

Příprava a vlastnosti tenkých vrstev polysilanů

Pavel Urbánek

Bakalářská práce
2008

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2007/2008

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Pavel URBÁNEK**

Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

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

Zásady pro vypracování:

1. Osvojte si techniku přípravy roztoků polysilanů, jejich čištění a vytváření směsí s molekulárními látkami.
2. Deponujte tenké polysilanové vrstvy a charakterizujte jejich vlastností s využitím spektroskopických technik dostupných na FT.
3. Studujte UV degradaci vrstev.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Miller, R.D., Michl, J.: Polysilane High Polymers. Chemical Reviews, 1989. 89(6) p. 1359–1410.
2. Skotheim, T.A., Elsenbaumer, R.L., Reynolds, J.R., Handbook of conducting polymers. 2nd ed. 1998, New York: M. Dekker. xiii, 1097 p
3. Zeigler, J.M.: One-Dimensional Sigma-Conjugated Polysilylenes – Science and Technology. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1990. 190 p. 265–282.
4. Michl, J., West, R., Chap. 18, in Silicon-containing polymers : the science and technology of their synthesis and applications, R.G. Jones, W. Ando and J. Chojnowski, Editors. 2000, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht ; Boston. p. xx, 768 p.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. et Ing. Ivo Kuřitka, Ph.D.

Centrum polymerních materiálů

Datum zadání bakalářské práce:

11. února 2008

Termín odevzdání bakalářské práce:

30. května 2008

Ve Zlíně dne 11. února 2008



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá přípravou a studiem vlastností tenkých vrstev polysilanů, a to především PMPSi. Byla zavedena techniky přípravy roztoků, jejich čištění a vytváření směsí s molekulárními látkami. Z těchto roztoků PMPSi byly nanášeny tenké vrstvy metodami spin coatingu a kapáním, které byly dále charakterizovány. Připravené vzorky byly podrobeny studiu UV degradace. Byl popsán vliv dopantu na průběh UV degradace.

Klíčová slova: Polysilan, poly(methyl-phenylsilan), tenká vrstva, UV degradace

ABSTRACT IN ENGLISH

Themes of this work are polysilanes (PMPSi) and preparation of polysilanes thin films and their characterization. Has been established technique of thin films preparation, their cleaning and solutions preparation with molecular substance. Next are methods of thin films deposition and their characterisation. Prepared samples were subject to study of UV degradation. Has been studied dope effect .

Keywords: Polysilany, poly(methyl-phenylsilan), thin film, UV degradation

Na tomto místě děkuji vedoucímu mé bakalářské práce Ing. et Ing. Ivu Kuřitkovi, Ph.D. za jeho cílené vedení k samostatné práci, za jeho odborný dohled a nespočet odborných rad z oblasti chemie a fyziky. Chci také poděkovat své rodině za trpělivost a veškerou podporu.

„K moudrosti a toleranci vede jediná cesta - přes poznání.“

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

Ve Zlíně

.....

OBSAH

ÚVOD	7
I TEORETICKÁ ČÁST	8
1 POLYSILANY	9
1.1 SYNTÉZA POLYSILANŮ.....	9
1.2 DIMENZIONALITA	11
1.3 σ KONJUGACE	12
1.4 OPTICKÉ VLASTNOSTI.....	14
1.5 DEGRADACE A METASTABILITA	16
1.6 UV DEGRADACE.....	19
2 CÍL BAKALÁŘSKÉ PRÁCE	20
II PRAKTICKÁ ČÁST	21
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	22
4 PŘÍPRAVA ROZTOKŮ	23
4.1 PŘÍPRAVA ROZTOKU PMPSI.....	23
4.2 ČIŠTĚNÍ ROZTOKŮ.....	24
4.3 DOPOVÁNÍ KRYSTALOVOU VIOLETÍ	24
5 DEPOZICE TENKÝCH VRSTEV A JEJICH CHARAKTERIZACE	26
5.1 PŘÍPRAVA KŘEMÍKOVÉHO SUBSTRÁTU	26
5.2 METODY DEPOZICE.....	26
5.2.1 Metoda spin coatingu	26
5.2.2 Metoda volného kapání	27
5.2.3 Série deponovaných vrstev	28
5.3 CHARAKTERIZACE VLASTNOSTÍ TENKÝCH VRSTEV	28
5.3.1 Tloušťka filmů.....	28
5.3.2 IR - spektra	29
6 FOTOLUMINISCENCE A UV DEGRADACE VRSTEV	31
7 SHRUTÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ	35
ZÁVĚR	37
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	38
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	43
SEZNAM OBRÁZKŮ	44
SEZNAM TABULEK	45
SEZNAM GRAFŮ	46

