degradace roztoku kyslíkem. Takto připravená odměrná baňka se musela chránit před světlem, aby nedocházelo k nechtěné degradaci. Proto byla tato baňka zabalena do alobalu. Dále byla takto připravená odměrná baňka přenesena do ultrazvukové lázně, kde se PSi nechal rozpustit. Doba potřebná k rozpuštění, byla asi 1 hodina.



Obr. 10. Rozpouštění PSi v ultrazvukové lázni.

3.2.3 Filtrování roztoků

Vlastní filtrování roztoků PSi bylo prováděno pomocí PTFE filtrů. Roztok o koncentraci 1% byl nasán do injekční stříkačky a poté filtrován přes stříkačkový filtr Sartorius SRP 15. Nejdříve byly použity filtry o velikosti pórů $0,45\ \mu\text{m}$ a poté ještě o velikosti $0,2\ \mu\text{m}$. Postup byl následující. Nejprve byl roztok nasán pomocí injekční stříkačky. Poté byla tato injekční stříkačka připojena k teflonovému filtru. Roztok ve stříkačce byl při potřebném tlaku pomalu filtrován. Takto přečištěný roztok byl dále používán k dalším účelům.



Obr. 11. Stříkačkové filtry z teflonu.

4 PŘÍPRAVA TENKÝCH VRSTEV A JEJICH CHARAKTERIZACE

K přípravě tenkých vrstev polysilanů byla použita metoda volného kapání. K charakterizaci připravených tenkých vrstev byly použity IR – spektroskopie a to na vzorku PMPSi. Při degrační a photoluminiscenční charakteristice se pracovalo s kopolymerem PDMSi-MPSi.

4.1 Příprava substrátu

Aby bylo možné připravovat tenké vrstvy PSi, bylo nutné připravit podkladní substrát. Tento substrát byl vytvořen z křemíkových destiček V52BOO-ET 525 – 25. Tyto destičky bylo zapotřebí nařezat pomocí diamantového nože na požadované rozměry 1x1 cm. Tyto čtvercové substráty byly dány do kádinky s připraveným acetonem. Tato kádinka byla vložena na 15 min. do ultrazvukové lázně. Poté se nechaly volně oschnout na papírovém ubrousku. Po oschnutí se tento postup opakoval s kádinkou naplněnou isopropanolem. Po konečném osušení byly převedeny na Petriho misku. Tato miska byla zabalena do alobalu a vložena do sušárny na 1 hodinu při 75°C. Takto připravené substráty byly uloženy do zásobní krabice, ze které se poté dále využívaly.



Obr. 12. Křemíkový substrát.

4.2 Metoda volného kapání

Tato metoda se zakládá na volném nakapání potřebného množství roztoku na křemíkový substrát. Roztok byl kapán pomocí jednorázových plastových pipet o objemu 1 ml. Kapát-

kem byl nakapán potřebný počet kapek na připravený substrát. Potřebné množství kapajícího materiálu bylo zjišťováno experimentálně. Bylo zjištěno, že množství jedné kapky je nedostačující, proto bylo ve většině případů používáno tři kapky na jeden substrát o rozměru 1x1 cm. Toto bylo zdůvodněno tím, že větší množství materiálu respektive rozpouštědla se pomaleji odpařuje a tudíž vznikají rovnoměrnější vrstvy. Tyto kapky musely být ihned po nakapání rozprostřeny po celém povrchu substrátu. Jinak by došlo k nerovnoměrné rozvrstvení PSi na povrchu a to bylo nežádoucí. Takto připravené vzorky byly přemístěny na Petriho misku a ihned zabaleny do ochranné vrstvy z alobalu. Toto se dělo kvůli možné nežádoucí degradaci světelnými paprsky.

4.3 Vakuové sušení

Zabalená Petriho miska se vzorky se dále sušila ve vakuové peci po dobu 4 hodin. Teplota byla nastavena na 120°C při tlaku 30 hPa. Po uplynutí této doby se nechaly vzorky ještě volně vychladnout ve vakuové peci. Velký důraz byl brán na ochranu před okolním UV zářením, pomocí zabalení do alobalu.



