

Konjugované polymery pro elektroniku
-
**experimentální studie vybraných materiálů
pro přípravu tenkých vrstev.**

Bc. Jiří Bartoš

Diplomová práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Jiří Bartoš
Osobní číslo: T11088
Studijní program: N2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: Inženýrství polymerů
Forma studia: prezenční

**Téma práce: Konjugované polymery pro elektroniku –
experimentální studie vybraných materiálů pro
přípravu tenkých vrstev.**

Zásady pro vypracování:

- 1. Literární rešerše – vodivé polymery pro elektroniku.**
- 2. Výběr materiálů vhodných pro polymerní elektroniku.**
- 3. Příprava tenkých vrstev z vybraných materiálů.**
- 4. Charakterizace vlastností připravených vrstev pomocí dostupných metod.**
- 5. Vyhodnocení výsledků a jejich diskuze.**
- 6. Formulace závěru.**



Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Edited by Skotheim, Reynolds: Handbook of Conducting polymers, Third edition 2007.

Edited by Kafafi, Zakya: Organic Luminescence; ISBN 0-8247-0.

Pope, Martin: Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers; ISBN 0-19-512963-6.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Pavel Urbánek

Centrum polymerních materiálů

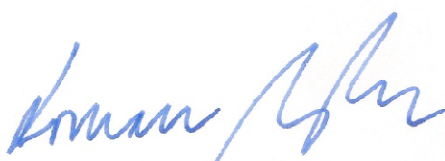
Datum zadání diplomové práce:

11. února 2013

Termín odevzdání diplomové práce:

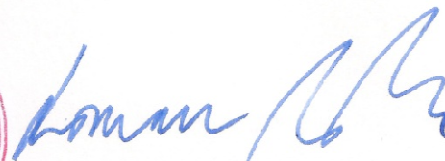
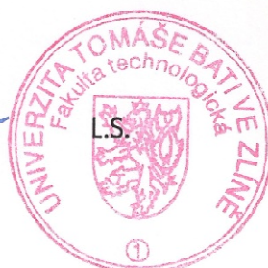
17. května 2013

Ve Zlíně dne 11. února 2013



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.

děkan



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.

ředitel ústavu

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 obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou 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. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ 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 § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou 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/bakalářské 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/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské 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.

Ve Zlíně

.....

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 nevydělečně 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 vzdělávacího 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). Odpirá-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.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se ve své teoretické části zabývá vodivými polymery pro elektroniku, v praktické části pak charakterizací čtyř vybraných konjugovaných polymerních materiálů. Polymery byly charakterizovány pomocí metod UV/VIS, fluorescenční spektroskopie a IR spektroskopie, ve formě tenkých vrstev a roztoku. Tyto polymery patří do třídy nových materiálů, vhodných pro přípravu elektroniky založené na principu tenkých vrstev. V průmyslovém měřítku můžeme hovořit o technologiích, jako OLED, FET a solární panely.

Klíčová slova: Konjugovaný polymer; tenká vrstva; UV/VIS; FTIR; fluorescence

ABSTRACT

This thesis, in theoretical part, deals with conductive polymers for electronic, in practical part deals with the characterization of four selected conjugated polymer materials. The polymers were characterized by the methods of UV / VIS, fluorescence spectroscopy and IR spectroscopy, in the form of thin films and solution. These polymers belong to a class of new materials suitable for the preparation of electronics based on the principle of thin layers. In industrial scale, we can talk about technologies such as OLED, FET and solar panels.

Keywords: Conjugated polymer; thin layer, UV/VIS; FTIR; Fluorescence

Chtěl bych poděkovat Ing. Pavlu Urbánkovi za vedení mé diplomové práce, dále bych chtěl poděkovat Doc. Ing. et Ing. Ivu Kuřítkovi Ph.D. et Ph.D. za možnost spolupráce na projektu IGA a za příležitost získat mnoho zkušeností i mimo výuku. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat rodičům za podporu při studiu.

Tato diplomová práce vznikla za podpory projektu IGA/FT/2013/025.

„Nezáleží na tom, aby se učni v paměť vštípilo určité množství hotových poznatků, kterých se může kdykoli v knihách opět dočísti; nýbrž aby se mu osvětlila cesta zkušeností a pozorování, kteráž vede k nalézání těchto poznatků, zkrátka: by semu vdechl filosofický duch vědy, kterýž by jej provázel ku každému předmětu jeho studia, jímžto, jsa již jím proniknut, jeho vlastní duch nabýval by síly a jistoty, a jenž by ho prodechnul živou láskou ku pravdě.“ Jean-Baptiste Biot

Prohlašuji, že jsem na bakalářské/diplomové 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

.....
Podpis studenta

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 KONJUGOVANÉ POLYMERY	12
1.1 π -KONJUGOVANÉ POLYMERY	12
1.1.1 Syntéza π -konjugovaných polymerů	13
1.1.1.1 Poly(arylen vinylen)	13
1.1.1.2 Polyfluoreny	14
1.1.2 Přenos náboje v π -konjugovaných polymerech	16
1.1.3 Optoelektronické vlastnosti π -konjugovaných polymerů	20
1.2 σ -KONJUGOVANÉ POLYMERY	20
1.2.1 Syntéza σ -konjugovaných polymerů	21
1.2.1.1 Wurtzova syntéza	21
1.2.1.2 Elektroreduktivní syntéza	22
1.2.2 Přenos náboje v σ -konjugovaných polymerech	23
1.2.3 Optoelektronické vlastnosti σ -konjugovaných polymerů	23
2 TENKÉ VRSTVY A JEJICH DEPOZICE	25
2.1 SPIN COATING.....	25
2.2 METODA VOLNÉHO KAPÁNÍ (DROPCAST).....	26
2.3 METODY INK-JET PRINTING; METODA KONTINUÁLNÍHO TISKU A IMPULSE JET PRINTING	26
2.3.1 Kontinuální tisk	27
2.3.2 Impulse jet printing (Drop-On-Demand)	28
2.3.2.1 Tepelně řízený Impulse jet printing	28
2.3.2.2 Piezoelektricky řízený Impulse jet printing	29
2.3.2.3 Elektrostaticky řízený Impulse jet printing	30
3 VYUŽITÍ TENKÝCH VRSTEV KONJUGOVANÝCH POLYMERŮ V ELEKTRONICE	31
3.1 OLED	31
3.2 FET	32
3.3 VYUŽITÍ VE FOTOVOLTAICE.....	33
4 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	34
II PRAKTICKÁ ČÁST	35
5 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE, POMŮCKY, METODY ČIŠTĚNÍ A PŘÍSTROJE	36
5.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	36
5.2 POUŽITÉ POMŮCKY	36
5.3 ČIŠTĚNÍ SUBSTRÁTU	36
5.4 POUŽITÉ PŘÍSTROJE	37
6 POLY[9,9-BIS-(2-ETHYLHEXYL)-9H-FLUORENE-2,7-DIYL]	38
6.1 PŘÍPRAVA VZORKŮ	38
6.1.1 Příprava roztoku	38
6.1.2 Příprava tenkých vrstev	38

6.2	UV/VIS A LUMINISCENČNÍ SPEKTRA	39
6.3	LUMINISCENČNÍ STABILITA ROZTOKU A TENKÝCH VRSTEV	40
6.4	IR CHARAKTERIZACE	44
7	POLY(9,9-DI-(2-ETHYLHEXYL)-9H-FLUORENE-2,7-VINYLENE)	46
7.1	PŘÍPRAVA VZORKŮ	46
7.1.1	Příprava roztoku	46
7.1.2	Příprava tenkých vrstev	46
7.2	UV/VIS A LUMINISCENČNÍ SPEKTRA	47
7.3	LUMINISCENČNÍ STABILITA ROZTOKU A TENKÝCH VRSTEV	48
7.4	IR CHARAKTERIZACE	52
8	POLY[(9,9-DIOCTYLFLUORENYL-2,7-DIYL)-CO-BITHIOPHENE]	54
8.1	PŘÍPRAVA VZORKŮ	54
8.1.1	Příprava roztoku	54
8.1.2	Příprava tenkých vrstev	54
8.2	UV/VIS A LUMINISCENČNÍ SPEKTRA	55
8.3	LUMINISCENČNÍ STABILITA ROZTOKU A TENKÝCH VRSTEV	56
8.4	IR CHARAKTERIZACE	61
9	POLY[(9,9-DI-N-OCTYLFLUORENYL-2,7-DIYL)-ALT-(BENZO[2,1,3]THIADIAZOL-4,8-DIYL)]	64
9.1	PŘÍPRAVA VZORKŮ	64
9.1.1	Příprava roztoku	64
9.1.2	Příprava tenkých vrstev	64
9.2	UV/VIS A LUMINISCENČNÍ SPEKTRA	65
9.3	LUMINISCENČNÍ STABILITA ROZTOKU A TENKÝCH VRSTEV	66
9.4	IR CHARAKTERIZACE	69
	ZÁVĚR	71
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	73
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	78
	SEZNAM OBRÁZKŮ	80
	SEZNAM TABULEK	85

ÚVOD

Organické látky byly dříve považovány za nevodivé. První více zkoumaným vodičným polymerem byl *trans*-polyacetylén. *Trans*-polyacetylén patří do skupiny tzv. π -konjugovaných polymerů tj. polymerů s delokalizovanými elektrony podél hlavního řetězce. Tyto polymery lze zařadit do rozsáhlé skupiny nových materiálů vykazujících polovodivé vlastnosti, optickou aktivitu, elektroluminiscenci a fotoluminiscenci. Tato skupina materiálů kombinuje optoelektronické vlastnosti polovodičů (kovů) a zachovávají si dobré zpracovatelské vlastnosti, typické pro polymery.

Konjugované polymery, díky svým vlastnostem představují velice atraktivní materiály pro optoelektronický průmysl. Velmi ceněné jsou například při konstrukci světlo emitujících diod, displejů, flexibilních tranzistorů, nebo solárních článků.

Tato diplomová práce je rozdělena do dvou základních částí. Teoretická část, kde jsou popsány obecné vlastnosti konjugovaných polymerů, jejich základní rozdělení, základní typy syntéz, přenosu náboje a optických vlastností. Dále jsou zde popsány nejvíce využívané typy příprav tenkých vrstev, jak pro průmyslovou výrobu, tak i pro experimentální měření. V poslední kapitole teoretické části jsou pak uvedeny tři nejčastěji zmiňované aplikace konjugovaných polymerů.

Experimentální část, je rozdělena na charakterizaci čtyř vybraných polymerních materiálů vhodných pro přípravu tenkých vrstev, využívaných v optoelektronice. Experimentálně byly zjišťovány jejich vlastnosti, zejména optická absorpce, měřená pomocí viditelné a ultrafialové spektroskopie, dále pak luminiscenční chování a dlouhodobá luminiscenční stabilita. Z hlediska chemické stability byly materiály podrobeny infračervené spektroskopii, přičemž se zkoumal vliv stárnutí na změnu chemického složení. Vybrané polymerní materiály byly charakterizovány jak ve formě tenkých vrstev nanesených různými metodami na dvou různých substrátech, tak i ve formě roztoků.

V závěru jsou poté uceleně shrnuty dosažené výsledky a je nastíněn možný další výzkum vlastností vybraných materiálů a také jejich možné uplatnění v koncových aplikacích.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 KONJUGOVANÉ POLYMERY

Organické látky byly dříve považovány za nevodivé. Elektrická vodivost těchto materiálů nabývala hodnot 10^{-13} S/m a menší [1]. Poté, co v šedesátých letech dvacátého století byla objevena syntetická cesta přípravy trans-polyacetylenu [2], který má sám o sobě vodivost 10^0 S/m, bylo během dalšího výzkumu zjištěno, že lze dosáhnout vodivosti až 10^4 S/m, a to např. připojením ionizovatelných skupin. Trans-polyacetylen je typickým představitelem lineárního nesubstituovaného π -delokalizovaného polymerního systému [3].

Konjugované polymery s delokalizovanými elektrony podél hlavního řetězce patří do rozsáhlé skupiny nových materiálů vykazujících polovodivé vlastnosti, optickou aktivitu, elektroluminiscenci a fotoluminiscenci. Tato skupina materiálů kombinuje optoelektronické vlastnosti polovodičů (kovů) a zachovávají si dobré zpracovatelské vlastnosti, typické pro polymery [4].

1.1 π -konjugované polymery

Vlastnosti π -konjugovaných polymerů jsou dány delokalizací π -elektronů kolem hlavního polymerního řetězce [5]. Střídáním jednoduchých a dvojných, nebo jednoduchých a trojných vazeb. π -konjugací se dosáhne vzniku molekulárního π -orbitalu delokalizovaných elektronů, které se mohou v konjugované části volně pohybovat [6]. Tato π -konjugovaná struktura blízko Fermiho hladiny v konjugovaných polymerech hraje hlavní roli v jevech, jako jsou přenos nosiče náboje, tvorba vodivostních hladin a emise světla [7].

Konjugované polymery s dlouhým řetězcem delokalizovaných π -elektronů vykazují dobré zpracovatelské vlastnosti a při dopování ionty se jejich vodivost může zvýšit téměř až na úroveň kovů, tyto materiály se pak mohou označit za „organické kovy“. Bez dopování, v jejich neutrálním stavu, vykazují chování polovodičů.

Obecně, polymery s chováním izolantů, mají páteřní řetězec tvořen plně obsazenými sp^3 hybridizovanými uhlíkovými orbitaly. V konjugovaných polymerech je páteřní řetězec tvořen uhlíky s hybridizací sp^2 . Tato elektronová konfigurace, pak obsahuje tři σ -vazebné elektrony ($2s$, $2p_x$, $2p_y$) a jeden zbylý elektron v orbitalu $2p_z$. Dva sousední $2p_z$ orbitaly se poté mohou překrýt a vytvoří π -vazbu. V konjugovaných polymerech se $2p_z$ elektronové orbitaly překrývají podél hlavního řetězce, to vede ke vzrůstu delokalizace π -elektronů [8].



Obrázek 1 Schématický vzorec trans-polyacetylenů a jeho π -delokalizovaných elektronů [7].

Bylo syntetizováno velké množství různých typů konjugovaných polymerů, odrážející rozsáhlé možnosti jejich různých aplikací [4]. Mnoho charakteristických vlastností konjugovaných polymerů je jednodimenzionálních (1D), následkem toho je řada materiálů silně anizotropní [9].

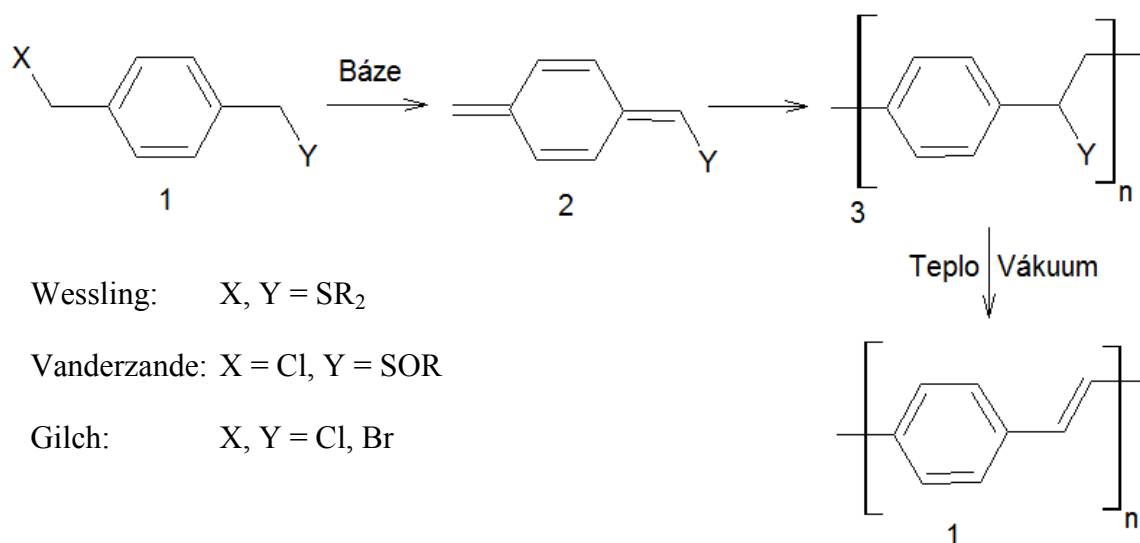
Konjugované polymery mohou být rozděleny do dvou skupin. Na polymery s degenerovaným základním energetickým stavem, jako je například trans-polyacetylen, a polymery s nedegenerovaným základním energetickým stavem, zde můžou být uvedeny jako příklad deriváty poly(p-fenylvinylenu). Významná část π -konjugovaných polymerů vykazuje nedegenerovaný základní energetický stav [7].

1.1.1 Syntéza π -konjugovaných polymerů

V této podkapitole jsou popsány základní typy syntéz dvou vybraných, významných π -konjugovaných polymerů. Prvním je poly(arylen vinylen) (PAV) tento polymer je známý svými elektroluminiscenčními vlastnostmi. Tento polymer byl prvním, který byl komerčně použit pro výrobu světloemitujících diod a v současné době je tento polymer a jeho deriváty často studovanou skupinou elektroluminiscenčních polymerů. Jako druhá je uvedena syntéza polyfluorenu, jehož deriváty jsou v této práci charakterizovány. Jeho využití zahrnuje OLED, solární články, fotodetektory, FET atd. [4].

1.1.1.1 Poly(arylen vinylen)

Základní rozdělení syntéz tohoto polymeru je syntéza přímá a syntéza pomocí prekurzorů. Cesta přípravy PAV pomocí prekurzorů je důležitá pro svou možnost tvořit rozpustné i nerozpustné materiály, přímá cesta pak vede k přípravě pouze rozpustných materiálů. Pro své vlastnosti je v této práci popsána syntéza pomocí prekurzorů.



Obrázek 2 Schéma přípravy prekurzoru poly(p-fenylenvinilenu) PPV [4].

Jak je vidět na Obrázku 2 je možné připravit PPV třemi základními metodami. Tato cesta vzniku PPV pomocí quinodimetanu vyžaduje vhodný derivát paraxylenu, který v bazickém prostředí tvoří quinodimetan. Tato sloučenina polymeruje do prekurzoru polymeru PPV. Výsledný PPV je pak získán zahřátím a tlakem. Pro tuto reakci byly vyvinuty tři základní typy syntéz. První je syntéza Wessling-Zimmermanova využívající derivátů sulfonových solí. Velkou nevýhodou této metody je produkce toxických meziprojektu s velice dráždivou vůní. Druhou metodou odstraňující předchozí nevýhody je metoda podle Vanderzandeho, využívající sulfínylové boční skupiny. Tato metoda poskytuje vyšší kvalitu připraveného materiálu, bohužel výroba monomeru je delší s nižší výtěžností. Poslední je Gilchova syntéza, využívající halogeny jako boční substituenty. Tato metoda je nyní jednou z nejvíce využívaných metod pro přípravu rozpustného substituovaného PAV. Mechanismus, jakým probíhá polymerace, je těžké určit. Radikálová polymerace byla zjištěna u Wessling-Zimmermanovy a Vanderzandovy syntézy. U Gilchovy syntézy je však doposud nejasné, zda-li polymerace probíhá iontově, nebo radikálově. Posledním možným krokem je chemická modifikace prekurzoru polymeru, před posledním krokem. Náhrada sulfoniových skupin za methoxy skupiny může stabilizovat prekurzor [4].

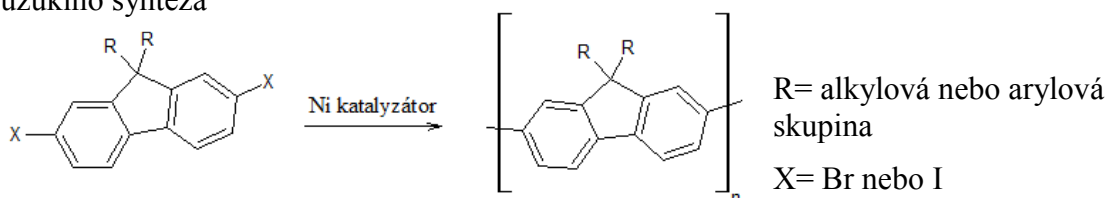
1.1.1.2 Polyfluoreny

Mezi nejvíce studované π -konjugované polymery pro využití v optoelektronice, můžeme v současné době zařadit materiály na bázi poly(fenylenvinylenu) PPV, polythiofenu PT, polykarbazolu, poly(para-fenylenu) PPP a polyfluorenu PF. PF se pak jeví jako velmi zajímavý materiál s emisí světla v oblastech modré barvy. Mezi jeho vlastnosti mů-

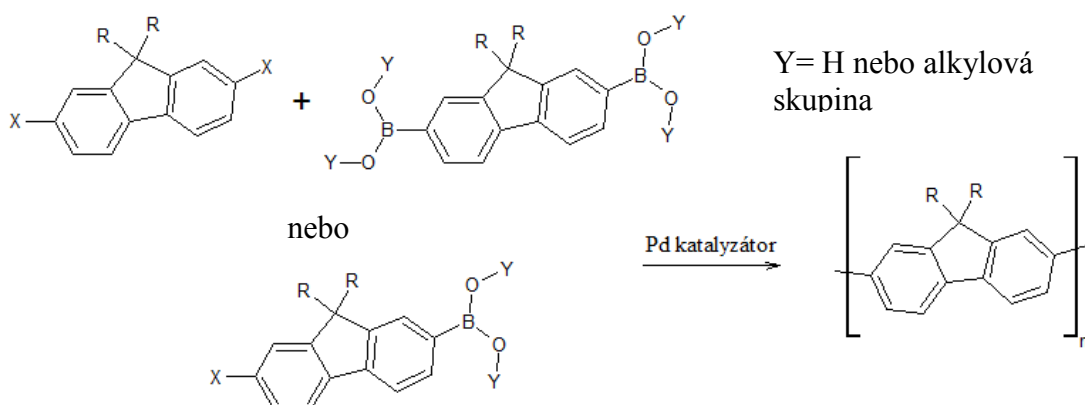
žeme zařadit vysoký kvantový výtěžek, dobré vodivostní charakteristiky, chemickou a tepelnou odolnost, excelentní rozpustnost a schopnost tvořit film. Dané vlastnosti pak lze řídit chemickými modifikacemi a kopolymerací [10].

Mezi nejvýznamnější přípravy polyfluorenu můžeme zařadit Suzukiho syntézu a Yamamotovu syntézu. Suzukiho syntéza nepodléhá vlivu přítomné vody a pro správný průběh syntézy lze použít jen malé množství katalyzátoru. Další výhodou je i široká paleta funkčních skupin, které může obsahovat monomer. Výhodou Yamamotovy syntézy je jednoduchost dané reakce a to že pouze monomer se účastní reakce. Nevýhodou daných syntéz je především doba dané reakce (48 h) pro průměrnou molekulární hmotnost ($M_w = 20100$ g/mol pro Suzukiho syntézu a $M_w = 24000$ g/mol pro Yamamotovu syntézu). Využitím mikrovlnného záření lze dosáhnout téměř dvojnásobné molární hmotnosti a při zkrácení času na 14 min pro Suzukiho syntézu (v prostředí THF, K_2CO_3 a katalyzátorem [1,1'-Bis(difenylfosfino)ferrocen]dichloropalladium, při teplotě 130 °C a 150 W mikrovlnného záření), respektive 60 min pro Yamamotovu syntézu (v prostředí směsi toluenu/DMF s katalyzátorem Bis(1,5-cyclooktadien)nikl(0), 2,2'-Bipyridinem a 1,5-Cyklooktadienem při 250 °C a 150 W mikrovlnného záření) [11].

Suzukiho syntéza



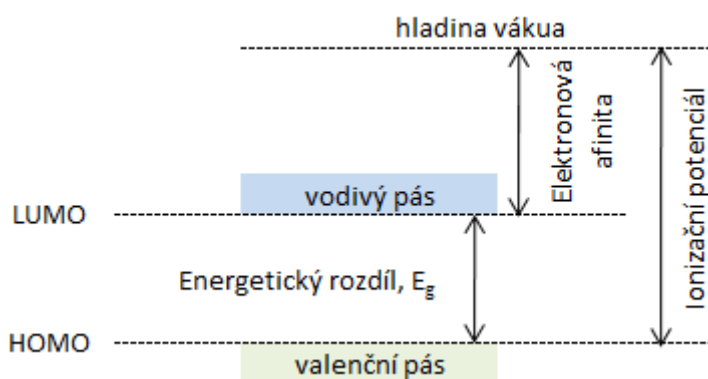
Yamamotova syntéza



Obrázek 3 Schéma Suzukiho a Yamamotovy syntézy [10].

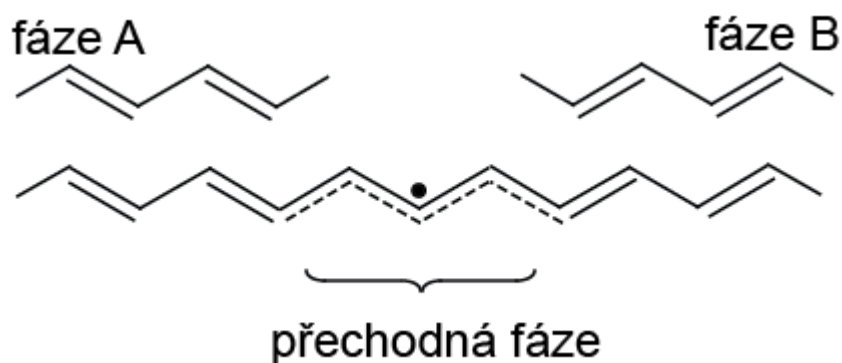
1.1.2 Přenos náboje v π -konjugovaných polymerech

Jak již bylo zmíněno výše, v π -konjugovaných polymerech, tvoří tři elektrony uhlíku σ -vazby a zbylý elektron utváří delokalizovanou π -vazbu. Jedna z možností, jak znázornit energetickou pásovou strukturu tohoto delokalizovaného systému, je na Obrázku 4, kde jsou rovněž znázorněny polohy nejvýše položeného obsazeného orbitalu HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), a nejnižšího neobsazeného orbitalu LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Energetický rozdíl mezi těmito orbitaly charakterizuje schopnost excitace dané molekuly, čím nižší rozdíl, tím je jednodušší molekulu excitaci [12,13, 14].



Obrázek 4 Schéma reprezentující pásovou strukturu v konjugovaných polymerech [12].

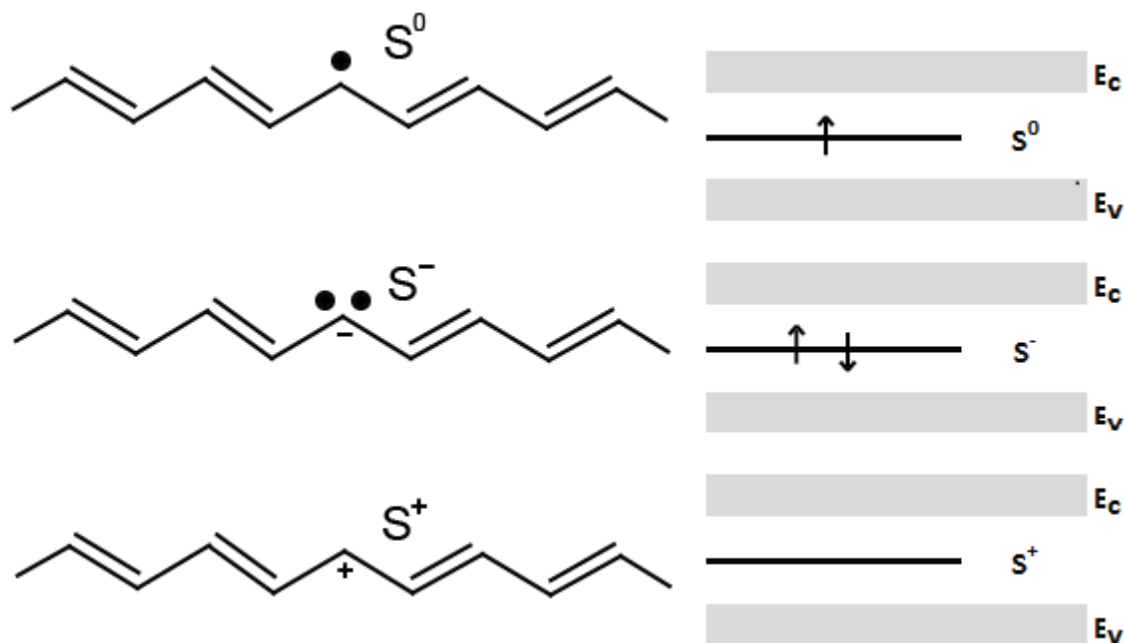
Pro popis degenerovaného základního energetického stavu se často využívá *trans*-polyacetylen, a to především kvůli jeho jednoduché geometrii a elektronové struktuře. Degenerovaný základní energetický stav vznikne, pokud polymer má dva možné vzory alternace jednoduchých a dvojných vazeb tak, jak je uvedeno na Obrázku 5. Takovýto systém pak obsahuje defekt v alternaci jednoduchých a dvojných vazeb (přechodná fáze), kde se může vyskytnout nepárový elektron (zvaný soliton) zodpovědný za přenos náboje podél řetězce, pokud to podmínky umožní (dostatečná energie, vhodná konjugace apod.) [14].