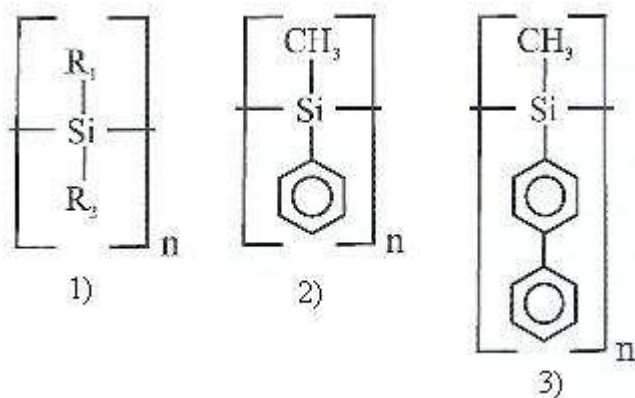
ÚVOD

Polysilany jsou zvláštní skupinou polymerních materiálů, neboť ve své struktuře kombinují stavbu molekuly typickou jednak pro kovy, tj. křemíkový řetězec, a zadruhé pro organické molekuly - postranní substituenty, ty jsou organické povahy. Na Obr. 1 je znázorněno několik ukázek včetně obecného vzorce.

Polysilany nejsou zvláštní jenom svou stavbou, ale především svými vlastnostmi. Jako jeden z mála polymerních materiálů dokáží vést elektrický proud, polysilany jsou funkčním molekulárním vodičem el. náboje. Další zajímavou vlastností je UV degradace tohoto materiálu a tvorba tzv. metastabilních stavů, k tomu se přidává za vhodných podmínek možnost vlastní regenerace.

Mezi hlavní metody zkoumání vlastností této skupiny materiálů patří světelná a IR spektroskopie - k charakterizaci materiálu a vzorků, dále katodoluminiscenční a photoluminiscenční metody k popsání degradačního průběhu a tvorby metastabilit.

Tyto materiály jsou zajímavé pro aplikaci především při vývoji a výrobě tzv. solar cells, jelikož už jediná molekula polysilanu dokáže absorbovat sluneční energii a vyzářit ji jako energii elektrickou, a široké uplatnění můžou mít v litografii.



Obrázek 1 Zástupci polysilanů - obecný vzorec polysilanu 1), strukturální vzorec PMPSi 2), strukturální vzorec PBMSi 3).

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYSILANY

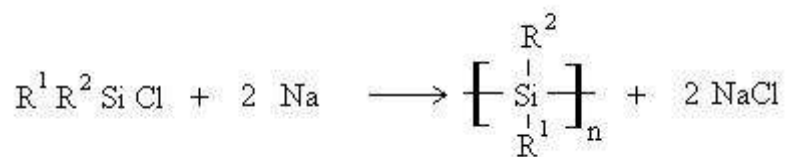
Tato kapitola udává krátký přehled o polysilanech a jejich vlastnostech.

V roce 1920 se poprvé povedlo syntetizovat polymery s křemíkovým hlavním řetězcem a různými postranními organickými skupinami podle Kippinga [1, 2]. Problémy s jejich charakterizací byly důsledkem malé pozornosti, jež se jim věnovala, a tyto polymery proto nenabýly praktického použití. Až pyrolytická příprava β -křemíkových karbidů [3] a nové cesty syntézy oligo- a polysilanů [4, 5] přinesly této třídě materiálů praktické využití, protože tyto materiály pak projevovaly organické vlastnosti polymerů jako např. rozpustnost v organických rozpouštědlech nebo elasticitu (pružnost). Od roku 1970 byly polysilany podrobeny velkému počtu zkoumání, neboť byl projeven zájem o jejich opto-elektrické vlastnosti. Elektronické vlastnosti se podstatně liší v závislosti na jejich uhlíkovém analogu [6]. Detailní popis vzniku vazeb v polysilanech udává Miller a Michl [7].

