

Modifikace materiálů pro tenké vrstvy

Bc. Libor Horák

Diplomová práce
2012

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Libor HORÁK

Osobní číslo: T10354

Studijní program: N 2808 Chemie a technologie materiálů

Studijní obor: Inženýrství polymerů

Téma práce: Modifikace materiálů pro tenké vrstvy

Zásady pro vypracování:

- 1. Literární rešerše – příprava tenkých vrstev z vodivých polymerů.**
- 2. Výběr materiálů, modifikace jejich optoelektronických vlastností.**
- 3. Příprava tenkých vrstev z modifikovaných 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.

JETSON, R., K. Yin, K. Donovan, Z. Zhu, Effects of surface modification on the fluorescence properties of conjugated polymer/ZnO nanocomposites, Material Chemistry and Physics, Vol. 124, 2010, pp. 417-421

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

NEŠPŮREK, S.; Thin polysilylene films. Their electronic and photoelectrical properties; Materials Science and Engineering C 8-9; 1999; p. 319-327.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Pavel Urbánek

Centrum polymerních materiálů

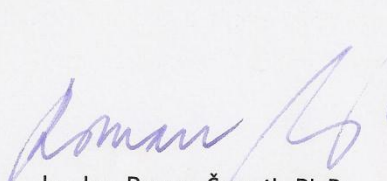
Datum zadání diplomové práce:

10. února 2012

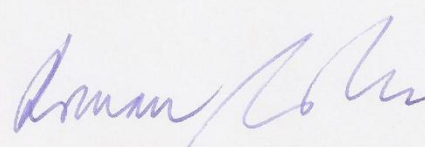
Termín odevzdání diplomové práce:

14. května 2012

Ve Zlíně dne 10. února 2012


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan



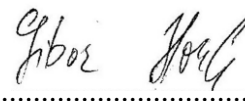

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/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. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/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: 21. 5. 2012


.....

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku 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 přihlídně k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

Rád bych poděkoval Ing. Pavlu Urbánkovi za rady a konzultace při psaní teoretické části a za odborné vedení v průběhu celého experimentu.

Tato práce byla podpořena Interní grantovou agenturou Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně (grant č. IGA/FT/2012/025).

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně, dne 21. 5. 2012



.....
Podpis diplomanta

ABSTRAKT

Tato diplomová práce pojednává o vodivých materiálech pro tenké vrstvy. Dále je zkoumán vliv dopantů na optoelektrické vlastnosti vybraných materiálů, MEH-PPV a poly[(dimethyl-methylfenyl)silanu] během přípravy modifikovaných tenkých vrstev. Oblast zájmu je soustředěna především na závislost optoelektrických vlastností na přidavku dopantu v daném materiálu. Diskutován je také vliv procesních podmínek a tloušťky vrstev na jejich výsledné vlastnosti.

Klíčová slova: tenké vrstvy, MEH-PPV, polysilany, optoelektrické vlastnosti

ABSTRACT

This diploma thesis deals with conductive materials for thin films. The influence of dopants on optoelectrical properties of the representative materials, MEH-PPV and poly[(dimethyl-methylphenyl)silane], during the preparation of thin films is investigated. The research scope is focused on the dependence of optoelectrical properties on the content of dopant in the polymer blend. The influence of process conditions and thicknesses of films on the properties of prepared films is investigated as well.

Keywords: thin films, MEH-PPV, polysilanes, optoelectrical properties

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 VODIVÉ POLYMERY	12
1.1 STRUKTURA A VAZEBNÉ INTERAKCE UHLÍKU V POLYMERNÍM ŘETĚZCI.....	13
1.2 MECHANISMUS VODIVOSTI POLYMERŮ	14
1.3 OPTOELEKTRICKÉ VLASTNOSTI	17
1.4 MODIFIKACE POLYMERŮ	18
1.5 PPV A JEHO DERIVÁTY	19
1.5.1 Vlastnosti.....	20
1.5.2 MEH-PPV	21
1.5.2.1 Syntéza.....	21
1.5.2.2 Vlastnosti	22
1.5.2.3 Použití	22
1.6 POLYSILANY.....	23
1.6.1 Syntéza	23
1.6.2 Vlastnosti.....	24
1.6.3 Použití	24
2 PŘÍPRAVA TENKÝCH VRSTEV Z VODIVÝCH POLYMERŮ	25
2.1 SPIN COATING.....	25
2.2 DIP COATING	26
2.3 SPRAY COATING	26
3 CÍLE PRÁCE	27
II PRAKTICKÁ ČÁST	28
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	29
4.1 ČIŠTĚNÍ SUBSTRÁTU	29
4.2 PŘÍPRAVA ROZTOKU	29
4.2.1 MEH-PPV (+ CdS)	29
4.2.2 Kopolymer silanu + Exalite 351	30
4.3 PŘÍPRAVA TENKÝCH VRSTEV.....	31
4.3.1 Depozice MEH-PPV (+CdS)	31
4.3.2 Polysilan (+ exalite)	32
4.4 MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ PŘIPRAVENÝCH VRSTEV	32
4.4.1 UV-VIS absorpční spektroskopie	32
4.4.2 Fluorimetrie	33
4.4.3 Profilometrie	33
5 VÝSLEDKY	34
5.1 VLIV PROCESNÍCH PODMÍNEK A OBSAHU DOPANTU NA TLOUŠŤKY VRSTEV	34
5.2 UV-VIS ABSORPČNÍ SPEKTRA MEH-PPV MODIFIKOVANÉHO MEH-PPV	35
5.3 OPTOELEKTRICKÉ VLASTNOSTI MEH-PPV	36
5.3.1 Vliv procesních podmínek na optoelektrické vlastnosti MEH-PPV.....	36
5.3.2 Vliv obsahu CdS na optoelektrické vlastnosti MEH-PPV	37

5.3.3	Vliv tloušťky vrstvy na optoelektrické vlastnosti modifikovaného MEH-PPV	39
5.4	VLIV DOPANTU NA OPTOELEKTRICKÉ VLASTNOSTI POLYSILANU	42
5.4.1	Fluorescenční spektra polysilanu a dopovaného polysilanu	42
6	DISKUZE VÝSLEDKŮ	43
6.1	VLIV PROCESNÍCH PODMÍNEK A OBSAHU DOPANTU NA TLOUŠŤKY VRSTEV	43
6.2	UV-VIS ABSORPČNÍ SPEKTRA MEH-PPV A MODIFIKOVANÉHO MEH-PPV	43
6.3	OPTOELEKTRICKÉ VLASTNOSTI MEH-PPV	44
6.3.1	Vliv procesních podmínek na optoelektrické vlastnosti MEH-PPV	44
6.3.2	Vliv obsahu CdS na optoelektrické vlastnosti MEH-PPV	45
6.3.3	Vliv tloušťky na optoelektrické vlastnosti modifikovaného MEH-PPV	45
6.4	VLIV DOPANTU NA OPTOELEKTRICKÉ VLASTNOSTI POLYSILANU	45
7	ZÁVĚR	47
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	48
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	52
	SEZNAM OBRÁZKŮ	54
	SEZNAM TABULEK	56

ÚVOD

Mohutný vývoj v oblasti informační a výpočetní techniky, kterého jsme svědky zejména v posledních dvaceti letech, je postaven na využití nových funkčních materiálů syntetického původu. Výkonnost procesorů, kapacita paměťových médií nebo rozlišení ve snímacích a zobrazovacích systémech roste téměř exponenciální řadou a to díky novým polymerním materiálům

Syntetický původ a variabilita výsledných vlastností tak umožňuje těmto materiálům postupně nahrazovat materiály klasické, jako jsou kovy. V dnešní době se již dají připravit polymery s relativně vysokou vodivostí, odpovídající vodivosti polovodičů.

Snahou této diplomové práce je zkoumat a popsat vlivy dopování na výsledné optoelektrické vlastnosti, jak z hlediska různého množství dopující látky, tak z hlediska různých procesních podmínek při depozici tenkých vrstev z dopovaného materiálu, protože tak se otevírá další cesta možného rozšíření aplikačního potenciálu těchto materiálů, především v oblasti fotovoltaiky, kde se dopováním vodivých polymerů dosahuje jejich vodivosti až do řádu $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. Dopované materiály, které mají již tak vysokou vodivost, lze pak také dobře využít v aplikacích jako např. OLED zařízení, kde se využije jejich „polovodivost“ a také vlastností elektroluminiscence, přičemž dopanty často zvyšují její kvantový výtěžek.

Teoretická část práce je rozdělena do dvou hlavních kapitol. První kapitola je věnovaná vodivým polymerům, popisu jejich struktury a následně jejich vlastností a možnosti jak je modifikovat. Dále první kapitola pojednává o vybraných vodivých polymerech a nabízí přehled jejich charakteristických vlastností. Druhá kapitola nabízí přehled možností depozice tenkých vrstev z těchto materiálů.

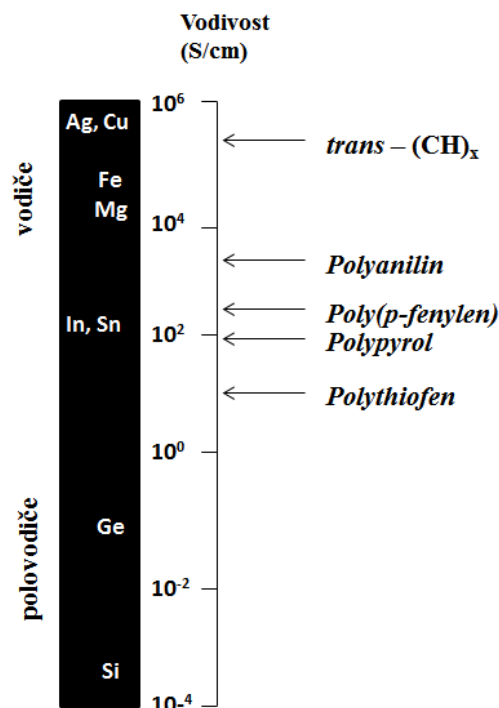
Praktická část je rozdělena na tři kapitoly (Kapitoly 4-6). V Kapitole 4 jsou nejprve uvedeny postupy přípravy tenkých vrstev, dále metody, jak byly tyto vrstvy charakterizovány. Kapitola 5 sumarizuje všechny dosažené výsledky. V Kapitole 6 jsou poté tyto výsledky diskutovány a vyhodnoceny.

Závěrečná kapitola podává ucelené shrnutí celého experimentu a dosažených výsledků.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 VODIVÉ POLYMERY

Veškeré materiály můžeme na základě jejich elektrických vlastností rozdělit na vodiče, polovodiče a izolanty. Polymery se obecně řadí mezi izolanty. Existuje však početná skupina polymerů, která díky své struktuře na atomární úrovni umožňuje přenos elektrického náboje. Nejprve roku 1960 Pohl, Kanton a jejich výzkumný tým syntetizoval polysulfurnitryl, který vykazoval vlastnosti polovodiče [1]. Skutečný počátek intenzivního výzkumu však vyvolal až v roce 1977 H. Shirakawa, který dopováním polyacetylenu zvýšil jeho měrnou vodivost až na úroveň kovů. Možnosti využití nového typu materiálu byly natolik zajímavé, že v následující dekádě došlo v této oblasti k výraznému pokroku a byla připravena celá řada polovodivých polymerů. Ty dnes efektivně nahrazují tradiční polovodivé materiály, jako je křemík nebo germanium, a umožnily vznik aplikací, které by s anorganickými polovodiči nebyly prakticky možné. Unikátní kombinace elektrických vlastností vodičů s mechanickými vlastnostmi polymerů přinesla této skupině materiálů velkou popularitu [2].



Obrázek 1 – Vodivost vybraných kovů a dopovaných konjugovaných polymerů, překresleno podle [10].

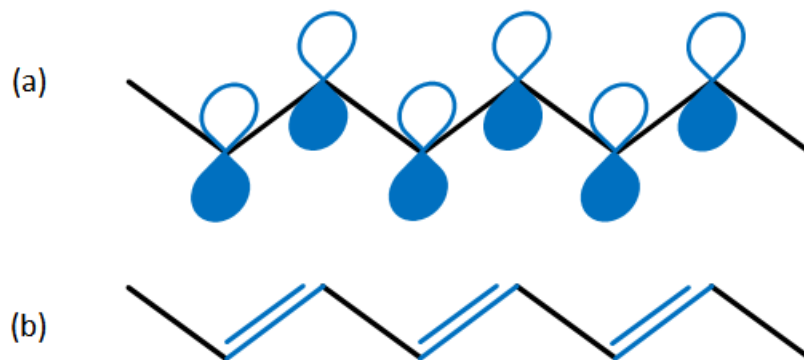
1.1 Struktura a vazebné interakce uhlíku v polymerním řetězci

Polymery z hlavního uhlíkového řetězce byly dlouhou dobu v elektrotechnice využívány jako izolanty. V současnosti se však již dají využívat polovodivé vlastnosti nových, elektricky aktivních polymerů. Pro vysvětlení jejich elektronové vodivosti je vhodné nejprve popsat strukturu atomu uhlíku a způsoby jakými vazebně interaguje v těchto materiálech. Konkrétně atom uhlíku obsahuje celkem 6 elektronů přítomných ve 3 orbitalech, psáno – $1s^2 2s^2$ a $2p^2$. Zatímco orbital $1s$ se tvorby chemické vazby neúčastní, další dva orbitaly $2s$ a $2p$ jsou již vazebné [3]. Při dostatečném přiblížení dvou atomů uhlíku dochází k překrytí těchto vazebných orbitalů, a pokud počet, energie a prostorové uspořádání elektronů umožní vznik a sdílení elektronového páru, dochází k tvorbě vazby. Tento proces je navíc doprovázen procesem hybridizace, kdy se sjednocují původně energeticky nerovnocenné orbitaly. V případě uhlíku rozlišujeme tři možné hybridizace sp , sp^2 a sp^3 [3].