Obrázek 5 Přechodná fáze (soliton) tvořena dvěma částmi s rozdílně alternujícími jednoduchými a násobnými vazbami [14].

Existuje i jiná forma obdobného defektu, neutrální soliton S^0 , který byl potvrzen jak teoreticky, tak i experimentálně, a který je rozprostřen kolem 10-14 uhlíkových atomů. Solitony jsou vždy tvořeny v párech, proto se v *trans*-polyacetyleny s ukončeným střídáním dvojných vazeb začnou tvořit solitony a antisolitony. Tento pár může být separován na jednotlivé solitony volně se pohybující kolem polymerního řetězce, protože dvě konformace alternujících vazeb jsou si energeticky rovné. V nedokonalém řetězci se však může zformovat i lichý počet solitonů [7, 14].

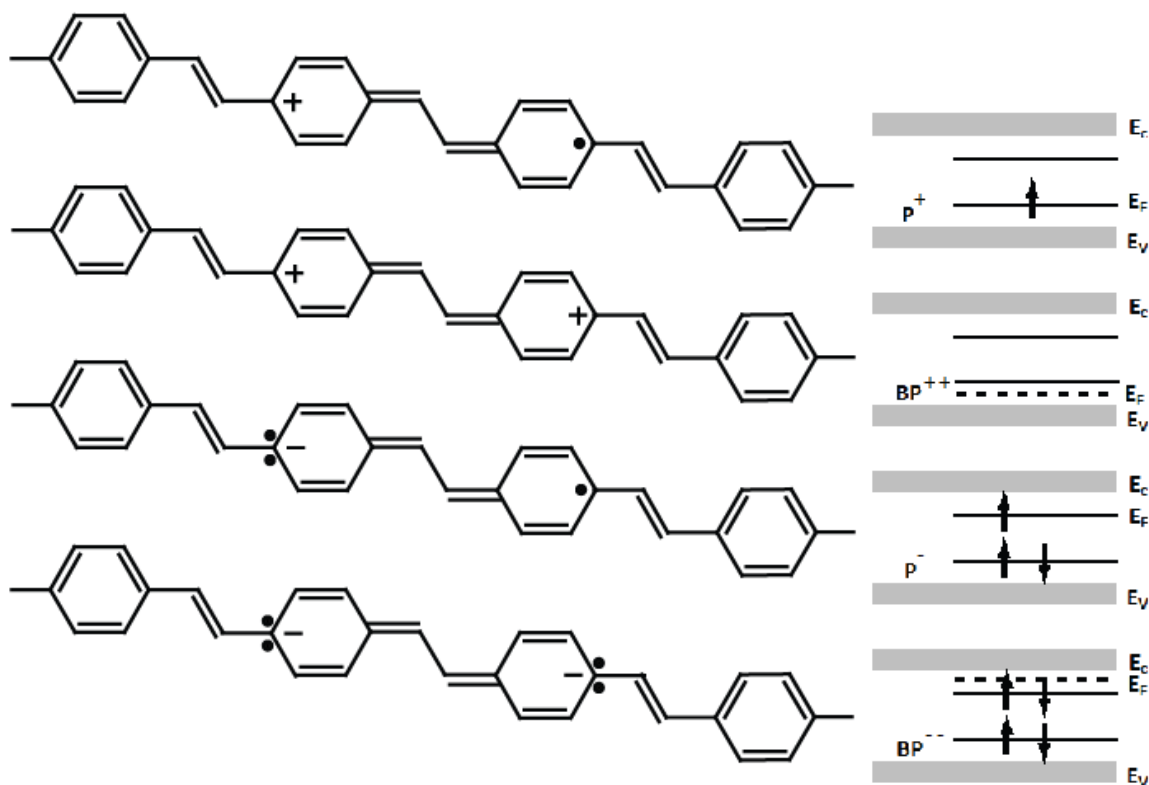
Soliton je pak v pásovém spektru umístěn uprostřed zakázaného pásu, jak je vidět na Obrázku 6. Neutrální soliton S^0 má spin $\frac{1}{2}$. Solitony mohou vznikat při absorpci světelného záření, a stejně tak při přenosu nosiče náboje. V předchozím jmenovaném případě jsou solitony buď záporně nabité S^- , nebo nesou kladný náboj S^+ . Tyto dva solitony jsou nosiče náboje bez spinu. Pokud je zformováno dostatečné množství solitonových párů, mohou se začít překrývat a tvořit energetické pásmo [14].



Obrázek 6 Schematické znázornění možných stavů solitonu: S^0 (neutrální); S^- (záporný) a S^+ (kladný). (E_c je energetický vodivostní pás a E_v je energetický valenční pás) [14].

Převážná část konjugovaných polymerů se však vyskytuje v nedegenerovaném stavu. Při excitaci světlem, nebo při dopování indukovaných nosičů náboje se alternující dvojné vazby uspořádají jinak, než je tomu v polymerech s degenerovaným stavem. Toto nové uspořádání alternujících dvojných vazeb je reverzibilní a vždy se děje v párech podél celé délky řetězce. Energie místa, kde dojde k tomuto jinému uspořádání alternujících jednoduchých a dvojných vazeb, má vyšší energii než základní stav, to může vést k alternaci mezi defektem a minimalizací vyššího energetického stavu. Výsledkem je dvojice interagujících alternujících vazebných přechodů, na které lze nahlížet jako na jeden celek [14].

Vzniká zde částice zvaná polaron, tj. kvazičástice s chováním π -radikál-iontu, který je částečně delokalizovaný podél několika segmentů polymeru. Název polaron je odvozen od jeho chování, kdy se sám stabilizuje polarizací okolního média [15]. Tyto částice se dělí na kladný polaron P^+ a záporný polaron P^- . Pokud dojde k interakci dvou polaronů, vytvoří se stav, který se označuje jako bipolaron, a to buď bipolaron BP^{++} , nebo BP^{--} . Znázornění těchto dějů je uvedeno na Obrázku 7 [14].



Obrázek 7 Schématický obrázek možných stavů polaronů a bipolaronů. (E_c je energetický vodivostní pás, E_v je energetický valenční pás a E_F je Fermiho hladina) [14].

Elektronové struktury tohoto defektu odpovídají dva nové lokalizované stavy v zakázaném pásmu. Pro záporný polaron P^- , je plně zaplněná hladina nad valenčním pásem a hladina pod vodivostním pásem je zaplněná pouze z jedné poloviny. Pro kladný polaron P^+ , je hladina nad valenčním pásem zaplněná z jedné poloviny a hladina pod vodivým pásem je prázdná. V obou případech je hustota stavů na úrovni Fermiho hladiny. V případě bipolaronu jsou vytvořeny opět dva lokalizované stavy v zakázaném pásmu, obě tyto hladiny jsou plně obsazeny pro stav záporného bipolaronu BP^{--} a prázdné pro případ kladného bipolaronu BP^{++} . V případě bipolaronů není hustota stavu na úrovni Fermiho hladiny, protože ta je umístěna uprostřed mezi valenčním pásem a spodní hladinou kladného bipolaronu, respektive mezi vodivým pásem a vrchní hladinou pro záporný bipolaron. schématicky jsou tyto hladiny znázorněny na Obrázku 7. Pro popis těchto stavů a změny alternace vazeb byl zvolen poly(p-fenylenvinylen). Pokud vznikne dostatečné množství těchto nosičů náboje k jejich vzájemnému překrytí podél hlavního řetězce, vzniknou energetické hladiny obdobně jako u solitonů [14].

Podobný stav jako jsou polarony a bipolarony mohou vznikat také v degenerovaných polymerech v důsledku uzavření mezi (nabitými) solitony. Tyto solitony pak mohou interagovat a tvořit dvě nové hladiny stejně jako polarony a bipolarony [14].

1.1.3 Optoelektronické vlastnosti π -konjugovaných polymerů

Konjugované polymery, díky svým vlastnostem (luminiscence, separace elektronů-děr, nelineární optická odezva), představují velice atraktivní materiály pro optoelektronický průmysl. Velmi ceněné jsou například při konstrukci světlo emitujících diod, displejů, flexibilních tranzistorů, nebo solárních článků [16].

V π -konjugovaných polymerech se často pro excitaci daného materiálu používá fotoexcitace, nebo elektroexcitace. Po excitaci π -konjugovaného polymeru se mohou utvářet excitony. Jedním z důležitých aspektů emisních vlastností π -konjugovaných polymerů je určení jejich emisních spekter. Kromě vlastního chemického složení a uspořádání makromolekulárního řetězce, záleží emisní vlnová délka také na torzním úhlu hlavního konjugovaného řetězce, který určuje konjugovanou délku řetězce [17], případně mohou vznikat mezimolekulární interakce, které mohou vést ke vzniku excimerů, agregátů, případně polaronových párů [18].

1.2 σ -konjugované polymery

Svojí strukturou jsou látky se σ -konjugací (především polysilany) podobny těm na bázi uhlíku. V řetězci atomů křemíku (Si) je však π -konjugovaný systém nahrazen σ -konjugací. Nedochozí zde ke střídání jednoduchých a více násobných vazeb. Podél Si řetězce volně pohyblivé σ -elektrony, které jsou delokalizovány v sp^3 orbitalech podél páteřního Si řetězce, silně ovlivňují optické a elektrické vlastnosti materiálu, které se však do značné míry liší od vlastností uhlíkatých materiálů díky odlišné podstatě σ -konjugace [6, 19].

Polysilany (PS) byly pravděpodobně prvně syntetizovány v 20. letech 20. století, jako nepoddajný a z toho důvodu i nezajímavý materiál. V šedesátých letech pak byly studovány oligomery obsahující 5-10 atomů křemíku. K absorpci UV dochází u těchto materiálů při mnohem nižších energiích, než u analogických alkanů, toto zjištění vedlo k objevení σ -konjugace. Později byly objevovány a zkoumány podobné vlastnosti na nízko molekulárních látkách založených na atomech Si a Ge [19].

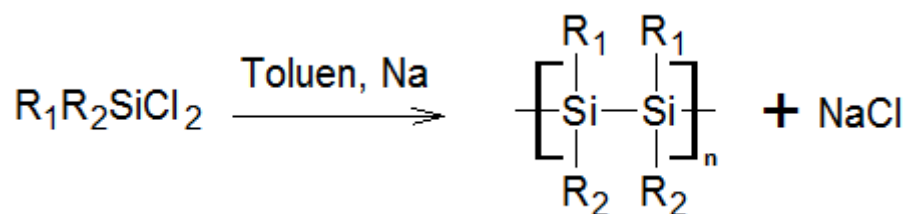
První rozpustný, vysokomolární polysilan(PS) byl připraven až v sedmdesátých letech dvacátého století. Tímto krokem se otevřela cesta k novým fotosenzitivním a fotorezistivním materiálům [19].

1.2.1 Syntéza σ -konjugovaných polymerů

V současné době existuje několik cest přípravy σ -konjugovaných polymerů. V následujícím textu jsou uvedeny dvě významné cesty přípravy polysilanů a jedna cesta přípravy polygermylenu.

1.2.1.1 Wurtzova syntéza

Jedna z nejstarších avšak stále jedna z nejpoužívanějších metod přípravy polysilanů je Wurtzova syntéza. Oblíbenost této metody spočívá ve všeobecné aplikovatelnosti alkyl/aryl dichlorsilanů. Reakce podle Kippinga je pak uvedena na Obrázku 8.



Obrázek 8 Wurtzova syntéza podle Kippinga.

Tato kondenzační reakce se provádí přidáním diorganodichlorosilanu do vařícího rozpouštědla, ve kterém je dispergován alkalický kov (preferován je Na). Jako rozpouštědlo se většinou volí toluen (dobré rozpouštěcí vlastnosti pro alkyl a aryl polysilany), náhradou může být tetrahydrofuran, xylen, dekan apod.. Důležitým krokem je dostatečné míchání kovu a rozpouštědla, teplota se zpravidla volí v oblasti bodu tání alkalického kovu. Jedná se o vysoce exotermní reakci, proto je nutné dobré chlazení, bez přístupu vlhkosti apod.. Celá reakční směs je po úplném přidání dichlorosilanu a době polymerace (2 - 4 hodiny) chlazená. Výsledný 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 [20, 21].

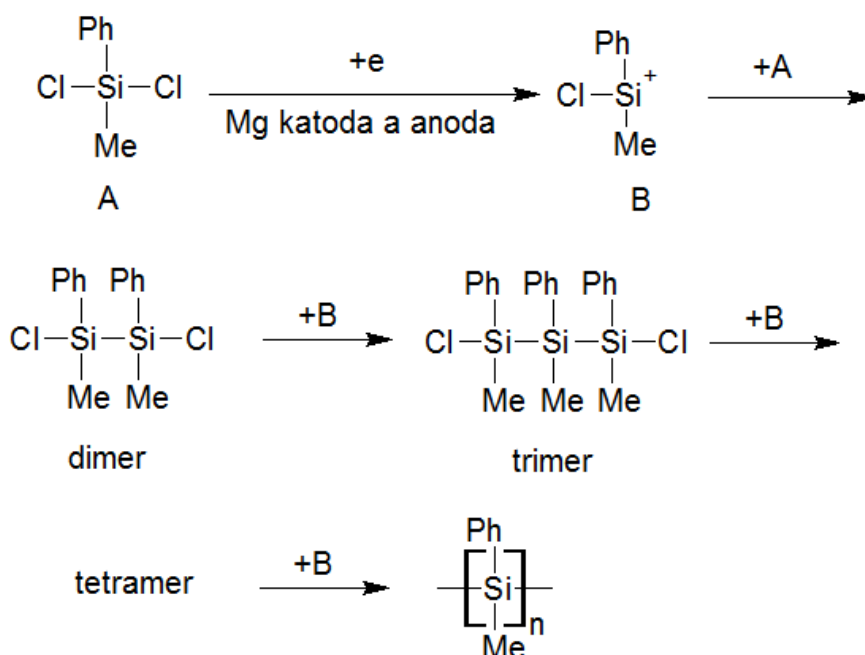
Při použití THF namísto toluenu vzniká produkt s vyšší molekulovou hmotností ($M_n = 10\ 000 - 45\ 000$) a větší výtěžnosti (50 - 85 % namísto 50 - 60 % při použití toluenu) již za teplot okolo 65 °C. Naopak snížení molekulové hmotnosti nastane při použití alkalických kovů s vyšší reaktivitou než má Na, například K, nebo slitina Na-K [21].

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 [22].

Pro přípravu polygermylenů je často využíváno prostředí THF a hořčíku, ukončení reakce je pak přidáním Grignardového činidla. Výsledné maximum molekulových hmotností u této reakce při přípravě tri-butyl substituovaného polygermylenu je kolem 2000 – 7000, maximální molární hmotnost byla 100000. Dané hodnoty byly naměřeny metodou gelové permeační chromatografie (GPC). Při syntéze n-propyl-substituovaného polygermylenu byla naměřená $M_w = 1920$ a polydisperzita byla 1,16 [23].

1.2.1.2 Elektroreduktivní syntéza

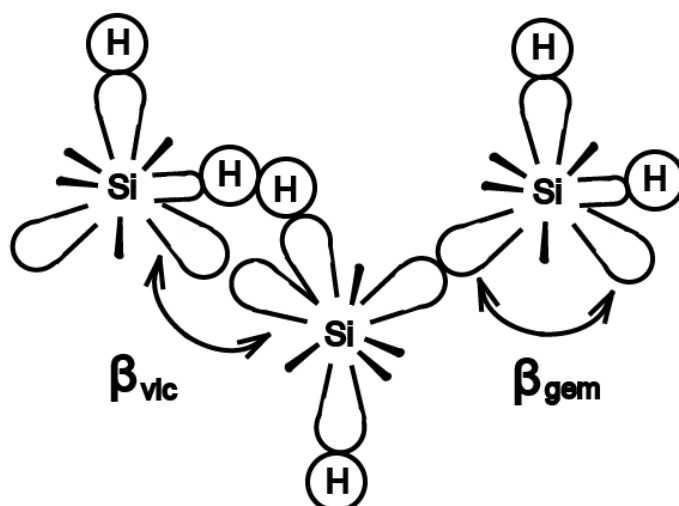
Tato syntéza byla vyvinuta z důvodu odstranění drastických reakčních podmínek, jaké panují např. u Wurtzovy (Kippingovy) syntézy, která je tak značně limitovaná v typech substituentů na monomeru. Mechanismus elektroreduktivní syntézy je radikálový, jak je naznačeno na Obrázku 9. Vhodnou volbou elektrod a reakčního prostředí, tak i podmínek reakce, jako 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 s polymeračním stupněm 9 900 [24].



Obrázek 9 Elektroreduktivní syntéza polysilanů [24].

1.2.2 Přenos náboje v σ -konjugovaných polymerech

Vodivost v σ -konjugovaných polymerech je složitější podstaty, než v polymerech s π -konjugovaným systémem. Jak již bylo zmíněno výše, vodivost v σ -konjugovaných polymerech je dána delokalizací σ -vazebných elektronů v sp^3 hybridních orbitalech, které jsou v trans konformaci. Stupeň delokalizace podél křemíkového řetězce je pak dán jednotlivými příspěvky β_{vic} a β_{gem} , znázorněnými na Obrázku 10. β_{vic} pak představuje příspěvek rezonančních interakcí mezi dvěma sousedními sp^3 orbitaly atomů křemíku, které tvoří vazbu Si-Si. β_{gem} příspěvek je pak dán rezonanční interakcí mezi dvěma sp^3 orbitaly stejného atomu Si. Pokud je poměr β_{vic} a β_{gem} roven jedné a řetězec je v ideální „all-trans“ konformaci, nastává v σ -konjugovaném polymerním systému ideální delokalizace [25, 26, 27, 28].



Obrázek 10 Schéma znázornění β_{vic} a β_{gem} příspěvků delokalizace v σ -konjugovaném polysilanu [29].

1.2.3 Optoelektronické vlastnosti σ -konjugovaných polymerů

Polysilany a polygermyleny patří do skupiny σ -konjugovaných polymerů, které mají jednodimenzionální Si-Si, resp. Ge-Ge řetězec. Optické a elektrické vlastnosti těchto materiálů jsou závislé na dimenzionalitě σ -konjugovaného řetězce. Uplatnění polygermylénu lze najít ve využití rozpustných nanoclastrů v field-effect transistorech (FET) [23]. Mezi optoelektronické vlastnosti polysilanů pak můžeme zařadit optickou aktivitu, vykazující jak absorpci, tak i fotoluminiscenci v UV oblasti. Tato optická aktivita úzce souvisí s jejich elektronovou strukturou a tvorbou excitonu na hlavním křemíkovém řetězci [25].

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 [25, 26, 27].

2 TENKÉ VRSTVY A JEJICH DEPOZICE

Trendem při využití polymerních materiálů v optoelektronických aplikacích je miniaturizace a snižování nákladů (náhrada drahých kovů, ztenčování vrstev). Klade se velký důraz na velikost povrchu a při co nejmenší tloušťce. Tenké vrstvy zároveň musí splňovat přísná kritéria a požadavky, které mohou být pro každou aplikaci rozličné. Mezi základní můžeme zařadit adhezi na substrát, uniformitu tloušťky v celé ploše, odolnost vůči delaminaci, nízkou nasákavost vodou a mnoho dalších [30].

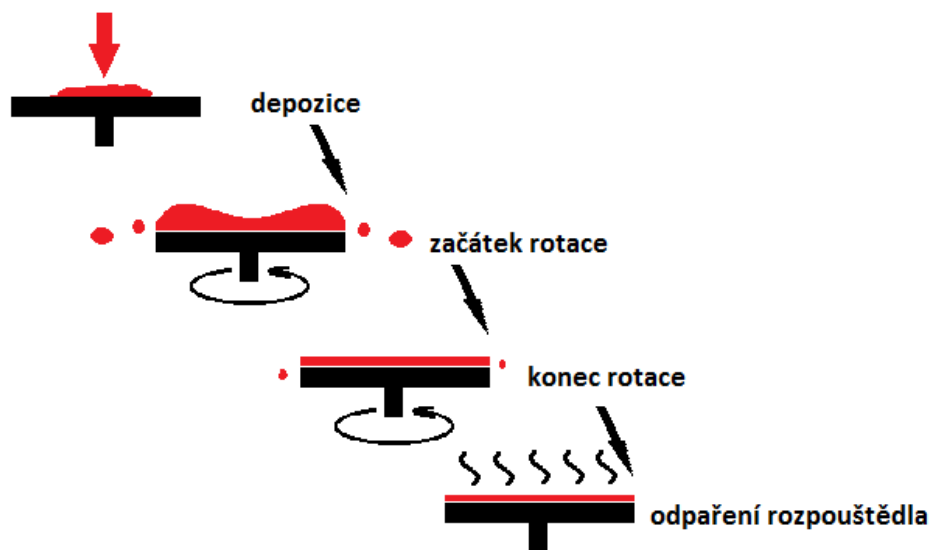
Pro tvorbu tenkých vrstev existuje mnoho rozdílných technik, ne všechny však lze aplikovat na polymerní materiály. Níže jsou uvedené vybrané základní techniky, kterými lze vytvořit tenkou vrstvu z polymerního materiálu. Téměř každý polymerní materiál lze nanést v tenké vrstvě vhodnou technikou [30, 31].

2.1 Spin coating

Spin coating (nanášení vrstvy pomocí rotace) je standardní velmi používaná a velmi dobře reprodukovatelná metoda nanášení tenkých vrstev. Studium této metody začalo ve dvacátém století a dnes se jedná o unikátní techniku, pomocí které lze vytvořit velmi uniformní vrstvu ve velké ploše ($\varnothing 30$ cm). Je značně využívanou metodou pro nanášení fotoresistivní vrstvy při výrobě polovodičových zařízení a obvodu tvořených z tenkých vrstev [30, 32].

Princip celé metody spočívá v několika krocích. Prvním krokem je umístění substrátu na těsnící kroužek rotoru, tímto kroužkem je pomocí vývěvy přisán a upevněn substrát. Po roztočení rotoru je naléván (nakapáván) roztok polymeru, který je vlivem odstředivých sil nanášen směrem od středu ke krajům. Po nanesení a zastavení je vyrovnán tlak pod substrátem a daná vrstva je pak ještě zbavena zbytků rozpouštědla. Jednotlivé kroky jsou znázorněny na Obrázku 11 [30].

Výsledná tloušťka je pak funkcí viskozity daného roztoku, adheze k povrchu substrátu a rychlosti rotace. Důležitá je však také hladkost, rovnost a čistota povrchu substrátu. Mezi výhody této metod patří reprodukovatelnost, ultratenké vrstvy a uniformita vytvořené vrstvy. Mezi limity této metody pak patří především požadavek na hladký a plošný povrch substrátu, limitující velikost a tvar substrátu a velké ztráty nanášeného materiálu. Mezi typické využití pak můžeme zařadit tvorbu fotoresistivních polovodičových součástek, nebo výrobu displejů [30].



Obrázek 11 Schéma jednotlivých fází spin ratingu [33].

2.2 Metoda volného kapání (dropcast)

Metoda využívaná pro experimentální popis polymerního materiálu. Principem je nakapání roztoku polymeru na substrát a opatrné rozptýlení tohoto roztoku po celé ploše substrátu. Tenká vrstva pak vznikne postupným odpařováním rozpouštědla. Z tohoto důvodu je vrstva velmi neuniformní, avšak tloušťka vrstvy je v podstatě větší než u metody spin coatingu a nabízí tak možnost získat fluorescenční a IR spektra s vysokou intenzitou a bez výrazného šumu.

2.3 Metody Ink-jet printing; Metoda kontinuálního tisku a Impulse jet printing

Využití tisku pro přípravu tenkých vrstev je poměrně nová metoda, s možností produkce tištěné flexibilní elektroniky ve velkých objemech a s nízkou cenou. Vývoj flexibilní elektronických zařízení rapidně roste po celém světě. Pro přípravu lze použít polymerní materiály ve formě inkoustů, nanášených na různorodé substráty díky metodám jako je Ink-jet printing, impulse jet printing, screen print (sítotisk), gravure print a další [34].

Metoda ink-jet printing je jedna z nejvíce studovaných metod pro přípravu tištěné elektroniky. Poprvé byla tato technologie použita k zaznamenávání medicínských dat v roce 1950 firmou Siemens. Až dvacet let poté zažila tato technologie komerční úspěch, kdy se začalo využívat této technologie v komerčních aplikacích. Tato technologie je velmi

oblíbenou technikou nízkonákladového tisku s mnoha výhodami, které na této popularitě mají svůj podíl [34, 35].

Princip této technologie je relativně jednoduchý. Tisková hlava injektuje malé kapky inkoustu na substrát. V praxi jsou požadavky na zvládnutí této technologie záležitostí multidisciplinárních znalostí [35].

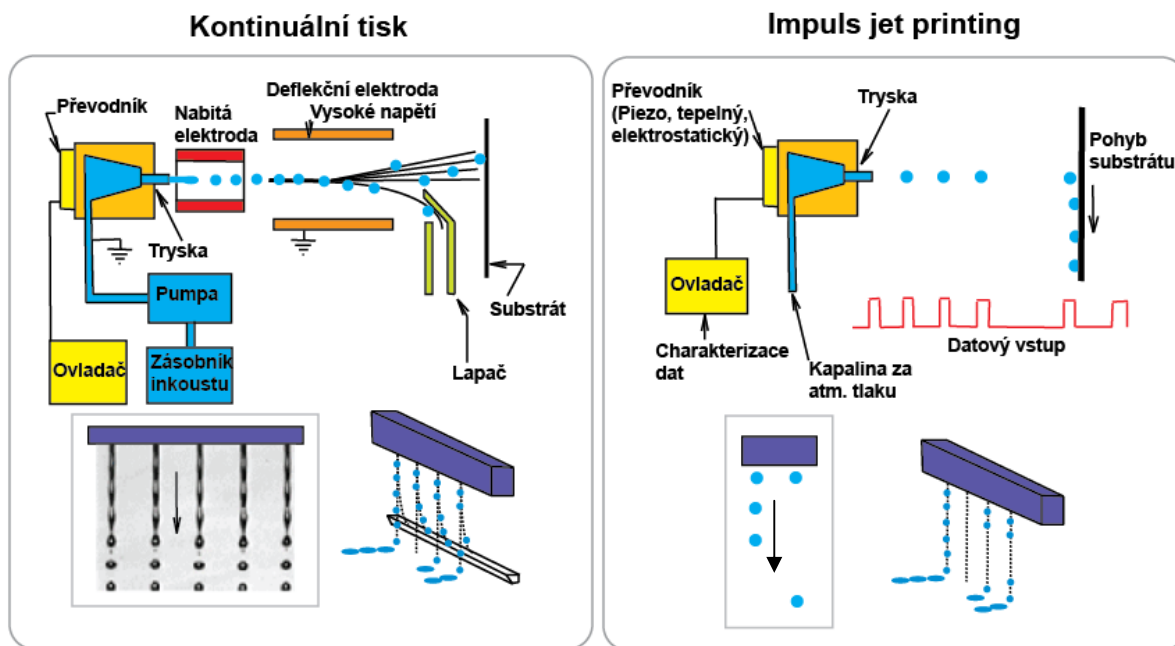
Mezi vlastnosti této metody můžeme zařadit kompatibilitu, kterou je myšleno využití tiskařských formulí o nízké viskozitě. Mnoho materiálů je poněkud svou rozpustností limitováno rozpustností a je tak obtížné získat dostatečné plnění, případně pro některé aplikace nelze použít pojiva. U těchto případů má technologie ink-jet výhodu [36]. Mezi dalšími můžeme uvést vysoké rozlišení této metody a tisk bez kontaktu tiskové hlavy a tisknutého substrátu.

Ink-jet printing spolu s metodou spincoatingu představují jedny z nejvíce používaných metod přípravy tenkých vrstev z polymerních materiálů v oblasti optoelektroniky (solární články, OLED, baterie apod.) [37]. Ink-jet printing můžeme rozdělit do dvou základních kategorií, a to metoda kontinuálního tisku a metoda impulse jet printing (Drop-On-Demand).