Obr. 13. Vakuová pec

4.4 Připravené série materiálů

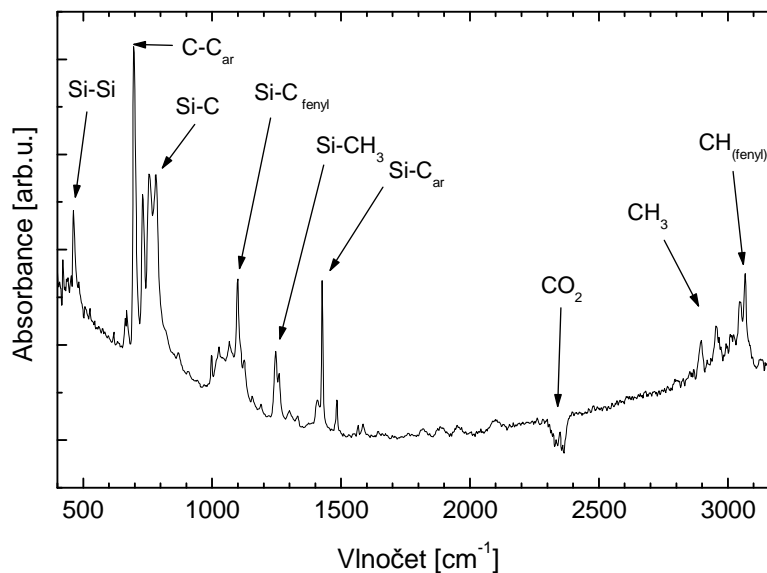
Tato práce se zabývá naměřenými hodnotami z těchto sérií připraveného materiálu.

Tab. 2. Série připravených tenkých vrstev polysilanů

Označení série	Druh polysilanu	Rozpouštědlo	Provedená měření
KAD 001	PMPSi	THF+CHCl ₃	IR
KAD 008	PDMSi-MPSi	CHCl ₃	PL, degradace
KAD 009	PDMSi-MPSi	THF	PL, degradace
KAD 010	PDMSi-MPSi	THF+CHCl ₃	PL, degradace

4.5 IR – spektra

Pro charakterizaci a přesvědčení se o kvalitě připraveného materiálu, byla použita infračervená spektroskopie. Tato metoda byla použita především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek. Touto metodou bylo měřeno pouze spektrum PMPSi, které je interpretováno na grafu č. 1.