Platí zde pravidlo, že se hybridizují přednostně orbitaly o nižších energiích. Například při hybridizaci sp^3 přejde jeden elektron z orbitalu $2s$ do orbitalu $2p$ a jelikož je energie těchto orbitalů blízká, dojde k vytvoření čtyř sp^3 hybridizovaných vazebných orbitalů [3, 4].

Tato situace nastává u komoditních polymerů, obsahujících systém pouze jednoduchých vazeb – dvě vazby jsou využity na vazbu mezi sousedními atomy C v řetězci a další dvě poutají boční substituenty. Základní a jediný vazebný prvek v tomto případě je σ – vazba. Elektrony, které tuto vazbu tvoří, jsou pak silně vázány a lokalizovány mezi příslušnou dvojicí atomů [5].

Druhou možností, jak mohou být vazebné orbitaly při tvorbě vazby uhlíkatých sloučenin degenerovány, je sp^2 hybridizace. V tomto stavu jsou energeticky sjednoceny orbital $2s$ a dva $2p$ orbitaly, přičemž může docházet k tvorbě dvojných vazeb, a tak π – delokalizaci elektronů podél uhlíkového řetězce, tvořeného konjugovaným systémem dvojných vazeb [4,5]. Strukturálně nejjednodušší případ této konjugace představuje řetězec *trans*-polyacetyleny (PA, viz Obrázek 2). Složitější jsou konjugace na bázi aromatických kruhů – na polyanilinu (PANI), polypyrolu (PPy), případně řetězcích obsahujících jak aromatickou, tak alifatickou část – poly(fenylvinylenu) (PPV) [4].



Obrázek 2 – a) Schéma rozložení p orbitalu, b) příslušná konjugace v řetězci *trans* – polyacetyleny, překresleno dle [11].

Vedle vodivých (π – konjugovaných) organických polymerů jsou možné také tzv. σ – konjugované polymery, které násobné vazby v hlavním řetězci neobsahují, ale také se řadí mezi polovodiče. Jedná se například o polysilany [28].

1.2 Mechanismus vodivosti polymerů

Pro popis vodivosti kovů a anorganických polovodičů se nejčastěji používá pásová teorie. Jednotlivé atomy a tedy i elektrony nejsou v rámci daného materiálu rovnocenné, ať už z hlediska polohy v materiálu nebo vzájemné interakce mezi ostatními atomy. Pokud máme mnoho atomů v krystalové mřížce, pak dochází k překryvu jejich obsazených i neobsazených orbitalů a tím vznikají souvislé kontinuální pásy energií. Velkým množstvím překryvů těchto orbitalů tedy dochází ke vzniku energetických pásů, které se dělí na valenční, zakázaný a vodivostní pás [6]. Elektrony lokalizované ve valenčním pásu mohou přecházet do pásu vodivostního, pokud překonají energetickou bariéru, kterou udává šířka zakázaného pásu. Ta charakterizuje povahu daného materiálu z hlediska elektrické vodivosti. Energie potřebná k překonání tohoto pásu (E_g) je pro kovy rovna nule, pro polovodiče je E_g menší než 3eV a u nevodivců (izolantů) je zakázaný pás nejširší, zpravidla $E_g > 5$ eV [25]. Konjugované polymery mají šířku zakázaného pásu od 1 do 4 eV (v závislosti na mnoha faktorech) a patří většinou mezi polovodiče [12].

Polovodiče jsou obecně látky, které se od vodičů liší tím, že obsahují mnohem menší počet nosičů náboje. U anorganických polovodičů se elektronová struktura jejich atomů či molekul podílí na vzniku kovalentních krystalů. Za předpokladu, že je materiál složen pouze z jednoho typu atomů (molekul), nejsou v systému přítomny žádné volné nosiče náboje, jelikož všechny valenční elektrony vazebně interagují. Takový materiál vystupuje jako nevodíč. Nosiče náboje se zajistí dopováním. Je-li přidávaná látka povahy donoru, hlavním nosičem jsou záporné elektrony a vzniklý polovodič je typu N. A naopak, je-li materiál dopován přídatkem akceptoru, hlavním nosiče náboje jsou kladné díry a produktem je polovodič typu P [7].

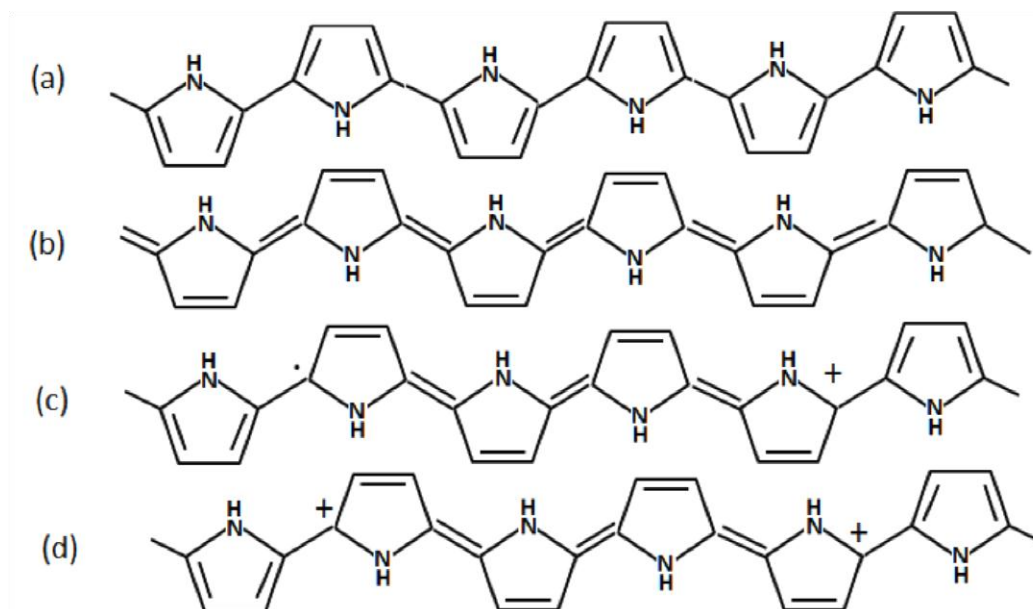
Teoretické vysvětlení vodivosti organických polovodičů je poněkud komplikovanější. Základní podstata leží v konjugované polymerní struktuře. Na nejjednodušším případě (polyacetylen) lze ukázat, že se mohou vyskytnout určité defekty v konjugovaném systému (viz Obrázek 3), které způsobí možnost přesunu částic (elektronů) podél řetězce. Tyto defekty jsou způsobené změnou formy střídání jednoduchých a dvojných vazeb a na jejich místě zůstane jeden delokalizovaný nepárový elektron, označovaný jako soliton a v pásové vodivostní struktuře je příčinou tvorby nové energetické hladiny (obsazování hladin LUMO) [8].



Obrázek 3 – (a) a (b) dvě možné formy konjugace a (c) vzniklý defekt na řetězci *trans* – polyacetyleny, překresleno podle [8].

Druhá skupina konjugovaných polymerů, se strukturou na bázi heterocyklů či polyaromatických řetězců představuje stabilnější systém konjugace. V těchto řetězcích dochází také k delokalizaci, avšak za tvorby typově odlišných defektů, které se nazývají polarony a bipolarony. Zatímco soliton se vyskytuje v polymerech s degenerovanými základními ener-

getickými stavy (PA), polarony a bipolarony jsou typické defekty u polymerů s nedegenerovanými základními stavy (PPy, PANI) [10].

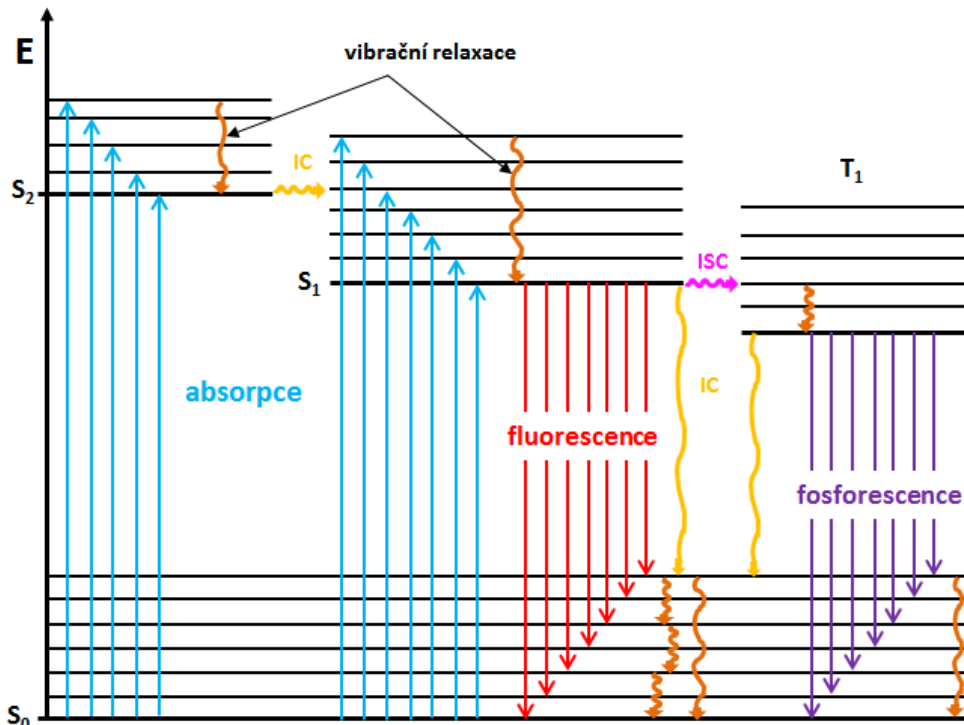


Obrázek 4 – (a), (b) – formace konjugovaných struktur a (c), (d) – tvorba polaronu a bipolaronu v řetězci polypyrolu, překresleno dle [8].

Pomocí těchto defektů je tak z velké části popsán vznik, transfer i rekombinace náboje v konjugovaných polymerech. Podle průběhu excitace pak rozlišujeme polarony, bipolarony, solitony a excitony, které se dále klasifikují podle svého náboje a spinu [9].

1.3 Optoelektrické vlastnosti

Řada vodivých polymerů je schopna absorpce UV a viditelného záření spojeného s následným přechodem elektronů do vyšších energetických hladin a vznikem různých excitovaných stavů. Soubor těchto možných přechodů do vyšších energetických hladin a jejich relaxace nejlépe vystihuje Jablonského diagram (viz Obrázek č. 5). Excitace nejčastěji probíhá přechodem π – elektronů z vazebného do nevazebného orbitalu. U konjugovaných polymerů tyto orbitaly častěji označujeme jako HOMO (nejvyšší obsazený elektronový orbital) a LUMO (nejnižší neobsazený elektronový orbital), které jsou opět analogii pásu valenčního a vodivostního. Pro světlo citlivé polymery to znamená, že elektrony v pásu HOMO, přijmou elektromagnetického záření o takové energii (vlnové délce), která bude odpovídat (nebo převyšovat) energii (šířce) jejich zakázaného pásu, aby se dostaly do pásu vodivostního []. Mechanismus této transformace je vysvětlen vznikem kvazičástic – excitonů. Exciton je vázaný stav elektronu a kladně nabitě díry, které vzájemně poutají elektrostatické (Coulombovy) síly. Jako celek má exciton neutrální náboj, ale je nosičem energie a hybnosti [11].



Obrázek 5 – Jablonského diagram vyjadřující elektronové přechody a relaxace elektronů v energetických hladinách, překresleno podle [24].

Při přechodu systému z excitovaného stavu na základní energetickou hladinu může docházet ke spontánní emisi záření, která se nazývá luminiscence (viz Obrázek č. 5). Je-li excitace způsobena absorpcí UV nebo světelného záření, mluvíme o fotoluminiscenci, přičemž platí, že emitované záření je nižší energie (vyšší vlnové délky) než záření absorbované. Pokud relaxace elektronu probíhá skrze stavy se stejnou multiplicitou a elektron nemění svůj původní spin, jedná se o fluorescenci. Naopak, dochází-li v průběhu relaxace ke změně spinu a elektron prochází přes stavy s různou multiplicitou, hovoříme o fosforescenci [24]. Nicméně mnohé konjugované polymery disponují především silnou fluorescencí. Jejich E_g 1 – 4 eV odpovídá záření o vlnových délkách v rozsahu 1240 – 310 nm. Tento rozsah tak zahrnuje i aplikačně důležitou oblast spektra viditelného záření [12].

Druhou možností jak vyvolat u konjugovaných polymerů emisi záření je působení elektrického pole. Tento pochod se nazývá elektroluminiscence a je základem např. zobrazovacích technologií na bázi OLED [4]. Nejvíce používané světlo emitující materiály pro optoelektronické aplikace jsou poly(*p*-fenylenvinylen), polythiofen, polyfluoren a jejich deriváty [18].

Při fotoluminiscenci dochází k rekombinaci excitonu, tedy vázaného stavu elektronu a díry, při níž dojde k vyzáření určitého kvanta energie – fotonu. Principem emise při elektroluminiscenci je rekombinace kladně a záporně nabitého polaronu, doprovázená taktéž emisí fotonu [12].

1.4 Modifikace polymerů

Přenos náboje v organických polovodičích je limitován celou řadou faktorů. Počínaje tendencí konjugovaných řetězců vytvářet defekty, přes jejich vzájemnou orientaci a ochotu přenosu náboje mezi nimi až k pracovním podmínkám jako jsou teplota, tlak či intenzita elektrického pole. Možností jak ovlivnit kvalitu finální aplikace je tedy celá řada [26].