2.3.1 Kontinuální tisk

Metoda kontinuálního tisku je považována za amatérskou technologii, používanou převážně ve značení popisu produktů a balení. Systém kontinuálního tisku je založen na vypouštění inkoustu z válcové trysky tlakem v nepřetržitém proudu (viz Obrázek 12).

Proud inkoustu je nestabilní a rozpadá se na jednotlivé kapky díky vibraci piezokrystalu. Tyto kapky pak procházejí elektrostatickým polem, kde získají náboj. Nabité kapky pak prochází deflekčním polem, kde jsou vychýleny ty, které neslouží k tisku. Vychýlené kapky jsou sbírány a znovu navraceny do zásobníku.



Obrázek 12 Schéma znázorňující dvě nejrozšířenější metody ink-jet printingu [38].

Mezi výhody této technologie patří rychlost tisku, lze potiskovat výrobky pohybující se na dopravníku rychlostí až 25 m/s. Ve srovnání s jinými ink-jet technologiemi, má také velkou vzdálenost mezi tiskovou hlavou a substrátem. Nevýhodami této technologie je pak nízké rozlišení, vysoké náklady na údržbu a environmentálně nepříznivý tisk při použití těkavých rozpouštědel v tiskařských formulích. Jak je patrné z principu, lze používat pouze takové tiskařské formule, které jsou schopny získat a nést náboj [35].

2.3.2 Impulse jet printing (Drop-On-Demand)

Drop-On-Demand je obecné označení pro technologie tisku založené na vypouštění jednotlivých kapek z trysky pouze v okamžiku, kdy je zapotřebí (viz Obrázek 12). Obecně jsou kapky formovány tlakovým pulzem. Podle vzniku tlakového pulzu lze tuto metodu rozdělit do tří podkategorií. Tepelná, piezoelektrická a elektrostatická [35].

2.3.2.1 Tepelně řízený Impulse jet printing

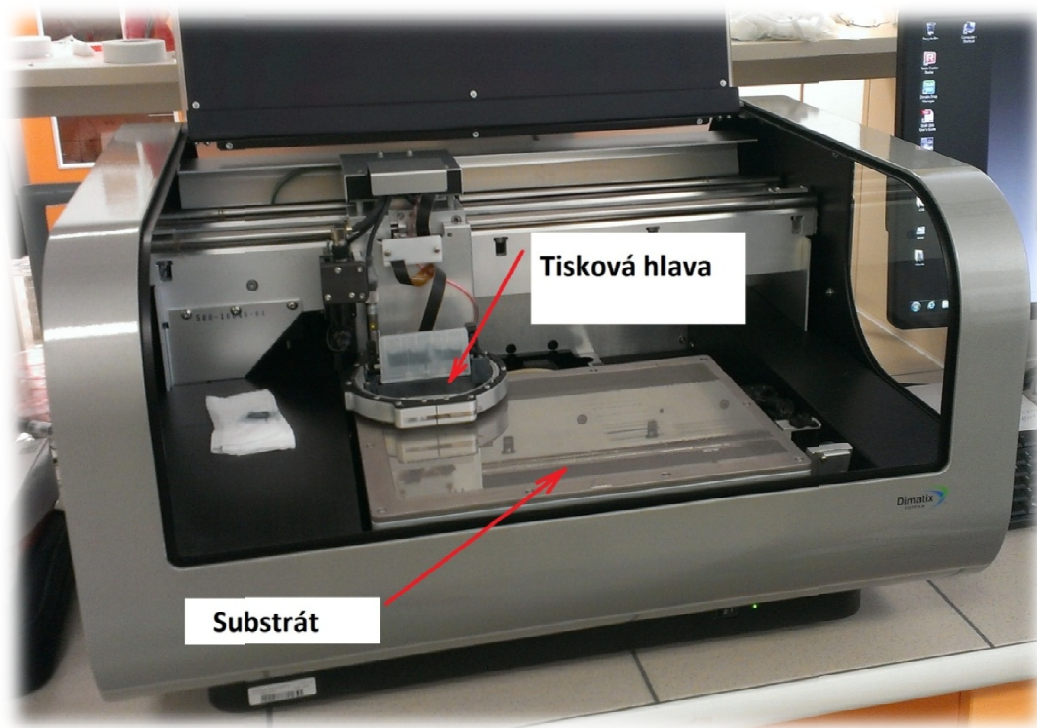
Jedná se o technologii velice rozšířenou především ve stolních tiskárnách, avšak proniká také do průmyslu. Kapka inkoustu je formována v malé komoře obsahující inkoust. Pomocí odporového topení zde vzniká teplota 300-400 °C. Díky této teplotě je tenká vrstva inkoustu zplyněna, tím vznikne v této komoře tlak, díky kterému je kapka vytlačena z trysky. Pro další kapku je opět komora doplněna.

Mezi výhody této metody můžeme zařadit tvorbu velmi malých kapek a možnost vytvoření vysoké hustoty trysek, které vedou ke kompaktním rozměrům tiskárny a malým nákladům. Nevýhodou je však omezené množství tiskařských formulí, které lze použít (ne každá kapalina lze vhodně zplynit), takovéto tiskařské formule musí odolávat lokální velmi vysoké teplotě. Tiskové formule, musí být navrženy tak, aby netvořily nerozpustný film na topném elementu, který by způsoboval zničení tiskové hlavy [35].

2.3.2.2 Piezoelektricky řízený *Impulse jet printing*

Tato metoda se v současné době dostává do popředí v průmyslovém využití. Kapka je z komory vytlačena tlakovým pulzem, který je způsoben deformací piezokrystalu. Deformace je vyvolaná přiložením napětí na daný krystal. Takto mechanicky vyvolaný tlakový pulz způsobí vytlačení kapky z trysky. Tvar piezokrystalu může být rozdílný dle dané architektury (válec, vejčitý tvar, pohybující se stěna, píst).

Výhodou této technologie je velká rozmanitost použitelných tiskařských formulí a dlouhá životnost tiskové hlavy. Nevýhodou je pak vyšší cena tiskové hlavy a příslušného software [35].



Obrázek 13 Tiskárna Dimatix od firmy Fujifilm s piezoelektrickou tiskovou hlavou.

2.3.2.3 *Elektrostaticky řízený Impulse jet printing*

Tato metoda má velmi málo komerčních aplikací. Principem je vytvoření elektrostatického pole mezi elektrodou a ústím komory. Toto pole láká volné náboje inkoustu k jeho povrchu, vznikne zde elektrostatický tah, který po překročení povrchového napětí uvolní kapku. Takováto tiskařská formule však musí být vodivá.

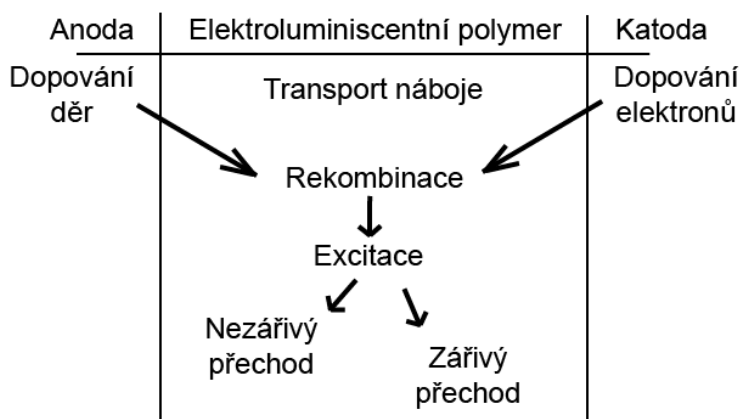
Výhodou této metody je to, že rozlišení není funkcí průměru trysky, ale velikost kapky, která je kontrolovatelná velikostí přiloženého napětí. Tím lze dosáhnout vyšších rozlišovacích schopností, než v předešlých metodách. Jako tiskařská formule je pak často použit koncentrát a je tak možno dosáhnout i vyšší optické hustoty tisknutého vzoru. Nevýhodami pak jsou především omezené množství vodivých tiskařských formulí a vysoká cena implementace takového řešení do praxe [35].

3 VYUŽITÍ TENKÝCH VRSTEV KONJUGOVANÝCH POLYMERŮ V ELEKTRONICE

Heterogenní přechod, čili přechod náboje mezi dvěma různými polovodiči, případně mezi polovodičem a kovem je klíčem moderní optoelektroniky. První tranzistor s heterogenním přechodem byl studován v roce 1948 dvojicí Bardeen a Brattain v Bell Labs [39]. Tato kapitola pojednává o nejdůležitějších aplikacích konjugovaných polymerních materiálů. V současné době se konjugované polymery běžně využívají ke konstrukci displejů tabletů a mobilních telefonů, ve kterých dominuje především technologie AMOLED (Active Matrix Organic Light Emission Diode). Dalším polem působnosti jsou flexibilní solární panely, nebo FET tranzistory. Tyto aplikace jsou podrobněji popsány níže.

3.1 OLED

Tato zkratka pochází z anglického názvu Organic Light Emission Diode. První OLED s vysokou efektivitou byla vyvinutá dvojicí Tang a Van Slyke ve společnosti Kodak v roce 1985. Toto zařízení bylo složeno ze dvou vrstev organického materiálu s celkovou tloušťkou méně než 150 nm, světelnou účinností 1,5 lm/W a jasem $>1000 \text{ cd/m}^2$ [40].



Obrázek 14 Schéma znázorňující děje uvnitř OLED [41].

Klasické složení OLED je velmi komplikovaný mnohavrstvý kompozit. První vrstvou je katoda tvořená tenkou vrstvou kovu (plazmové naprašování; Ca, Al, Li, Ag, Au atd.). Druhá vrstva pak tvořena materiálem, který slouží pro dopování elektronů do světloemitující vrstvy. Třetí tenkou vrstvou tvoří samotný emisní materiál, ten může být nízkomolární, pak takovéto OLED můžeme označit jako Small Molecule OLED, nebo polymerní materiál, v takovém případě mluvíme o Polymer OLED. Čtvrtou vrstvou tvoří materiál schopný dopovat světloemitující materiál děrami. Poslední vrstvou, která je nanášena na

substrátu (sklo, polymerní fólie), tvoří anoda, často se využívá tenká vrstva materiálu ITO (Indium tin oxide) typicky 90% In_2O_3 a 10% SnO_2 [41, 42, 43].

V současné době nalézají OLED panely velmi široké využití ve zobrazovací technice. Jako příklad lze uvést displeje tabletů, telefonů a televizorů viz Obrázek 15. OLED technologie může být využita také pro výrobu transparentních a flexibilních displejů.

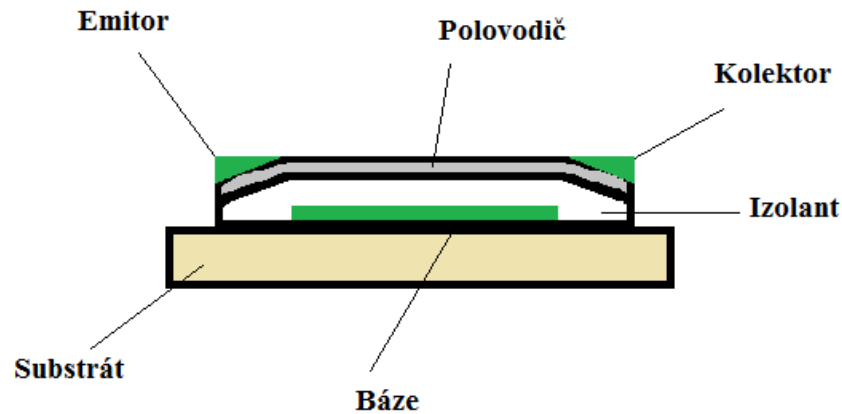


Obrázek 15 Vpravo je Flexibilní částečně transparentní OLED display od firmy Sony [44], vlevo je OLED televizor značky LG [45].

3.2 FET

FET (Field-Effect Transistors) je polovodičový elektrickým polem řízený tranzistor s velkým vstupním odporem. Často je tento typ tranzistorů nazýván jako unipolární, přenos náboje v tomto tranzistoru je totiž uskutečňován pouze majoritními nosiči náboje. Menšinové nosiče náboje jsou pro funkci součástky nežádoucí, tzn. jsou parazitního charakteru. FET se skládá z polovodičů typu N a P, přičemž výrazně převládá jeden z nich [46].

OFET (Organic Field-Effect Transistors) jsou tranzistory využívající π -konjugované materiály, jak nízkomolekulární materiály, tak i polymery, jako polovodiče. Schematické znázornění složení OFET tranzistoru je uvedeno na Obrázku 16. Komerční uplatnění nalézají tyto tranzistory v aplikacích, kde je prioritou nízká pořizovací cena, jako například v čipových kartách, nebo elektronických „čárových kódech“ [41].



Obrázek 16 Schematické složení OFET tranzistoru [41].

3.3 Využití ve fotovoltaice

Organické fotovoltaické články se ocitly v širším zájmu v posledních deseti letech, a to především díky možnosti vytvořit velký povrch daného článku a také díky nízkým aplikačním nákladům. Výzkum organických fotovoltaických článků začal v šedesátých letech dvacátého století. V této době vykazovaly organické materiály nízkou efektivitu přeměny energie (pod 0,1 %), od roku 1986 se však díky hetero přechodu mezi dvěma rozdílnými organickými látkami zvýšila na hodnotu přes 1 % [47].

Hetero přechod, kdy jeden materiál je donorem a druhý akceptorem se používá ve fotovoltaických článcích se směsí dvou polymerních materiálů, který pak vytvoří tenký film se schopností právě hetero přechodu. Po fotoexcitaci vzniká v donoru, nebo akceptoru exciton, ten se šíří k hetero přechodu, kde se separuje na elektron a díru podle potenciálového rozdílu mezi ionizačním potenciálem donoru a elektronovou afinitou akceptoru. Tyto nosiče se pak sbírají na elektrodách a generují elektrickou energii [48].

4 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Tato práce pojednává o vodivých (konjugovaných) polymerech pro elektroniku. Na základě zadání diplomové práce by se hlavní cíle této práce daly shrnout takto:

- vypracovat literární rešerši o vodivých polymerech pro elektroniku,
- vybrat materiály, které by díky svým vlastnostem (dobrá zpracovatelnost, vodivost, emise světla) mohly být uplatnitelné jako funkční materiály v polymerní elektronice,
- připravit tenké vrstvy z vybraných materiálů a provést jejich charakterizaci, tzn. provést spektroskopickou analýzu tenkých vrstev a také roztoků, z nichž jsou tenké vrstvy připravovány,
- dosažené výsledky vyhodnotit a provést jejich diskuzi.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE, POMŮCKY, METODY ČIŠTĚNÍ A PŘÍSTROJE

5.1 Použité chemikálie

Pro experimentální popis konjugovaných polymerů byly použity chemikálie popsané v Tabulce 1. Jednotlivé polymerní materiály jsou popsány podrobněji níže v následujících kapitolách.

Tabulka 1 Tabulka chemikálií a jejich základní vlastnosti

Chemikálie	Sumární vzorec	M_r (Ar) [g/mol]	ρ [Kg/m ³]
Aceton	C ₃ H ₈ O	61,00	790
Dem. Voda	H ₂ O	18,00	1000
Etanol	C ₂ H ₆ O	46,07	789
Chloroform	CHCl ₃	119,38	1480
THF	C ₄ H ₈ O	72,11	890
Toluen	C ₇ H ₈	92,14	866

5.2 Použité pomůcky

Pro přípravu a experimentální popis byly použity následující pomůcky: Petriho misky, kádinky, odměrné baňky, pipety, Pasterovy pipety, pinzety, injekční stříkačky, jehly, alobal, analytické váhy, elektromagnetická míchačka, míchadla, nechlupatící ubrousky Klimtech.

5.3 Čištění substrátu

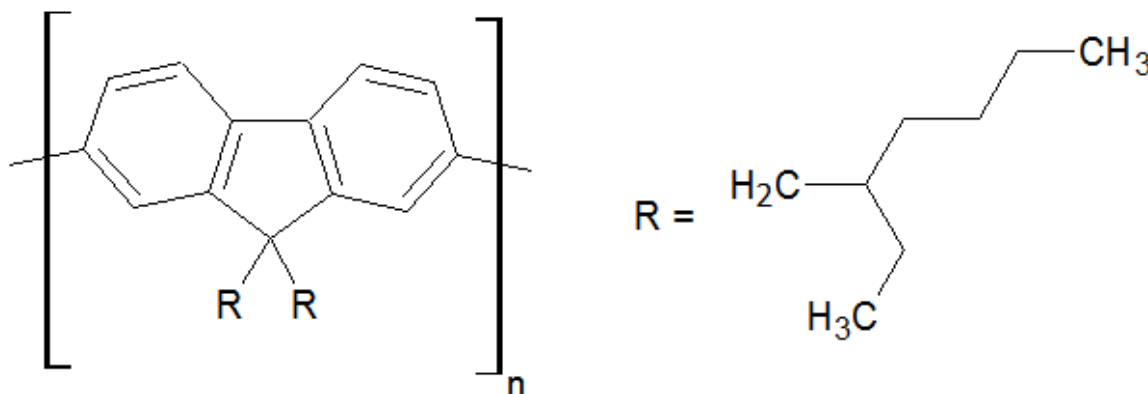
Před nanesením tenké vrstvy byly použité substráty (křemíkový, Si; křemenné sklo, QG) čištěné pomocí čtyř kroků. Substráty byly v prvním kroku vloženy do kádinky s demineralizovanou vodou a saponátem a byly 10 min sonifikovány. V druhém kroku byla voda se saponátem vylita a substráty propláchnuty demi vodou, následně byly substráty 10 min sonifikovány v demi vodě. Ve třetím kroku byla demi voda vylita, substráty byly propláchnuty etanolem, ve kterém byly následně 5 min sonifikovány. Ve čtvrtém kroku byl etanol vylit a substráty byly propláchnuty acetonem, po kterém následovalo 5 min sonifikace v acetonu. Po tomto kroku byly substráty rozloženy na Kimtech ubrouscích a na nich byly sušeny 10 min v sušárně nastavené na 60 °C.

5.4 Použité přístroje

Pro sonifikaci roztoků a k čištění byla využívána ultrazvuková lázeň Elmasonic. Pro nanášení vrstev metodou spincoating byl využit spincoater firmy Laruell. Pro odpaření rozpouštědla z připravených tenkých vrstev byla použita vakuová pec Vacucell 111 od firmy BMT. Pro měření UV/VIS spekter byl použit spektrometr Varian Cary 500. Pro měření IR spekter byl použit přístroj ThermoNicolet S. Pro měření fotoluminiscenčních vlastností byl využit fluorimetr FLS 920 P od firmy Edimburgh instruments.

6 POLY[9,9-BIS-(2-ETHYLHEXYL)-9H-FLUORENE-2,7-DIYL]

Pro tento polymer se používá také název Poly[9,9-di-(2'-ethylhexyl)fluorenyl-2,7-diyl]. Jedná se o konjugovaný, foto- a elektroemisivní polymerní materiál s modrou emisí světla. Daný materiál byl pořízen od firmy Sigma-Aldrich. Podle materiálového listu je tento polymer rozpustný v THF, chloroformu, toluenu a xylenu, skelný přechod tohoto polymeru je $T_g = 45\text{ °C}$ [49].



Obrázek 17 Schematický vzorec polymeru Poly[9,9-bis-(2-ethylhexyl)-9H-fluorene-2,7-diyl] [49].

6.1 Příprava vzorků

6.1.1 Příprava roztoku

Prvotní koncentrace roztoku byla zvolena na $c=1\text{ mg/ml}$, jako rozpouštědlo byl zvolen THF. Navážka polymeru $m=0,0209\text{ g}$, objem rozpouštědla $V=20\text{ ml}$. Připravený roztok byl 60 min sonifikován. Tento roztok byl následně proměřen metodou UV/VIS a ředěn tak, aby výsledná absorbance byla nižší než 0,05 a.u. [50]. Výsledná koncentrace roztoku pro měření na fluorimeru byla $c=0,0005\text{ mg/ml}$.

6.1.2 Příprava tenkých vrstev

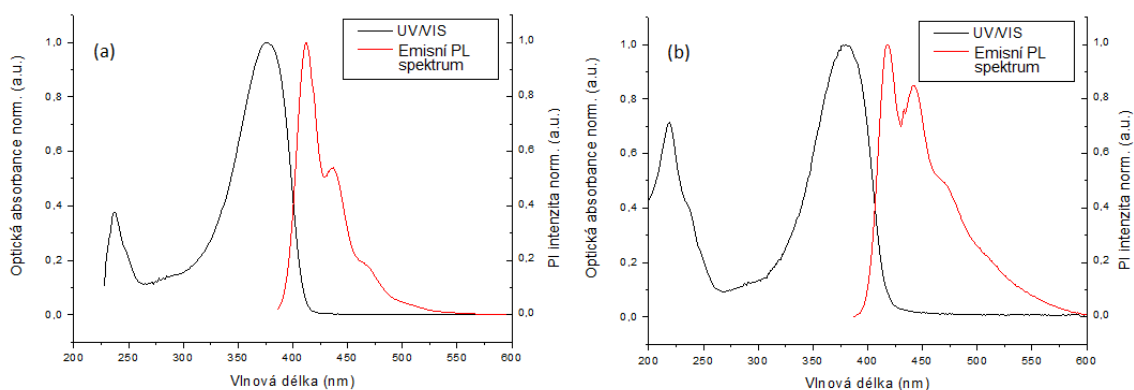
Z výše připraveného původního nenaředěného roztoku byly připraveny tenké vrstvy, před nanášením byl tento roztok filtrován přes filtr PTFE velikost oka $0,22\text{ }\mu\text{m}$. Na křemíkový substrát byla nejprve nanášena tenká vrstva pomocí metody spincoating, rychlost otáčení substrátu byla 1500 rpm, doba nanášení byla 10 s, doba ustálení byla také 10 s. Výsledná vrstva však byla velmi tenká. Druhá vrstva byla nanášena obdobným způsobem,

byla však snížena rychlost otáčení na 1000 rpm. Třetí nanosená vrstva pak byla nanosená obdobně, jako druhá avšak jako substrát bylo použito křemenné sklo.

Poslední nanosená vrstva byla vytvořena z roztoku s navázkou polymeru $m=0,0023$ g, objem rozpouštědla THF byl $V=2$ ml. Vrstva byla nanosená metodou drop-cast. Veškeré vrstvy pak byly umístěny na 60 min do vakuové pece s teplotou $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a sníženým tlakem, $p=0,1$ mbar.

6.2 UV/VIS a luminiscenční spektra

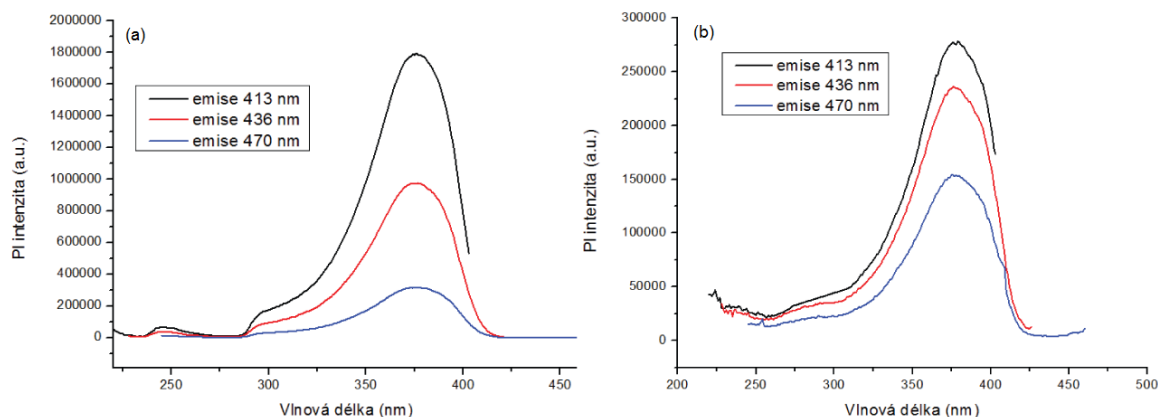
Metoda UV/VIS byla použita pro prvotní charakterizaci daného materiálu. Byla měřena optická absorbance roztoku a tenké vrstvy (spincoating QG). Jako reference bylo použito čisté rozpouštědlo pro roztok a čistý QG substrát pro měření tenké vrstvy.



Obrázek 18 Naměřené hodnoty normalizované optické absorbance a normalizované fotoluminiscence pro (a) roztok, (b) tenkou vrstvou (QG).

Jak je možné vidět na Obrázku 18 největší hodnota absorpce pro roztok i tenkou vrstvou je 378 nm. Druhý pík v UV oblasti má pak hodnotu 237 nm pro roztok, resp. 219 nm pro tenkou vrstvou. Křivka fluorescence je emisní spektrum při excitaci 378 nm. Její maximum je 413 nm pro roztok, resp. 418 nm pro tenkou vrstvou, druhý menší pík má maximum na 437 nm pro roztok a má, v porovnání s prvním píkem, poloviční hodnotu intenzity. Pro tenkou vrstvou má druhý pík maximum na 443 nm a dosahuje přibližně 80 % intenzity prvního píku. Třetí pík má hodnotu 466 nm pro roztok, resp. 473 nm pro tenkou vrstvou, v porovnání s předchozími má mnohem nižší intenzitu a je nejméně výrazný.

Excitační spektra roztoku a tenké vrstvy jsou uvedeny na Obrázku 19. Níže uvedené spektra byly měřeny při emisi 413 nm, 436 nm, a 470 nm, s maximem na 378 nm. Tato spektra vykazovala maximum na vlnové délce 378 nm.



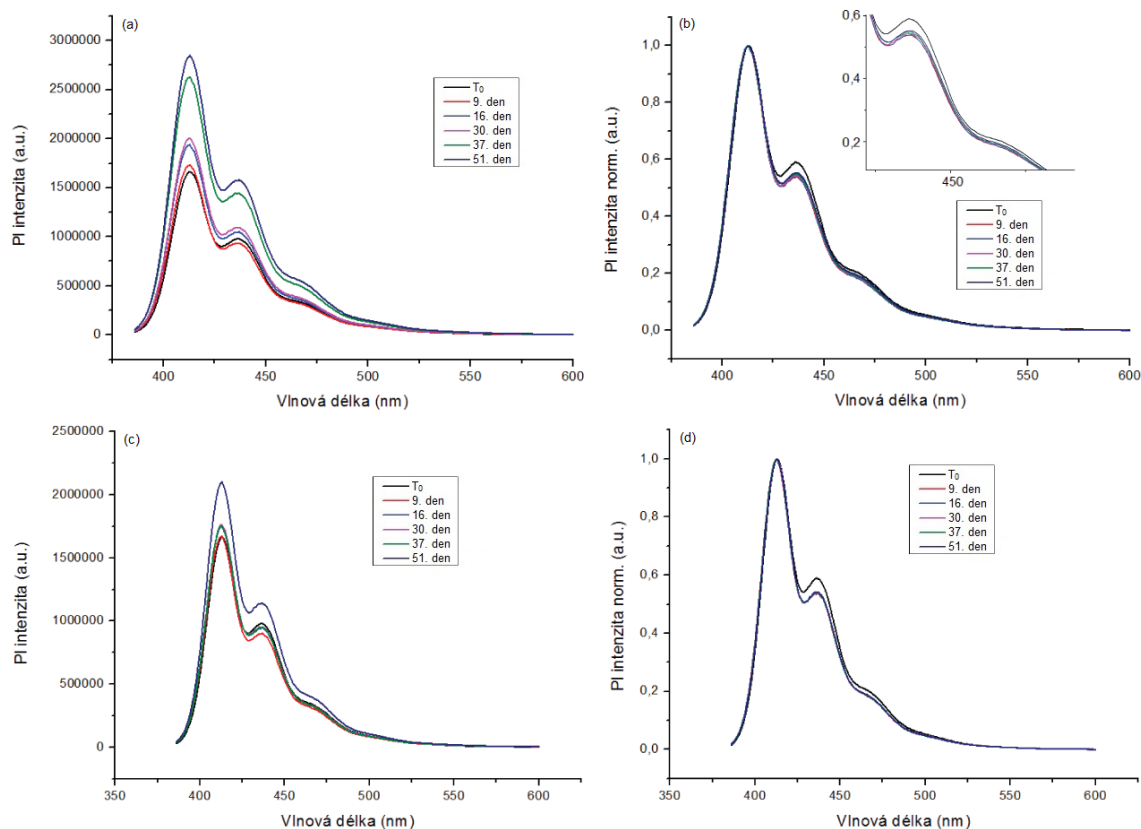
Obrázek 19 Excitační spektrum roztoku (a) a tenké vrstvy nanesené na QG substrátu (b), excitační spektrum bylo měřeno při emisi 413 nm, 436 nm a 470 nm.