Graf 1. IR spektrum PMPSi

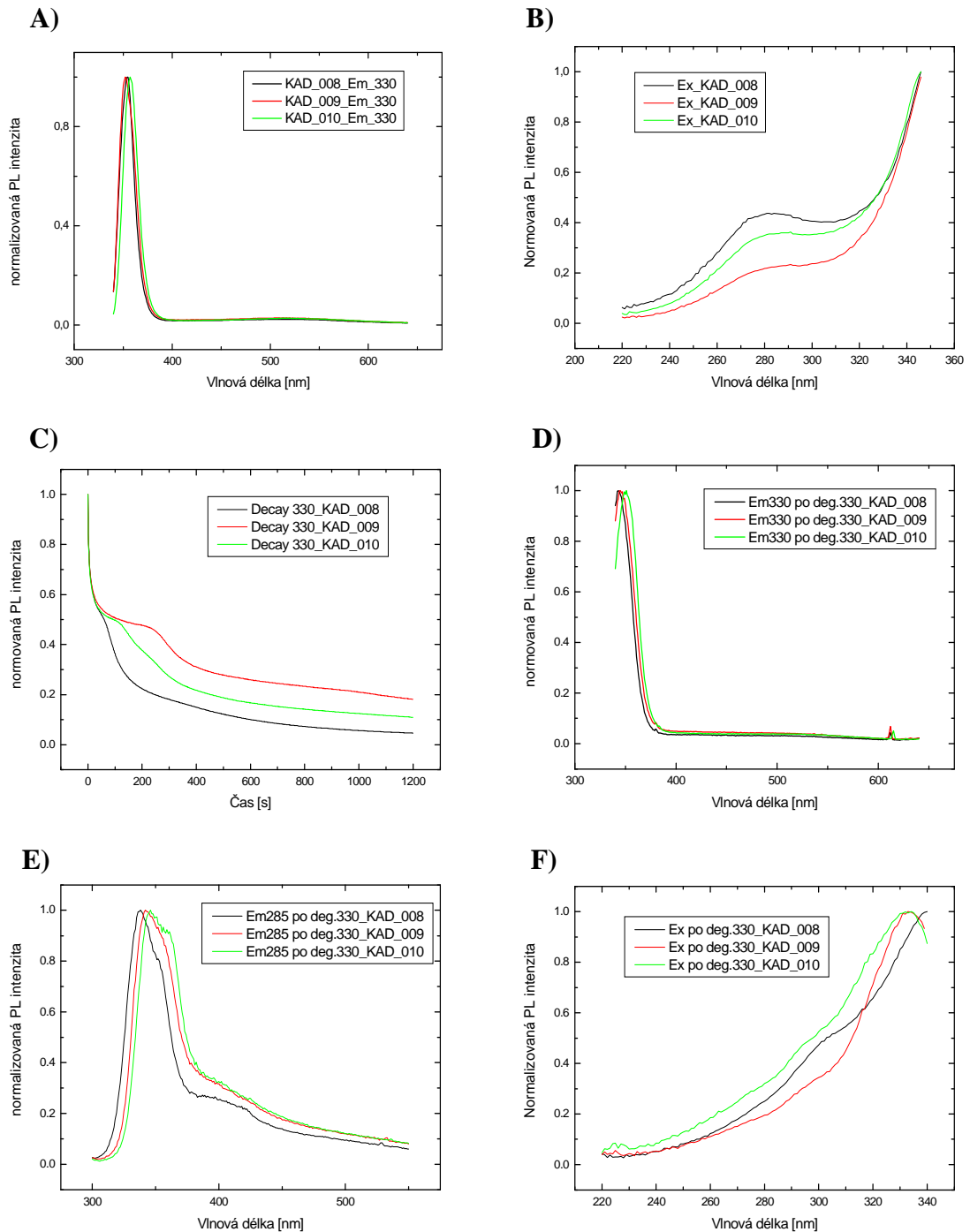
5 FOTOLUMINISCENČNÍ MĚŘENÍ A DEGRADACE

Fotoluminiscenční a degradační měření probíhala na vzorcích sérií KAD 008-010, tyto série je možno vidět v tabulce č. 2. Jde tedy o tři série, které se lišily následovně. Série KAD 008 – 010 jsou vzorky vyrobené z 1% roztoku PDMSi-MPSi . Tyto série se lišily druhem použitého rozpouštědla (viz. Tab. 2.).

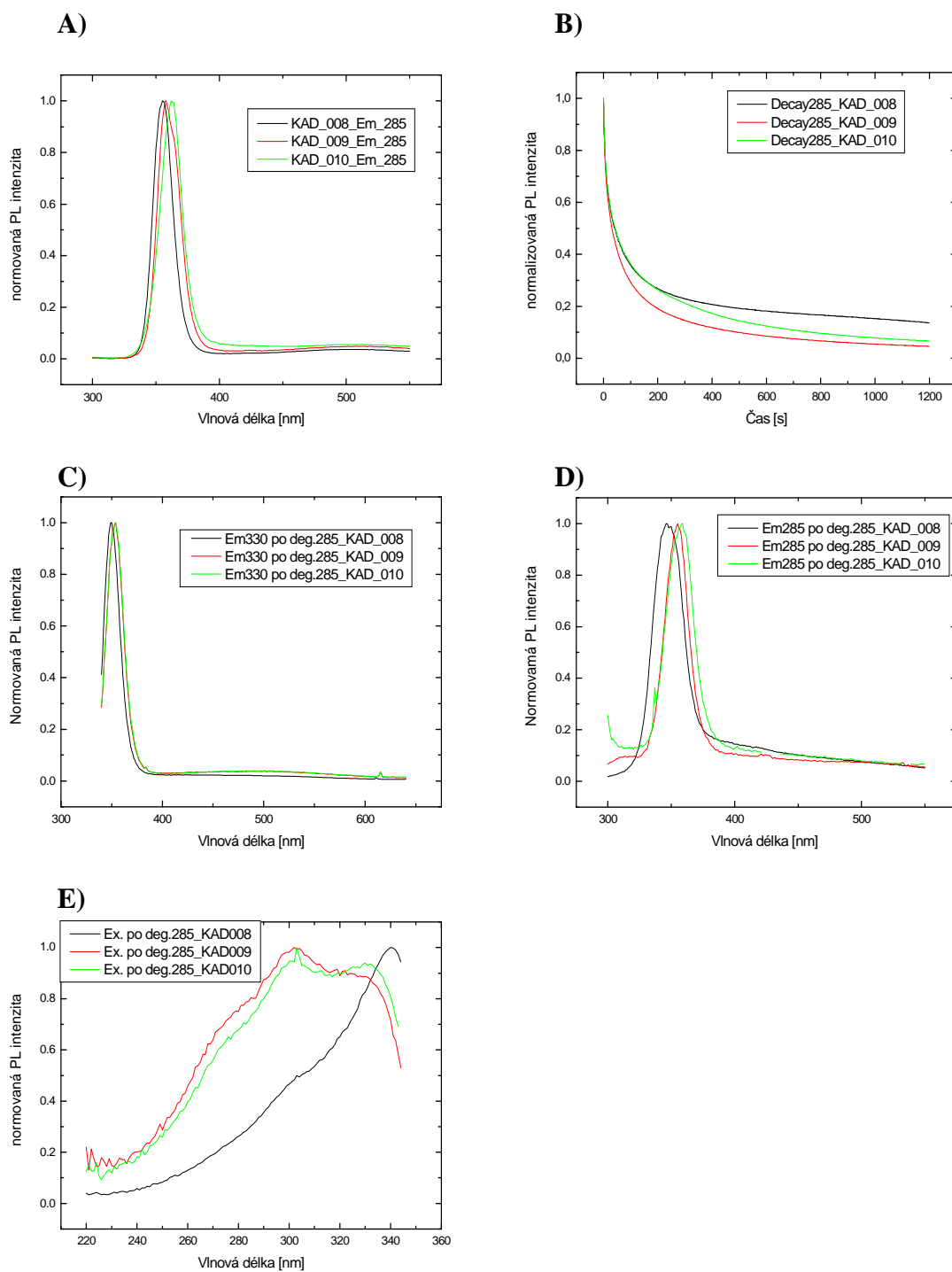
Na každém vzorku dané série byla provedena následující měření. Nejprve byl charakterizován materiál bez degradace. Nejprve bylo vždy změřeno emisní spektrum s vlnovou délkou excitačního paprsku 330 nm, dále bylo měřeno emisní spektrum při vlnové délce excitačního záření 285 nm. Poté po zjištění maxima intenzity fotoluminiscence v emisním spektru bylo změřeno excitační spektrum. U každého měření byl použit čerstvý vzorek. Po zjištění všech potřebných informací se přistoupilo k měření samotné degradace materiálu UV zářením. Degradační křivka je v tomto experimentu záznamem časové závislosti intenzity fotoluminiscence při vlnové délce maxima emise materiálu, který byl ozařován UV zářením o vybrané vlnové délce a konstantní intenzitě. Degradující záření sloužilo zároveň k excitaci fotoluminiscence. Vždy se degradovalo postupně při dvou excitačních vlnových délkách a to 330 nm a 285 nm. Degradační doba byla vždy 20 min. Na zdegradovaném materiálu byly poté provedeny měření jak emisní, tak excitační, aby bylo možné charakterizovat změny, které v materiálu proběhly. Vzájemným porovnáním získaných výsledků je možné identifikovat efekty volby použitého rozpouštědla pro přípravu tenkých vrstev z roztoků polysilanů. V následujících kapitolách jsou souhrnně prezentována spektra a degradační křivky sdružené do trojic, tak aby bylo možné jejich vzájemné srovnání.