Dopování, neboli zavedení nízkomolekulárních látek, majících povahu donoru či akceptoru elektronů, je stejně jako u anorganických polovodičů jedním z nejdůležitějších způsobů modifikace. Použití vhodného množství vhodného dopantu umožňuje mnohé vlastnosti markantně ovlivňovat. Jak ukázal Shirakawa ve své původní práci, oxidativním dopováním PA pomocí I_2 , vzrostla jeho měrná vodivost na úroveň drahých kovů (viz Obrázek 1) [27]. Byť je princip vodivosti, u PA, mírně odlišný, než u dalších vodivých polymerů, lze na něm dobře vysvětlit vliv dopantu. Atom jodu obsahuje 7 valenčních elektronů, je silným

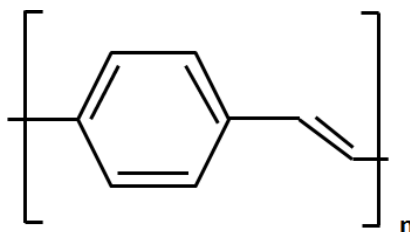
akceptorem a odebírá elektrony z π – orbitalů PA podél řetězce. To resultuje v častější tvorbu defektů, nižší energetické nároky pro jejich transport a snížení šířky zakázaného pásu E_g (tvorba nové hladiny). Tento typ dopování se též označuje jako oxidativní neboli p - dopování a obvykle poskytuje vyšší výslednou vodivost než v případě redukčního n - dopování, které je mimo jiné omezeno množstvím použitelných redukčních dopantů (alkalické kovy) [2].

Nejčastěji se dopování provádí přimícháním dopantu do roztoku, kde je daný konjugovaný polymer rozpuštěn. Dalšími možnostmi nabízí například elektrochemické a radiačně indukované dopování [27].

1.5 PPV a jeho deriváty

Zvýšenou pozornost si PPV získal počátkem 80. let, kdy Wessling a Zimmerman vyvinuli syntézu prostřednictvím prekurzoru. Princip této metody spočívá v alkylnaci p-xylynu sulfoniovou solí a představuje velmi rychlý a levný způsob syntézy polymeru o vysoké čistotě. Povaha reagentů též umožňuje velkou variaci substituentů na hlavním řetězci [14].

Přibližně pak od roku 1990, kdy byla prve popsána elektroluminiscence PPV, se stal tento konjugovaný polymer v oblasti optoelektroniky předmětem vědeckého zájmu. [15] Jeho vlastnosti umožnily vývoj prvních polymerních světlo emitujících vrstev a následně LED diod. Další oblastí využití tohoto materiálu je fotovoltaika, kde vystupuje jako aktivní materiál, transformující energii světelného záření na elektrický proud. Účinnost solárních systémů z tohoto materiálu nedosahuje účinnosti klasických článků na bázi anorganických polovodičů, nicméně současný směr výzkumu jim předurčuje široké spektrum dalších aplikací [16].



Obrázek 6 – Strukturní vzorec PPV, překresleno podle [17].

1.5.1 Vlastnosti

Struktura základního řetězce PPV je tvořena alternujícími jednotkami acetylenu a *p*-fenylenu. Takový řetězec je velmi neohebný, někdy bývá řazen do skupiny takzvaných rigidních polymerů. Přítomnost dvojných vazeb zamezuje natáčení jednotlivých úseků řetězce vůči sobě. Orientovaný PPV má pak velkou tendenci ke krystalizaci. Z tohoto pohledu je to jediný světlo emitující polymer, jehož tenké vrstvy byly připraveny ve vysoce krystalickém stavu [17].

Pro poly(*p*-fenylen vinylen) je typické žluté zbarvení, které je důsledkem polohy hlavního absorpčního peaku (400 – 420 nm, v závislosti na metodě použité syntézy). Tomu odpovídá šířka zakázaného pásu 2,5 eV. Hlavní řetězec PPV obvykle působí jako donor elektronů a jeho vodivost se může výrazně zvýšit chemickým dopováním silným oxidačním činidlem nebo kyselinou. Intenzita foto- i elektroluminiscence je maximální při 520 a 551 nm a odpovídá žluté a zelené části viditelného záření [18].

Poly(*p*-fenylen vinylen) je velmi stabilní a vzhledem k povaze konjugovaného řetězce nerozpustný v běžných organických rozpouštědlech. Příprava tenkých vrstev PPV obvykle spočívá v termální konverzi rozpustného (nekonjugovaného) prekurzoru polymeru [19].

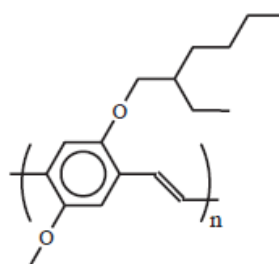
Ve snaze rozšířit zpracovatelské a hlavně aplikační možnosti PPV, byla připravena celá řada jeho derivátů. Nejčastěji se postupuje skrze zavedení substituentů na fenylovou skupinu v hlavním řetězci homopolymeru. Typické jsou alkyl-, alkoxy- a sililové funkční skupiny a některé aromatické substituenty [18].

Z obsáhlé skupiny PPV derivátů se vysoké pozornosti dostává zejména dvěma derivátům donorového typu. Prvním z nich je poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen vinylen (MEH-PPV) a druhým poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylen vinylen] (MDMO-PPV). Oba jsou díky přítomnosti postranních substituentů dobře rozpustné v běžných organických rozpouštědlech [20].

Typ použitého rozpouštědla je v přípravě tenkých vrstev z roztoku rovněž podstatný. Fluorescenční korelační spektroskopii bylo prokázáno, že orientace i kolaps (sbalování) jednotlivých řetězců MEH-PPV a MDMO-PPV je silně ovlivněna volbou použitého rozpouštědla. Některé techniky příprav tenkých vrstev využívají toho, že špatné rozpouštědlo sbalí řetězce do kompaktních struktur, které po nanesení zaujmou orientovanější strukturu. Další možností přípravy derivátu PPV je kopolymerace která obecně nabízí vysokou variabilitu možných finálních struktur [21].

1.5.2 MEH-PPV

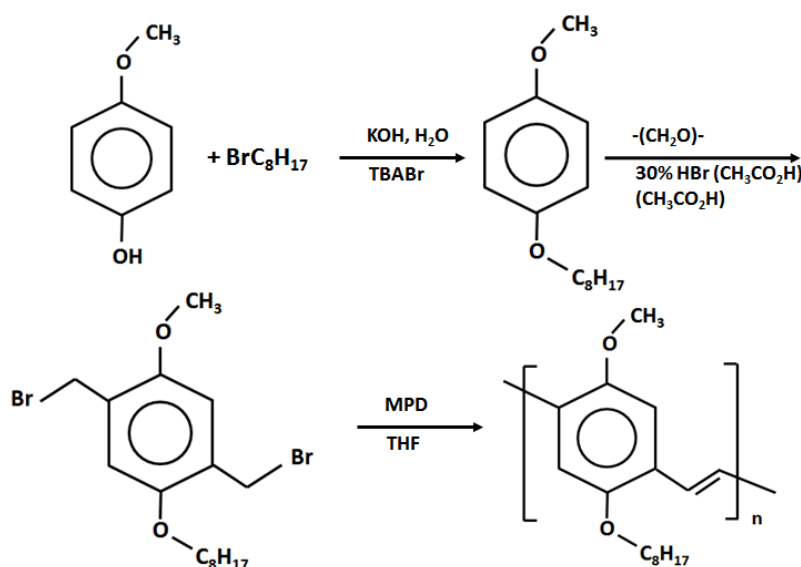
Vlastnosti MEH-PPV a možnosti jeho modifikace dnes činí tento vodivý polymer jedním z nejstudovanějších materiálů na poli optoelektroniky. Jak bylo již popsáno v předchozí kapitole, jedná se o derivát PPV s alkoxy- substituenty na fenylové skupině základního řetězce [18].



Obrázek 7 – strukturní vzorec MEH-PPV, překresleno podle [17].

1.5.2.1 Syntéza

Asi nejdůležitějším způsobem přípravy MEH-PPV je tzv. Gilchova syntéza. Finální polymeraci MEH-PPV předchází syntéza nejprve metoxy-4-(2-ethylhexyloxy)benzenu a z něj následně syntéza α,α -dibromo-2-metoxy-5-(2-ethylhexyloxy)xylenu. Ten reakcí metylpropanolátu draselného (MPD) v THF za specifických podmínek produkuje samotný homopolymer MEH-PPV [22]. Popis syntézy ilustruje Obrázek 7.



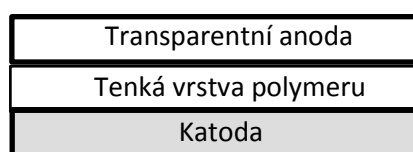
Obrázek 8 – Příprava MEH-PPV prostřednictvím Gilchovy syntézy, překresleno dle [22].

1.5.2.2 Vlastnosti

Poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl hexyloxy)-fenylen vinylen) (MEH-PPV) disponuje celou řadou zajímavých vlastností. Stejně jako PPV může vlivem působení elektromagnetické pole vykazovat elektroluminiscenci nebo fototoluminiscenci. Fotoluminiscenční vlastnosti však nemusí být vždy žádoucí a pro účely některých aplikací se potlačují dopováním. Hlavní výhodou oproti PPV je jeho rozpustnost v běžných organických rozpouštědlech. Pro přípravu tenkých vrstev se často využívá méně náročných technik, např. spin coating. Příčina rozpustnosti tkví v přítomnosti alkoxy- substituentů na přítomném benzenovém jádře. Jejich přítomnost se projevuje i v absorpčních a emisních vlastnostech [13, 18].

1.5.2.3 Použití

Velký progres umožnily deriváty PPV zejména v zobrazovací technice. Displeje na bázi OLED vynikají barevnou hloubkou, flexibilním tvarem a podstatně snižují náklady na výrobu i provoz, než je tomu u klasických zobrazovacích technologií. V solárních článcích může MEH-PPV nahradit křemík a díky svým flexibilním mechanickým vlastnostem tak značně rozšířit možnosti jejich instalace. Nejjednodušší způsob složení funkčního článku je sendvičová struktura naznačená na Obrázku 23. Podle typu polymeru jsou světlem iniciovány buď elektrony, nebo díry, které se následně pohybují k anodě či katodě a energetický rozdíl mezi nimi vytváří potenciálový spád, čili elektrické napětí, které se zapojením do obvodu může odvádět [13, 26].



Obrázek 9 – struktura solárního článku s polymerním chromoforem, překresleno dle [26].

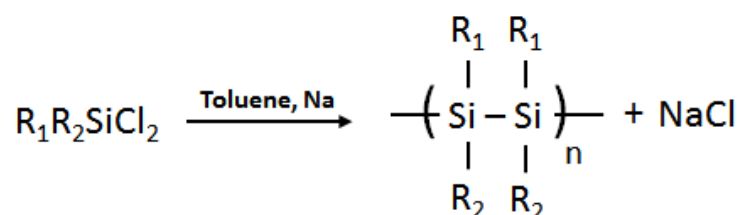
Ve skutečnosti je výše popsáný princip konverze záření velmi neefektivní, kvůli nízké dielektrické konstantě polymeru, která nezabraňuje silné interakci mezi vznikajícími náboji. Dopadem fotonů vznikající excitony mají krátkou difuzní délku (asi 10 nm) a zrekombinují (tepelně, světelně) dříve, než se disociují do odpovídajících nábojů. Zde přichází na řadu využití dopování, v případě p-typu polymerních chromoforů (MEH-PPV), pomocí akceptoru, který způsobí, že excitovaný pár elektron – díra, je stále v interakci, ale každý v jiné fázi: díra – chromofor, elektron – akceptor. Tento stav vykazuje dipól moment a je snáze disociovatelný do elektrického pole [26].

1.6 Polysilany

V oblasti optoelektroniky jsou polysilany významnou skupinou materiálů. I když byly první substituované oligomery silanu připraveny Kippingem pravděpodobně již v roce 1920, většího zájmu se dočkali až v 70. letech 20. století, kdy byla u permetylpolysilanu (Me_2Si , $n = 4 - 12$) pozorována velká absorpce záření v UV oblasti, která se s rostoucím počtem atomů v řetězci posouvala do vyšších vlnových délek. Tento efekt byl prvním projevem obdobných vlastností pozorovaných do té doby pouze u konjugovaných polymerů na bázi uhlíku. Následné období, trvající prakticky dodnes, přineslo kromě teoretického popisu vodivosti zejména pokrok ve vývoji syntetických metod, které poskytly celou řadu homo – i kopolymerů s výbornými aplikačními vlastnostmi [28].

1.6.1 Syntéza

K přípravě polysilanů se ponejvíce využívá třech hlavních metod. První a obecně nejpoužívanější je tzv. Wurzova syntéza, mající výhodu v jednoduchosti a reprodukovatelnosti (viz Obrázek 9). Další metodou je katalytická dehydrogenace, která využívá působení vhodných metallocenových katalyzátorů na arylym substituovaný silan. Třetí důležitou cestou je elektroreduktivní syntéza, která obchází drastické podmínky panující při Wurzově syntéze. Tato syntéza probíhá radikálovým mechanismem a hraje zde důležitou roli volba vhodných elektrod a reakčního prostředí [23].



Obrázek 10 – Schéma Wurzovi syntézy, překresleno dle [23].

1.6.2 Vlastnosti

Základním jednotkou v řetězcích polysilanů jsou atomy křemíku spojené σ – vazbou. Křemíkový řetězec se dvěma organickými substituenty na každém atomu křemíku se chová jako jednodimenzionální systém se slabou intermolekulární interakcí. Rezonance elektronové struktury, přičemž důležitou roli hrají poměry β_{vic} (rezonance mezi dvěma sp^3 orbitaly sousedních Si atomů) a β_{gem} (2 sp^3 orbitaly na jednom atomu), mají za následek delokalizaci σ vazebných elektronů a ta je maximální, je-li poměr β_{vic} a β_{gem} roven 1. V podstatě dochází k překryvu σ vazebných orbitalů, a vzniká tak prostor, kde mohou být vazebné elektrony delokalizovány. S rostoucím počtem atomů Si v řetězci se zároveň šířka zakázaného pásu mezi σ HOMO a σ^* LUMO zmenšuje. Tento princip vodivosti se označuje jako σ – konjugace. Všechny užité optoelektrické vlastnosti vyplívají právě z delokalizace σ elektronů podél řetězce. Zásadní vliv ve vlastnostech hraje i proto povaha bočních, organických substituentů. Jsou-li na bázi aromatických cyklů, umocňují tvorbu a přenos náboje. Přejít elektronů mezi ($\sigma - \pi^*$) se výrazně projevuje v elektrických a optických vlastnostech a je také důvodem luminiscence některých polysilanů [28, 29].