Tenké vrstvy nanesené metodou spincoating byly měřeny na profilometru, vrstva na Si substrátu nanesená při 1000 rpm měla tloušťku 5 nm, vrstvu nanesenou při 1500 rpm se nepodařilo kvůli příliš malé tloušťce změřit. Vrstva nanesená na QG substrát při 1000 rpm měla tloušťku 6 nm.

6.3 Luminiscenční stabilita roztoku a tenkých vrstev

Sledovala se změna luminiscenčních vlastností daného roztoku skladovaného při laboratorní teplotě 20 °C v temnu a skladovaného při teplotě 5 °C.

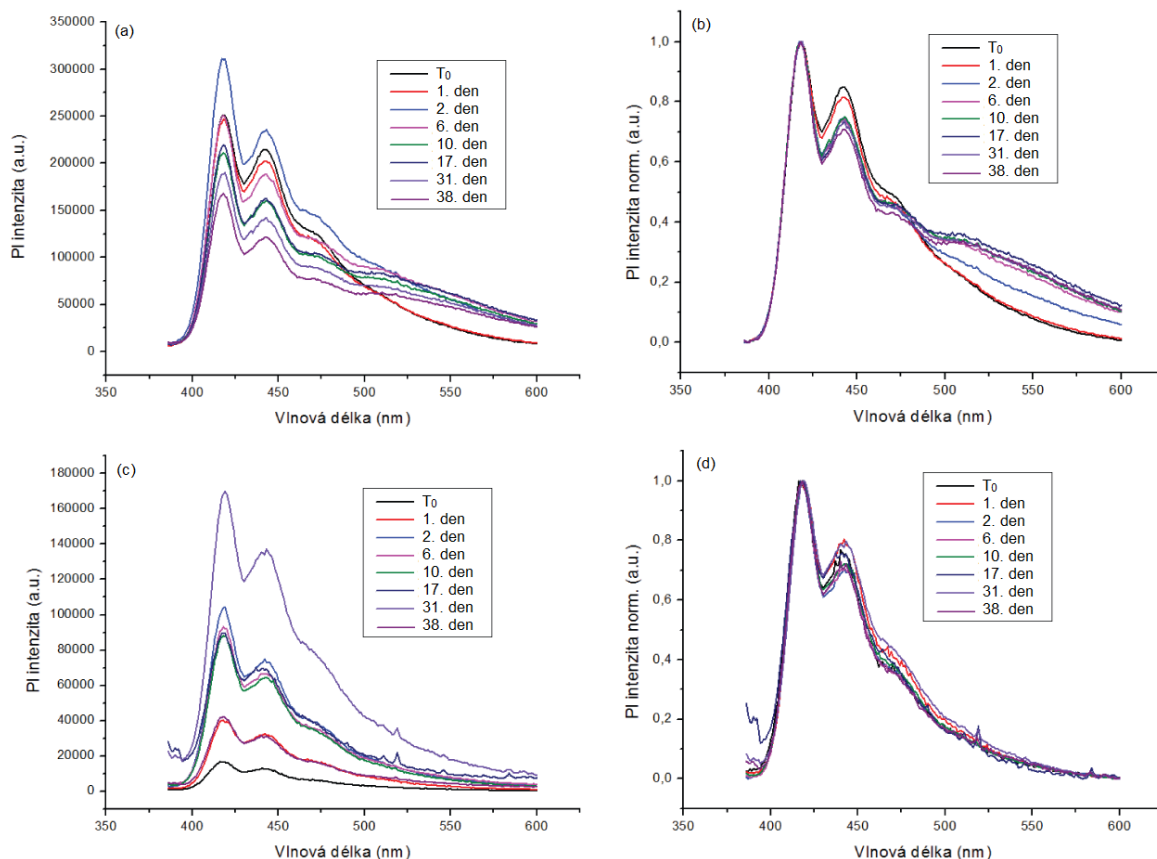
Jak je možné vidět na Obrázku 20, není intenzita luminiscence roztoku závislá na čase a podmínkách skladování. Nejvyšší intenzita byla však při posledním měření, tato skutečnost by se dala vysvětlit částečným odpařením rozpouštědla. Po normalizaci naměřených spekter se objevila jedna abnormalita u roztoku skladovaného při laboratorní teplotě 20 °C, jak je vidět ve výřezu. Tato abnormalita je zřejmě jen chyba měření. Ve stejné době bylo měřeno excitační spektrum při vlnové délce emise 418 nm, excitační spektrum při vlnové délce emise 443 nm a excitační spektrum při vlnové délce emise 470 nm. Ve všech těchto spektrech bylo pozorováno obdobné chování, kdy intenzita luminiscence nebyla závislá na čase a podmínkách skladování a po normalizaci byl tvar píků stejný.



Obrázek 20 Emisní spektrum při excitaci 376 nm měřené ve dnech uvedených v legendě, (a) luminiscenční spektrum roztoku skladovaného při 20 °C, (b) normalizované luminiscenční spektrum roztoku skladovaného při 20 °C, (c) luminiscenční spektrum roztoku skladovaného při 5 °C, (d) normalizované luminiscenční spektrum roztoku skladovaného při 5 °C.

Obdobným způsobem byly proměřovány vzorky tenkých vrstev nanosené pomocí metody spincoating na Si a QG substrát.

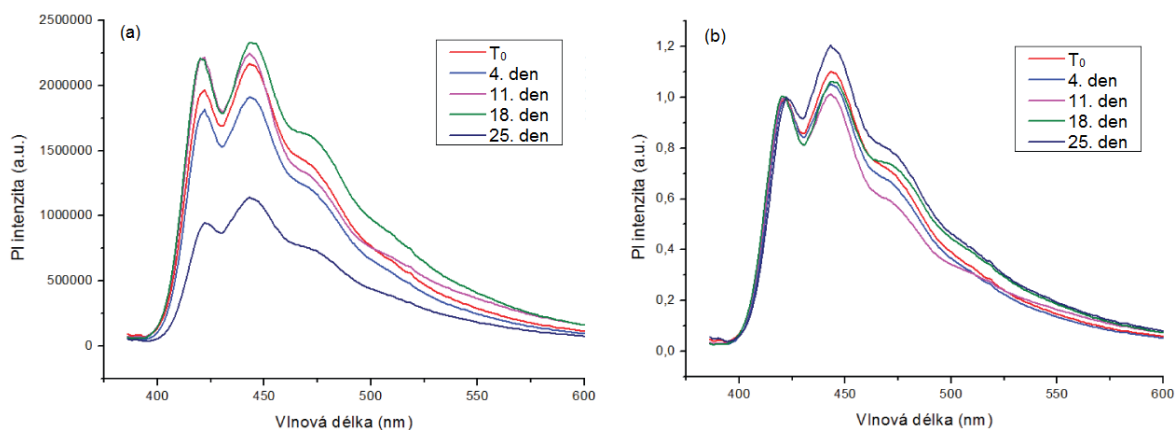
Naměřená emisní spektra tenké vrstvy nanosené na QG substrát nevykazují žádnou závislost posunu maxim intenzity luminiscence na čase, avšak co se týká poměrů mezi jednotlivými píky, především v případě depozice vrstvy na QG substrát, dochází k jejich změně a to tak, že druhý pík (443 nm) oproti píku na 413 nm klesá. Ale na druhou stranu dochází k nárůstu luminiscence v oblasti nad 500 nm. Protože k podobnému jevu u Si substrátu nedochází, dá se uvažovat, že vrstva nanosená na QG je schopná se substrátem jistým způsobem interagovat (blokace postranních substituentů pomocí van der Waalsových sil), a tak měnit optoelektrické vlastnosti polymeru.



Obrázek 21 Emisní spektrum tenkých vrstev nanesených metodou spincoating při excitaci 376 nm měřené ve dnech uvedených v legendě, (a) tenká vrstva na QG substrátu, (b) normalizované PI spektrum tenké vrstvy na QG substrátu, (c) tenká vrstva na Si substrátu, (d) normalizované PI spektrum tenké vrstvy na Si substrátu.

Emisní spektrum při excitaci 376 nm tenké vrstvy nanesené na Si substrát je uvedeno na Obrázku 21. Intenzita luminiscence nezávisí na čase, po normalizaci se opět žádná časová závislost neprojevila. Na normalizovaném spektru je také vidět mírně se měnící poměr prvního píku s maximem na 418 nm a druhým píkem s maximem na 443 nm. Tato mírná změna ve spektrech je způsobena patrně geometrií měření, přičemž vzorek není v přístroji uložen vždy úplně stejně, a tak může být zabrána i jiná oblast vrstvy s odlišnou tloušťkou.

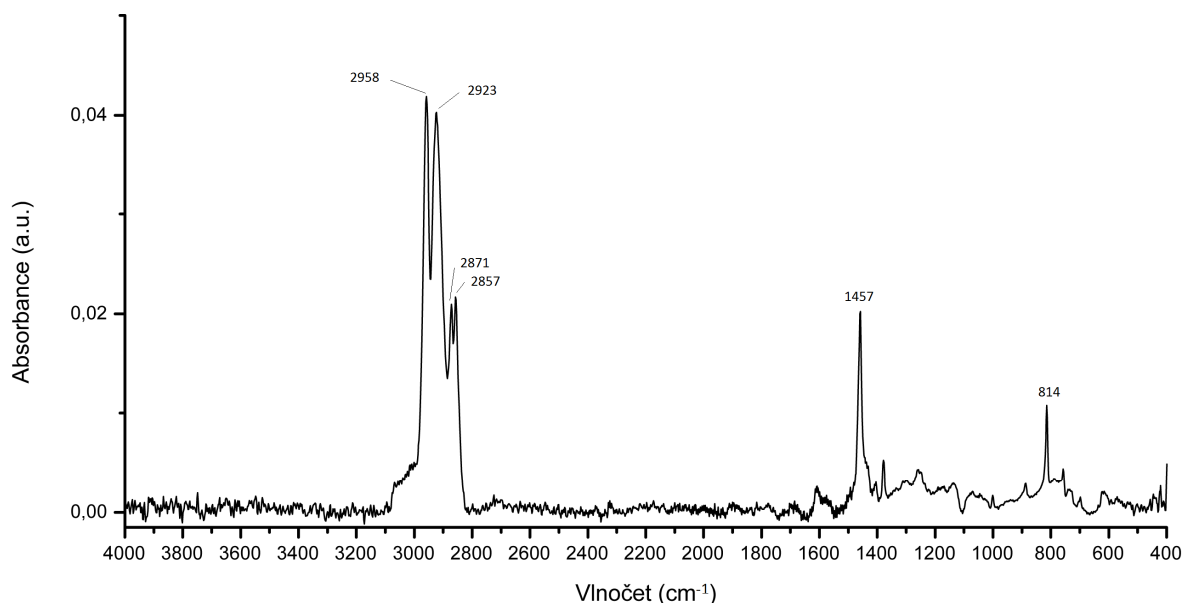
Dropcastovaný vzorek byl zkoumán obdobným způsobem, zároveň s luminiscencí byla měřena IR spektra, viz níže.



Obrázek 22 Emisní spektrum dropcastovaného vzorku měřeného při excitaci 376 nm (a) emisní spektrum dropcast Si substrát, (b) normalizované spektrum dropcast Si substrát.

Na Obrázku 22 jsou emisní spektra dropcastované tenké vrstvy. Jak je vidět opět se neukázala žádná závislost intenzity na čase. Jediný rozdíl proti tenkým vrstvám naneseným pomocí metody spincoating a roztoku, je vyšší intenzita druhého píku na 443 nm oproti intenzitě píku na 419 nm. Tento trend však opět není závislý na čase, jak lze vidět na normalizovaném spektru. Ovšem lze zde uvažovat o rozdílném „alignementu“ materiálu v tlusté vrstvě a možností změny fluorescenčních přechodů. Pík na 413 nm, který bývá přisuzován intramolekulární rekombinaci excitonů, klesá a naproti tomu pík na 443 nm, který bývá připisován přenosu excitonů z řetězce na řetězec (tj. intermolekulární rekombinaci), roste. Třetí pík, připisován zbytkové vibrační rekombinaci se nemění [5].

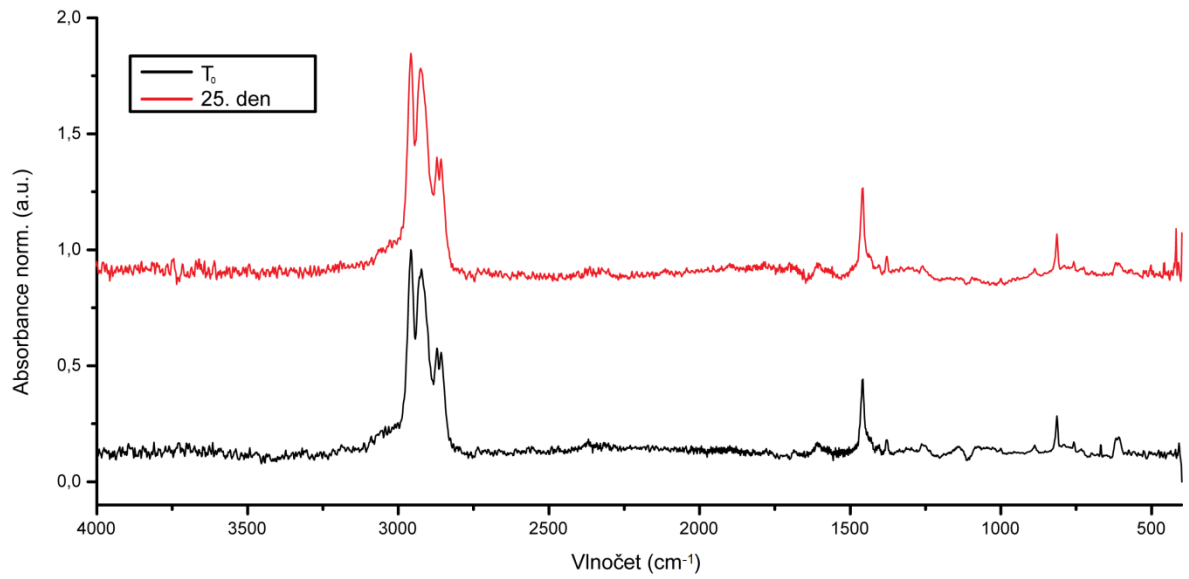
6.4 IR Charakterizace



Obrázek 23 IR spektrum polymeru POLY[9,9-BIS-(2-ETHYLHEXYL)-9H-FLUORENE-2,7-DIYL].

Na Obrázku 23 jsou vyznačeny nejdůležitější píky naměřeného IR spektra. Pík s hodnotou 2958 cm^{-1} patří skupině $-\text{CH}_3$ s asymetrickou valenční vibrací. Pík 2923 cm^{-1} odpovídá skupině $-\text{CH}_2-$ se symetrickou vibrací. Pík s hodnotou 2871 cm^{-1} patří opět skupině $-\text{CH}_3$ zde s valenční symetrickou vibrací. Na vlnočtu 2857 cm^{-1} je pík skupiny $-\text{CH}_2-$ s valenční symetrickou vibrací. Pík s maximem na 1457 cm^{-1} je píkem patřící trisubstitovanému 1,2,4-benzenovému jádru. Vlnočet 814 cm^{-1} lze přisoudit mimorovinným vazbám $-\text{CH}_2-$.

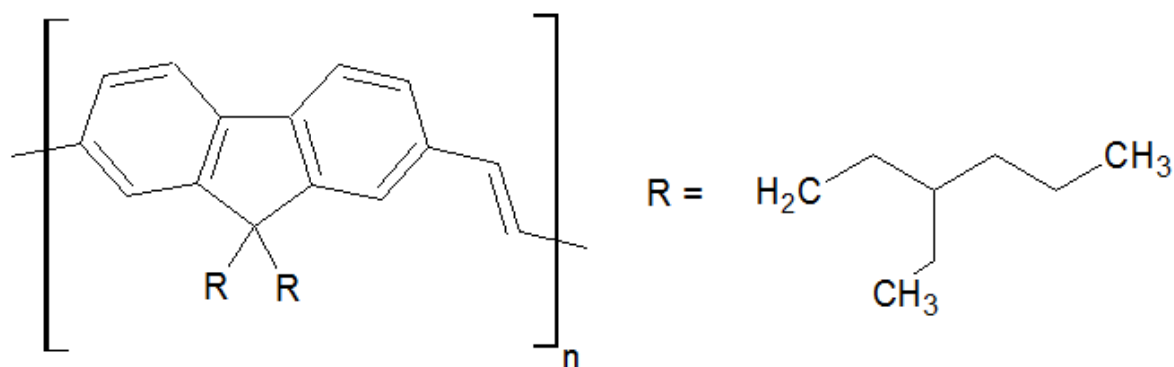
Při dlouhodobém měření se neprojevil žádný posuv či tvorba jiného píku. Proto můžeme prohlásit, že během uchovávání tenké dropcastované vrstvy při laboratorní teplotě $20\text{ }^\circ\text{C}$, na vzduchu, ale bez přítomnosti UV a viditelného záření, neprobíhaly žádné chemické změny, jako například oxidace nebo přesmyky vazeb.



Obrázek 24 IR spektra dropcastované vrstvy v čase měření T_0 a měřené po 25 dnech.

7 POLY(9,9-DI-(2-ETHYLHEXYL)-9H-FLUORENE-2,7-VINYLENE)

Pro tento polymer se také používá zkratka PFV. Tento konjugovaný polymerní materiál je foto a elektroemisivní se zelenou emisí světla. Materiál byl pořízen od firmy Sigma-Aldrich a podle materiálového listu je tento polymer rozpustný v chloroformu, skelný přechod tohoto polymeru je $T_g=173\text{ °C}$ [51].



Obrázek 25 Schematický vzorec polymeru Poly(9,9-di-(2-ethylhexyl)-9H-fluorene-2,7-vinylene) [51].

7.1 Příprava vzorků

7.1.1 Příprava roztoku

Prvotní koncentrace roztoku $c=0,7\text{ mg/ml}$ a jako rozpouštědlo byl zvolen chloroform. Navážka polymeru byla $0,0034\text{ g}$, ten byl rozpuštěn v objemu 5 ml chloroformu. Daný roztok byl sonifikován 30 min . Tento roztok byl proměřen metodou UV/VIS a následně ředěn tak, aby výsledná absorbance byla nižší než $0,05\text{ a.u.}$ [50], aby bylo možné změřit fluorescenci bez zkreslení. Výsledná koncentrace roztoku pro měření na fluorimetru byla $c=0,00014\text{ mg/ml}$.

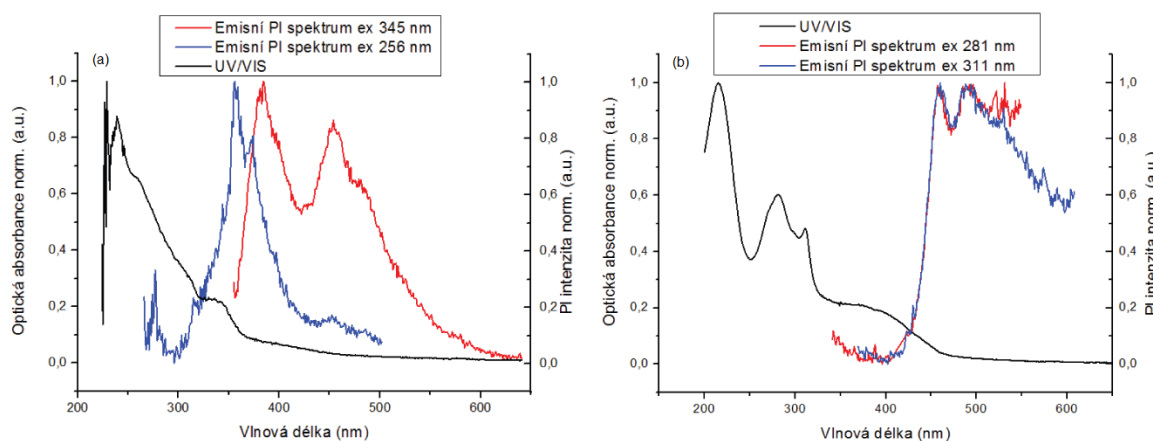
7.1.2 Příprava tenkých vrstev

Výše zmíněný roztok měl velmi nízkou viskozitu, proto pro nanesení vrstev byl připraven koncentrovanější roztok $c=2\text{ mg/ml}$. Navážka polymeru byla $m=0,0043\text{ g}$ a objem chloroformu $V=2\text{ ml}$, tento roztok pak byl 30 min sonifikován. Z tohoto roztoku byl po přefiltrování pomocí filtru PTFE $0,22\text{ }\mu\text{m}$, nanесeny tenké vrstvy. Na křemíkový substrát byla nanесena vrstva metodou dropcast. Metodou spincoating byly nanесeny vrstvy na substráty z křemíku a křemičitého skla. V obou případech byla rychlost otáčení zvolena na

1000 rpm s dobou nanášení 10 s a doba ustálení byla také 10 s. Vrstvy byly následně vloženy do vakuové pece na 60 min při teplotě 100 °C a sníženém tlaku 0,1 bar.

7.2 UV/VIS a luminiscenční spektra

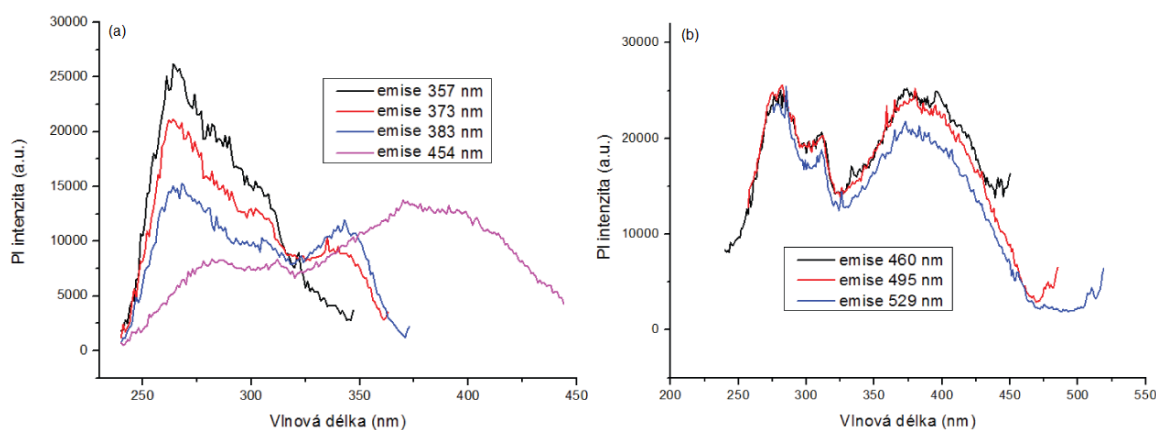
Metoda UV/VIS byla použita pro prvotní charakterizaci daného materiálu. Byla měřena optická absorbance roztoku a tenké vrstvy (spincoatované na QG). Jako reference bylo použito čisté rozpouštědlo pro roztok, resp. čistý QG substrát pro měření tenké vrstvy.



Obrázek 26 Naměřené hodnoty normalizované optické absorbance a normalizované fotoluminiscence měřené při excitaci 256 nm a 345 nm pro (a) roztok, a při excitaci 281 nm a 311 nm pro (b) tenkou vrstvu (QG).

Na Obrázku 26 (a) je absorbance roztoku se dvěma píky, první maximum je na hodnotě 345 nm, druhý výrazný pík je na hodnotě 240 nm, třetí absorpční pík se projevuje jako ramínko na 256 nm. Při excitaci roztoku vlnovou délkou 256 nm jsou v emisním spektru dva píky, první s maximem na 357 nm a druhý s maximem na 373 nm. Při excitaci zářením o vlnové délce 345 nm, vykazuje emisní spektrum dva píky, první má maximum na 388 nm a druhý má maximum 454 nm. Absorpční spektrum tenké vrstvy má 4 významné absorpční pásy, první má maximum na 380 nm, druhý pík má maximum na 311 nm, třetí pík s maximem na 281 nm a poslední pík má maximum v UV na 216 nm. Při excitaci vlnovou délkou 281 nm vykazovalo emisní spektrum tři pásy. Maximum prvního píku leží na vlnové délce 460 nm, druhý pík má maximum na 495 nm a třetí méně viditelný pík má maximum na 529 nm. Po excitaci vlnovou délkou 311 nm vykazovalo emisní spektrum dva výrazněji odlišitelné píky. První pík má maximum na vlnové délce 460 nm a druhý na 495 nm oba se srovnatelnou intenzitou.

Excitační spektra roztoku a tenké vrstvy jsou uvedeny na Obrázku 27. Níže uvedené spektra byly měřeny při emisi 375 nm, 373 nm, 383 nm a 454 nm pro roztok. Excitační spektra tenké vrstvy byly měřeny při emisi na 460 nm, 495 nm a 529 nm. V excitačních spektrech roztoku jsou viditelné dva výrazné pásy. První pás má maximum na 265 nm a je shodný pro všechny emisní délky kromě emise na 454 nm, zde je pak výrazně bathochromně posunut až na 285 nm. Druhý excitační pás s maximem na 345 nm je viditelný pro emisi 373 nm a 383 nm, u emise na 454 nm je druhý pás opět výrazně posunut k nižším energiím na 385 nm. Pro excitační spektra tenkých vrstev daného materiálu platí, že se v nich vyskytují tři hlavní pásy a to pro všechny vlnové délky emise. Excitační maxima leží na 280 nm, 310 nm a 385 nm.



Obrázek 27 Excitační spektrum roztoku (a) a tenké vrstvy nanesené na QG substrátu (b), excitační spektrum bylo měřeno při emisi 357 nm, 373 nm, 383 nm a 454 nm pro roztok, resp. 460 nm, 495 nm a 529 nm pro tenkou vrstvu.

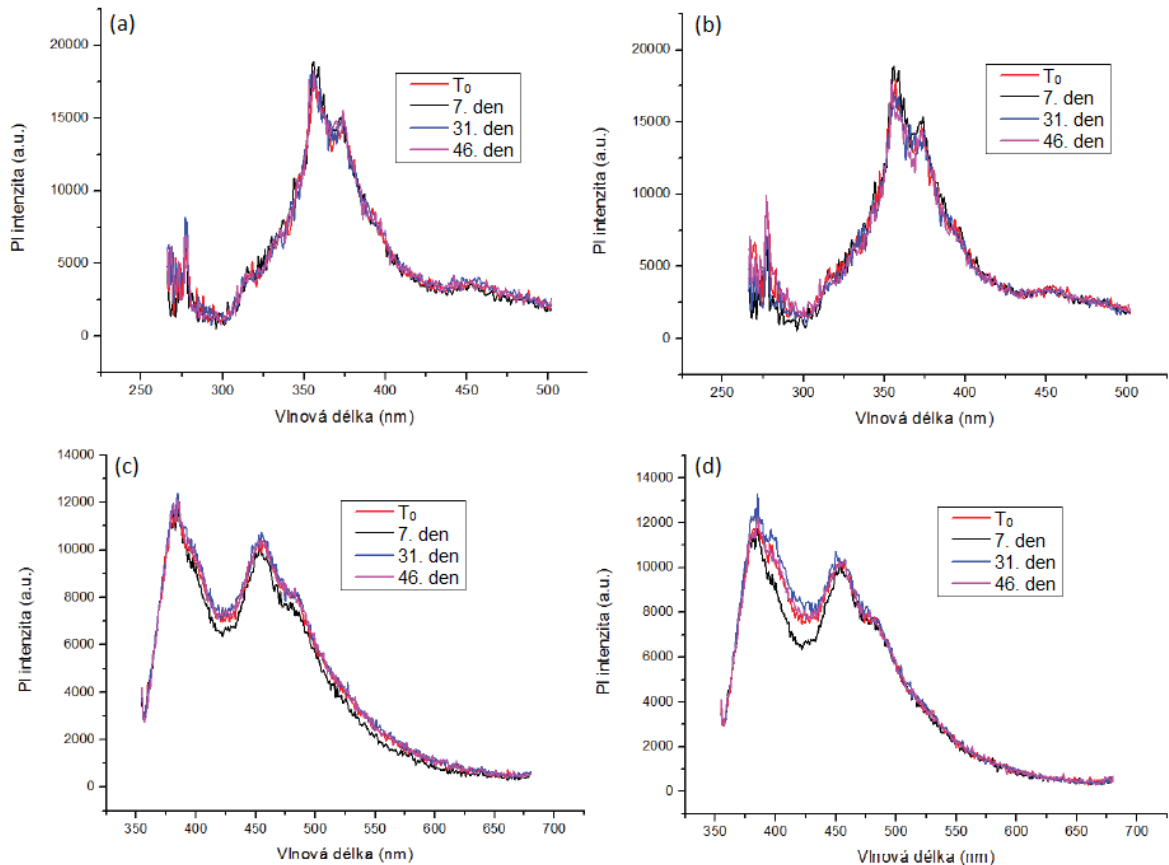
Tenké vrstvy nanesené metodou spincoating byly měřeny na profilometru, tenká vrstva na Si substrátu nanesená při 1000 rpm měla tloušťku 18 nm. Tenká vrstva nanesená na QG substrát při 1000 rpm měla tloušťku rovněž 18 nm.