Polysilany patří do skupiny nových organických materiálů. Někdy se též označují jako polysilyleny, organoplysilany, nebo organopolysilyleny [8]. Jedná se o materiál, kde je hlavní řetězec tvořen atomy křemíku. To je pak příčinou konjugace sp^3 hybridních orbitů atomů Si a následné delokalizace těchto orbitů podél celého Si-řetězce. Kolem hlavního řetězce se mohou pohybovat valenční elektrony a tím způsobovat, že materiál se chová jako kvantový vodič [7]. Vlastnosti polysilanů mohou být modifikovány zavedením různých postranních substituentů z řad alkylů nebo arylů [9].

1.1 Syntéza polysilanů

Komplexní přehled o přípravě polysilanů a jejich fyzikálních a chemických vlastnostech je uváděn Millerem a Michlem [7, 10] a úplně o křemíku v polymerech pojednávají přednášky Kricheldorf [11]. V základě jsou dva hlavní způsoby přípravy polysilanů. Prvním z nich je „klasická“ chemická reakce: Wurtzova syntéza. Touto reakcí je možné získat polymer ve formě prášku. Je možné připravit jak rozvětvený, tak zesíťovaný polymer [12].



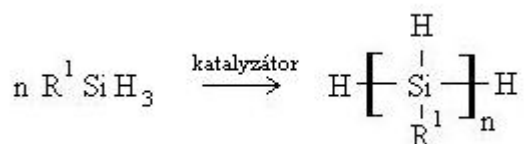
Obrázek 2 Wurtzova syntéza - dosud nejschůdnější a nejpoužívanější metoda přípravy polysilanů [7].

Wurtzova syntéza dichlorsilanů s navázanými postranními substituenty se používá především pro přípravu lineárních polysilanů. Byla poprvé popsána Kippingem [1, 2] a dodnes je to nejlépe schůdná metoda pro přípravu polysilanů o relativně vysoké molekulové hmotnosti. Typově se jedná o kondenzační reakci, schematicky znázorněnou na Obr.1. Reakce probíhá obvykle při zvýšené teplotě v inertním rozpouštědle, ve kterém je dispergován vhodný alkalický kov. Nejčastější užití má sodík. Použití lithia může vést k cyklooligomeraci. Užití draslíku nebo jeho slitin má za následek degradaci vysokomolekulárních polysilanů a při zvýšené teplotě cyklizaci. Za rozpouštědlo se nejčastěji užívá THF, které je částečně polární, ale také organická rozpouštědla jako toluen nebo xylen. Při tzv. normální adici je roztok dichlorsilanu postupně po kapkách přidáván do roztoku rozpouštědla, ve kterém je dispergován alkalický kov. Kvalita výsledného polymeru je závislá na přesném, nepřerušném přidávání a na míchaní. Polymerace je ukončena přidáním alkoholu nebo alkyllithia a poté je polymer vysrážen alkoholem. Předpokládáný zbytek NaCl v připraveném polymeru musí být vymyt vodou v poslední fázi syntézy. Při tzv. inverzní adici, která je experimentálně náročnější a nebezpečnější než adice normální, je výtežek vysokomolekulárního podílu většinou nižší. Provádí se tak, že se dispergováný alkalický kov přidá do dichlorsilanu rozpuštěného v reaktivním rozpouštědle při zvýšené teplotě.

Heterogenní polymerizace je značně ovlivněna typem rozpouštědla [13]. V některých rozpouštědlech dochází po určité době k pokrytí celého povrch reaktivních ploch částic sodíku rostoucími řetězci polymeru. Molekuly monomery tak nemohou pronikat na reakční centra. Tato difúzní bariéra se negativně projeví v distribuci molekulové hmotnosti polymeru. Z tohoto pohledu je vhodným rozpouštědlem, jak bylo výše uvedeno, THF. Wurtzovu syntézu lze modifikovat přidáním malého množství tzv. crown etheru, což vede k povrchové

aktivaci částic [14], celkovému lepšímu výtěžku reakce, zkrácení polymerizační doby a lepší distribuci molekulové váhy polymeru.