5.1 Vliv volby rozpouštědla na vlastnosti tenkých vrstev

5.1.1 Srovnání vlivu rozpouštědla CHCl_3 – THF – (THF+ CHCl_3)



Obr. 14. A) Emisní při 330 nm, B) Excitační spektrum, C) Degradace při 330 nm, D) Emisní 330 nm po degradaci 330, E) Emisní 285 nm po degradaci 330, F) Excitační po degradaci 330.



Obr. 15. A) Emisní při 285 nm, B) Degradace při 285 nm, C) Emisní 330 nm po degradaci285, D) Emisní 285 nm po degradaci285 E) Excitační po degradaci285.

5.2 Diskuze výsledků

Nejběžněji dostupné polysilany jsou alespoň částečně rozpustné v toluenu, chloroformu, THF nebo směsi THF+CHCl₃. Vlastnosti soustav polysilanů na tato rozpouštědla nejsou dosud dostatečně probádány. Volba rozpouštědla pro přípravu tenkých vrstev z těchto materiálů je zcela empirická a tyto zkušenosti jednotlivá pracoviště, která se výzkumem zabývají, obvykle odmítají sdílet. Na základě předchozích prací výzkumného týmu CPM, byla pro depozici tenkých vrstev PMPSi nalezena směs rozpouštědel THF+CHCl₃. Při přechodu na nový materiál PDMSi-MPSi, vstala nutnost znovu optimalizovat způsob přípravy tenkých vrstev alespoň nejzákladnější metodou, tj. volným kapáním. Byla vypracována metodika poskytující vrstvy kvalitě přiměřené požadavkům dalšího výzkumu a obdobné kvalitě vrstev jako bylo dosahováno u PMPSi. O těchto výsledcích je referováno v kapitolách 3 a 4.

U pravděpodobně nealternujícího kopolymeru PDMSi-MPSi lze očekávat výraznější vliv volby použitého rozpouštědla, nežli je tomu u analogických homopolymerů v důsledku rozdílnosti interakce molekul rozpouštědla se segmenty různého složení v témže polymerním klubku. PMPSi je rozpustný ve všech zmíněných rozpouštědlech, PDMSi je v nich nerozpustný. Polární rozpouštědla se jeví jako vhodnější s ohledem na možnosti dopovat roztoky polymerů organickými molekulami, které mohou měnit vlastnosti připravených vrstev. Proto bylo testováno, jaký vliv má příprava z roztoků v CHCl₃, THF a jejich směsi na vlastnosti tenkých vrstev z PDMSi-MPSi.