7.3 Luminiscenční stabilita roztoku a tenkých vrstev

Sledovala se změna luminiscenčních vlastností daného roztoku skladovaného při laboratorní teplotě 20 °C v temnu a skladovaného při 5 °C

Jak je možné vidět na Obrázku 28, emisní spektrum roztoku se téměř nezměnilo. Při emisním spektru excitovaného vlnovou délkou 256 nm není vidět téměř žádná změna intenzity ani jakýkoliv posun píku v čase. Při excitaci vlnovou délkou 345 nm opět nedochází

k žádným zásadním změnám tvaru nebo posunu spektra. Zároveň se při různých měřeních mírně mění poměr mezi prvním píkem na 383 nm a druhým píkem na 454 nm a to jak u roztoku měřeného za laboratorní teploty 20 °C tak i u roztoku uchovávaného při 5 °C, kde je však tento trend zřetelnější.

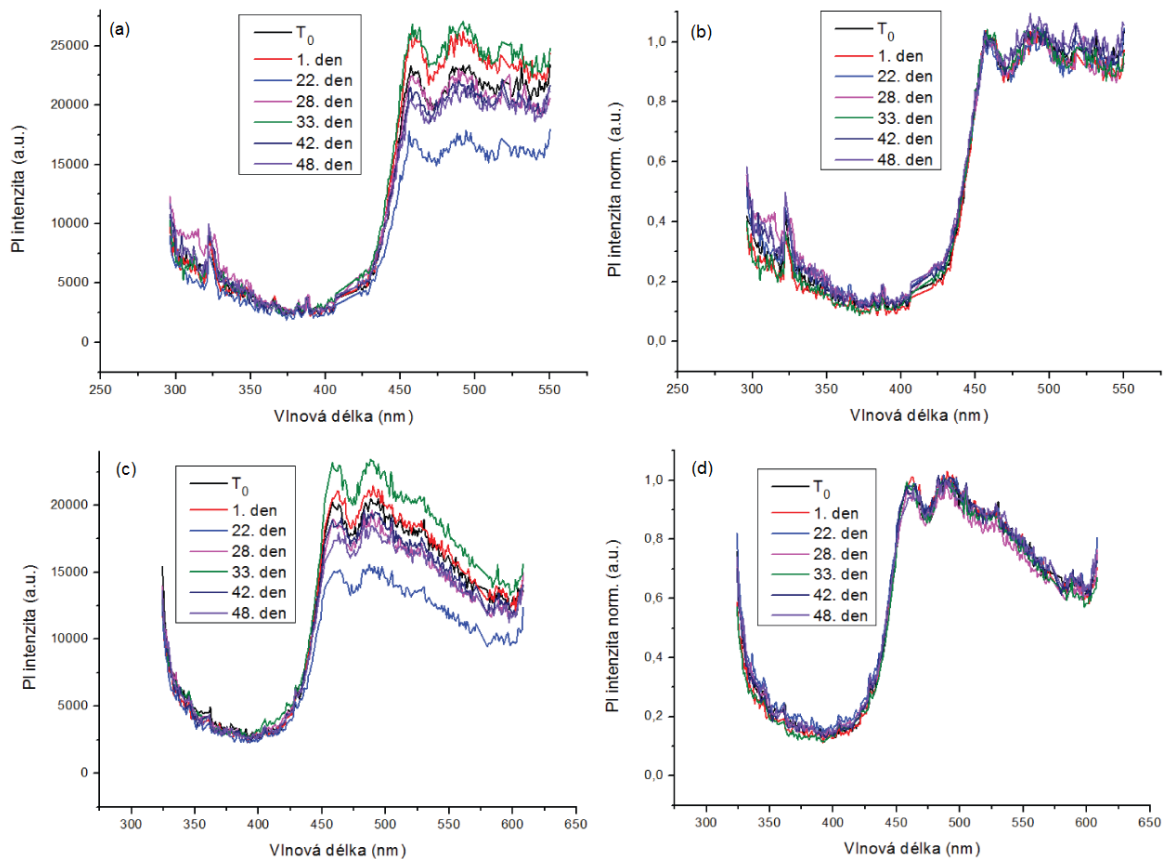


Obrázek 28 Emisní spektrum roztoku (a) excitační vlnová délka 256 nm uchovávaného při laboratorní teplotě 20 °C, (b) excitační vlnová délka 256 nm uchovávaného při 5 °C, (c) excitační vlnová délka 345 nm uchovávaného při laboratorní teplotě 20 °C, (d) excitační vlnová délka 256 nm uchovávaného při 5 °C.

Obdobným způsobem byly měřeny vzorky tenkých vrstev nanosené pomocí metody spincoating na Si a QG substrát.

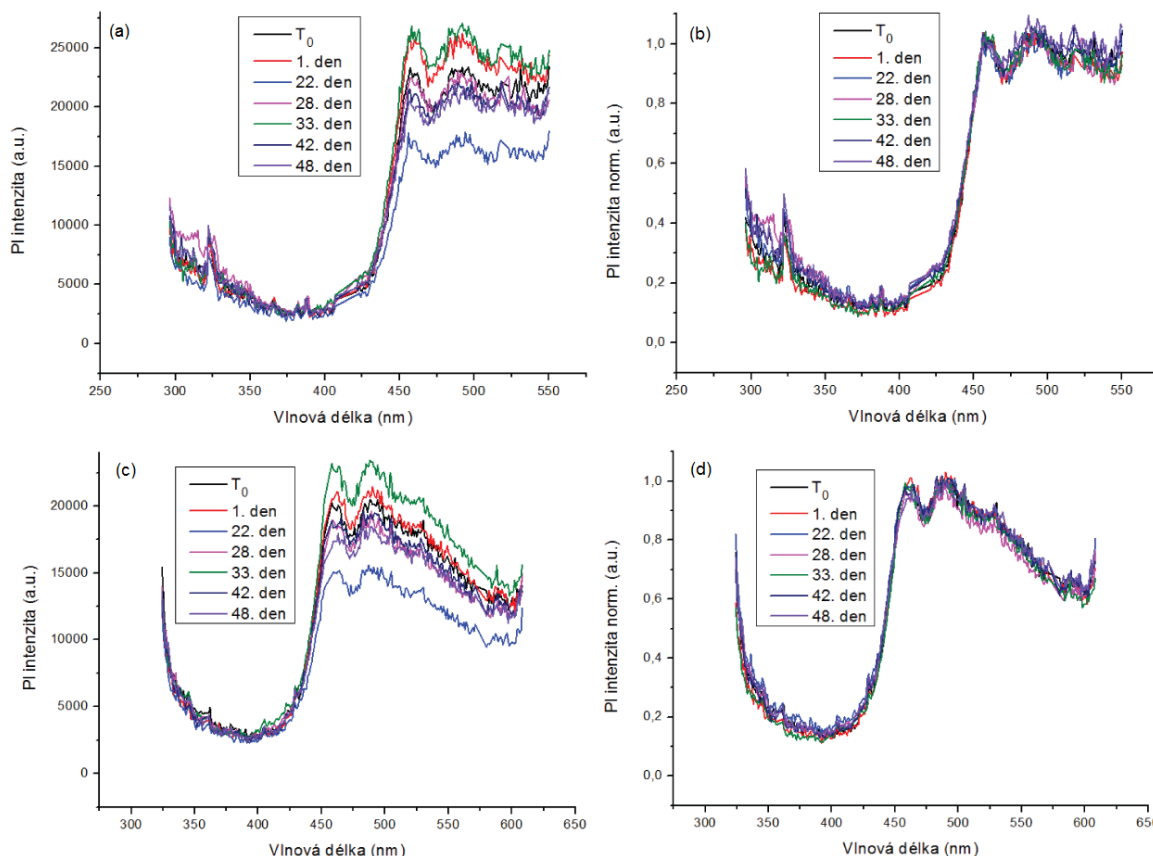
Naměřená emisní spektra tenké vrstvy nanosené na QG substrát nevykazují žádnou závislost maxima intenzity luminiscence ani na čase, ani na teplotě skladování, jak je vidět na Obrázku 29. Při excitaci vlnovou délkou 311 nm se měnila při jednotlivých měřeních intenzita záření, tato změna však nebyla závislá na čase, po normalizaci se neukázala žádná změna mezi velikostí jednotlivých píků, podle čehož se dá usoudit na to, že PL intenzita se

měníla jen v závislosti uložení vzorku v přístroji. Excitačních spektra vykazovala úplně stejný trend jako spektra emisní.



Obrázek 29 Emisní spektrum tenké vrstvy nanesené metodou spincoating na QG substrát, (a) při excitaci 281 nm, (b) normalizované spektrum při excitaci 281 nm, (c) při excitaci 311 nm, (d) normalizované spektrum při excitaci 311 nm, měřené ve dnech uvedených v legendě.

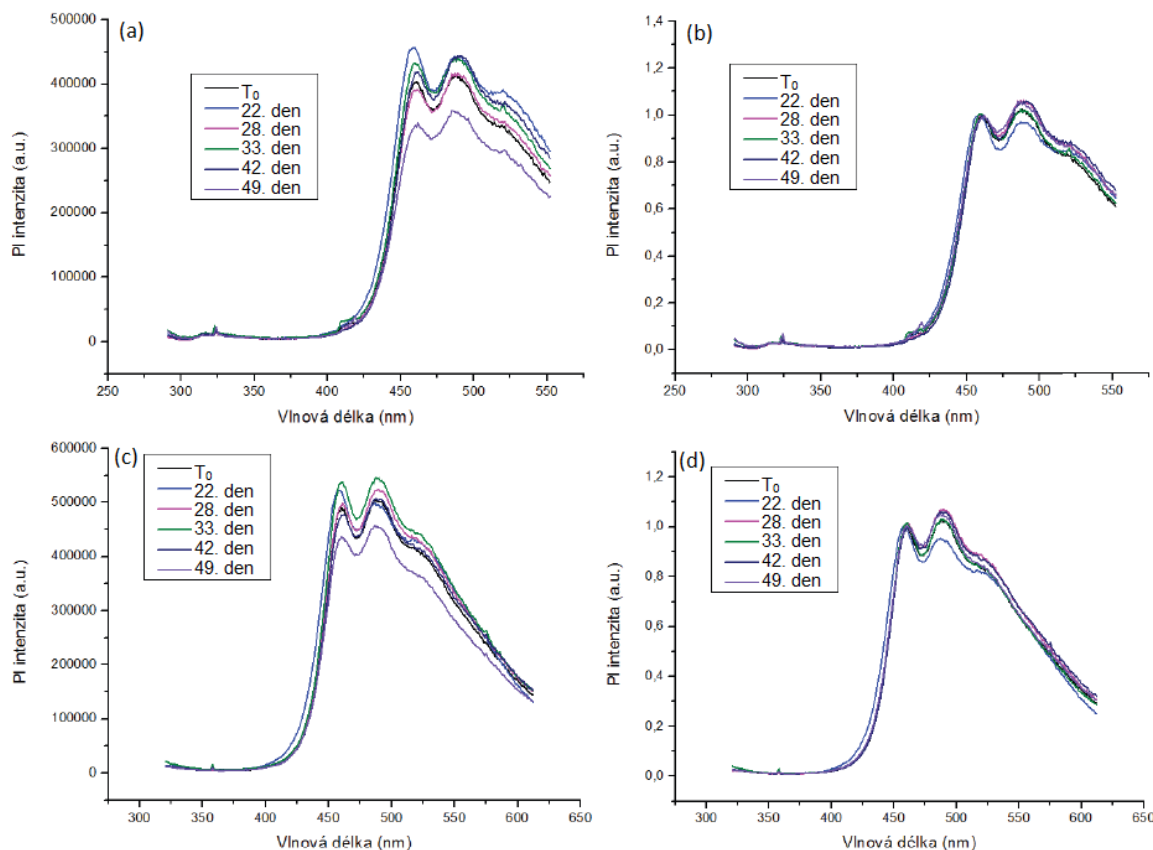
Emisní spektrum tenké vrstvy nanesené metodou spincoating na Si substrát je uvedeno na Obrázku 30. Tenké vrstvy na Si substrátu se chovají stejně jako vrstvy na QG substrátu.



Obrázek 30 Emisní spektrum tenké vrstvy nanesené na Si substrát, (a) spektrum excitované vlnovou délkou 281 nm, (b) normalizované spektrum excitované vlnovou délkou 281 nm, (c) spektrum excitované vlnovou délkou 311 nm, (d) normalizované spektrum excitované vlnovou délkou 311 nm.

Dropcastovaný vzorek byl zkoumán obdobným způsobem, zároveň s luminiscencí byla měřena IR spektra, viz níže.

Na Obrázku 31 jsou emisní spektra dropcastované tenké vrstvy. Na emisní spektrum dropcastované vrstvy je vidět změna intenzity nezávisle na čase a to jak u spektra excitovaného vlnovou délkou 281 nm, tak i u spektra excitovaného vlnovou délkou 311 nm. U obou normalizovaných spekter je také vidět změnu poměru mezi píky, tato změna je nezávislá na čase. Ovšem, jako v případě polymeru poly[9,9-di-(2'-ethylhexyl)fluorenyl-2,7-diyl]u lze usuzovat na odlišné vlastnosti díky rozdílnému uspořádání materiálu v tenké a v tlusté vrstvě. V tomto případě ovšem je energetický rozdíl mezi jednotlivými maximy emisního spektra malý, a proto i změna poměru píků neprobíhá nijak dramaticky v tlustých vrstvách oproti tenkým vrstvám.

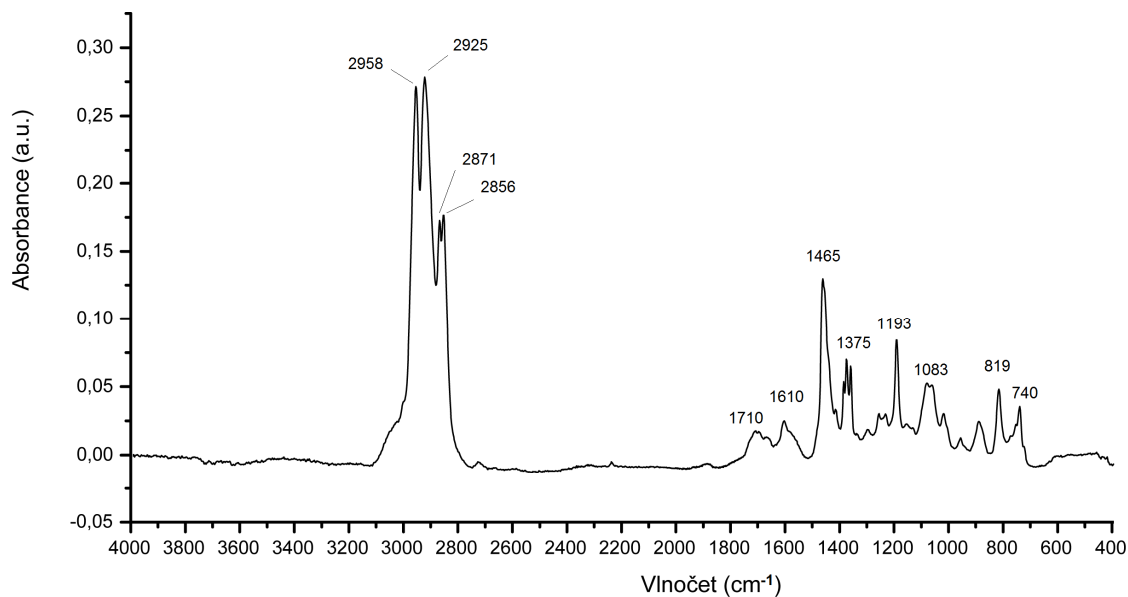


Obrázek 31 Emisní spektrum dropcastovaného vzorku, (a) spektrum excitované vlnovou délkou 281 nm, (b) normalizované spektrum excitované vlnovou délkou 281 nm, (c) spektrum excitované vlnovou délkou 311 nm, (d) normalizované spektrum excitované vlnovou délkou 311 nm.

7.4 IR Charakterizace

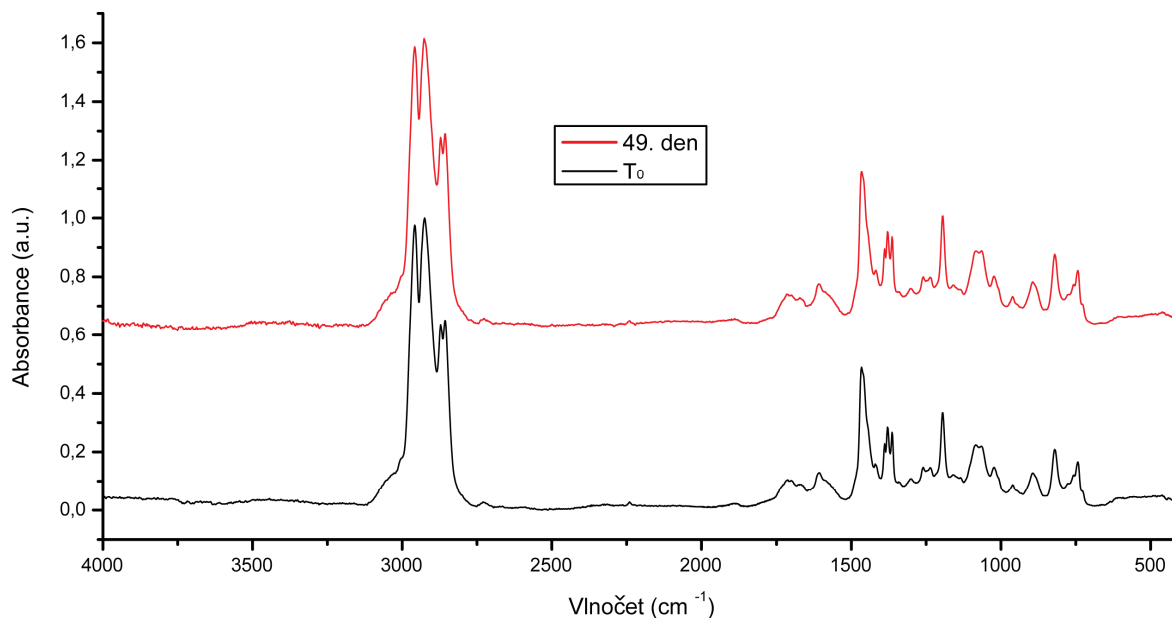
Tenká vrstva nanosená metodou dropcast byla analyzována metodou IR.

Na Obrázku 32 jsou vyznačeny nejdůležitější píky naměřeného spektra. Pík s hodnotou 2958 cm^{-1} patří skupině $-\text{CH}_3$ s asymetrickou valenční vibrací. Na píku 2925 cm^{-1} je skupina $-\text{CH}_2-$ s asymetrickou vibrací. Pík s hodnotou 2871 cm^{-1} patří skupině $-\text{CH}_3$ se symetrickou vibrací. Na vlnočtu 2857 cm^{-1} je pík skupiny $-\text{CH}_2-$ s valenční symetrickou vibrací. Píky na hodnotě 1610 cm^{-1} a 1710 cm^{-1} jsou píky vazby $>\text{C}=\text{C}<$. Pík s maximem na 1457 cm^{-1} je píkem patřící trisubstituovanému 1,2,4-benzenovému jádru. Ztrojený pík na vlnočtu 1375 cm^{-1} patří skupinám $-\text{CH}_3$ na okrajích substituentu. Následující pík s vlnočtem 1193 cm^{-1} je píkem skupiny $-\text{CH}_2-$ s krouživou vibrací a pík s vlnočtem 1083 cm^{-1} je stejné skupiny s vibrací kyvadlovou. Posledním píkem s maximem na 819 cm^{-1} jsou vazby C-H mimo rovinu.



Obrázek 32 IR spektrum polymeru POLY(9,9-DI-(2-ETHYLHEXYL)-9H-FLUORENE-2,7-VINYLENE).

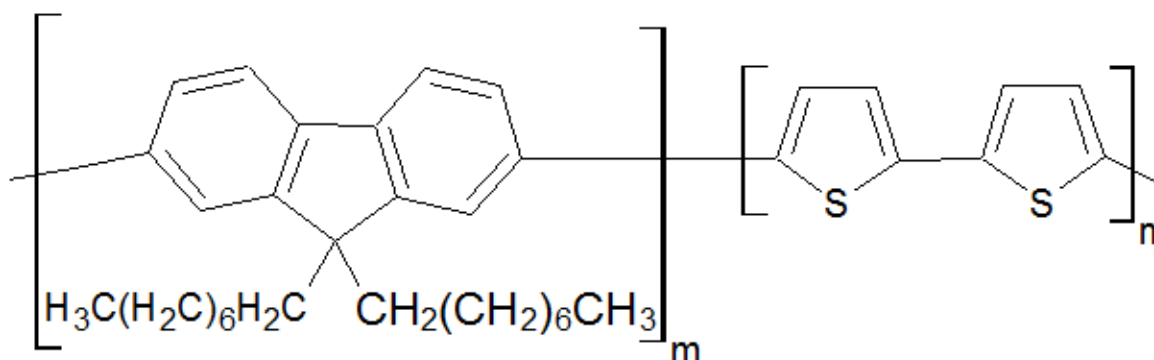
Při dlouhodobém měření se neprojevil žádný posuv či tvorba jiného píku. Proto můžeme prohlásit, že během uchovávání tenké dropcastované vrstvy při laboratorní teplotě 20 °C, na vzduchu a v temnu neprobíhaly žádné chemické změny, jako například oxidace.



Obrázek 33 IR spektra dropcastované vrstvy v čase měření T₀ a měřeného po 49 dnech.

8 POLY[(9,9-DIOCTYLFLUORENYL-2,7-DIYL)-CO-BITHIOPHENE]

Pro tento polymer se také používá zkratka F8T2. Polymerní materiál, pořízen od Sigma-Aldrich. Jedná se o konjugovaný polymer, foto a elektroemisivní s modrou emisí světla. Podle materiálového listu je tento polymer rozpustný v chloroformu a skelný přechod tohoto polymeru výrobce neudává [52].



Obrázek 34 Schematický vzorec polymeru Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-bithiophene] [52].

8.1 Příprava vzorků

8.1.1 Příprava roztoku

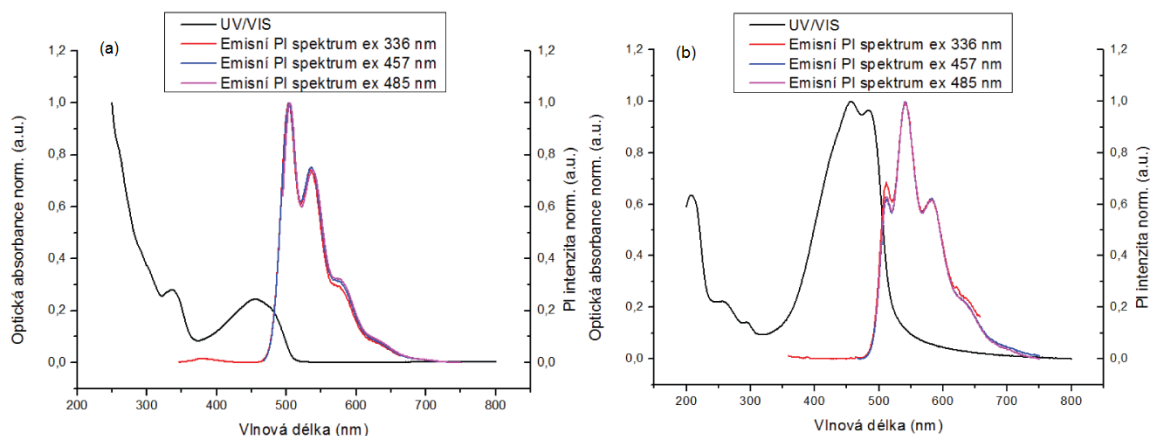
Prvotní koncentrace roztoku byla zvolena na $c=5$ mg/ml, jako rozpouštědlo byl zvolen chloroform. Navážka polymeru $m=0,0248$ g, objem rozpouštědla $V=5$ ml. Tento roztok byl 60 min sonifikován, následně 30 minut míchán na elektromagnetickém míchadle (1000 rpm) a nakonec ještě jednou 30 min sonifikován. Takto připravený roztok byl proměřen metodou UV/VIS a ředěn tak, aby výsledná absorbance byla nižší než 0,05 a.u. [50]. Výsledná koncentrace roztoku pro měření na fluorimeru byla $c= 0,0005$ mg/ml.

8.1.2 Příprava tenkých vrstev

Z výše připraveného původního nenaředitelného roztoku byly připraveny tenké vrstvy, před nanášením byl tento roztok filtrován přes filtr PTFE 0,22 μm . Nejprve byla nanášena tenká vrstva metodou dropcast na Si substrát. Metodou spincoating byly nanášeny tenké vrstvy na substráty z křemíku a křemičitého skla. Rychlost otáčení substrátu byla 1000 rpm a doba nanášení 10 s, doba ustálení pak byla 10 s. Veškeré vrstvy pak byly umístěny na 60 min do vakuové pece s teplotou 100 $^{\circ}\text{C}$ a tlakem 0,1 bar.

8.2 UV/VIS a luminiscenční spektra

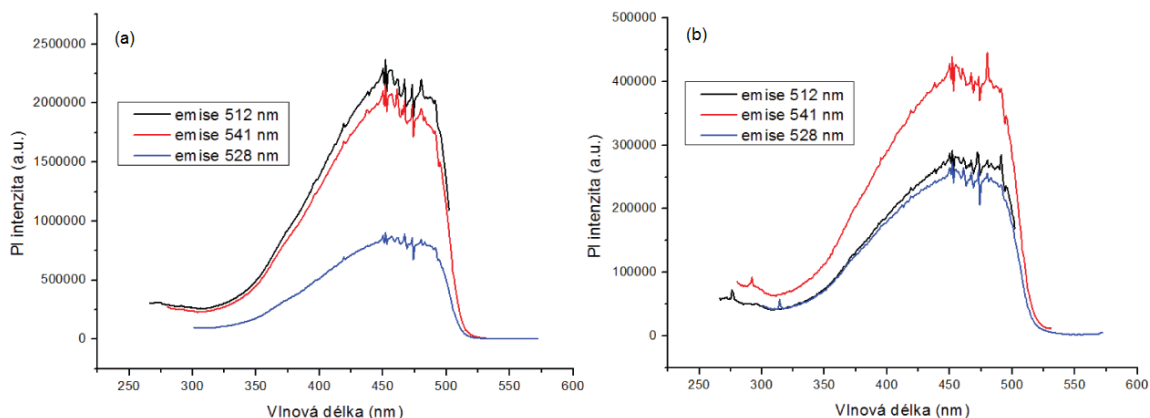
Metoda UV/VIS byla použita pro prvotní charakterizaci daného materiálu. Byla měřena optická absorbance roztoku a tenké vrstvy (spincoating QG). Jako reference bylo použito čisté rozpouštědlo pro roztok, resp. čistý QG substrát pro měření tenké vrstvy.



Obrázek 35 Naměřené hodnoty normalizované optické absorbance a normalizované fotoluminiscence měřené při excitaci 336 nm, 457 nm a 485 nm pro (a) roztok, (b) tenkou vrstvou (QG).

Na Obrázku 35 (a) je absorbance roztoku se dvěma píky, první maximum je na hodnotě 457 nm, užší pík je na hodnotě 336 nm. Při excitaci roztoku vlnovými délkami 336 nm, 457 nm a 485 nm byla naměřena emisní spektra s třemi významnými píky, první pík s největší intenzitou má maximum na vlnové délce 512 nm, druhý pík má maximum na 541 nm, třetí pík, nejméně výrazný má maximum na vlnové délce 582 nm. Na Obrázku 35 (b) jsou absorpční a fluorescenční spektra tenké vrstvy. V absorpčním spektru je vidět několik pásů, první dvojitýpás má maxima na 485 nm a 457 nm, další absorpční pás s odpovídajícím píkem je na 295 nm, třetí pás má maximum na vlnové délce 257 nm, poslední pás má maximum na vlnové délce 207 nm. Na emisním spektru tenké vrstvy excitovaném vlnovou délkou 336 nm jsou tři výrazné píky, první s nižší intenzitou s maximem na vlnové délce 512 nm, druhý pík s největší intenzitou má maximum na vlnové délce 541 nm, třetí pík s intenzitou podobnou prvnímu píku má maximum na vlnové délce 582 nm, stejné píky jsou i na emisních spektrech excitovaných vlnovou délkou 457 nm a 485 nm.