1.6.3 Použití

Polysilany patří k materiálům využívaných v optoelektronických aplikacích, jejich praktického použití využívá oblast nanolitografie. Mohou sloužit jako aktivní materiál ve fotodetektorech, displejích, LED – diodách nebo paměťových mediích, které využívají jejich dobré optoelektrické vlastnosti [29].

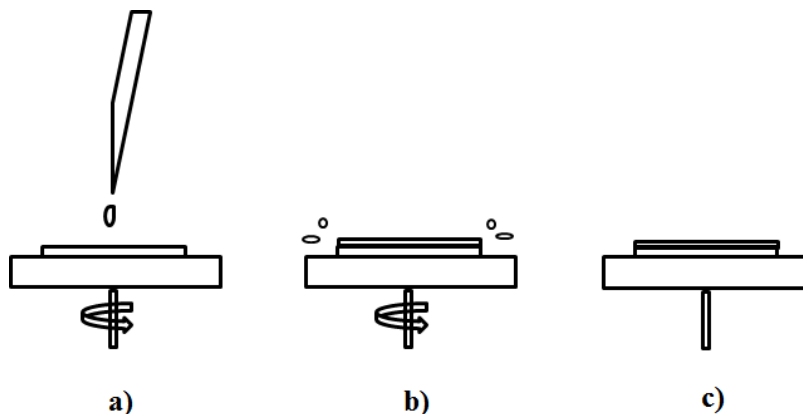
2 PŘÍPRAVA TENKÝCH VRSTEV Z VODIVÝCH POLYMERŮ

Technologie přípravy tenkých vrstev poskytují vrstvy o tloušťce od několika desítek nanometrů až po jednotky mikrometrů. Charakteristikou tenkých vrstev jsou odlišné fyzikální vlastnosti ve srovnání s objemovým materiálem. Důvodem je projev sil působících na molekulární až atomární úrovni. Vliv na fyzikální vlastnosti tenkých vrstev má i samotná deponiční technologie, která často probíhá při termodynamicky nerovnovážných podmínkách a způsobuje vznik metastabilních fází. Velmi důležitou roli ve finálních vlastnostech tenké vrstvy může hrát také povaha substrátu, na který je daná vrstva deponována [30].

Pro nanášení tenkých vrstev z roztoků (případně prášku) se využívají technologie spin-dip- a spray-coating [32].

2.1 Spin coating

Podstata spočívá v nanesení roztoku deponované látky ve vhodném těkavém rozpouštědle na rotující substrát. Během rozlévání roztoku na rotující substrát dojde k částečnému odpaření rozpouštědla a odstředění deponovaného roztoku. Tloušťka vzniklé vrstvy je dána především rychlostí otáček substrátu, viskozitou a koncentrací deponovaného roztoku [31].



Obrázek 11 – Princip spin coatingu: a) nanesení roztoku na rotující substrát, b) odstředění roztoku, c) finální vrstva, překresleno podle [32].

2.2 Dip coating

Nanášení tenkých vrstev touto metodou je založeno na namáčení substrátu v roztoku deponované látky. Substrát se nejprve ponoří do roztoku deponované látky a následně je z něj vytahován konstantní rychlostí za definované teploty a atmosférických podmínek. V poslední fázi dochází k odpaření rozpouštědla a vytvoření souvislé a reprodukovatelné vrstvy, jejíž kvalita je určena pracovními podmínkami [32].

2.3 Spray coating

Spray coating je další technika, která umožňuje přípravu velmi kvalitních a velkoplošných tenkých vrstev na povrchy o různé morfologii a topologii. Principem je urychlování práškových částic nebo roztoku deponovaného materiálu tlakovým plynným médiem v trysce a rozstříkávání proti deponovanému povrchu. Výhodou spray coatingu oproti předešlým technikám je menší množství potřebné aktivní deponované složky [32].

3 CÍLE PRÁCE

Na základě zadání diplomové práce byla vypracována literární rešerše a pro praktickou část byly stanoveny tyto cíle:

- Vybrat vodivé materiály pro tenké vrstvy a dále vhodné dopanty těchto materiálů,
- připravit modifikované tenké vrstvy a charakterizovat je,
- vyhodnotit naměřená data a formulovat závěry z pozorovaných trendů.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Čištění substrátu

Příprava tenkých vrstev z vodivých polymerů vyžaduje celou řadu úkonů, které jsou nezbytné pro jejich kvalitu a reprodukovatelnost naměřených vlastností. Prvotní a zároveň jedna z nejdůležitějších fází je čištění substrátů, na které jsou tenké vrstvy deponovány. Povrchové nečistoty ve formě mastnoty či prachu snižují kvalitu nanesené vrstvy a mohou se výrazně projevit při její charakterizaci. Všechny použité substráty byly z tohoto důvodu čištěny ve čtyřech krocích v různém prostředí a za působení ultrazvuku:

- 1 krok: destilovaná H_2O + cca 0,5 ml detergentu + 10 min ultrazvuk
- 2 krok: destilovaná H_2O + 10 min ultrazvuk
- 3 krok: etanol + 5 min ultrazvuk
- 4 krok: aceton + 5 min ultrazvuk

Mezi jednotlivými kroky byly substráty opakovaně proplachovány kapalinou, která tvořila prostředí v následujícím kroku.

Po ukončení kroku 4 byly substráty zabaleny do alobalu (nechlupaticích ubrousků) a v sušárně při teplotě $60\text{ }^\circ\text{C}$ zbaveny zbytků těkavých látek.

4.2 Příprava roztoku

4.2.1 MEH-PPV (+ CdS)

Pro účely depozice tenkých vrstev bylo připraveno 5 ml zhruba 1%-ho roztoku MEH-PPV. Odměrná baňka (i zátka) byla nejprve vyčištěna pomocí 65% HNO_3 , následně propláchnuta rozpouštědlem a vysušena. Do takto vyčištěné baňky bylo na základě vypočtené teoretické navážky odváženo přesné množství čistého MEH-PPV. Jako rozpouštědlo byla použita směs chloroformu a toluenu v objemovém poměru 1:1, kterým se odměrná baňka pomocí pipety doplnila po rysku. Následně byla celá baňka zabalena do alobalu a homogenita roztoku se zvýšila, nejprve 2 hodinami v ultrazvuku a poté 4 hodinami na elektromagnetické míchače při 500 ot/min. Finální krok představovala filtrace roztoku přes PVDF stříkačkové filtry o průměru pórů $0,45\text{ }\mu\text{m}$. Takto připravený roztok byl již vhodný pro depozici.

Tabulka 1 - Charakteristika roztoku č.1MEH-PPV – (chloroform/toluen – 1:1)

Objem roztoku [ml]	5
Skutečná navážka [g]	0,0504

Pro modifikaci bylo dále připraveno 10 ml asi 1% roztoku MEH-PPV. Tento roztok se následně použil k přípravě 4 modifikovaných roztoků s různými přísadami CdS 480 o koncentraci CdS 5 mg/ml.

Tabulka 2 – Charakteristika roztoku MEH-PPV – (chloroform/toluen – 1:1), použitého pro modifikaci

Objem roztoku [ml]	10
Skutečná navážka [g]	0,0997

Tabulka 3 – Složení jednotlivých modifikovaných roztoků MEH-PPV/CdS 480 a čistého 1%ho roztoku

Roztok č.	1% MEH-PPV [ml]	Přídavek CdS 480 [ml]	Objemový poměr 1% MEH-PPV: CdS 480	Obsah CdS v konečném roztoku [mg]	Hmotnostní poměr MEH-PPV:CdS
1.	2	0,5	4:1	2,5	8:1
2.	2	1,0	2:1	5,0	4:1
3.	2	1,5	4:3	7,5	20:7,5
4.	2	2,0	1:1	10	2:1
5.	2	0	-	0	-

4.2.2 Kopolymer silanu + Exalite 351

Nejprve byly připraveny 2 ml roztoku poly[(dimethyl-methylfenyl)silanu] v toluenu o hmotnostní koncentraci 1 %. Do čisté odměrné baňky bylo naváženo potřebné množství kopolymeru a doplněno 2 ml toluenem po rysku. Poté byl roztok zabalen do alobalu a 1 hodinu sonifikován. Samotná modifikace se prováděla tak, že do další odměrné baňky byl navážen Exalite 351 a přes stříkačkový filtr poté přidán 1% roztok kopolymeru. Konečná homogenizace se zajistila ještě 15 min v ultrazvuku.

Tabulka 4 – Složení modifikovaného roztoku polysilan/Exalite 351

Objem toluenu [ml]	2
Skutečná navážka kopolymeru [g]	0,0201
Skutečná koncentrace kopolymeru [hm. %]	1,005
Skutečná navážka Exalite 351 [g]	0,0104
Kopolymer : Exalite 351 (hmotnostně)	2 : 1

4.3 Příprava tenkých vrstev

Depozice všech tenkých vrstev byla prováděna na spin coatru Laurel, model WS-400BZ. Všeobecný princip této metody znázorňuje Obrázek 9.

4.3.1 Depozice MEH-PPV (+CdS)

Jako základní substrát byly použity 2 druhy materiálu – QG (quarz glass) a ITO ($\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sn}_2\text{O}_3$), na které byly nanесeny vrstvy jak čistého MEH-PPV tak modifikovaného různými přísadkami CdS 480. Na oba substráty byly vrstvy deponovány při rychlostech 2000, 3000, 4000, 5000 a 6000 rpm. Poté byly deponované substráty ponechány 5 h ve vakuové peci při 100 °C a tlaku 0,1 Barr. Přehled pořízených vrstev a jejich tloušťek nabízí tabulky 5 a 6.

Tabulka 5 – tloušťky vrstev při jednotlivých rychlostech depozice pro čistý a modifikovaný MEH-PPV na QG substrátu

QG - substrát	Tloušťka [nm]				
	2000 rpm	3000 rpm	4000 rpm	5000 rpm	6000 rpm
MEH-PPV	96	59	52	45	39
0,5 ml CdS 480/MEH-PPV	66	47	47	43	39
1,0 ml CdS 480/MEH-PPV	54	42	39	32	28
1,5 ml CdS 480/MEH-PPV	52	43	34	29	26
2,0 ml CdS 480/MEH-PPV	33	25	25	23	21

Tabulka 6 – tloušťky vrstev při jednotlivých rychlostech depozice pro čistý a modifikovaný MEH-PPV na ITO substrátu

ITO - substrát	Tloušťka [nm]				
	2000 rpm	3000 rpm	4000 rpm	5000 rpm	6000 rpm
MEH-PPV	98	84	70	57	54
0,5 ml CdS 480/MEH-PPV	75	73	49	49	43
1,0 ml CdS 480/MEH-PPV	62	39	34	30	29
1,5 ml CdS 480/MEH-PPV	43	36	32	27	23
2,0 ml CdS 480/MEH-PPV	31	26	25	21	20

4.3.2 Polysilan (+ Exalite 351)

Tenké vrstvy kopolymeru byly nanášeny na monokrystalický křemíkový substrát a to při rychlostech 1000, 1500, 2000 a 2500 rpm. Nejprve se připravily vrstvy čistého kopolymeru a posléze modifikovaného přídavkem Exalite 351.

Tabulka 7 – tloušťky vrstev kopolymeru na QG substrátu při jednotlivých rychlostech

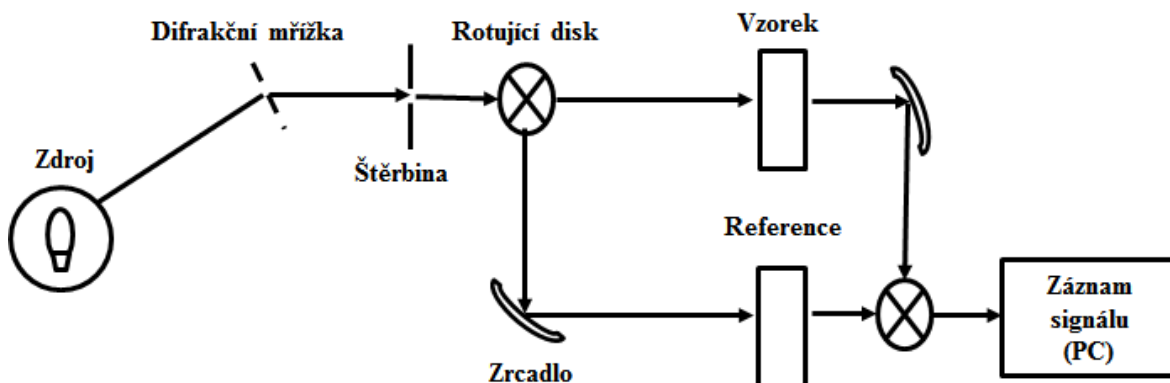
QG - substrát	Tloušťka [nm]			
	1000 rpm	1500 rpm	2000 rpm	2500 rpm
Kopolymer PSi	54	34	23	21
Kopolymer PSi/Exalite 351	108	54	101	62

4.4 Měření vlastností připravených vrstev

Vlastností všech připravených tenkých vrstev byly charakterizovány pomocí UV-VIS absorpční spektrometrie, fluorimetrie a nakonec byly měřeny jejich tloušťky na mechanickém profilometru.

4.4.1 UV-VIS absorpční spektroskopie

Měření všech UV-VIS absorpčních spekter probíhalo na dvoupaprskovém spektrometru UV-Visible Spectrophotometer: Cary 300 Conc. Přibližné schéma provedení dvoupaprskového spektrometru je na Obrázku 11.