Druhou alternativní metodou přípravy polysilanů je tzv. dehydrogenační syntéza. Nízko-molekulární polysilany vznikají ze substituovaných silanů katalytickou reakcí viz Obr. 3. Osvědčenými katalyzátory jsou komplexy titanu nebo zirkonu, Cp_2MR_2 (kde R je alkyl nebo H)[15]. Dehydrogenační syntézou lze připravit polymery nebo oligomery obsahující 10 – 20 atomů Si. Polymer je ukončen $SiRH_3$ skupinami. Reakce je vysoce selektivní díky vysokému sférickému efektu [7]. Užití katalyzátorů opticky aktivních vede ke zlepšení kontroly stereochemie vznikajících oligomerů. Následná hydrolýza SiH skupin vzniklého polymeru umožňuje zavedení nových postranních řetězců.

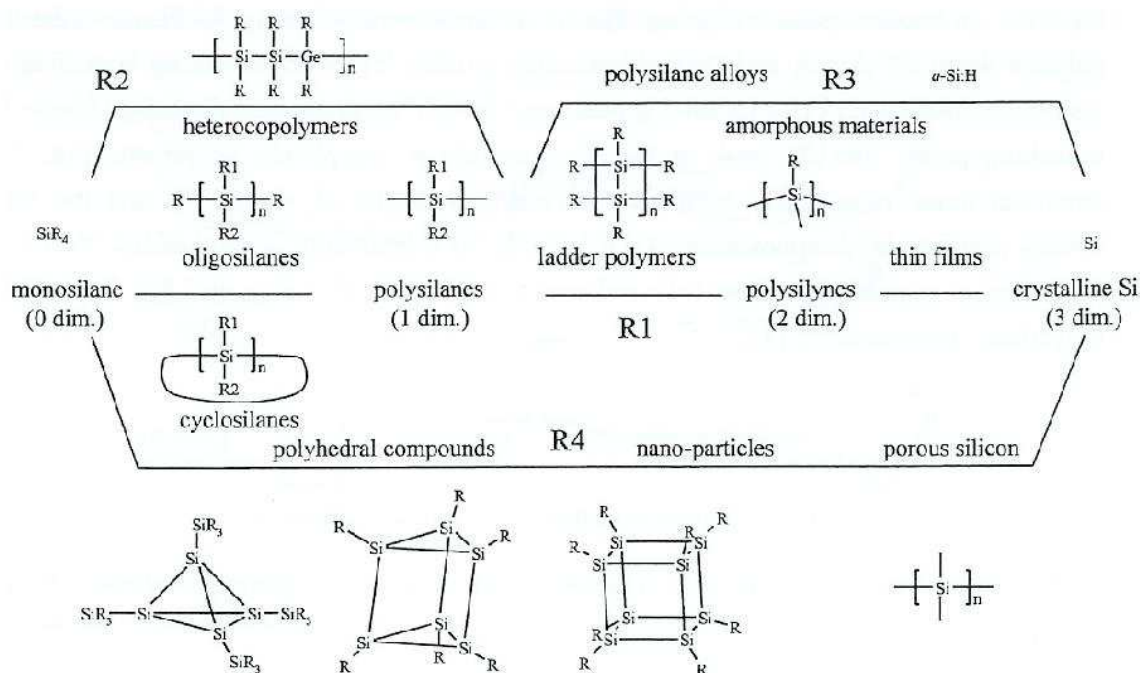


Obrázek 3 Dehydrogenační syntéza polysilanů.

I přes úspěšnou aplikaci řady syntetizačních metod, zůstává nejrozšířenějším způsobem přípravy polysilanů Wurtzova syntéza (Obr.2) [16]. 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 polymerizace 35-40 a 3. menší a úzká frakce dosahuje stupně polymerizace 50 000 [17].

1.2 Dimenzionalita

Jednoduchý model dimenzionality znázorňuje Obr. 4.[18]. Linie R1 znázorňuje rozlišení prostorového uspořádání Si-polymerů. Monosilan je z hlediska geometrie považován za bod a tedy má nulovou dimenzionalitu. Polysilany jsou tvořeny Si řetězcem substituovaným postranními organickými skupinami – 1D. Polysilany jsou opticky aktivní a to z důvodu prostorového stočení jejich řetězce do šroubovice [19]. Do roviny uspořádané zesíťované, žebříčkové a rozvětvené Si struktury jsou 2D [20, 21, 22]. Poslední prvek linie R1 je krystalický ideálně 3D Si.



Obrázek 4 Prostorové uspořádání křemíkových materiálů.