Použité rozpouštědlo minimálně ovlivňuje emisi UV záření pokud je použita excitační vlnová délka 330 nm (obr.14 A). To je možné přisoudit faktu, že boční substituenty polysilánového řetězce mají jen slabý vliv na přechod σ - σ^* a radiativní σ^* - σ . Excitační spektrum deponovaného materiálu je volbou použitého rozpouštědla ovlivněno zásadně. (obr.14 B) V řadě THF – (THF+CHCl₃) – CHCl₃ vzrůstá intenzita píku při vlnové délce 285 nm, který odpovídá luminiscenci σ^* - σ způsobené ovšem absorpcí π - π^* , tedy na fenylové skupině. Lze se domnívat, že v roztoku, či spíše koloidu nebo postupně se formující gelové struktury vrstvy při postupně se odpařujícím rozpouštědle, jsou s rostoucí koncentrací CHCl₃ (ve výchozím roztoku) více povrchově exponovány segmenty polymeru obsahující fenylové skupiny, zatímco segmenty se substituenty převážně alifického charakteru mohou být spíše orientovány dovnitř polymerních klubek, nebo postupně se formujících struktur. Nut-

no připomenout že během přípravy vrstev prošel roztok filtrem o velikosti ok 230 nm. Adekvátním způsobem zvolené rozpouštědlo výrazněji ovlivňuje emisní spektrum materiálu excitované světlem o vlnové délce 285 nm.(obr.15 A) Nejvýrazněji se vliv použitého rozpouštědla projevuje na degradačních křivkách při degradaci světlem o vlnové délce 330 nm (obr. 14 C). Počáteční stádia degradace, tj. asi prvních 20 sekund mají stejný průběh, poté se projeví rozdíl, kdy ve vrstvách deponovaných z THF se zřetelně projeví dvoustupňový charakter degradace, který by u dvousložkového polymeru bylo možno přiřadit k separovaným složkám (možná blokům). Naproti tomu materiál deponovaný v čistém CHCl_3 vykazuje téměř hladký průběh degradační křivky. Změny, které tato degradace vyvolává v emisních i excitačních spektrech snímaných na degradovaném materiálu (obr. 14 D,E,F), vykazují tytéž trendy jako na materiálech nedegradovaných, což by, s ohledem na penetrační hloubku záření, svědčilo pro heterogenitu struktury materiálu v měřítku menším než 100 nm.(znovu nutno připomenout rozměry filtru)

Při degradaci této série materiálů (KAD 008-010) zářením o vlnové délce 285 nm je pozorována zásadně plynulá monotónní degradační křivka(obr. 15. B). Materiál deponovaný z THF degraduje rychleji a na konci experimentu dosáhne nižších hodnot intenzity fotoluminiscence než materiál deponovaný z CHCl_3 . Materiál připravený ze směsi rozpouštědel postupně mění svoje chování, a zatímco v počátcích degradace téměř kopíruje průběh degradační křivky CHCl_3 , od času asi 200 s se ovšem postupně přibližuje k degradační křivce materiálu deponovaného z THF. Podobnost emisních spekter po degradaci materiálů připravených z THF a směsi rozpouštědel je patrná z obr. 15 C, D. Absorpce výšeenergetického fotonu (285 nm) je zcela jistě selektivní, tj. může nastat jen na segmentu s bočními fenylými skupinami. Dle současných představ o degradaci polysilanů, viz. teoretický úvod kapitola 1.3, dochází k degradaci v místě (na segmentu) incidence. Proto lze tedy i štěpení vyvolané tímto zářením považovat za selektivní. Jestliže se materiál, připravený ze směsi rozpouštědel, selektivním štěpením segmentů obsahujících fenylové skupiny stává podobnějším materiálu připraveného z THF, lze dovést, že THF spíše podporuje expozici methylem substituovaných substituentů, respektive potlačuje expozici fenylem substituovaných segmentů, takže působí v opačném smyslu než CHCl_3 . Při degradaci světlem o vlnové délce 285 nm za stejnou dobu 20 minut dospějí materiály deponované z THF, směsi rozpouštědel a CHCl_3 do různého stádia degradace. Excitační spektrum na obrázku 15. E svědčí na výrazný úbytek koncentrace konjugovaných segmentů v materiálech deponova-

ných z THF a směsi rozpouštědel. Pozorování je v souladu s obecně stabilizujícím účinkem zavádění aromatických bočních skupin do struktury polysilanů.