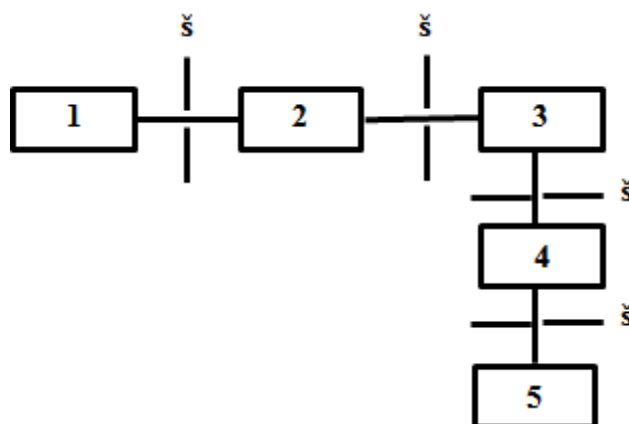


Obrázek 12 – Základní schéma dvou-paprskového spektrometru, překresleno dle [33]

Podmínky měření při UV-VIS spektroskopii: transmisní mód, laboratorní teplota 25 °C.

4.4.2 Fluorimetrie

Emisní a excitační spektra byla měřena na fluorimetru FSL 920 (Edinburgh Instruments) při tlaku 1 Pa a teploty 25 °C.



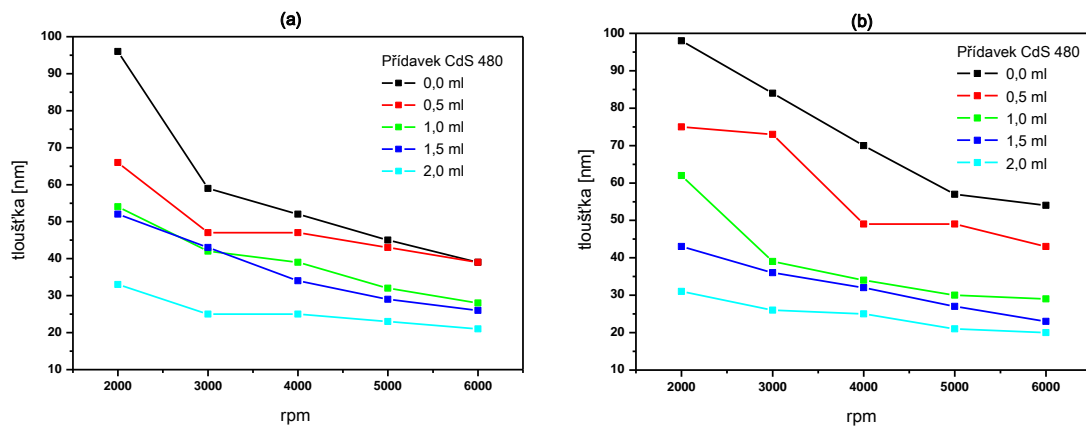
Obrázek 13 – Schéma jedno-paprskového fluorimetru: 1) Zdroj záření (excitačního), 2) excitační monochromátor, 3) prostor pro vzorek, 4) emisní monochromátor, 5) detektor, š – příslušné štěrbiny, překresleno podle [34].

4.4.3 Profilometrie

Měření tloušťek všech charakterizovaných vrstev probíhalo na mechanickém profilometru Taylor Hobson – Talystep za laboratorní teploty 25 °C.

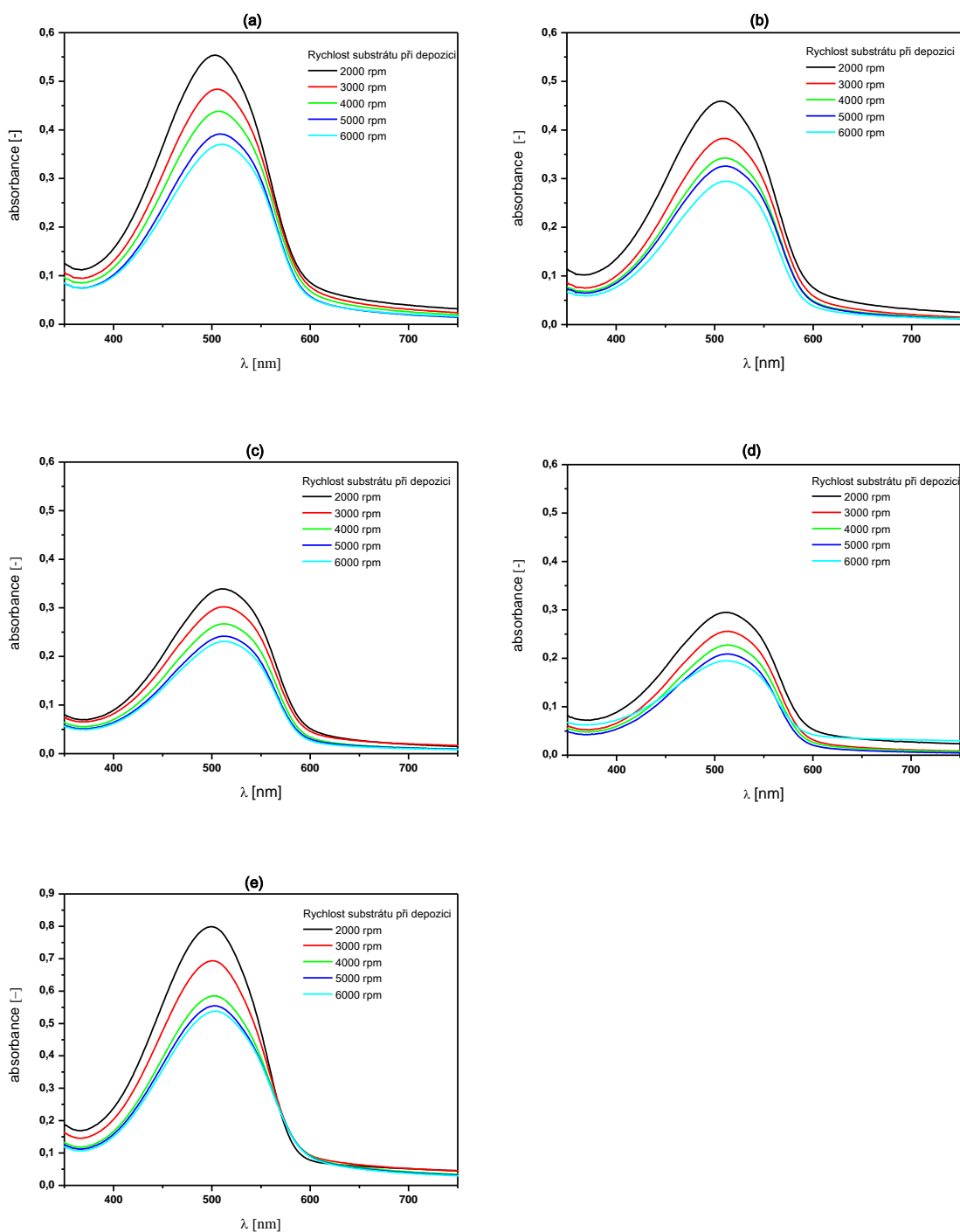
5 VÝSLEDKY

5.1 Vliv procesních podmínek a obsahu dopantu na tloušťky vrstev



Obrázek 14 – závislosti tlouštěk vrstev na různých rychlostech depozice a obsahu CdS v MEH-PPV. (a) na substrátu QG, (b) na substrátu ITO.

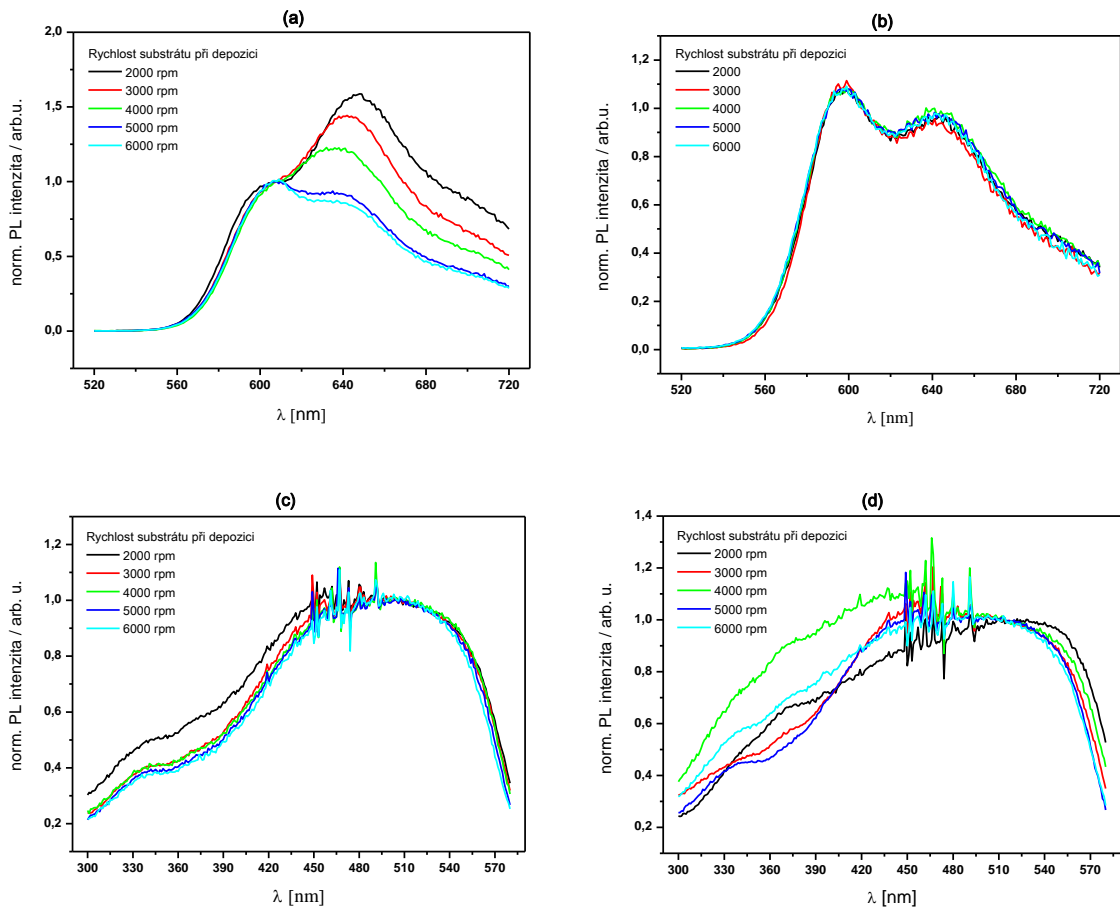
5.2 UV-VIS absorpční spektra MEH-PPV modifikovaného MEH-PPV



Obrázek 15 – absorpční spektra MEH-PPV s různými objemovými přídávky CdS 480 k 1%-nímu roztoku MEH-PPV – (a) 0,5 ml, (b) 1,0 ml, (c) 1,5 ml CdS, (d) 2,0 ml a (e) čistý 1% MEH-PPV.

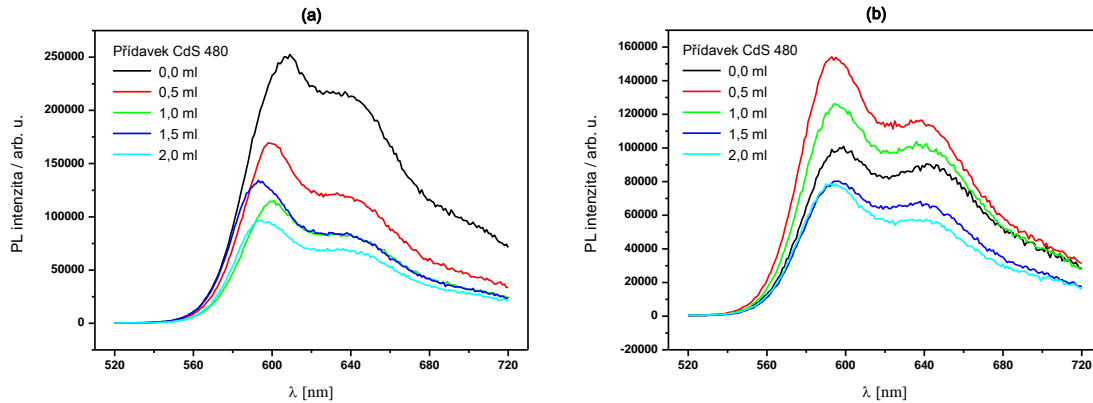
5.3 Optoelektrické vlastnosti MEH-PPV

5.3.1 Vliv procesních podmínek na optoelektrické vlastnosti MEH-PPV



Obrázek 16 – emisní spektra (a, b) čistého MEH-PPV při $\lambda_{\text{ex}} = 510$ nm a excitační spektra (c, d) při $\lambda_{\text{em}} = 590$ nm. (a), (c) – na substrátu QG a (b), (d) – na substrátu ITO.