Excitační spektra roztoku a tenké vrstvy jsou uvedeny na Obrázku 36. Níže uvedené spektra byly měřeny při emisi 512 nm, 541 nm, a 582 nm pro roztok, tak i pro tenkou vrstvou. Excitační spektra roztoku i tenké vrstvy vykazovaly jedno široké maximum na vlnové délce 464 nm.



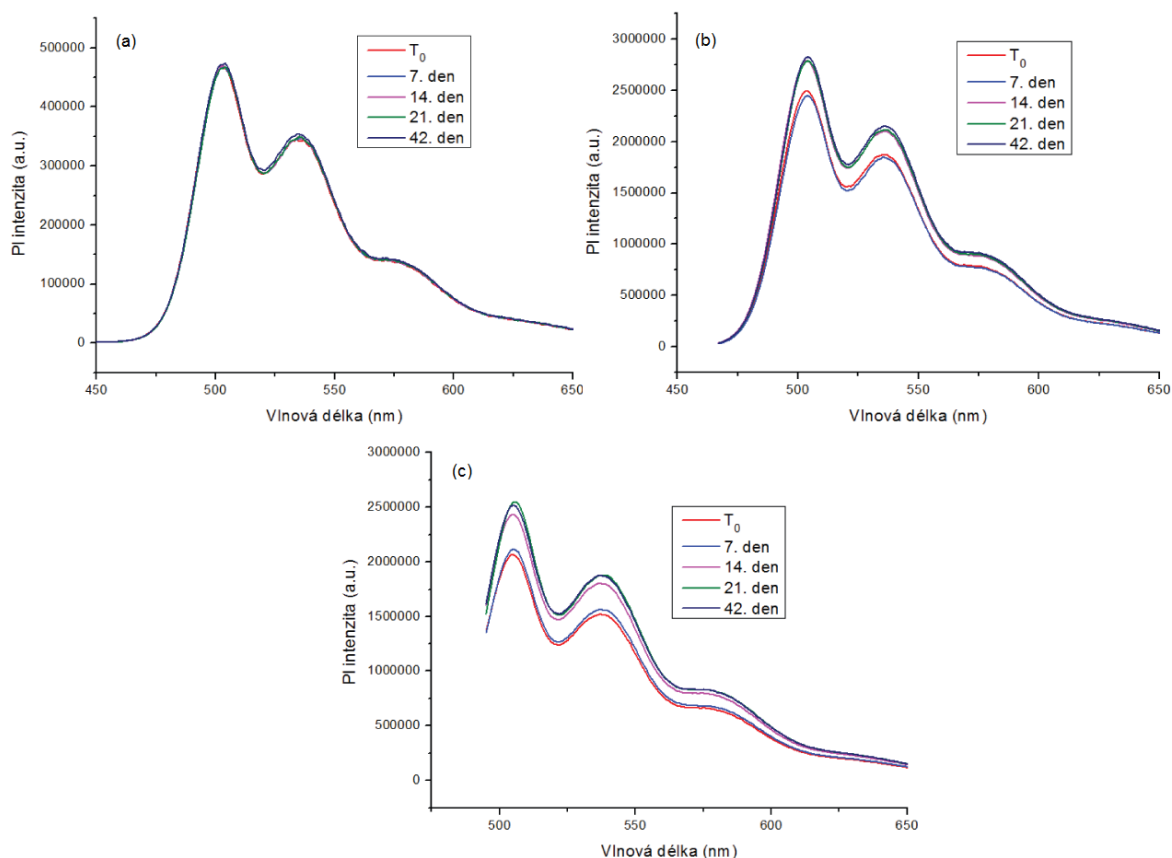
Obrázek 36 Excitační spektrum roztoku (a) a tenké vrstvy nanesené na QG substrátu (b), excitační spektrum bylo měřeno při emisi 512 nm, 541 nm a 528 nm.

Tenké vrstvy nanesené metodou spincoating byly měřeny na profilometru, tenká vrstva na Si substrátu nanesená při 1000 rpm měla tloušťku 27 nm. Tenká vrstva nanesená na QG substrát při 1000 rpm měla tloušťku 30 nm.

8.3 Luminiscenční stabilita roztoku a tenkých vrstev

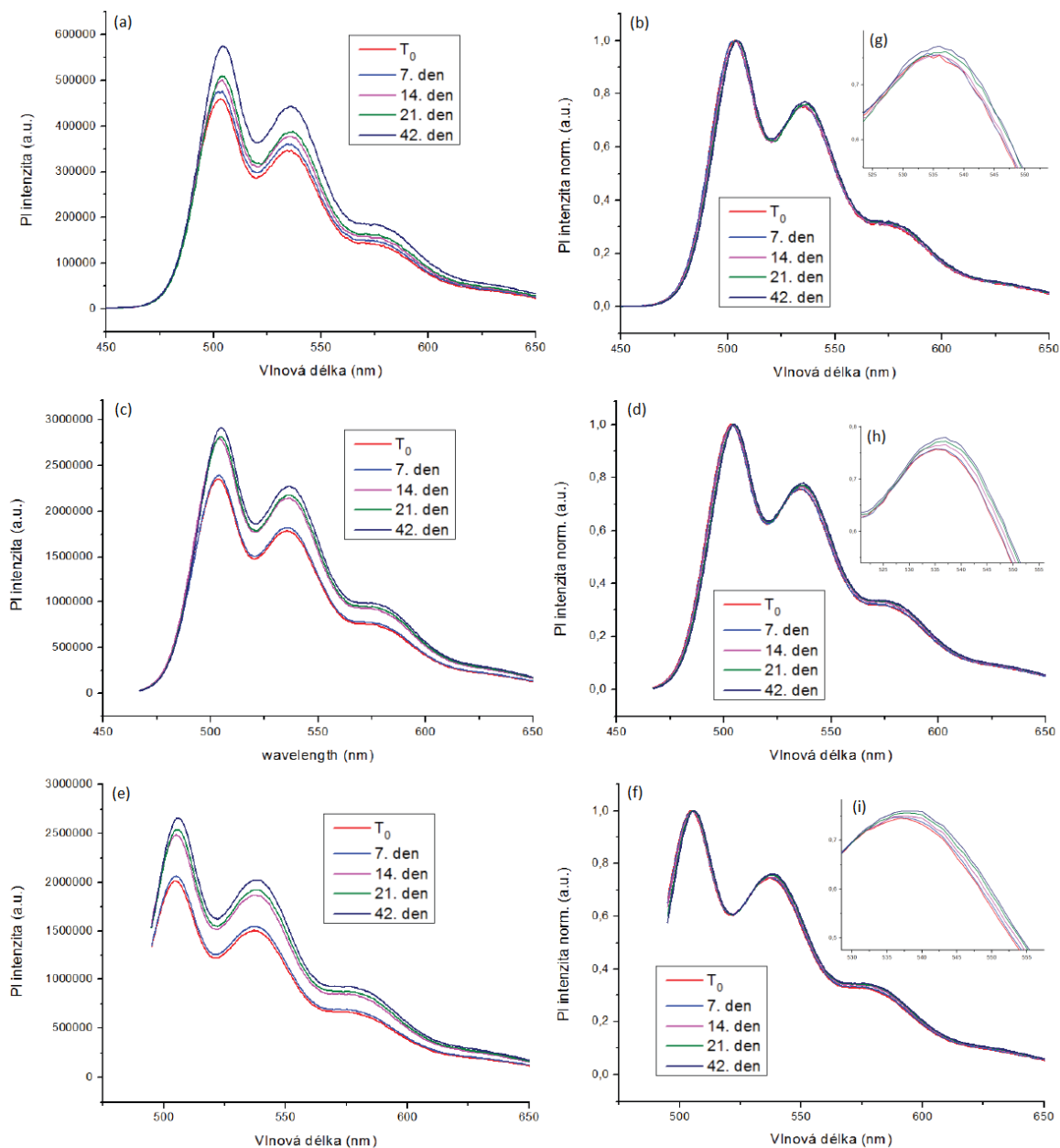
Sledovala se změna luminiscenčních vlastností daného roztoku skladovaného při laboratorní teplotě 20 °C v temnu a skladovaného při 5 °C.

Na Obrázku 37 jsou emisní spektra roztoku uchovávaného v temnu a při laboratorní teplotě 20 °C. Při excitaci vlnovou délkou 336 nm se intenzita luminiscence při jednotlivých měřeních měnila jen málo, žádná závislost na čase nebyla pozorována. Při excitaci roztoku vlnovými délkami 457 nm a 485 nm se měnila pouze intenzita luminiscence, nebyla však zjištěna závislost na čase. Po normalizaci byla spektra identická a neobjevila se změna v průběhu měření.



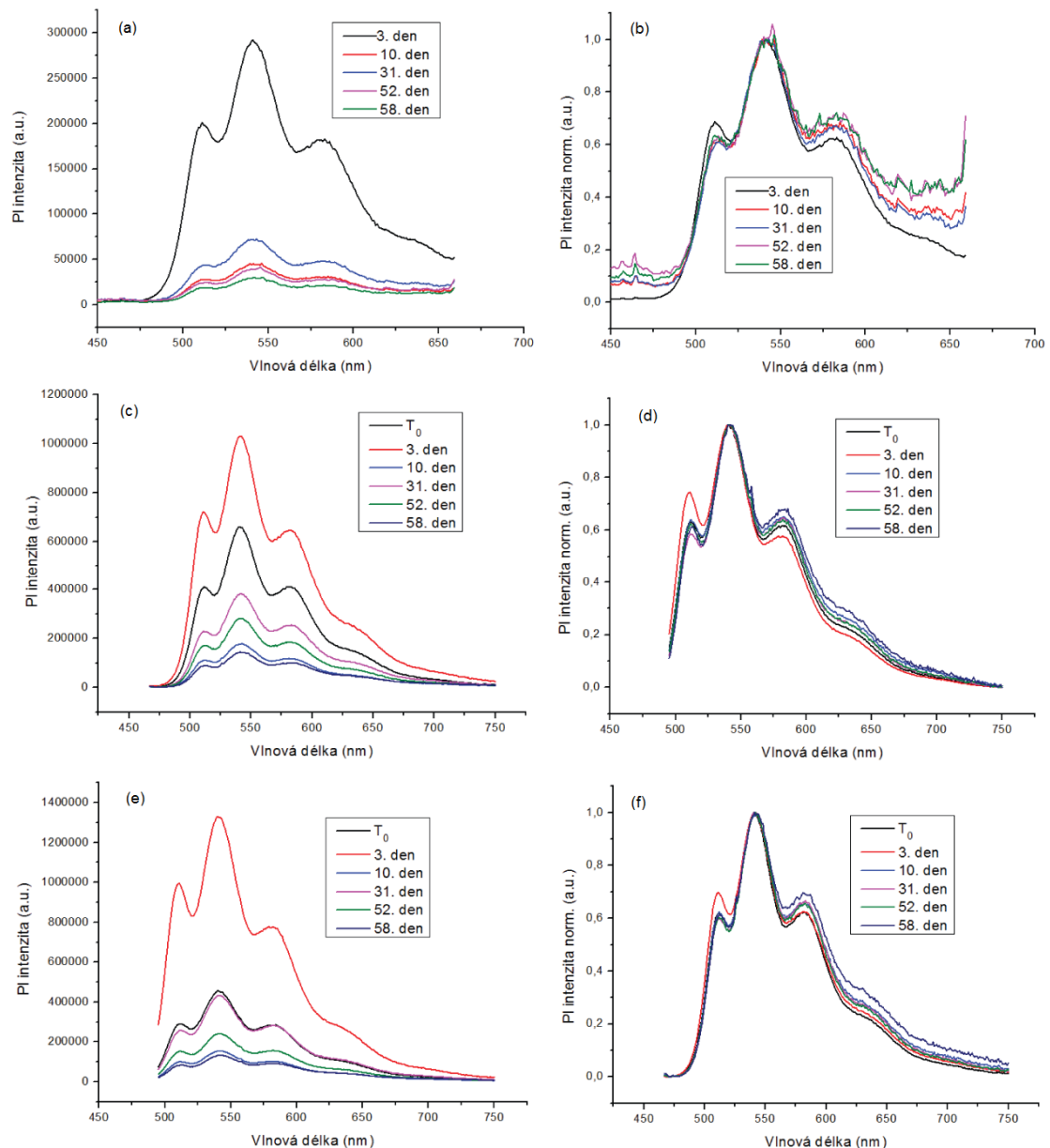
Obrázek 37 Emisní spektrum roztoku uchovávaného při laboratorní teplotě 20 °C, (a) excitováno vlnovou délkou 336 nm, (b) excitováno vlnovou délkou 457 nm, (c) excitováno vlnovou délkou 485 nm.

Pro roztok uchovávaný při 5 °C, jsou emisní spektra uvedeny na Obrázku 38. Jednotlivá spektra byla excitována vlnovou délkou 336 nm, 457 nm a 485 nm. Na těchto spektrech lze vidět mírné nárůsty intenzity v průběhu času. Zároveň se v čase měnil poměr mezi píkem na 512 nm a zbylými dvěma píky na 541 nm a 582 nm, na kterých intenzita mírně narůstala. Jak je možné vidět na Obrázku 38 na detailu (g), (h) a (i) rostla intenzita píku v průběhu měření, kdy se zvyšovala intenzita píku s maximem na vlnové délce 541 nm vzhledem k píku, s maximem na vlnové délce 512 nm. Stejný trend měl také pík s maximem na vlnové délce 582 nm. Poměr mezi píkem na 541 nm a 582 nm se v průběhu měření neměnil. Dále se maxima píků na 541 nm a 582 nm mírně posouvala k vyšším vlnovým délkám, tento posun byl o 3 nm.



Obrázek 38 Emisní spektra roztoku uchovávaného při 5 °C, (a) spektrum excitované vlnovou délkou 336 nm, (b) normalizované spektrum excitované vlnovou délkou 336 nm, (c) spektrum excitované vlnovou délkou 457 nm, (d) normalizované spektrum excitované vlnovou délkou 457 nm, (e) spektrum excitované vlnovou délkou 485 nm, (f) normalizované spektrum excitované vlnovou délkou 485 nm, (g) detail píku s maximem 541 nm excitovaného 336 nm, (h) detail píku s maximem 541 nm excitovaného 457 nm, (i) detail píku s maximem 541 nm excitovaného 485 nm.

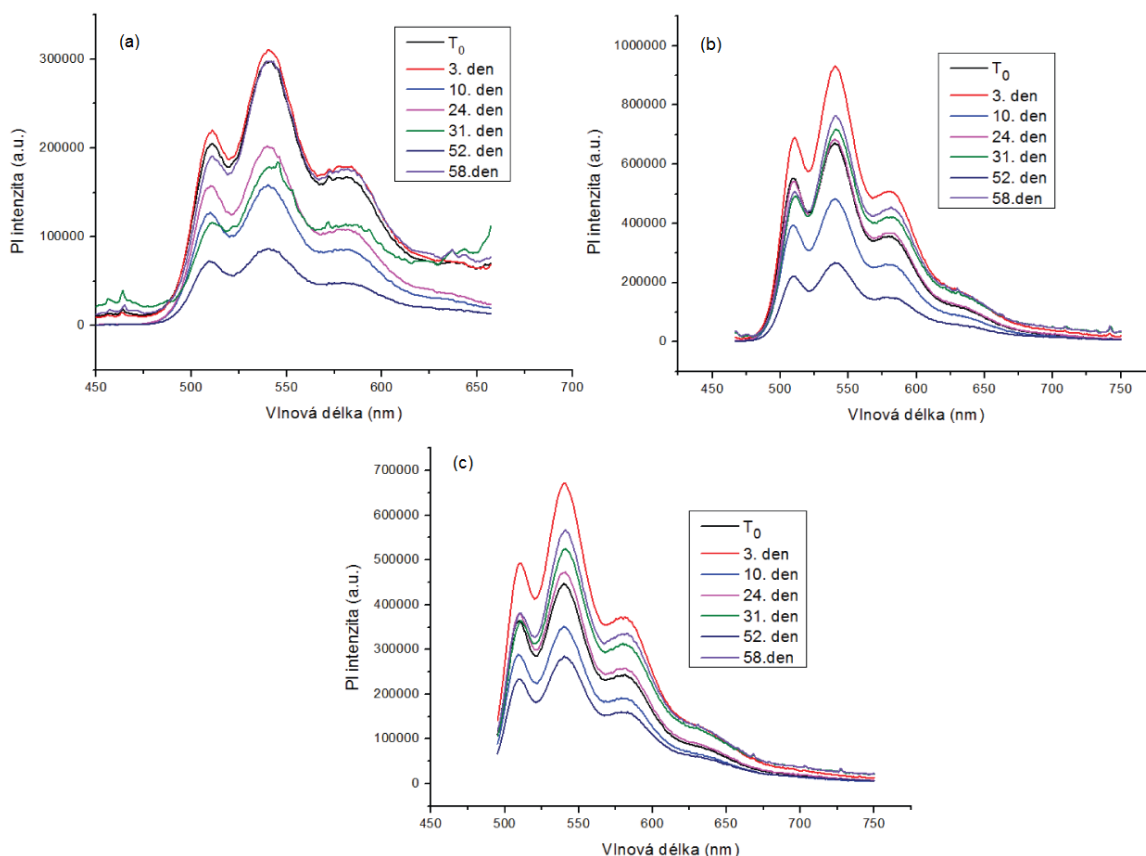
Obdobným způsobem byly měřeny vzorky tenkých vrstev nanesený pomocí metody spincoating na Si a QG substrát.



Obrázek 39 Emisní spektrum tenké vrstvy nanesené metodou spincoating na QG substrát, (a) excitované vlnovou délkou 336 nm, (b) excitované vlnovou délkou 336 nm normalizované, (c) excitované vlnovou délkou 457 nm, (d) excitované vlnovou délkou 457 nm normalizované, (e) excitované vlnovou délkou 485 nm, (f) excitované vlnovou délkou 485 nm normalizované.

Naměřená emisní spektra tenké vrstvy nanesené na QG substrát nevykazují žádnou závislost maxim intenzity luminiscence na čase. Po normalizaci je vidět změna v poměrech píků a zvyšování intenzity v oblasti nad 600 nm. Nebyla pozorována žádná změna chování v čase. U spektra excitovaného 336 nm měřeného v čase T_0 se neobjevil pík s maximem na 512 nm, jednalo se o chybu měření, a proto není uveden v grafu.

Emisní spektra tenké vrstvy nanesené metodou spincoating na Si substrát jsou uvedena na Obrázku 40. Při excitaci vlnovou 336 nm, 457 nm a 485 nm se měnila intenzita luminiscence, tato změna však nebyla v čase. Po normalizaci emisního spektra byla jen malá změna poměru pík při jednotlivých měřeních, tyto změny nebyly závislé na čase.

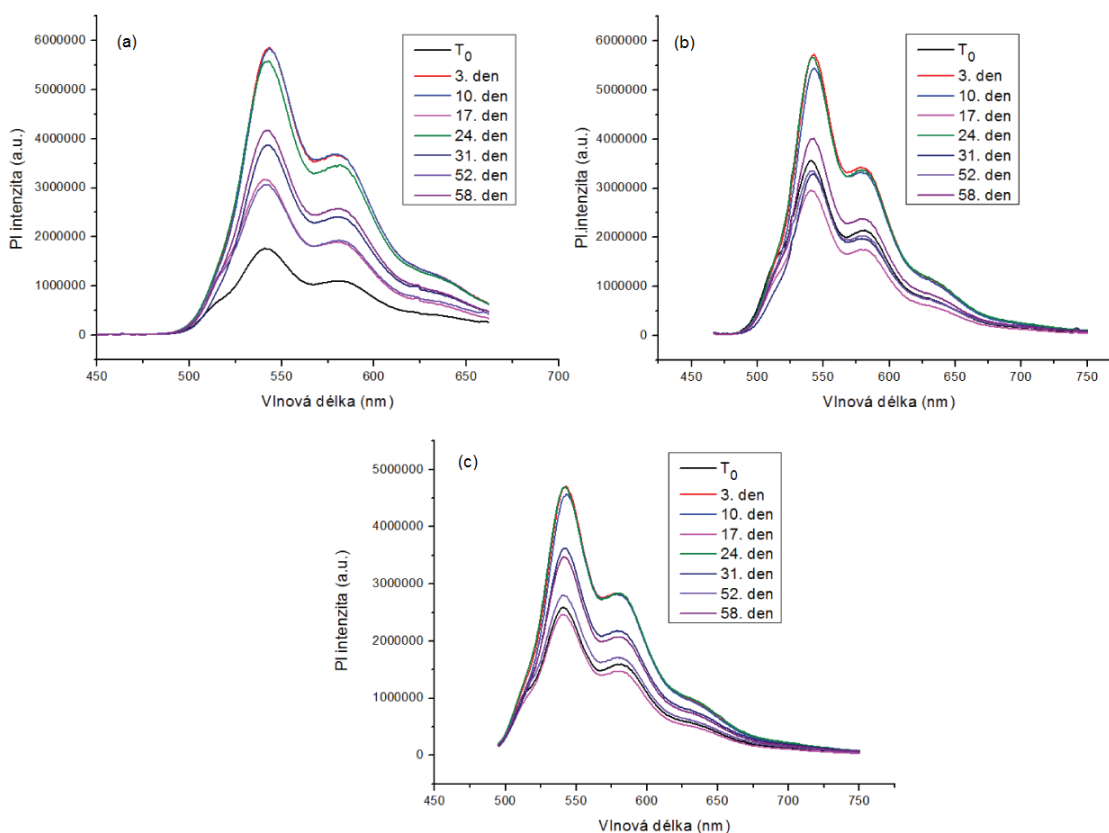


Obrázek 40 Emisní spektrum tenké vrstvy nanesené na Si substrát, (a) spektrum excitované vlnovou délkou 336 nm, (b) spektrum excitované vlnovou délkou 457 nm, (c) spektrum excitované vlnovou délkou 485 nm.

Dropcastovaný vzorek byl zkoumán obdobným způsobem, zároveň s luminiscencí byla měřena IR spektra, viz níže. Dropcastovaná vrstva byla měřena 58 dnů.

Na Obrázku 41 jsou emisní spektra dropcastované tenké vrstvy. Na emisním spektru dropcastované vrstvy je vidět změna intenzity nezávisle na čase. Na emisních spektrech excitovaných 336 nm, 457 nm a 485 nm se pík na 512 nm schovává jako málo výrazné ramínko píku na 541 nm, přesto je tam patrný. Hlavní pík, na 541 nm je nejvýraznější. Po normalizaci byla spektra téměř totožná. Nebyla pozorována žádná závislost na čase. Nicméně lze konstatovat, že podle rozdílu tloušťek v dropcastované a spincoatované vrstvě je fundamentální rozdíl v uspořádanosti materiálu na substrátu, a tak i proces rekombinace

excitonů je řízen uspořádáním řetězců, což se projeví především skrytím píku na 512 nm a výrazným nárůstem intenzity píku na 541 nm v případě tlustých vrstev.



Obrázek 41 Emisní spektrum dropcastovaného vzorku, (a) spektrum excitované vlnovou délkou 336 nm, (b) spektrum excitované vlnovou délkou 457 nm, (c) spektrum excitované vlnovou délkou 485 nm.

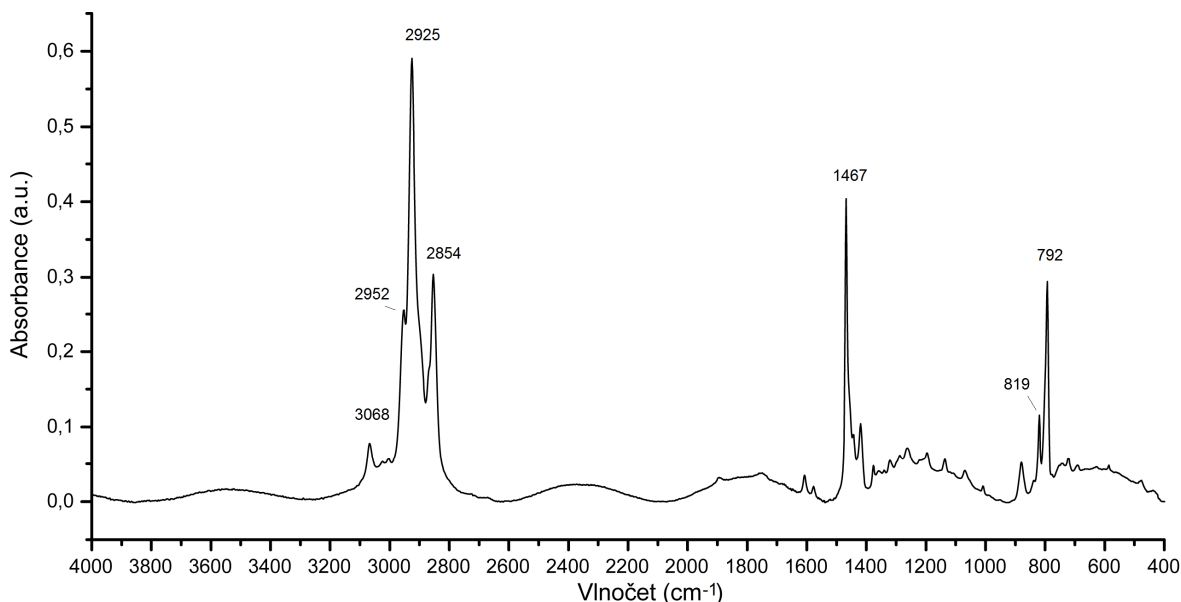
8.4 IR Charakterizace

Dropcastovaná tenká vrstva byla měřena metodou IR souběžně s měřením její luminescence. Na Obrázku 42 je pro přehlednost vybráno pouze jedno spektrum svyznačenými nejdůležitější píky.

Prvním pík s hodnotou vlnočtu 3068 cm^{-1} patří vibracím na thiofenové skupině. Pík s hodnotou 2952 cm^{-1} patří skupině $-\text{CH}_3$ s asymetrickou valenční vibrací. Na píku 2925 cm^{-1} je skupina $-\text{CH}_2-$ s valenční asymetrickou vibrací. Na hodnotě 2870 cm^{-1} je patrné raménko píku odpovídajícího valenčním symetrickým vibracím (2854 cm^{-1}), toto raménko je způsobeno symetrickými vibracemi $-\text{CH}_3$ skupin. Pík s maximem na 1457 cm^{-1} je píkem patřící trisubstituovanému 1,2,4-benzenovému jádru. Předposledním píkem s maximem na 814 cm^{-1} je kyvadlová vibrace vazby $-\text{CH}_3$ vazeb a 792 cm^{-1} je kyvadlová

vibrace $-\text{CH}_2-$ vazeb, což může být potvrzeno intenzitou píku a počtem $-\text{CH}_2-$ skupin na řetězci.

Při dlouhodobém měření se neprojevil žádný posuv či tvorba jiného píku. Proto můžeme prohlásit, že během uchovávání tenké dropcastované vrstvy při laboratorní teplotě $20\text{ }^\circ\text{C}$, na vzduchu a v temnu neprobíhaly žádné chemické změny, jako například oxidace.



Obrázek 42 IR spektrum polymeru Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-bithiophene].