ZÁVĚR

Příprava tenkých vrstev z polymerních materiálů vždy vyžaduje určitou míru empirie, zejména důležitá je optimalizace procesu nanášení tenkých vrstev při každé změně používaného materiálu. Bylo provedeno přečištění většího množství materiálu srážením s vysokou výtěžností tohoto procesu. Na základě provedených experimentů, se pro kopolymer PDMSi-MPSi, jako nejlepší postup metodou volného kapání, osvědčilo nanášení větších objemů filtrovaného roztoku na substrát. Zformování homogenní vrstvy probíhá lépe, pokud je odpařování rozpouštědla pomalejší. Nejvhodnějším rozpouštědlem se z tohoto hlediska jevil CHCl_3 .

Vlastnosti připraveného materiálu, tedy jeho struktura i degradabilita, závisí na volbě rozpouštědla použitého pro přípravu roztoků a pro nanášení tenkých vrstev. Výsledné materiály si zřejmě ponechávají strukturu, která se formuje již v roztoku, díky interakci molekul rozpouštědla s různými segmenty kopolymeru. Použitím THF nebo chloroformu, případně jejich směsi, lze u kopolymerního polysilanů zdůraznit nebo potlačit projevy vlastností charakteristické pro jeho složky. Při depozici z CHCl_3 se materiál chová podobněji PMPSi, než při depozici z THF. Detailní vysvětlení pozorovaných jevů bude vyžadovat další studie roztokových vlastností kopolymeru, a také důkladnou charakterizaci morfologie připravených vrstev.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. KIPPING, F.S. Journal of the Chemical Society, 1922. Vol. 125, s. 2291.
2. KIPPING, F.S. Journal of the Chemical Society, 1921. Vol. 119, s. 830.
3. HIYASHI, J.; OMORI, M.; YAJIMA, S., 1979, Patent No. 4 159 259.
4. CLARK, H. 1952, US Patent Patent No. 2 606 879.
5. CLARK, H. 1951, US Patent Patent No. 2 563 005.
6. ZEIGLER, J.M. One-Dimensional Sigma-Conjugated Polysilylenes - Science and Technology. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1990. Vol. 190, s. 265-282.
7. MILLER, R.D.; MICHL, J. Polysilane High Polymers. Chemical Reviews, 1989. Vol. 89, č. 6, s. 1359-1410.
8. MICHL, J.; WEST, R., Chap. 18, in Silicon-containing polymers : the science and technology of their synthesis and applications, R.G. Jones, W. Ando, and J. Chojnowski, Editors. 2000, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht ; Boston. p. xx, 768 p.
9. KURITKA, I. Study of Organosilicon Materials with Variable Dimensionality. Zlín, 2005. 175 s. English doctoral thesis. ISBN 80-7318-391-9. Disertační práce na fakultě technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí disertační práce František Schauer.
10. KRICHELDORF, H.R. Silicon in polymer synthesis. Berlin ; New York: Springer, 1996. xi, 494 p. ISBN 3540582940 (hardcover alk. paper).
11. BIANCONI, P.A.; SMITH, D.A.; SZYMANSKI, W.J. Inorganic Network Polymers. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1990. Vol. 199, s. 394-INOR.
12. BIANCONI, P.A.; SMITH, D.A.; FREED, C.A.; SZYMANSKI, W.J.; VISSCHER, G.T. Inorganic Network Polymers. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1990. Vol. 200, s. 86-POLY.
13. BIANCONI, P.A.; SMITH, D.A.; FREED, C.A.; SZYMANSKI, W.J.; VISSCHER, G.T. Inorganic Network Polymers. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1991. Vol. 201, s. 239-POLY.