5.3.2 Vliv obsahu CdS na optoelektrické vlastnosti MEH-PPV



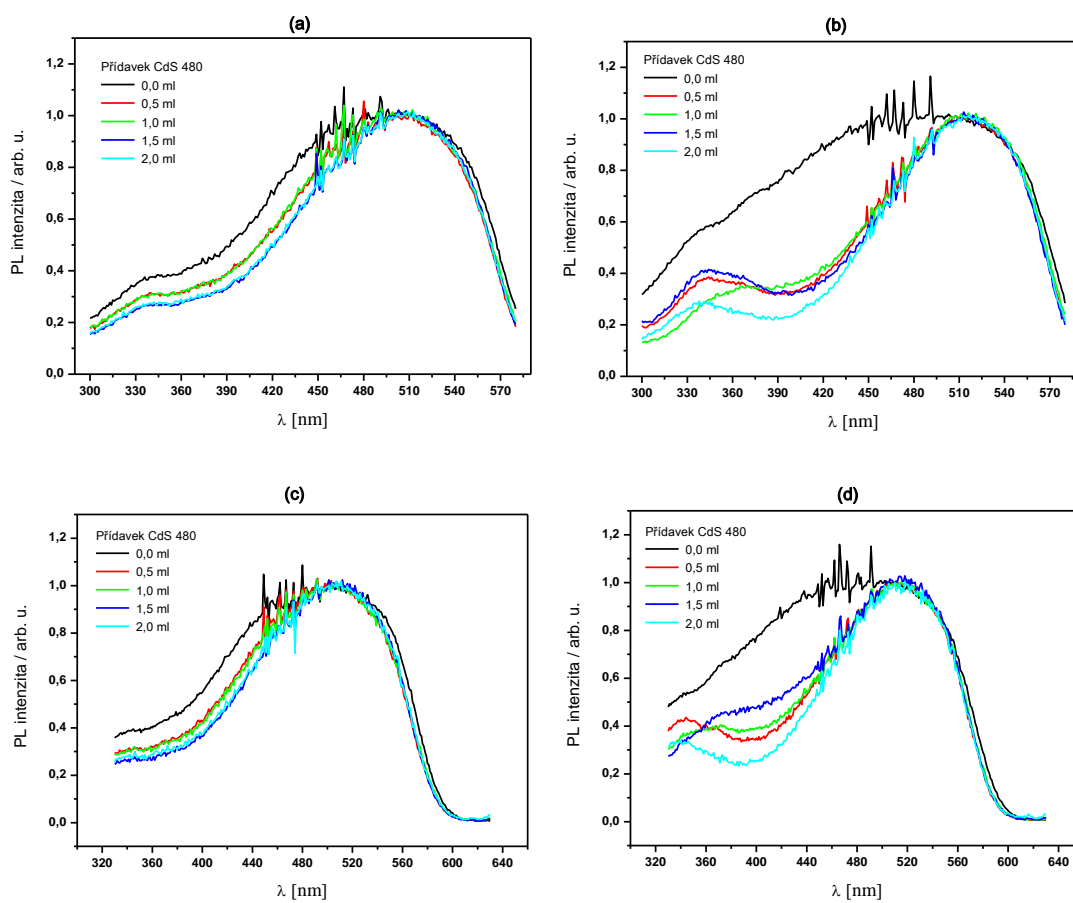
Obrázek 17 – emisní spektra MEH-PPV s různým přidavkem CdS při $\lambda_{\text{ex}} = 510$ nm. (a) – na substrátu QG a (b) – na substrátu ITO.

Tabulka 8 – vybrané tloušťky vrstev pro porovnání vlivu obsahu CdS na optoelektrické vlastnosti MEH-PPV na obou substrátech

Přidavek CdS 480 [ml]	QG tloušťka vrstvy [nm]	ITO tloušťka vrstvy [nm]
0	39	54
0,5	43	43
1,0	42	39
1,5	43	43
2,0	33	31

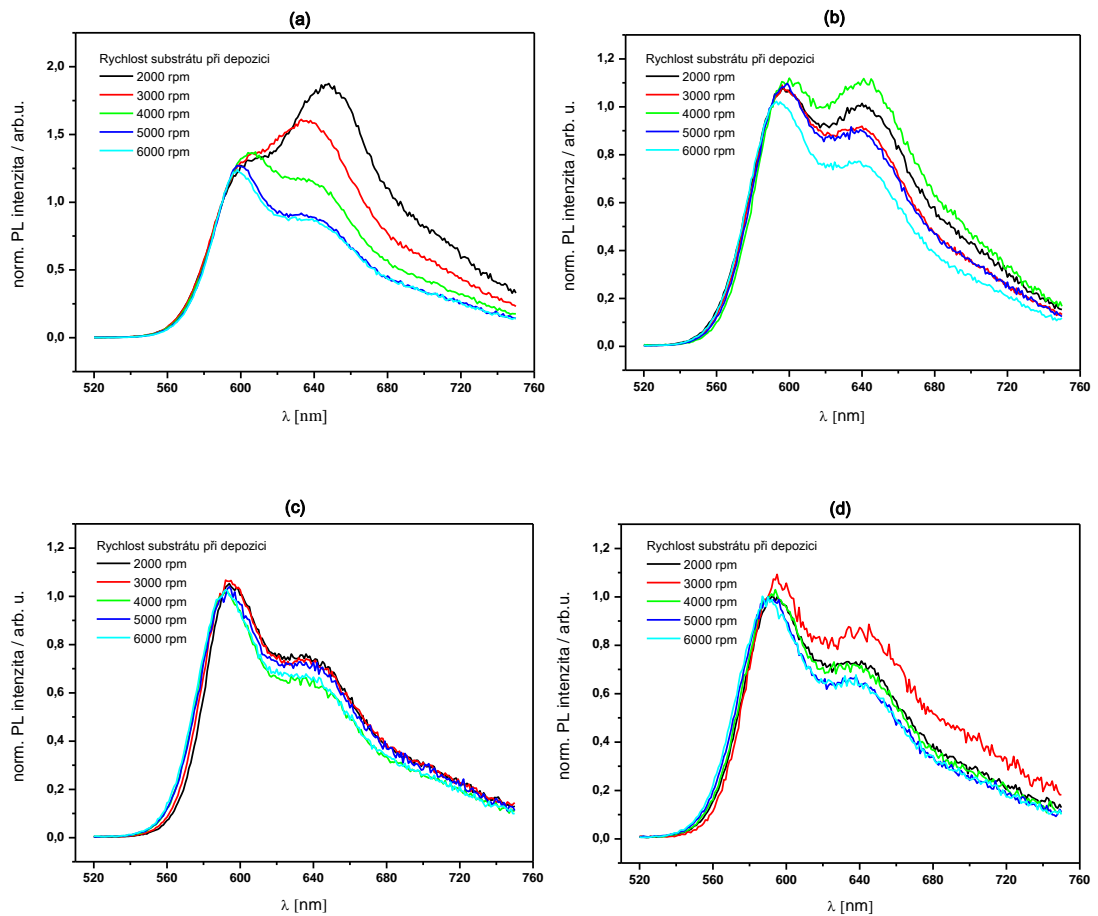
Tabulka 9 – Odečtené polohy emisního peaku pro QG při rostoucím obsahu CdS

Přidavek CdS 480 [ml]	λ [nm] při PL_{max}
0,0	609
0,5	598
1,0	601
1,5	593
2,0	594

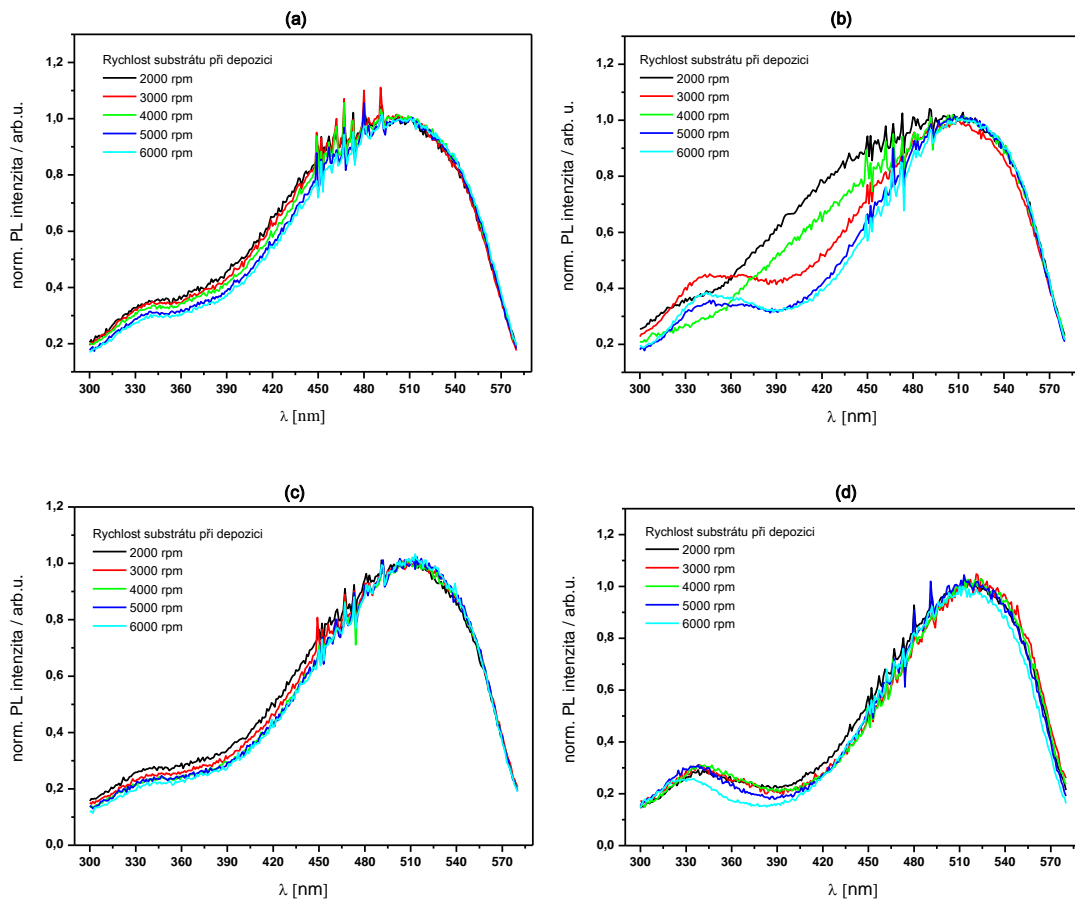


Obrázek 18 – excitační spektra MEH-PPV s různým přídavkem CdS, (a), (b) při emisi 590 nm, (c), (d) při emisi 640 nm, pro substráty (a), (c) – substrát QG a (b), (d) - substrát ITO.

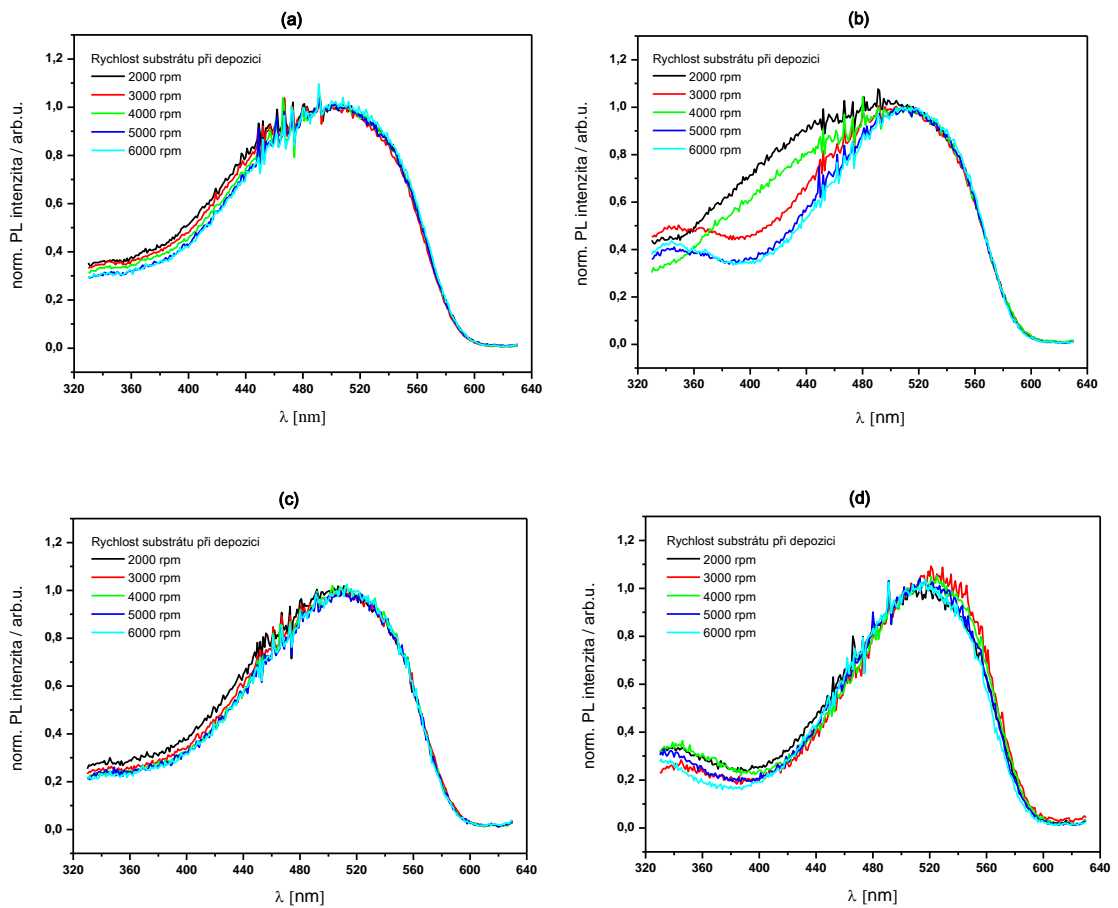
5.3.3 Vliv tloušťky vrstvy na optoelektrické vlastnosti modifikovaného MEH-PPV



Obrázek 19 – emisní spektra MEH-PPV různě tlustých vrstev pro přídavky CdS 0,5 ml (a, b) a 2 ml (c, d) při $\lambda_{ex} = 510$ nm. (a, c) – na substrátu QG a (b, d) – na substrátu ITO.