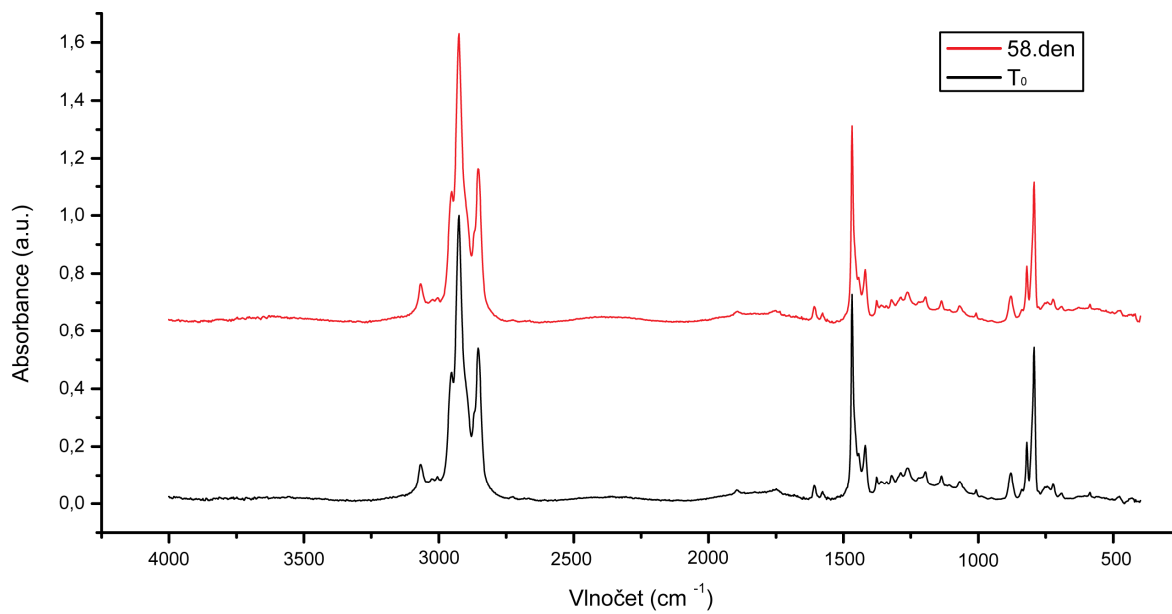
Na Obrázku 42 si je možné povšimnout vln na základní linii. Tyto vlny jsou způsobeny interferencí a pomocí jednoduchého vztahu lze díky nim odhadnout tloušťku vrstvy. Rovnice (1) udává tloušťku vrstvy t [cm], při počtu vln n mezi dvěma body vlnočtu $\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]

$$t = \frac{n}{2 \cdot \Delta\tilde{\nu}} \quad (1)$$

Po dosazení:

$$t = \frac{5}{2 \cdot (3839 - 933)} = 8,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 8,6 \text{ } \mu\text{m}$$

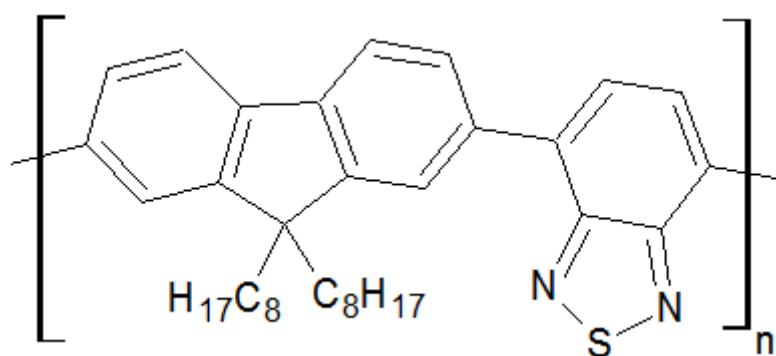
Podle vztahu (1) lze tloušťku vrstvy připravené metodou dropcast odhadnout na $8,6 \text{ } \mu\text{m}$ [53].



Obrázek 43 IR spektra dropcastované vrstvy v čase měření T_0 a měřené po 58 dnech.

9 POLY[(9,9-DI-N-OCTYLFLUORENYL-2,7-DIYL)-ALT-(BENZO[2,1,3]THIADIAZOL-4,8-DIYL)]

Pro tento polymer se také používá zkratka F8BT. Jedná se o konjugovaný, foto- a elektroemisivní polymerní materiál se zeleno-žlutou emisí světla. Daný materiál byl získán od firmy Sigma-Aldrich. Podle materiálového listu je tento polymer rozpustný v THF a chloroformu, skelný přechod tohoto polymeru výrobce neudává [54].



Obrázek 44 Schematicky vzorec polymeru Poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)] [54].

9.1 Příprava vzorků

9.1.1 Příprava roztoku

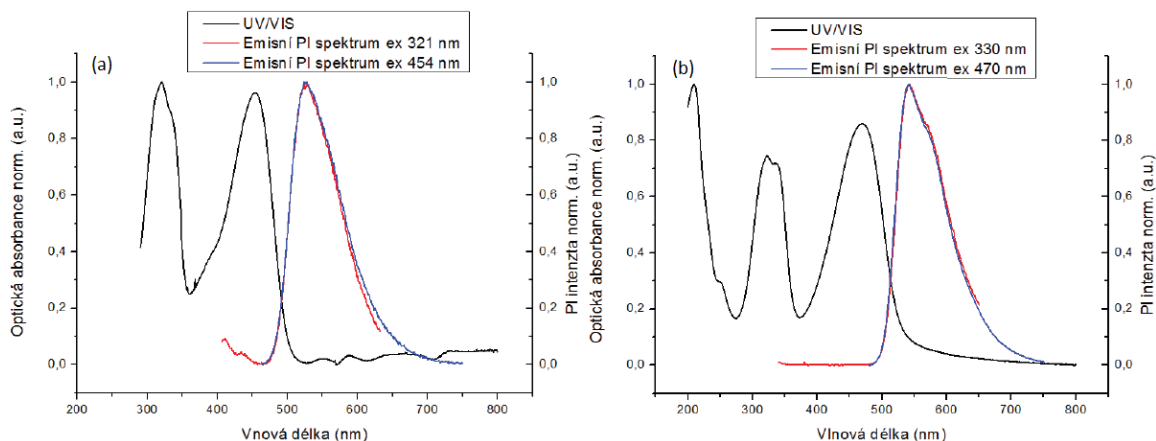
Prvotní koncentrace roztoku byla zvolena na $c=10$ mg/ml, jako rozpouštědlo byl zvolen toluen. Navážka polymeru $m=0,0508$ g, objem rozpouštědla $V=5$ ml. Tento roztok byl 30 min sonifikován. Dále byla u roztoku proměřena absorpce metodou UV/VIS a následně ředěn tak, aby výsledná absorbance byla nižší než 0,05 a.u. [50]. Výsledná koncentrace roztoku pro měření na fluorimetru byla $c=0,000016$ mg/ml.

9.1.2 Příprava tenkých vrstev

Z výše připraveného původního nenaředěného roztoku byly připraveny tenké vrstvy, před nanášením byl tento roztok filtrován přes filtr PVDF $0,22$ μm . Na křemičitý substrát byla nanášena vrstva metodou dropcast. Metodou spincoating byly nanášeny vrstvy na substráty z křemíku a křemičitého skla, oba vzorky byly nanášeny stejným způsobem. Rychlost otáčení substrátu byla 2000 rpm, doba nanášení byla 10 s, doba ustálení byla také 10 s. Veškeré vrstvy pak byly umístěny na 150 min do vakuové pece s teplotou 100 $^{\circ}\text{C}$ a sníženým tlakem.

9.2 UV/VIS a luminiscenční spektra

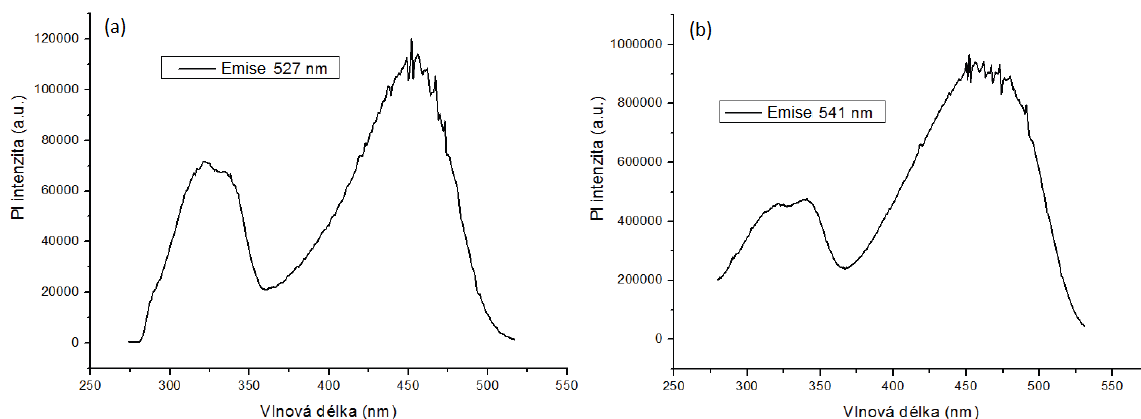
Metoda UV/VIS byla použita pro prvotní charakterizaci daného polymeru. Byla měřena optická absorbance roztoku a tenké vrstvy (spincoating QG). Jako reference bylo použito čisté rozpouštědlo pro roztok a čistý QG substrát pro měření tenké vrstvy.



Obrázek 45 Naměřené hodnoty normalizované optické absorbance a normalizované fotoluminiscence pro (a) roztok, (b) tenkou vrstvou (QG).

Jak je možné vidět na Obrázku 45 (a) je uvedeno absorpční spektrum roztoku, na němž lze vidět dva výrazné absorpční píky první s maximem na vlnové délce 321 nm a druhý pík s maximem na vlnové délce 454 nm. Emisní spektra excitované vlnovými délkami 321 nm a 454 nm vykazují jedno maximum luminiscence na vlnové délce 527 nm. Na Obrázku 45 (b) je absorpční spektrum tenké vrstvy nanesené na QG substrátu, dané spektrum má tři absorpční píky první na 209 nm, druhý s maximem na vlnové délce 330 nm, třetí pík má maximum na vlnové délce 470 nm. Emisní spektra excitované vlnovou délkou 330 nm a 470 nm vykazují jedno maximum luminiscence na vlnové délce 541 nm a dále je patrné malé ramínko na 580 nm.

Excitační spektra roztoku a tenké vrstvy jsou uvedeny na Obrázku 46. Níže uvedená spektra byla měřena při emisi 527 nm pro roztok, resp. 541 nm pro tenkou vrstvou. Emisní spektrum roztoku vykazovalo dva píky, první s nižší intenzitou měl maximum na 333 nm, druhý pík s vyšší intenzitou měl pík 462 nm. Emisní spektrum tenké vrstvy pak vykazovalo také dva píky, první s nižší intenzitou měl maximum na 327 nm, druhý pík s vyšší intenzitou měl pík 454 nm.



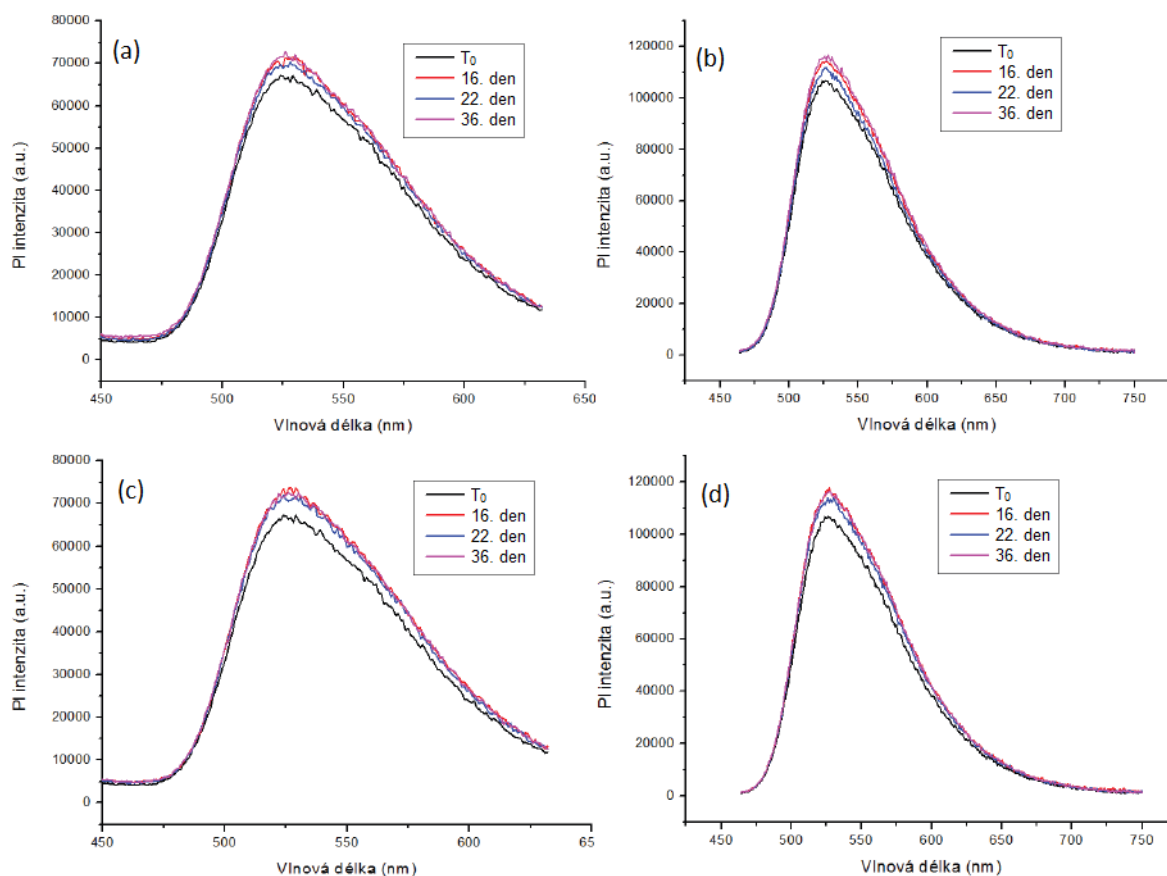
Obrázek 46 Excitační spektrum (a) roztoku při emisi 527 nm a (b) tenké vrstvy nanesené na QG substrátu při emisi 541 nm.

Tenké vrstvy nanesené metodou spincoating byly měřeny na profilometru, vrstva na Si substrátu nanesená při 2000 rpm měla tloušťku 30 nm. Vrstva nanesená na QG substrát při 2000 rpm měla tloušťku 39 nm.

9.3 Luminiscenční stabilita roztoku a tenkých vrstev

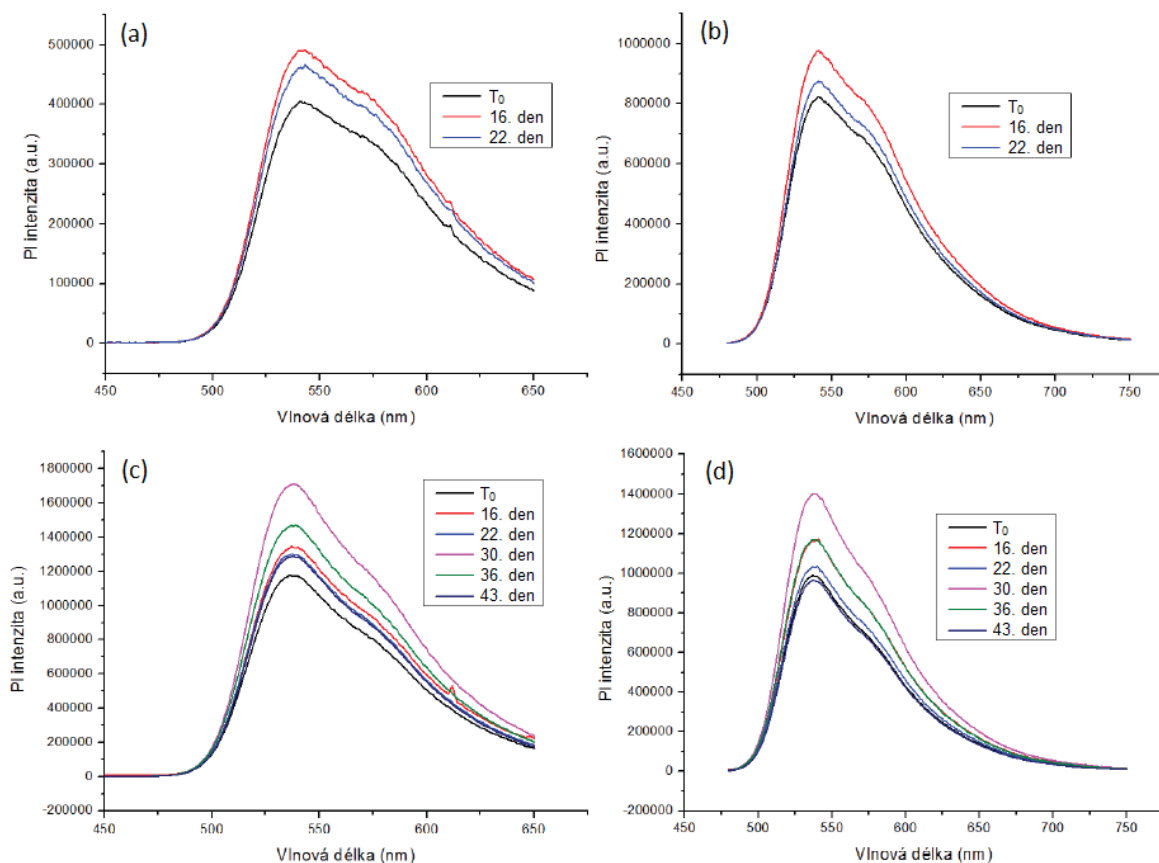
Sledovala se změna luminiscenčních vlastností daného roztoku skladovaného při laboratorní teplotě 20 °C v temnu a skladovaného při teplotě 5 °C.

Na Obrázku 47 jsou uvedena emisní spektra roztoku, jak je vidět v průběhu měření se měnila intenzita luminiscence, tato změna však není závislá na čase. Po normalizaci byla naměřená spektra identická, proto nejsou uváděna. Všechna spektra vykazují jeden pík s maximem na vlnové délce 527 nm. Stejně tak je tvar píků totožný u obou roztoků.



Obrázek 47 Emisní spektrum měřené ve dnech uvedených v legendě, (a) luminiscenční spektrum roztoku skladovaného při laboratorní teplotě 20 °C a excitovaného vlnovou délkou 321 nm, (b) luminiscenční spektrum roztoku skladovaného při laboratorní teplotě 20 °C a excitovaného vlnovou délkou 454 nm, (c) luminiscenční spektrum roztoku skladovaného při 5 °C a excitovaného vlnovou délkou 321 nm, (d) luminiscenční spektrum roztoku skladovaného při 5 °C a excitovaného vlnovou délkou 454 nm.

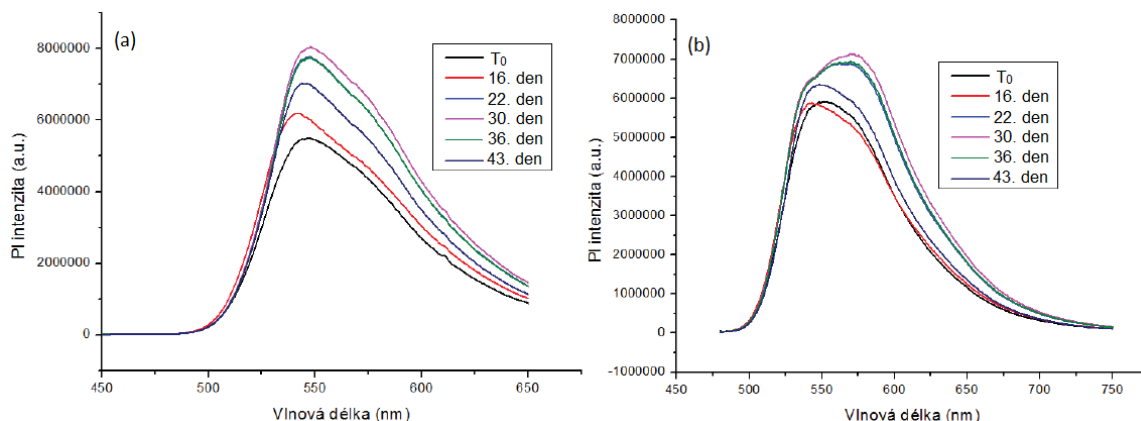
Jak je vidět na Obrázku 48, intenzita luminiscence se při jednotlivých měření měnila nezávisle na čase, a to jak u vrstvy nanesené na QG substrátu, tak i u vrstvy nanesené na Si substrátu. Tvar píku se na jednotlivých vrstvách mění, po maximu na vlnové délce 541 nm se směrem k vyšším vlnovým délkám intenzita luminiscence klesá strměji u vrstvy nanesené na Si substrát, a to jak u spektra excitovaného vlnovou délkou 330 nm, tak i u spektra excitovaného vlnovou délkou 470 nm.



Obrázek 48 Emisní spektrum tenkých vrstev nanesených metodou spincoating měřené ve dnech uvedených v legendě, (a) tenká vrstva na QG substrátu, excitováno vlnovou délkou 330 nm, (b) tenká vrstva na QG substrátu, excitováno vlnovou délkou 470 nm, (c) tenká vrstva na Si substrátu, excitováno vlnovou délkou 330 nm, (d) tenká vrstva na Si substrátu, excitováno vlnovou délkou 470 nm.

Dropcastovaný vzorek byl zkoumán obdobným způsobem, zároveň s luminiscencí byla měřena IR spektra, viz níže.

Na Obrázku 49 jsou emisní spektra dropcastované tenké vrstvy. Jak je vidět opět se neukázala žádná závislost intenzity na čase. Zároveň se měnil tvar píku na vlnové délce 541 nm a to jak při excitaci vlnovou délkou 330 nm, tak i u spektra excitovaného vlnovou délkou 470 nm. Tato změna není nijak závislá na čase. Maximum se začíná posouvat k 580 nm, kde se u tenkých (spin coatovaných) vrstev ukazuje pouze raménko. Nicméně v tlustých vrstvách se tvar i maximum píku mění. To opět ukazuje na jinou strukturu vrstvy, kde hraje důležitou roli uložení polymerních řetězců a možnost putování excitonů k místům s nižší potenciální energií, tedy k delším konjugovaným segmentům, kde pak rekombinují (to vysvětluje posun píku k nižší energii) [55].



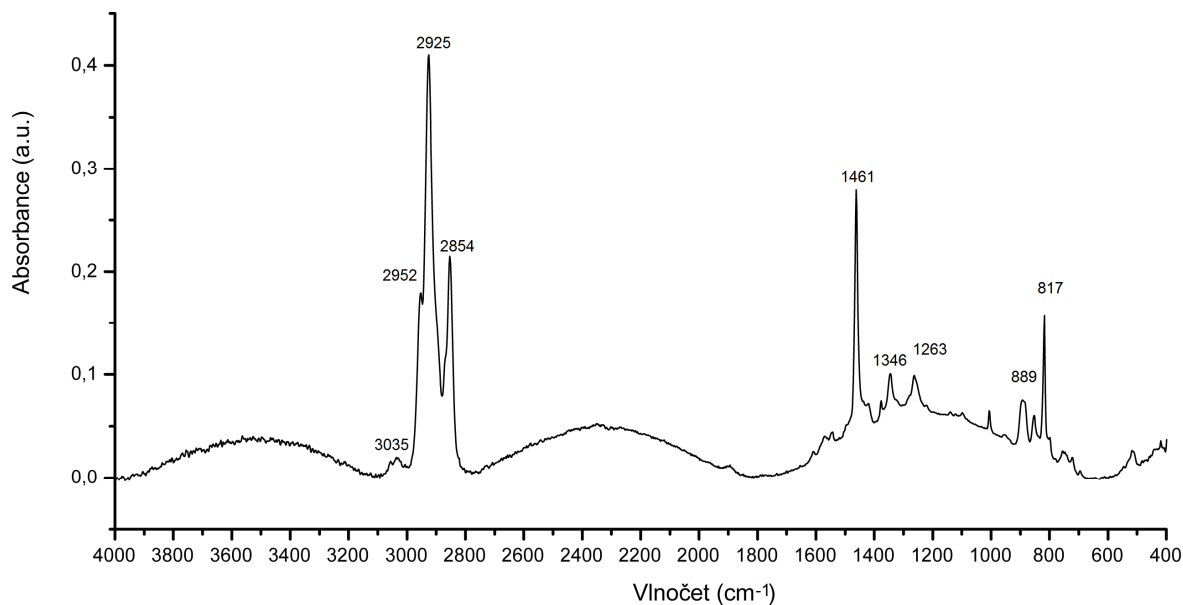
Obrázek 49 Emisní spektra dropcastovaného vzorku naneseného na Si substrát (a) excitované vlnovou délkou 330 nm, (b) excitované vlnovou délkou 470 nm.

9.4 IR Charakterizace

Dropcastovaná tenká vrstva byla měřena metodou IR souběžně s měřením její luminescence. Na Obrázku 50 je pro přehlednost vybráno pouze jedno spektrum s vyznačenými nejdůležitější píky.

První slabý pík s hodnotou vlnočtu 3035 cm^{-1} patří benzothiadiazolové skupiny. Pík s hodnotou 2952 cm^{-1} patří skupině $-\text{CH}_3$ s asymetrickou valenční vibrací. Na píku 2925 cm^{-1} je skupina $-\text{CH}_2-$ s asymetrickou vibrací. Na vlnočtu 2857 cm^{-1} je pík skupiny $-\text{CH}_2-$ s valenční symetrickou vibrací. Pík s maximem na 1461 cm^{-1} je píkem patřící trisubstituovanému 1,2,4-benzenovému jádru. Pík na hodnotě vlnočtu 1346 cm^{-1} odpovídá kyvadlové vibraci $-\text{CH}_3$ a pík na hodnotě 1263 cm^{-1} kyvadlové vibraci $-\text{CH}_2-$. Předposledním píkem s maximem na 889 cm^{-1} je mimorovinná vibrace skupiny $-\text{CH}_3$, poslední pík na 817 cm^{-1} je pík mimorovinné vibrace $-\text{CH}_2-$.

Při dlouhodobém měření se neprojevil žádný posuv či tvorba jiného píku. Proto můžeme prohlásit, že během uchovávání tenké dropcastované vrstvy při laboratorní teplotě $20\text{ }^\circ\text{C}$, na vzduchu a v temnu neprobíhaly žádné chemické změny, jako například oxidace.

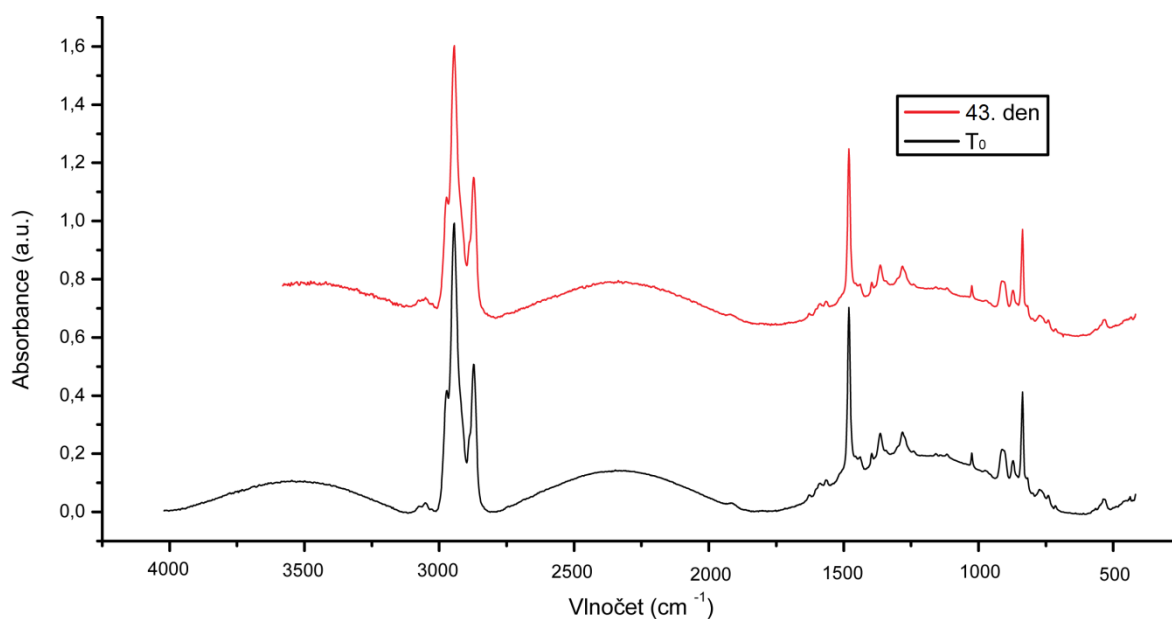


Obrázek 50 IR spektrum polymeru Poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)].

Jak již bylo zmíněno v předešlé kapitole, ze zvlněné baseline lze odhadnou pomocí vzorce přibližnou tloušťku nanesené tenké vrstvy. Po dosazení do vztahu (1):

$$t = \frac{3}{2 \cdot (4001 - 634)} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 4,5 \text{ } \mu\text{m}$$

Podle vztahu (1) lze tloušťku vrstvy připravené metodou dropcast odhadnout na 4,5 μm [53].