14. NESPUREK, S.; ECKHARDT, A. Poly(silylene)s: Charge carrier photogeneration and transport. *Polymers for Advanced Technologies*, 2001. Vol. 12, č. 7, s. 427-440.
15. HORÁK, P. Studium degradability a metastability v organokřemíkových materiálech. Brno, 2006. 125 s. Disertační práce na Fakultě strojního inženýrství Vysokého učení technického v Brně. Vedoucí disertační práce Petr Schauer.
16. WEIDMAN, T.W.; BIANCONI, P.A.; KWOCK, E.W. Sonochemical Na/K Alloy Emulsion Synthesis of Polysilynes. *Ultrasonics*, 1990. Vol. 28, č. 5, s. 310-315.
17. WEIDMAN, T.W.; BIANCONI, P.A.; SCHILLING, F.C. Synthesis and Properties of Polysilyne Rsi N Networks - Bridging the Gap between Polysilanes and Silicon. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 1988. Vol. 195, s. 211-INOR.
18. MILLER, R.D.; HOFER, D.; MCKEAN, D.R.; WILLSON, C.G.; WEST, R.D.; TREFONAS, P.T., *Materials for microlithography : radiation-sensitive polymers*, Chapter 14, in ACS symposium series, 266, L.F. Thompson, C.G. Willson, and J.M.J. Fréchet, Editors. 1984, American Chemical Society: Washington, D.C. p. viii, 494 p.
19. PELIKAN, P.; KOSUTH, M.; BISKUPIC, S.; NOGA, J.; STRAKA, M.; ZAJAC, A.; BANACKY, P. Electron structure of polysilanes. Are these polymers one-dimensional systems? *International Journal of Quantum Chemistry*, 2001. Vol. 84, č. 2, s. 157-168.
20. SAKURAI, Y.; YOSHIMURA, D.; ISHII, H.; OUCHI, Y.; ISAKA, H.; TERAMAE, H.; MATSUMOTO, N.; HASEGAWA, S.; UENO, N.; SEKI, K. Electronic structure of polycarbosilane studied by UV photoelectron spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001. Vol. 105, č. 24, s. 5626-5629.
21. SEKI, K.; YUYAMA, A.; NARIOKA, S.; ISHII, H.; HASEGAWA, S.; ISAKA, H.; FUJINO, M.; FUJIKI, M.; MATSUMOTO, N., *Uv Photoelectron-Spectroscopy of Polysilanes and Polygermanes*, in *Polymeric Materials for Microelectronic Applications*. 1994. p. 398-407.
22. SEKI, K.; ISHII, H.; YUYAMA, A.; WATANABE, M.; FUKUI, K.; ISHIGURO, E.; YAMAZAKI, J.; HASEGAWA, S.; HORIUCHI, K.; OHTA, T.; ISAKA, H.; FUJINO, M.; FUJIKI, M.; FURUKAWA, K.; MATSUMOTO, N. Electronic structures of polysilanes and related compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1996. Vol. 78, s. 403-406.

23. TAKEDA, K.; KAGOSHIMA, S. Theoretical Possibilities for the Peierls Instability in Polyalkylsilene. *Physical Review B*, 1988. Vol. 37, č. 11, s. 6406-6416.
24. TAKEDA, K.; FUJINO, M.; SEKI, K.; INOKUCHI, H. Skeleton Side-Group Interaction in Organopolysilane. *Physical Review B*, 1987. Vol. 36, č. 15, s. 8129-8137.
25. TAKEDA, K.; SHIRAISHI, K. Electronic-Structure of Si-Skeleton Materials. *Physical Review B*, 1989. Vol. 39, č. 15, s. 11028-11037.
26. TERAMAE, H.; MATSUMOTO, N. Theoretical study on gauche-kink in polysilane polymer. *Solid State Communications*, 1996. Vol. 99, č. 12, s. 917-919.
27. ISHII, H.; YUYAMA, A.; NARIOKA, S.; SEKI, K.; HASEGAWA, S.; FUJINO, M.; ISAKA, H.; FUJIKI, M.; MATSUMOTO, N. Photoelectron-Spectroscopy of Polysilanes, Polygermanes and Related-Compounds. *Synthetic Metals*, 1995. Vol. 69, č. 1-3, s. 595-596.
28. ENDO, T.; SUGIMOTO, Y.; TAKEDA, K.; SHIRAISHI, K. Electronic structures of polysilanes having pyrrole and thiophene groups. *Synthetic Metals*, 1999. Vol. 98, č. 3, s. 161-172.
29. ENDO, K.; SHIMADA, S.; IDA, T.; SUHARA, M.; KURMAEV, E.Z.; MOEWES, A.; CHONG, D.P. Theoretical X-ray photoelectron and emission spectra of Si- and S-containing polymers by density-functional theory calculations using model molecules. *Journal of Molecular Structure*, 2001. Vol. 561, č. 1-3, s. 17-28.
30. LOUBRIEL, G.; ZEIGLER, J. Photoelectron-Spectra of Polysilanes. *Physical Review B*, 1986. Vol. 33, č. 6, s. 4203-4206.
31. KANAI, T.; FURUKAWA, S.; MAEDA, Y.; HAYASHI, Y.; OKA, K.; DOHMARU, T.; WEST, R. Valence electronic structures of organopolysilanes having symmetric alkyl side-chains studied by x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 1998. Vol. 10, č. 4, s. 883-891.
32. NESPUREK, S.; TOMAN, P.; SWORAKOWSKI, J. Charge carrier transport on molecular wire controlled by dipolar species: towards light-driven molecular switch. *Thin Solid Films*, 2003. Vol. 438, s. 268-278.