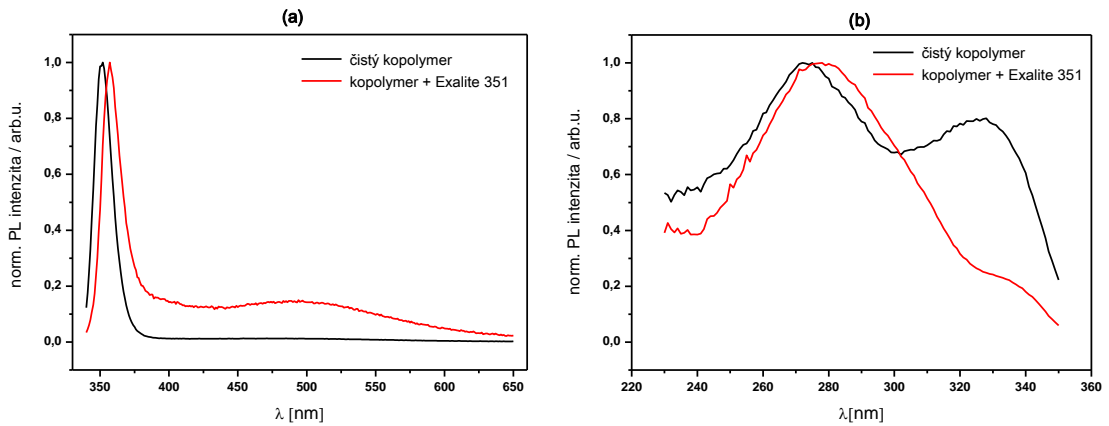
Obrázek 20 – excitační spektra MEH-PPV různě tlustých vrstev pro přídavky CdS 0,5 ml (a, b) a 2 ml (c, d) při $\lambda_{em} = 590$ nm. (a, c) – na substrátu QG a (b, d) – na substrátu ITO.



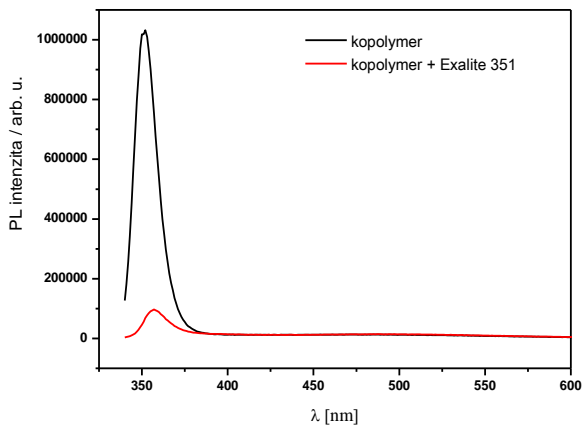
Obrázek 21 – excitační spektra MEH-PPV různě tlustých vrstev pro přídavky CdS 0,5 ml (a, b) a 2 ml (c, d) při $\lambda_{em}=640$ nm. (a, c) – na substrátu QG a (b, d) – na substrátu ITO.

5.4 Vliv dopantu na optoelektrické vlastnosti polysilanu

5.4.1 Fluorescenční spektra polysilanu a dopovaného polysilanu



Obrázek 22 – Emisní spektra (a) při $\lambda_{ex} = 330$ nm a excitatční spektra (b) při $\lambda_{em} = 360$ nm polysilanu a modifikovaného polysilanu.



Obrázek 23 – emisní spektra při $\lambda_{ex} = 330$ nm kopolymeru a kopolymeru s Exalitem 351, v absolutních hodnotách.

6 DISKUZE VÝSLEDKŮ

6.1 Vliv procesních podmínek a obsahu dopantu na tloušťky vrstev

Grafické znázornění těchto závislostí nabízí Obrázek 14. Ze závislostí je zřejmé, že rostoucí rychlost rotace substrátu při depozici má za následek tvorbu čím dál tenčích vrstev, protože odstředivé síly působící při vyšších rychlostech neumožní roztoku deponované látky patřičnou fixaci k substrátu a roztok je odstředován ze substrátu pryč. V ideálním případě by tato závislost měla exponenciálně klesat, což je patrné především u substrátu QG. Situace na substrátu ITO je poněkud odlišná a dochází k jistým odchylkám, které mohou být zapříčiněny především větší drsností tohoto povrchu.

Další vliv na tloušťku může mít přídavek CdS, který způsobuje také pokles tloušťky, ale situace je zkomplikovaná současným vlivem třech faktorů – množstvím CdS 480, aktuální koncentrací roztoku MEH-PPV a otáčkami a není možno určit, který má majoritní vliv.

6.2 UV-VIS absorpční spektra MEH-PPV a modifikovaného MEH-PPV

Výsledky z UV-VIS absorpční spektroskopie jasně vypovídají o vlivu tlouštěk vrstev na absorpční vlastnosti. Maximální je absorpce u čistého MEH-PPV, kde jsou tloušťky vrstev největší, viz Tabulka 6. Zajímavý trend je pozorován u hodnot maxima absorpce. S klesající tloušťkou je pozorován jeho batochromní posun k vyšším vlnovým délkám, jak ukazuje Tabulka 10. Tento pozorovaný jev může být vysvětlen jako změna konjugací délky polymeru, přičemž tato délka může být daleko větší v tlustších vrstvách, a tak mohou být absorbovány i fotony s kratší vlnovou délkou a vyšší energií. Naopak v tenkých vrstvách může být konjugovaná délka výrazně kratší, a to jak z důvodu menšího objemu hmoty a pravděpodobnosti termodynamicky výhodného uložení řetězců, tak i z důvodu větší pravděpodobnosti výskytu defektů, které konjugaci řetězce narušují (nečistoty, roztrhnutí řetězce apod.) [35, 36]. Při větším množství CdS posun maxima absorpce již nenastává, protože vznikají vrstvy s obdobnou tloušťkou (Tabulka 6).

Tabulka 10 – Přehled hodnot maximální absorpce pro čistý MEH-PPV a jednotlivé přísady CdS 480, při procesních podmínkách odečtené z UV-VIS absorpčních spekter (chyba měření ± 1 nm).

QG - substrát	λ pro Abs _{max} [nm]				
	2000 rpm	3000 rpm	4000 rpm	5000 rpm	6000 rpm
MEH-PPV	499	501	502	502	503
0,5 ml CdS 480/MEH-PPV	503	506	507	509	511
1,0 ml CdS 480/MEH-PPV	507	509	511	511	511
1,5 ml CdS 480/MEH-PPV	510	512	512	512	512
2,0 ml CdS 480/MEH-PPV	512	514	512	513	512

6.3 Optoelektrické vlastnosti MEH-PPV

6.3.1 Vliv procesních podmínek na optoelektrické vlastnosti MEH-PPV

Na emisních spektrech na substrátu QG, Obrázek 14 (a), je dobře patrné, že tloušťka vrstvy významně ovlivňuje fotoluminiscenci MEH-PPV. U tlustých vrstev dominuje efekt intermolekulární rekombinace excitonu a s ní je spojená i emise záření na vyšších vlnových délkách (640 nm). Naproti tomu u vrstev tenkých hraje hlavní roli intramolekulární rekombinace excitonu produkující luminiscenci s vyšší energií emise. Pozorovaný vývoj spekter, kdy se mění poměr mezi píky na přechodech 0-0 (odpovídající rekombinaci intramolekulární) a 0-1 (intermolekulární rekombinace) dává usuzovat, že při dostatečné tloušťce vrstvy je upřednostňován mezimolekulární přechod a rekombinace excitonu a tím emise červeného světla. S klesající tloušťkou vrstvy se poměr mění a začíná převládat rekombinace intramolekulární. Tento fenomén tak může být spojen s konjugací délkou řetězců, kdy v tlustých vrstvách bude výrazně delší, a exciton tak může putovat podél řetězce až k místům, kde za vhodných okolností může přeskočit na jinou molekulu. Za vhodné okolnosti lze považovat neexistenci defektů, vhodnou orientaci makromolekul a postranních substituentů [37].

Substrát ITO se chová poněkud složitěji, neboť u aplikací s tenkými vrstvami vystupuje jako anoda a zásobuje daný systém dírami (+). Jelikož MEH-PPV je vodič děr, systém je jimi dobře zásoben a exciton nemá dostatek času putovat podél konjugovaného systému a nedochází k intermolekulárnímu transportu ani u tlustých vrstev. Rekombinace excitonů probíhá hlavně na 0-0 přechodu, jak je vidět v Obrázku 16 (b).

U excitačních spekter na substrátu QG nedochází k žádným odchylkám v závislosti na tloušťce vrstvy. U substrátu ITO se již odchylky ve spektrech vyskytují. Tyto odchylky by mohly být vysvětleny dopováním systému dírami právě z ITO substrátu.

6.3.2 Vliv obsahu CdS na optoelektrické vlastnosti MEH-PPV

Pro zjištění vlivu CdS na luminiscenci MEH-PPV byly vybrány spektra filmů přibližně stejné tloušťky (Tabulka 8), aby byl odstraněn vliv tloušťky popsaný výše.

Přídavek lumidotu CdS 480 na substrátu QG ovlivňuje optoelektrické vlastnosti MEH-PPV požadovaným způsobem (s ohledem na fotovoltaiku) – působí jako zhášec luminiscence a potlačuje zářivou rekombinaci čistého polymeru. Tento efekt je v souladu s literaturou [38] a potvrzuje děje, které se v systému MEH-PPV/CdS odehrávají. CdS funguje jako akceptor elektronů a po excitaci je odebírá z řetězce polymeru. Díry na polymeru zůstávají a tak se snižuje pravděpodobnost jejich rekombinací a následné emise.

U excitačních spekter (Obrázek 18) se vliv CdS projevuje především u vrstev na substrátu ITO, kde se objevuje malý excitační pík v oblasti 350 nm oproti čistému MEH-PPV.

6.3.3 Vliv tloušťky na optoelektrické vlastnosti modifikovaného MEH-PPV

Závislost tloušťky na optoelektrické vlastnosti modifikovaného MEH-PPV se projevuje stejně jako u čistého MEH-PPV. U vrstev s nízkým obsahem CdS v MEH-PPV, kde ještě vznikají vrstvy tlusté dostatečně na to, aby se projevil intermolekulární přechod excitonů a jeho následná rekombinace. Opět dochází k vývoji poměrů mezi píky 0-0 a 0-1. U vrstev s vyšším obsahem CdS vznikají vrstvé tenké (Tabulka 6) a významná je především intramolekulární rekombinace excitonů. U vrstev na substrátu ITO a u excitačních spekter je situace podobná jako v interpretaci v Podkapitole 6.3.1.

6.4 Vliv dopantu na optoelektrické vlastnosti polysilanu

Z Obrázku 22 je zřejmý fakt, že dopant Exalite 351 ovlivňuje jak emisní, tak excitační chování daného polysilanu. U emisního spektra dopant způsobuje malý batochromní posun maxima píku. U excitačního spektra je vliv dopantu daleko významnější. U prvního excitačního píku (na 275 nm) je mírný posun k vyšším vlnovým délkám oproti čistému polysilanu. Ovšem u druhého excitačního píku (330 nm) je změna značná tak, že v poměru k prvnímu se stává málo významným, až téměř zanedbatelným oproti čistému polymeru.

Obrázek 23 dále vypovídá o tom, že emise polymeru je po přidavku dopantu významně zhasena.

Tato pozorovaná fakta by se dala interpretovat obdobně jako v případě MEH-PPV. Exalite 351 pokud by zde fungoval jako akceptor excitovaných elektronů, docházelo by k disociaci excitonu a na hlavním polymerním řetězci by zůstávaly díry, což je podpořeno faktem, že polysilany jsou polovodiče typu p [39]. Otázkou zůstává, jakou roli hraje přednostní excitační vlnovou délkou 275 nm ve vztahu především k fotodegradabilitě polysilanu.

7 ZÁVĚR

Z výsledků provedené charakterizace připravených tenkých vrstev z čistého materiálu MEH-PPV a modifikovaného MEH-PPV pomocí nanočástic sulfidu kademnatého a dále vrstev z vybraného polysilanu a poté vrstev modifikovaného polysilanu pomocí látky Exalite 351 vyplývají následující poznatky.

Procesní podmínky, tedy rychlost substrátu při depozici vrstev metodou spin coatingu zásadně ovlivňují optoelektrické vlastnosti jak čistého, tak i modifikovaného MEH-PPV. Pokud totiž vznikají vrstvy tlusté (50 – 100 nm), pak se začíná v emisních spektrech projevat vliv intermolekulární rekombinace excitonů, což může být dáno dostatečnou konjugací délkou na řetězcích polymeru, které jsou navíc při dostatečné tloušťce vrstvy v určitém objemu mezi sebou v kontaktu, a tak může být konjugací délka prodlužována. Naopak u tenkých vrstev (pod 50 nm), kde se konjugací délka zkracuje, převládá v emisních spektrech vliv hlavně intramolekulárních rekombinací excitonů.

Dále platí, že při dopování polymeru MEH-PPV závisí optoelektrické vlastnosti na obsahu dopantu. Čím větší je obsah dopantu v systému, tím se intenzita luminiscence u MEH-PPV snižuje. To je dáno povahou obou látek, přičemž CdS působí v systému jako akceptor excitovaných elektronů a disociuje exciton a brání tak rekombinaci elektronů a děr na řetězci MEH-PPV.

Modifikace polysilanu pomocí Exalite 351 má za následek výrazné snížení luminiscence polysilanu. U excitačních spekter je výrazné potlačení excitace zářením o vlnové délce 330 nm. Pozorované jevy mohou být interpretovány obdobně jako v případě MEH-PPV/CdS, tedy že Exalite 351 působí v polysilanu jako zhášec luminiscence.

Další výzkum v oblasti modifikace optoelektrických vlastností MEH-PPV by měl být směřován ke zjišťování vztahů mezi tloušťkou vrstvy, délkou konjugace systému a difúzní délkou excitonu, neboť takové poznatky by mohly umožnit řízené luminiscenční vlastnosti tohoto materiálu.