Obrázek 51 IR spektra dropcastované vrstvy v čase měření T_0 a měřeně po 35 dnech.

ZÁVĚR

Byla provedená rozsáhlá spektroskopická analýza vybraných polymerních materiálů, přičemž byly nejdříve charakterizovány jejich optické vlastnosti pomocí absorpční spektroskopie, dále byly charakterizovány jejich optoelektronické a luminiscenční vlastnosti pomocí fluorimetrie a na závěr byly pomocí IR spektroskopie studovány vlivy stárnutí na strukturu daných materiálů. Z dosažených výsledků spektroskopické charakterizace vybraných materiálů vhodných pro polymerní elektroniku vyplývá několik zásadních poznatků týkajících se chování těchto materiálů jak ve formě roztoků vhodných pro depozice tenkých vrstev, tak již ve formě připravených tenkých vrstev.

Prvními významnými informacemi, které byly při zpracování experimentální části získány, jsou informace o volbě správné koncentrace roztoků při depozicích tenkých vrstev, dále pak i o volbě vhodných depozičních podmínek, tzn. především rychlosti rotace při depozici pomocí spin coatingu. U všech materiálů, jak v roztoku, tak i v tenkých vrstvách, byly zjištěny absorpční charakteristiky (maxima absorpce, charakteristické absorpční pásy), dále pak základní optoelektronické vlastnosti, tj. excitační vlnové délky a také emisní pásy. Byla provedena strukturální analýza a přiřazení funkčních skupin jednotlivým pásům v IR spektrech.

Dalším významným poznatkem je fakt, že u polymerních roztoků i u tenkých vrstev nedochází ke změnám optoelektrických vlastností v průběhu jejich skladování jak při teplotě 5 °C, tak ani při laboratorní teplotě (20 °C), pokud je vyloučeno UV záření, které by mohlo materiály degradovat. Tato informace je důležitá z hlediska správného uchovávání materiálů při depozicích tenkých vrstev, jejich skladování v době mezi přípravou roztoku a samotnou depozicí.

Dalším významným poznatkem v oblasti stability struktury materiálů ve formě tenkých vrstev je to, že tenké vrstvy skladované v podmínkách za přítomnosti vzdušného kyslíku, ale bez přítomnosti UV záření, nejevily žádnou změnu struktury způsobenou např. oxidací.

Výrazným projevem materiálů byly rozdíly ve tvaru a poměru intenzit jednotlivých piků v luminiscenčních emisních spektrech u vrstev tenkých připravených spincoatingem a u vrstev tlustších připravených kapáním. Tato změna nastala u všech charakterizovaných materiálů a je v souladu se závěry prací, kde na luminiscenci materiálu v tenké vrstvě má fundamentální vliv tloušťka vrstvy [56, 57]. Lze proto usoudit, že u zkoumaných materiálů

také hraje roli uspořádání nadmolekulární struktury ve vrstvách. V tenkých vrstvách (spincoatovaných) dochází přednostně k rekombinacím excitonů na nižších vlnových délkách, což se projevuje výraznějšími píky (přechody 0-0) v luminiscenčních spektrech, a lze to vysvětlit krátkou konjugační délkou molekul uložených do kratších segmentů (ty mají vyšší potenciální energii). Navíc, přechody 0-0 lze také připsat intramolekulární rekombinaci excitonů (v tenké vrstvě nemají možnost přeskočení na jiný řetězec). Naopak u tlustších vrstev (kapaných) se projevují ve větší míře přechody 0-1 přiřazované intermolekulárním rekombinacím excitonů. To ukazuje na možnost excitonu v tlusté vrstvě putovat podél řetězců a přeskokovat na jiné, které jsou uloženy v blízkosti původního řetězce.

Pro rozklíčování těchto jevů (u každého materiálu) by bylo vhodné z hlediska dalšího výzkumu provést depozici série různě tlustých vrstev a pokusit se najít hranici změny emisního chování materiálů. Dalším doporučením pro výzkum vlastností vybraných materiálů by bylo studium UV degradace, neboť by pak byla dokončena jistá celistvost spektroskopických charakterizací těchto materiálů, což by vedlo k preciznímu stanovení aplikační přiměřenosti.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] HADZIIOANNOU, Georges a Paul F. VAN HUTTEN. *Semiconducting polymers: chemistry, physics and engineering*. Weinheim: Wiley-VCH, 2000, 631 s. ISBN 35-272-9507-0.
- [2] CHIANG, C., C. FINCHER, Y. PARK, A. HEEGER, H. SHIRAKAWA, E. LOUIS, S. GAU a Alan MACDIARMID. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical review letters*. 1977, roč. 39, č. 17, 1098–1101. DOI: 10.1103/PhysRevLett.39.1098.
- [3] FEAST, W.J., J. TSIBOUKLIS, K.L. POWWER, L. GROENENDAAL a E.W. MEIJER. Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers. *Polymer*. 1996, roč. 37, č. 22, s. 5017-5047. ISSN 00323861. DOI: 10.1016/0032-3861(96)00439-9.
- [4] SKOTHEIM, T.A. *Conjugated polymers: theory, synthesis, properties, and characterization*. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2007, 2 sv. (různé str.). ISBN 15-744-4665-7.
- [5] MIRZOV, O. a I. G. SCHEBLYKIN. Photoluminescence spectra of a conjugated polymer: from films and solutions to single molecules. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2006, roč. 8, č. 47, s. 5569-5576. ISSN 1463-9076. DOI: 10.1039/B612073C.
- [6] HORÁK, Petr. *Studium degradability a metastability v organo-křemikových materiálech*. Brno, 2006. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Petr Shauer.
- [7] FAHLMAN, Mats. *Experimental and theoretical studies of organic molecules for electronic devices*. Linköping: Univ, 1995. ISBN 91-787-1625-X.
- [8] ČELADNÍK, Milan. *Organická chemie: učebnice pro farmaceutické fakulty*. Vyd. 1. Praha: Zdravotnické nakladatelství, 1990, 595 s. ISBN 80-201-0093-8.
- [9] PEIERLS, Rudolf Ernst. *Quantum theory of solids*. New York: Oxford University Press, 2001, viii, 229 p. ISBN 01-985-0781-X.
- [10] LECLERC, Mario a Jean-Francois MORIN. *Design and synthesis of conjugated polymers: Polyfluorenes*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. ISBN 978-352-7629-794.

- [11] ZHANG, WenSi, Ping LU, ZhiMing WANG a YuGuang MA. Exploration of structure and mechanism of insoluble gels formed in microwave-assisted Suzuki coupling for poly(9,9-dihexylfluorene)s. *Science China Chemistry*. 2012, roč. 55, č. 5, s. 844-849. ISSN 1674-7291. DOI: 10.1007/s11426-012-4532-y.
- [12] JOHANSSON, Tomas. *Electroactivity of conjugated polymers: a study of electrochemical doping and its applications*. Linköping: Univ, 2003. ISBN 91-737-3641-4.
- [13] FAHLMAN, Mats. *Experimental and theoretical studies of organic molecules for electronic devices*. Linköping: Univ, 1995. ISBN 91-787-1625-X.
- [14] CORNIL, J. et al Interchain Interactions in Organic π -Conjugated Materials: Impact on Electronic Structure, Optical Response, and Charge Transport. *Advanced Materials*. 2001, roč. 13, č. 14, 1053–1067. DOI: 10.1002/1521-4095(200107)13:14<1053::AID-ADMA1053>.
- [15] WYPYCH, George. *PVC degradation*. 2nd ed. Toronto: ChemTec Pub, 2008, 407 s. ISBN 978-160-1196-453.
- [16] Quantum Mechanical Simulations of Organic Materials. *Encyclopedia of materials: science and technology; Volumes 1-11*. Buschow, K.H. Jürgen; Cahn, Robert W.; Flemings, Merton C.; Ilshner, Bernhard; Kramer, Edward J.; Mahajan, Subhash. Amsterdam: Elsevier, 2001, s. 7943-7947. ISBN 978-0-08-043152-9.
- [17] WANG, P., C.J. COLLISON a L.J. ROTHBERG. Origins of aggregation quenching in luminescent phenylenevinylene polymers. *Journal of Photochemistry and Photobiology: Chemistry*. 2001, roč. 144, č. 1, s. 63-68. ISSN 10106030. DOI: 10.1016/S1010-6030(01)00518-4.
- [18] QUAN, Shanyu et al. Solvent and concentration effects on fluorescence emission in MEH-PPV solution. *European polymer journal*. 2006, roč. 42, č. 1, 228–233. ISSN 0014-3057. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2005.06.025.
- [19] KOBAYASHI, Takayoshi. *Relaxation in polymers*. River Edge, NJ: World Scientific, 1993, vii, 329 p. ISBN 98-102-1373-5.
- [20] KRICHELDORF, Hans Rytger a C BURGER. *Silicon in polymer synthesis*. New York: Springer, 1996, xi, 494 p. ISBN 35-405-8294-0.
- [21] MINGOS, D a Robert H CRABTREE. *Comprehensive organometallic chemistry III*. 1st ed. Boston: Elsevier, 2007, 13 v. ISBN 00-804-4590-X.

- [22] BRATTON, Daniel et al. The role of oligomers in the synthesis of polysilanes by the Wurtz reductive coupling reaction. DOI: 10.1016/S0022-328X(03)00641-7.
- [23] WATANABE, Akira, Fusao HOJO a Takao MIWA. Field-effect transistor based on organosoluble germanium nanoclusters. *Applied Organometallic Chemistry*. 2005, roč. 19, č. 4, s. 530-537. ISSN 0268-2605. DOI: 10.1002/aoc.857.
- [24] ISHIFUNE, Manabu et al. Electroreductive synthesis of oligosilanes and polysilanes with ordered sequences. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2000, roč. 611, 1-2, s. 26-31. ISSN 0022328x. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)00327-2.
- [25] 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.
- [26] NEŠPŮREK, S.; Thin polysilylene films. Their electronic and photoelectrical properties; *Materials Science and Engineering C* 8-9; 1999; p. 319-327.
- [27] NEŠPŮREK, S.; From one-dimensional organosilicon structures to polymeric semiconductors: optical and electrical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*; 2002; 299; p. 1033-1041.
- [28] 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.
- [29] BRANDRUP, J, E IMMERGUT a Eric A GRULKE. *Polymer handbook*. 4th ed. New York: Wiley, c1999, 1 v. (various pagings). ISBN 04-711-6628-6.
- [30] LICARI, James J. *Coating materials for electronic applications: polymers, processes, reliability, testing*. Norwich: William Andrew Publishing, 2003, 531 s. ISBN 08-155-1492-1.
- [31] SESHAN, Krishna. *Handbook of thin film deposition: techniques, processes, and technologies*. 3rd ed. Waltham: William Andrew, 2012, xviii, 392 p. ISBN 14-377-7873-9.
- [32] NORRMAN, K., A. GHANBARI-SIAHKALI a N. B. LARSEN. Studies of spin-coated polymer films. *Annual Reports Section "C": Physical Chemistry*. 2005, č. 0. DOI: 10.1039/B408857N.
- [33] PEETERS, Tom. Spin coating: Key stages in spincoat process. *DAS Core 46 Coatings*. 2008 [cit. 2013-03-05].

- [34] ENGINEERS, Society of Plastic. *ANTEC 2010 Plastics: Annual Technical Conference Proceedings: Reliability of Inkjet Printed Ag Traces Submitted to High Current Density Test*. S.l.: Society of Plastics Engineers, 2010, s. 1072-1076. ISBN 978-0-9753707-8-0.
- [35] MAGDASSI, Shlomo. *The chemistry of inkjet inks*. Hackensack, NJ: World Scientific, 2011, viii, 345 p. ISBN 98-128-1821-9.
- [36] DE GANS, B.-J., P. C. DUINEVELD a U.S. SCHUBERT. Inkjet Printing of Polymers: State of the Art and Future Developments. *Advanced Materials*. 2004, roč. 16, č. 3, 203–213. DOI: 10.1002/adma.200300385.
- [37] LEE, Jiun-Haw, David N LIU a Shin-Tson WU. *Introduction to flat panel displays*. Chichester, U.K.: Wiley, 2008, xvi, 262 p. ISBN 04-705-1693-3.
- [38] SEOGSOON, Kim. Inkjet Technology: Introduction of Inkjet Technology. UNIJET CO. LTD. *UniJet* [online]. 2009 [cit. 2013-03-12]. Dostupné z: http://www.unijet.co.kr/eng/main/sub04_01.html
- [39] BARDEEN, J. a W. BRATTAIN. The Transistor, A Semi-Conductor Triode. *Physical Review*. 1948, roč. 74, č. 2, s. 230-231. ISSN 0031-899x. DOI: 10.1103/PhysRev.74.230.
- [40] TANG, C. W. a S. A. VANSLYKE. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* 1987, roč. 913, č. 51. ISSN 1077-3118. DOI: 10.1063/1.98799.
- [41] BUSCHOW et al. *Encyclopedia of materials: science and technology; Volumes 1-11*. Editor K Buschow. Amsterdam: Elsevier, 2001, 12066 s. ISBN 00-804-3152-6.
- [42] LEE, Jiun-Haw, David N LIU a Shin-Tson WU. *Introduction to flat panel displays*. Chichester, U.K.: Wiley, 2008, xvi, 262 p. ISBN 04-705-1693-3.
- [43] LUO, Qing. *Indium tin oxide thin film strain gages for use at elevated temperatures*. Ann Arbor: Dissertations & Theses, 2001, 145 s. ISBN 9780493372204.
- [44] The world's first full-color display is realized by driving organic EL display of organic TFT on a plastic film. SONY GROUP. *SONY Japan* [online]. 2007 [cit. 2013-03-31]. Dostupné z: www.sony.co.jp/SonyInfo/News/Press/200705/07-053/index.html
- [45] LG OLED TV: The ultimate display. LG ELECTRONICS. *LG* [online]. 2013 [cit. 2013-03-31]. Dostupné z: www.lg.com/us/oled/index.jsp

- [46] MILLMAN, Jacob a HALKIAS. *Electronic devices and circuits*. Kōgakusha: McGraw-Hill, 1967, 752 s.
- [47] TANG, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* 1986, č. 183. DOI: 10.1063/1.96937.
- [48] TSANG, Sai Wing. *Charge Carrier Transport and Injection across Organic Heterojunctions*. University of Toronto, 2009. Dis. práce. University of Toronto.
- [49] Poly[9,9-bis-(2-ethylhexyl)-9H-fluorene-2,7-diyl]. SIGMA-ALDRICH CO. LLC. *Sigma-Aldrich* [online]. 2013 [cit. 2013-04-05]. Dostupné z: www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/571032?lang=en®ion=CZ
- [50] LAKOWICZ, Joseph R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. 3rd ed. New York: Springer, c2006, xxvi, 954 p. ISBN 03-873-1278-1.
- [51] Poly(9,9-di-(2-ethylhexyl)-9H-fluorene-2,7-vinylene). SIGMA-ALDRICH CO. LLC. *Sigma-Aldrich* [online]. 2013 [cit. 2013-04-05]. Dostupné z: www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/656267?lang=en®ion=CZ
- [52] Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-bithiophene]. SIGMA-ALDRICH CO. LLC. *Sigma-Aldrich* [online]. 2013 [cit. 2013-04-05]. Dostupné z: www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/685070?lang=en®ion=CZ
- [53] PAVIA, Donald L et al. *Introduction to spectroscopy*. 4th ed. Belmont, CA: Brooks/Cole, Cengage Learning, c2009, xv, 656, 48, 8, 15 p. ISBN 04-951-1478-2.
- [54] Poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)]. SIGMA-ALDRICH CO. LLC. *Sigma-Aldrich* [online]. 2013 [cit. 2013-04-05]. Dostupné z: www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/698687?lang=en®ion=CZ
- [55] F. SCHAUER, I. KUŘITKA, S. NEŠPŮREK, UV degradability of aryl-substituted polysilylenes, *Polymer Degradation and Stability* 84 (2004) 383-391.
- [56] URBANEK, PAVEL et al.; THE INFLUENCE OF THICKNESS AND USED SOLVENT ON LUMINESCENCE AND PHOTODEGRADATION OF POLYSILANE THIN FILMS; NANOCON 2011; 2011; s. 94 -100.
- [57] YANG YANG, *Electronic and Optical Properties of Conjugated Molecular Systems in Condensed Phases*, 2003: 307-354, ISBN: 81-7736-083-3.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

°C	Stupeň Celsia
a.u.	Arbitari unit (smluvená jednotka)
AMOLED	Active Matrix Organic Light Emitted Diode (organická světloemitující dioda s aktivní maticí)
atd.	a tak dále
cd/m ²	kandela na metr čtvereční
DMF	Dimethylformamid
E _c	Energetický vodivý pás
E _f	Fermiho hladina
E _v	Energetický valenční pás
FET	Field Effect Tranzistor (polem řízený tranzistor)
g	Gram
g/mol	Gramů na mol
GPC	Gelová permeační chromatografie
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (nejvyšší obsazený molekulární orbital)
IR	Infračervená spektroskopie
Lm/W	Lumen na watt
LUMO	Lowes Unoccupied Molecular Orbital (nejvyšší obsazený molekulární orbital)
m	Hmotnost
m/s	metry za sekundu
mbar	Milibar
ml	Mililitr
M _w	Molární hmotnost, hmotnostní
n	Počet vln v IR spektru
nm	nanometr
OFET	Organic Field Effect Transistors (organický polem řízený tranzistor)
OLED	Organic Light Emitted Diode (organická světloemitující dioda)
p	Tlak
PAV	Poly(arylenvinylen)
PF	Polyfluoren
PMPSi	Poly(fenylmethylsilan)
PPP	Poly(para-fenylen)
PPV	Poly(p-fenylenvinylen)
PS	Polysilan
PT	Polythiofen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinyliden fluorid
QG	Křemičité sklo
resp.	Respektive

rpm	Otáčky za minutu
S/m	Simens na metr
Si	Křemík
t	Tloušťka nanesené vrstvy
THF	Tetrahydrofuran
UV/VIS	Ultrafialová a viditelná spektroskopie
V	Objem
W	Watt
μm	mikrometr
ν̃	Vlnočet

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Schématický vzorec trans-polyacetyleny a jeho π -delokalizovaných elektronů [7].	13
Obrázek 2 Schéma přípravy prekurzoru poly(p-fenylvinylenu) PPV [4].	14
Obrázek 3 Schéma Suzukiho a Yamamotovy syntézy [10].	15
Obrázek 4 Schéma reprezentující pásovou strukturu v konjugovaných polymerech [12].	16
Obrázek 5 Přechodná fáze (soliton) tvořena dvěma částmi s rozdílně alternujícími jednoduchými a násobnými vazbami [14].	17
Obrázek 6 Schematické znázornění možných stavů solitonu: S^0 (neutrální); S^- (záporný) a S^+ (kladný). (E_c je energetický vodivostní pás a E_v je energetický valenční pás) [14].	18
Obrázek 7 Schématický obrázek možných stavů polaronů a bipolaronů. (E_c je energetický vodivostní pás, E_v je energetický valenční pás a E_F je Fermiho hladina) [14].	19
Obrázek 8 Wurtzova syntéza podle Kippinga.	21
Obrázek 9 Elektroreduktivní syntéza polysilanů [24].	22
Obrázek 10 Schéma znázornění β_{vic} a β_{gem} příspěvků delokalizace v σ -konjugovaném polysilanu [29].	23
Obrázek 11 Schéma jednotlivých fází spin ratingu [33].	26
Obrázek 12 Schéma znázorňující dvě nejrozšířenější metody ink-jet printingu [38].	28
Obrázek 13 Tiskárna Dimatix od firmy Fujifilm s piezoelektrickou tiskovou hlavou.	29
Obrázek 14 Schéma znázorňující děje uvnitř OLED [41].	31
Obrázek 15 Vpravo je Flexibilní částečně transparentní OLED display od firmy Sony [44], vlevo je OLED televizor značky LG [45].	32
Obrázek 16 Schematické složení OFET tranzistoru [41].	33
Obrázek 17 Schematický vzorec polymeru Poly[9,9-bis-(2-ethylhexyl)-9H-fluorene-2,7-diyl] [49].	38
Obrázek 18 Naměřené hodnoty normalizované optické absorpce a normalizované fotoluminiscence pro (a) roztok, (b) tenkou vrstvu (QG).	39
Obrázek 19 Excitační spektrum roztoku (a) a tenké vrstvy nanosené na QG substrátu (b), excitační spektrum bylo měřeno při emisi 413 nm, 436 nm a 470 nm.	40

Obrázek 20 Emisní spektrum při excitaci 376 nm měřené ve dnech uvedených v legendě, (a) luminiscenční spektrum roztoku skladovaného při 20 °C, (b) normalizované luminiscenční spektrum roztoku skladovaného při 20 °C, (c) luminiscenční spektrum roztoku skladovaného při 5 °C, (d) normalizované luminiscenční spektrum roztoku skladovaného při 5 °C.....	41
Obrázek 21 Emisní spektrum tenkých vrstev nanesených metodou spincoating při excitaci 376 nm měřené ve dnech uvedených v legendě, (a) tenká vrstva na QG substrátu, (b) normalizované PI spektrum tenké vrstvy na QG substrátu, (c) tenká vrstva na Si substrátu, (d) normalizované PI spektrum tenké vrstvy na Si substrátu.....	42
Obrázek 22 Emisní spektrum dropcastovaného vzorku měřeného při excitaci 376 nm (a) emisní spektrum dropcast Si substrát, (b) normalizované spektrum dropcast Si substrát.....	43
Obrázek 23 IR spektrum polymeru POLY[9,9-BIS-(2-ETHYLHEXYL)-9H-FLUORENE-2,7-DIYL].....	44
Obrázek 24 IR spektra dropcastované vrstvy v čase měření T_0 a měřené po 25 dnech.	45
Obrázek 25 Schematický vzorec polymeru Poly(9,9-di-(2-ethylhexyl)-9H-fluorene-2,7-vinylene) [51].....	46
Obrázek 26 Naměřené hodnoty normalizované optické absorbance a normalizované fotoluminiscence měřené při excitaci 256 nm a 345 nm pro (a) roztok, a při excitaci 281 nm a 311 nm pro (b) tenkou vrstvu (QG).	47
Obrázek 27 Excitační spektrum roztoku (a) a tenké vrstvy nanesené na QG substrátu (b), excitační spektrum bylo měřeno při emisi 357 nm, 373 nm, 383 nm a 454 nm pro roztok, resp. 460 nm, 495 nm a 529 nm pro tenkou vrstvu.	48
Obrázek 28 Emisní spektrum roztoku (a) excitační vlnová délka 256 nm uchovávaného při laboratorní teplotě 20 °C, (b) excitační vlnová délka 256 nm uchovávaného při 5 °C, (c) excitační vlnová délka 345 nm uchovávaného při laboratorní teplotě 20 °C, (d) excitační vlnová délka 256 nm uchovávaného při 5 °C.....	49
Obrázek 29 Emisní spektrum tenké vrstvy nanesené metodou spincoating na QG substrát,(a) při excitaci 281 nm, (b) normalizované spektrum při excitaci 281 nm, (c) při excitaci 311 nm, (b) normalizované spektrum při excitaci 311 nm, měřené ve dnech uvedených v legendě.	50

Obrázek 30 Emisní spektrum tenké vrstvy nanesené na Si substrát, (a) spektrum excitované vlnovou délkou 281 nm, (b) normalizované spektrum excitované vlnovou délkou 281 nm, (c) spektrum excitované vlnovou délkou 311 nm, (d) normalizované spektrum excitované vlnovou délkou 311 nm.....	51
Obrázek 31 Emisní spektrum dropcastovaného vzorku, (a) spektrum excitované vlnovou délkou 281 nm, (b) normalizované spektrum excitované vlnovou délkou 281 nm, (c) spektrum excitované vlnovou délkou 311 nm, (d) normalizované spektrum excitované vlnovou délkou 311 nm.....	52
Obrázek 32 IR spektrum polymeru POLY(9,9-DI-(2-ETHYLHEXYL)-9H-FLUORENE-2,7-VINYLENE).....	53
Obrázek 33 IR spektra dropcastované vrstvy v čase měření T_0 a měřené po 49 dnech.	53
Obrázek 34 Schematický vzorec polymeru Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-bithiophene] [52].....	54
Obrázek 35 Naměřené hodnoty normalizované optické absorbance a normalizované fotoluminiscence měřené při excitaci 336 nm, 457 nm a 485 nm pro (a) roztok, (b) tenkou vrstvu (QG).....	55
Obrázek 36 Excitační spektrum roztoku (a) a tenké vrstvy nanesené na QG substrátu (b), excitační spektrum bylo měřeno při emisi 512 nm, 541 nm a 582 nm.....	56
Obrázek 37 Emisní spektrum roztoku uchovávaného při laboratorní teplotě 20 °C, (a) excitováno vlnovou délkou 336 nm, (b) excitováno vlnovou délkou 457 nm, (c) excitováno vlnovou délkou 485 nm.	57
Obrázek 38 Emisní spektra roztoku uchovávaného při 5 °C, (a) spektrum excitované vlnovou délkou 336 nm, (b) normalizované spektrum excitované vlnovou délkou 336 nm, (c) spektrum excitované vlnovou délkou 457 nm, (d) normalizované spektrum excitované vlnovou délkou 457 nm, (e) spektrum excitované vlnovou délkou 485 nm, (f) normalizované spektrum excitované vlnovou délkou 485 nm, (g) detail píku s maximem 541 nm excitovaného 336 nm, (h) detail píku s maximem 541 nm excitovaného 457 nm, (i) detail píku s maximem 541 nm excitovaného 485 nm.....	58
Obrázek 39 Emisní spektrum tenké vrstvy nanesené metodou spincoating na QG substrát, (a) excitované vlnovou délkou 336 nm, (b) excitované vlnovou délkou 336 nm normalizované, (c) excitované vlnovou délkou 457 nm, (d) excitované	

vlnovou délkou 457 nm normalizované, (e) excitované vlnovou délkou 485 nm, (f) excitované vlnovou délkou 485 nm normalizované.....	59
Obrázek 40 Emisní spektrum tenké vrstvy nanesené na Si substrát, (a) spektrum excitované vlnovou délkou 336 nm, (b) spektrum excitované vlnovou délkou 457 nm, (c) spektrum excitované vlnovou délkou 485 nm.	60
Obrázek 41 Emisní spektrum dropcastovaného vzorku, (a) spektrum excitované vlnovou délkou 336 nm, (b) spektrum excitované vlnovou délkou 457 nm, (c) spektrum excitované vlnovou délkou 485 nm.....	61
Obrázek 42 IR spektrum polymeru Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-bithiophene].....	62
Obrázek 43 IR spektra dropcastované vrstvy v čase měření T_0 a měřené po 58 dnech.	63
Obrázek 44 Schematicky vzorec polymeru Poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)] [54].	64
Obrázek 45 Naměřené hodnoty normalizované optické absorbance a normalizované fotoluminiscence pro (a) roztok, (b) tenkou vrstvu (QG).	65
Obrázek 46 Excitační spektrum (a) roztoku při emisi 527 nm a (b) tenké vrstvy nanesené na QG substrátu při emisi 541 nm.	66
Obrázek 47 Emisní spektrum měřené ve dnech uvedených v legendě, (a) luminiscenční spektrum roztoku skladovaného při laboratorní teplotě 20 °C a excitovaného vlnovou délkou 321 nm, (b) luminiscenční spektrum roztoku skladovaného při laboratorní teplotě 20 °C a excitovaného vlnovou délkou 454 nm, (c) luminiscenční spektrum roztoku skladovaného při 5 °C a excitovaného vlnovou délkou 321 nm, (d) luminiscenční spektrum roztoku skladovaného při 5 °C a excitovaného vlnovou délkou 454 nm.....	67
Obrázek 48 Emisní spektrum tenkých vrstev nanesených metodou spincoating měřené ve dnech uvedených v legendě, (a) tenká vrstva na QG substrátu, excitováno vlnovou délkou 330 nm, (b) tenká vrstva na QG substrátu, excitováno vlnovou délkou 470 nm, (c) tenká vrstva na Si substrátu, excitováno vlnovou délkou 330 nm, (d) tenká vrstva na Si substrátu, excitováno vlnovou délkou 470 nm.	68
Obrázek 49 Emisní spektra dropcastovaného vzorku naneseného na Si substrát (a) excitované vlnovou délkou 330 nm, (b) excitované vlnovou délkou 470 nm.	69

Obrázek 50 IR spektrum polymeru Poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)].	70
Obrázek 51 IR spektra dropcastované vrstvy v čase měření T_0 a měřené po 35 dnech.	70

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Tabulka chemikálii a jejich základní vlastnosti.....	36
--	----