33. NESPUREK, S. From one-dimensional organosilicon structures to polymeric semi-conductors: optical and electrical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002. Vol. 299, s. 1033-1041.
34. DELERUE, C.; ALLAN, G.; LANNOO, M. Theoretical Aspects of the Luminescence of Porous Silicon. *Physical Review B*, 1993. Vol. 48, č. 15, s. 11024-11036.
35. NAKAYAMA, Y.; KURANDO, T.; HAYASHI, H.; OKA, K.; DOHMARU, T. Photoinduced annihilation of sigma bonds in amorphous poly(methylphenylsilane). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996. Vol. 200, s. 657-660.
36. NAKAYAMA, Y.; INAGI, H.; ZHANG, M. Photobleaching and photodegradation of photoluminescence in thin films of poly(methylphenylsilane). *Journal of Applied Physics*, 1999. Vol. 86, č. 2, s. 768-773.
37. KISHIDA, H.; TACHIBANA, H.; MATSUMOTO, M.; TOKURA, Y. *Journal of Applied Physics*, 1995. Vol. 78, č. 5, s. 3362-3366.
38. NĚMCOVÁ, I.; ČERMÁKOVÁ, L.; RYCHLOVSKÝ, P. *Spektrometrické analytické metody I*. 2. vyd. Praha: Karolinum, 2004. 166 s. (brož.).
39. LAKOWICZ, J.R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. 2nd. New York: Kluwer Academic/Plenum, 1999. xxiii, 698 p.
40. přístupné z <http://lms.vscht.cz/Zverze/Infrared.Htm> ze dne 28.5.2009.
41. přístupné z [http://infracervená – spektroskopie.navajo.cz](http://infracervená-spektroskopie.navajo.cz) ze dne 26.5.2009
42. přístupné z <http://fch.upol.cz/skripta/zfcm/ir/ir-teorie.htm> ze dne 27.5.2009
43. URBÁNEK, P. Příprava a vlastnosti tenkých vrstev polysilanů. Zlín, 2008. 46 s. Bachelářská práce na fakultě technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí bachelářské práce Ivo Kuřitka.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

CHCl ₃	Chloroform
CPM	Centrum polymerních materiálů
IR	Infračervená spektroskopie
LED	Elektroluminiscenční dioda
PDMSi- MPSi	Polydimethylsilan - fenylmethylsilan
PL	Photoluminiscence
PMPSi	Polyfenylmethylsilan
PSi	Obecně polysilan
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
SiC	Karbid křemíku
THF	Tetrahydrofuran
UPS	Ultrafialová spektroskopie
UV - VIS	Ultrafialová a viditelná spektroskopie
XPS	Rentgenová spektroskopie
π - π^*	Přechod mezi základním a excitovaným stavem π elektronu
σ - σ^*	Přechod mezi základním a excitovaným stavem σ elektronu

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Obecný vzorec a struktura polysilanů.....	8
Obr. 2. Schéma Wurtzovi syntézy.....	11
Obr. 3. Optické absorpční spektrum (plná čára) a fotoluminiscenční emisní spektrum (čárkovaná čára) standardního PMPSi ve formě tenké vrstvy. PL spektrum excitováno při 280 nm. [21]	12
Obr. 4. Znárodnění tvorby a přemístění excitonu k delšímu segmentu řetězce polysilanů. [35]	13
Obr. 5. Schéma transformace polysilenu na polykarbosilan během degradace ve vakuu nebo v podmínkách inertní atmosféry.[10]	14
Obr. 6. Nevratná tvorba siloxanů a silanolů fotooxidační degradací. [37].....	14
Obr. 7. Zjednodušený diagram znázorňuje procesy spojené s fotoluminiscencí. [39].....	16
Obr. 8. FTIR spektrometr.	17
Obr. 9. Připravené roztoky před vložením do ultrazvukové lázně.....	21
Obr. 10. Rozpouštění P <i>Si</i> v ultrazvukové lázni.	22
Obr. 11. Stříkačkové filtry z teflonu.	23
Obr. 12. Křemíkový substrát.....	24
Obr. 13. Vakuová pec.....	25
Obr. 14. A) Emisní při 330 nm, B) Excitační spektrum, C) Degradace při 330 nm, D) Emisní 330 nm po degradaci330, E) Emisní 285 nm po degradaci330 F) Excitační po degradaci330.....	28
Obr. 15. A) Emisní při 285 nm B) Degradace při 285 nm, C) Emisní 330 nm po degradaci285, D) Emisní 285 nm po degradaci285 E) Excitační po degradaci285.....	29

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1. Použité chemikálie</i>	20
<i>Tab. 2. Série připravených tenkých vrstev polysilanů</i>	26

SEZNAM GRAFŮ

<i>Graf 1. IR</i>	<i>spektrum</i>	<i>PMP-</i>
<i>Si.....</i>		<i>26</i>