Pro další výzkum v oblasti modifikace polysilanů se jeví zajímavou a atraktivní možností využití molekulárních látek jako zhášeců luminiscence polysilanů, a tak možnost rozšíření aplikovatelnosti tohoto materiálu ve fotovoltaice, kde by se využily jeho elektrické vlastnosti.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] STENGER-SMITH, John D. Intrinsically Electrically Conducting Polymers. Synthesis, Characterization and their Application. *Prog. Polym. Sci.* 1998, č. 23, s. 57-79.
- [2] STUBB, H., E. PUNKKA a J. PALOHEIMO. Electronic and Optical Properties of Conducting Polymer Thin Films. *Material Science and Engineering.* 1993, č. 10, s. 85-140.
- [3] O. PIERSON, Hugh. *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes: Properties, Processing and Application.* New Jersey: Noyes Publication, 1993. ISBN 0-8155-1339-9.
- [4] PFLÉGER, Jiří. *Polymerní Nanostruktury v Optoelektronice.* Praha: Akademie věd České republiky, 2006. ISBN 80-86675-08-4.
- [5] SPERLING, L.H. *Introduction to Physical Polymer Science, 4th Edition.* New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2006. ISBN 978-0-471-70606-9.
- [6] T. GRAHN, Holger. *Introduction to Semiconductor Physics.* London: World Scientific Publishing, 1999. ISBN 981-02-3302-7.
- [7] OPAVA, Zdeněk. *Chemie kolem nás.* Praha: Albatros, 1986. ISBN 13-751-86.
- [8] CAMPBELL, S. A. Conducting Polymer Coatings in Electrochemical Technology: Part 1 – Synthesis and Fundamental Aspects. *Transactions of the Institute of Metal Finishing.* 2007, č. 5, s. 237-244. DOI: 10.1179/174591907X229671.
- [9] FURAKAWA, Yukio. *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices: Electronic Spectra of Conjugated Polymers and Oligomers.* Los Angeles: Academic Press, 2001, s. 303-318. ISBN 0-12-513758-3.
- [10] FREUND, Michael S. a Bhavana DEORE. *Self-Doped Conducting Polymers.* Chichester: John Wiley and Sons Ltd, 2007. ISBN 978-0-470-02969-5.
- [11] MILLER, Steven Lawrence. *Towards Room Temperature Processed and Completely Flexible Organic Photovoltaics.* New Jersey, 2008. Doctoral Thesis. Rutgers The State University of New Jersey.

- [12] Photoluminescence and Electroluminescence in Conjugated Electronic System. *Synthetic Metals*. 1993, č. 1, s. 4031-4040. ISSN 0379-6779. DOI: 0379-6779/93/\$6.00.
- [13] Dual-function Semiconducting Polymer Devices: Light-Emitting and Photodetecting Diodes. *Applied Physics Letters*. 1994, č. 6. DOI: 10.1063/1.111885.
- [14] SINGH NALWA, Hari. *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*. Los Angeles, California: Academic Press, 2001. ISBN 0-12-513758-3.
- [15] BURROUGHES, J.H. Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers. *Nature*. 1990, č. 347, 539 - 541. DOI: 10.1038/347539a0.
- [16] J. BRABEC, Christoph. Plastic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*. 2001, č. 1. DOI: 10.1002/1616-3028.
- [17] FEAST, W. J. Synthesis, Processing and Material Properties of Conjugated Polymers. *Polymer*. 1996, roč. 37, č. 22, s. 5017-5047. DOI: 0032-3861/96/.
- [18] PEREPICHKA, D., PEREPICHKA, I., MENG, H., et al. Light emitting polymers, 2004, p.150.
Dostupné na: <http://voh.chem.ucla.edu/vohtar/fall04/classes/285/pdf/LEP-o3d.pdf>
- [19] MARTIN, S. J. Electroabsorption Studies of PPV and MEH-PPV. *Optical Materials*. 1998, č. 9, s. 88-93. DOI: 10.1016/S0925-3467(97)00153-5.
- [20] CHOCHOS, Christos L. How the Structural Deviations on the Backbone of Conjugated Polymers Influence Their Optoelectronic Properties and Photovoltaic Performance. *Progress in Polymer Science*. 2011, č. 36, 1326– 1414. DOI: 10.1016.
- [21] KUMAR, Pradeep. Formation of Oriented Nanostructures from Single Molecules of Conjugated Polymers in Microdroplets of Solution: The Role of Solvent. *Macromolecules*. 2004, č. 37, s. 6132-6140. DOI: 10.1021/ma048917w.
- [22] NEEF, J., FERRARIS, P. MEH-PPV: Improved Synthetic Procedure and Molecular Weight Control, *Macromolecules*, 2000, Volume 33, p. 2311-2314.
- [23] URBÁNEK, Pavel. *Fotodegradace polysilanů*. Zlín, 2010. Diplomová práce. Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Ivo Kuřitka.

- [24] MONZIR, Abdel-Latif. *Molecular Luminescence Spectroscopy. Islamic Univerzity of Gaza* [online]. 2003 [cit. 2012-05-12].
Dostupné z: <http://www.monzir-pal.net/Instrumental%20Analysis/Contents/.htm>
- [25] SINGH, Yaduvir a Swarajya AGHNIHOTRI. *Semiconductor Devices*. New Delhi: International Publishing House, 2009. ISBN 978-93-80026-12-1.
- [26] KNOLL, Wolfgang a Rigoberto C. ADVINCULA. *Functional Polymer Films: Volume I: Preparation and Patterning*. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. ISBN 13: 978-3-527-32190-2.
- [27] KUMAR, D. *Advances in Conductive Polymers. Eur. Polym. J.* 1998, č. 8, s. 1053-1060.
- [28] MARK, James E., Harry R. ALLCOCK a Robert WEST. *Inorganic Polymers*. Oxford: Oxford University Press, Inc., 2005. ISBN 13 978-0-19-513119-2.
- [29] NEŠPŮREK, S. Polysilanes - advanced materials for optoelectronics. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2005, č. 1, 223 - 230.
- [30] Přednášky a studijní materiály. *Západočeská Univerzita v Plzni, Fakulta strojní - Oddělení povrchového inženýrství* [online]. 2006 [cit. 2012-05-17]. Dostupné z: <http://www.ateam.zcu.cz/prostudenty.html>
- [31] FRYDRYCH, Jiří. Portál moderní fyziky. Portál moderní fyziky [online]. 2011 [cit. 2012-05-17]. Dostupné z: <http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/semCVN/2011/SpinCoating.pdf>
- [32] Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemicko-inženýrská [online]. 2011 [cit. 2012-05-17]. Dostupné z: http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/senzory/05_TechnologieCVD_%20PVD_PECVD_MOVPE_MBE.pdf
- [33] A Double Beam Absorbtion Spectrometer. *Chemguide: Helping you to understand Chemistry* [online]. 2011 [cit. 2012-05-17]. Dostupné z: <http://www.chemguide.co.uk/analysis/uvvisible/spectrometer.html>

- [34] NĚMCOVÁ I., ČERMÁKOVÁ L., RYCHLOVSKÝ P.: *Spektrometrické analytické metody I*. Praha: Karolinum, 2004. 166 s. ISBN 80-246-0776-X.
- [35] V. Sivaji Reddy et al.; Characteristics of MEH-PPV thin films on ITO electrode for organic light emitting diodes, Proc. of ASID'06, 8-12 Oct, New Delhi.
- [36] Martin, S.J. et al.; Electroabsorption studies of PPV and MEH-PPV; *Optical Materials* 9 (1998) 88-93.
- [37] Quan, S. et al.; Solvent and concentration effects on fluorescence emission in MEH-PPV solution; *European Polymer Journal* 42 (2006) 228–233.
- [38] Thanachayanont C. et al.; MEH-PPV/CdS Nanorod Polymer Solar Cells; *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 52, No. 5, May 2008, pp. 15401544.
- [39] Iwase M.; Fabrication and characterization of poly[diphenylsilane]-based solar cells; *Journal of Physics: Conference Series* 352 (2012) 012018.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PA	Polyacetylen
PANI	Polyanilin
PPy	Polypyrol
PPV	Polyfenylenvinylen
E_g	Šířka zakázaného pásu (Energy gap)
eV	Elektronvolt
HOMO	Nejvyšší obsazený molekulový orbital
LUMO	Nejnižší neobsazený molekulový orbital
UV	Ultrafialová oblast
VIS	Viditelná oblast
Arb. u.	Smluvené jednotky (Arbitrary unit)
OLED	Organická světlo emitující dioda (Organic light-emitting diode)
LED	Světlo emitující dioda (Light-emitting diode)
PVDF	Polyvinylidenfluorid
MPD	Metyl propanolát draselný
THF	Tetrahydrofuran
MEH-PPV	poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen vinylen]
MDMO-PPV	poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylen vinylen]
ITO	Indium tin oxide ($In_2O_3.Sn_2O_3$)
QG	Quarz glass
PL	fotoluminiscence
rpm	Revolution per minutes
λ_{ex}	Vlnová délka excitačního záření
λ_{em}	Vlnová délka emisního záření

Abs_{max}	Maximální absorbance
norm.	normalizovaná
n –	počet atomů v řetězci

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – Vodivost vybraných kovů a dopovaných konjugovaných polymerů, překresleno podle [10].	12
Obrázek 2 – a) Schéma rozložení p orbitalu, b) příslušná konjugace v řetězci <i>trans</i> – polyacetyleny, překresleno dle [11].	14
Obrázek 3 – (a) a (b) dvě možné formy konjugace a (c) vzniklý defekt na řetězci <i>trans</i> – polyacetyleny, překresleno podle [8].	15
Obrázek 4 – (a), (b) – formace konjugovaných struktur a (c), (d) – tvorba polaronu a bipolaronu v řetězci polypyrolu, překresleno dle [8].	16
Obrázek 5 – Jablonského diagram vyjadřující elektronové přechody a relaxace elektronů v energetických hladinách, překresleno podle [24].	17
Obrázek 6 – Strukturální vzorec PPV, překresleno podle [17].	19
Obrázek 7 – strukturální vzorec MEH-PPV, překresleno podle [17].	21
Obrázek 8 – Příprava MEH-PPV prostřednictvím Gilchovy syntézy, překresleno dle [22].	21
Obrázek 9 – struktura solárního článku s polymerním chromoforem, překresleno dle [26].	22
Obrázek 10 – Schéma Wurzovi syntézy, překresleno dle [23].	23
Obrázek 11 – Princip spin coatingu: a) nanosení roztoku na rotující substrát, b) odstředění roztoku, c) finální vrstva, překresleno podle [32].	25
Obrázek 12 – Základní schéma dvou-paprskového spektrometru, překresleno dle [33].	33
Obrázek 13 – Schéma jedno-paprskového fluorimetru: 1) Zdroj záření (excitačního), 2) excitační monochromátor, 3) prostor pro vzorek, 4) emisní monochromátor, 5) detektor, š – příslušné štěrby, překresleno podle [34].	33
Obrázek 14 – závislosti tloušťek vrstev na různých rychlostech depozice a obsahu CdS v MEH-PPV. (a) na substrátu QG, (b) na substrátu ITO.	34
Obrázek 15 – absorpční spektra MEH-PPV s různými objemovými přídávky CdS 480 k 1%-nímu roztoku MEH-PPV – (a) 0,5 ml, (b) 1,0 ml, (c) 1,5 ml CdS, (d) 2,0 ml a (e) čistý 1% MEH-PPV.	35
Obrázek 16 – emisní spektra (a, b) čistého MEH-PPV při $\lambda_{ex}= 510$ nm a excitační spektra (c, d) při $\lambda_{em}= 590$ nm. (a), (c) – na substrátu QG a (b), (d) – na substrátu ITO.	36

Obrázek 17 – emisní spektra MEH-PPV s různým přídatkem CdS při $\lambda_{ex}= 510$ nm. (a) – na substrátu QG a (b) – na substrátu ITO.	37
Obrázek 18 – excitační spektra MEH-PPV s různým přídatkem CdS, (a), (b) při emisi 590 nm, (c), (d) při emisi 640 nm, pro substráty (a), (c) – substrát QG a (b), (d) - substrát ITO.	38
Obrázek 19 – emisní spektra MEH-PPV různě tlustých vrstev pro přídatky CdS 0,5 ml (a, b) a 2 ml (c, d) při $\lambda_{ex}= 510$ nm. (a, c) – na substrátu QG a (b, d) – na substrátu ITO.....	39
Obrázek 20 – excitační spektra MEH-PPV různě tlustých vrstev pro přídatky CdS 0,5 ml (a, b) a 2 ml (c, d) při $\lambda_{em}= 590$ nm. (a, c) – na substrátu QG a (b, d) – na substrátu ITO.....	40
Obrázek 21 – excitační spektra MEH-PPV různě tlustých vrstev pro přídatky CdS 0,5 ml (a, b) a 2 ml (c, d) při $\lambda_{em}= 640$ nm. (a, c) – na substrátu QG a (b, d) – na substrátu ITO.....	41
Obrázek 22 – Emisní spektra (a) při $\lambda_{ex}= 330$ nm a excitační spektra (b) při $\lambda_{em}= 360$ nm polysilanu a modifikovaného polysilanu.....	42
Obrázek 23 – emisní spektra při $\lambda_{ex}= 330$ nm kopolymeru a kopolymeru s Exalitem 351, v absolutních hodnotách.....	42

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 - Charakteristika roztoku č.1MEH-PPV – (chloroform/toluen – 1:1).....	30
Tabulka 2 – Charakteristika roztoku MEH-PPV – (chloroform/toluen – 1:1), použitého pro modifikaci.....	30
Tabulka 3 – Složení jednotlivých modifikovaných roztoků MEH-PPV/CdS 480 a čistého 1%ho roztoku	30
Tabulka 4 – Složení modifikovaného roztoku polysilan/Exalite 351	31
Tabulka 5 – tloušťky vrstev při jednotlivých rychlostech depozice pro čistý a modifikovaný MEH-PPV na QG substrátu	31
Tabulka 6 – tloušťky vrstev při jednotlivých rychlostech depozice pro čistý a modifikovaný MEH-PPV na ITO substrátu	32
Tabulka 7 – tloušťky vrstev kopolymeru na QG substrátu při jednotlivých rychlostech.....	32
Tabulka 8 – vybrané tloušťky vrstev pro porovnání vlivu obsahu CdS na optoelektrické vlastností MEH-PPV na obou substrátech	37
Tabulka 9 – Odečtené polohy emisního peaku pro QG při rostoucím obsahu CdS	37
Tabulka 10 – Přehled hodnot maximální absorbance pro čistý MEH-PPV a jednotlivé přídavky CdS 480, při procesních podmínkách odečtené z UV-VIS absorpčních spekter (chyba měření ± 1 nm).....	44