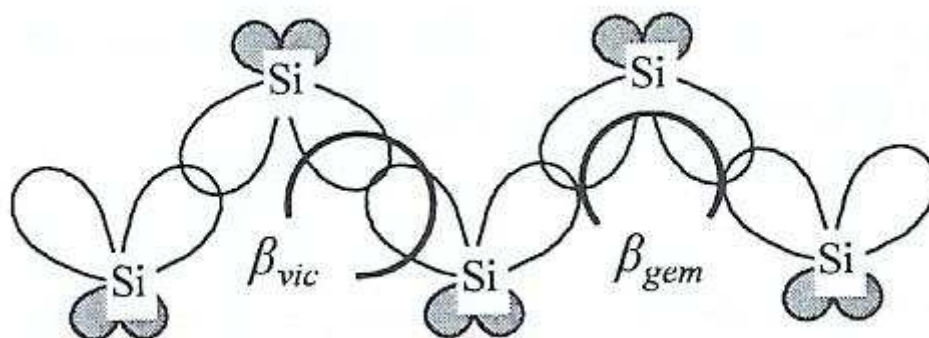
Linie R2 je v rozsahu 0-1D a je tvořena uspořádanými heterokopolymermi s Si jednotkami tvořícími lineární bloky. Ve třetí linii R3 jsou materiály amorfni bez uspořádanosti hlavního řetězce. Linie R4 zahrnuje sloučeniny s dimenzionalitou 0-3D. Jedná se o polyedrické sloučeniny, nanočástice a nanokrystalický porézni křemík složený z různých nanostruktur v závislosti na způsobu přípravy [23]. Prostorové uspořádání atomů Si hodně ovlivňuje fyzikální vlastnosti polysilanů, což bylo prokázáno studiem spektrálních charakteristik poly(di-n-hexyl)silanu zabudovaného do porézniho křemíku [24]. Zavádění větvení má za následek porušení σ konjugace, tvorbu defektních stavů a rapidní snížení intenzity emise v UV části spektra [25]. Oproti tomu s rostoucím počtem bodů větvení narůstá luminiscence VIS, při čemž vymizení VIS pásu se předpokládá při poklesu hustoty bodů větvení na méně než 1 % [19]. Na základě luminiscenční charakteristiky lze posuzovat dimenzionalitu zkoumaného polysilanu [16].

1.3 σ konjugace

Organické látky byly dříve považovány obecně za nevodivé (elektrická vodivost 10^{-13} S/m a menší) [26]. Pozdějším vývojem nových polymerů a výzkumem bylo zjištěno, že lze dosáhnout zvýšení vodivosti až na 10^4 S/m připojením ionizovatelných skupin nebo zvýše-

ním počtu dvojných vazeb v základním uhlíkové řetězci. Tak se dosáhlo π delokalizace vazebných elektronů. Typický představitel lineárního nesubstituovaného π delokalizovaného systému je trans-polyacetylen [16]. Svoji strukturou se organické látky na bázi uhlíku s π konjugovaným systémem velice podobají organickým látkám na bázi křemíku (polysilany). π delokalizace v řetězci látek na bázi křemíku je nahrazena σ konjugací. Nedochozí zde ke střídání jednoduchých a násobných vazeb. Podél Si-řetězce se volně pohybují σ elektrony, které silně ovlivňují elektrické a také optické vlastnosti polymeru. Tyto vlastnosti se do značné míry liší od vlastností uhlíkatých materiálů díky jiné podstatě σ konjugace [16].

Podstata σ konjugace je taková, že zahrnuje příspěvek od dvou různých typů orbitalových překryvů. V lineárním řetězci tvořeném Si atomy v trans konformaci dochází k interakci tří sp^3 hybridních orbitalů (Obr.5). První příspěvek je dán rezonanční interakcí mezi dvěma sp^3 orbitaly sousedních atomů Si (β_{vic}), které tvoří Si-Si σ vazbu. Delokalizace σ elektronů podél Si řetězce vychází ze vzájemné interakce sp^3 orbitalů sousedních atomů Si. Poté míra elektronové delokalizace σ elektronů je funkcí poměru β_{vic}/β_{gem} , kde β_{gem} je rezonanční interakce mezi dvěma sp^3 orbitaly, ale stejného atomu Si (ten vlastně poskytuje druhý příspěvek). Dokonalá delokalizace σ elektronů podél Si řetězce by nastala v případě, že by poměr rezonančních interakcí β_{vic}/β_{gem} byl roven jedné [15].

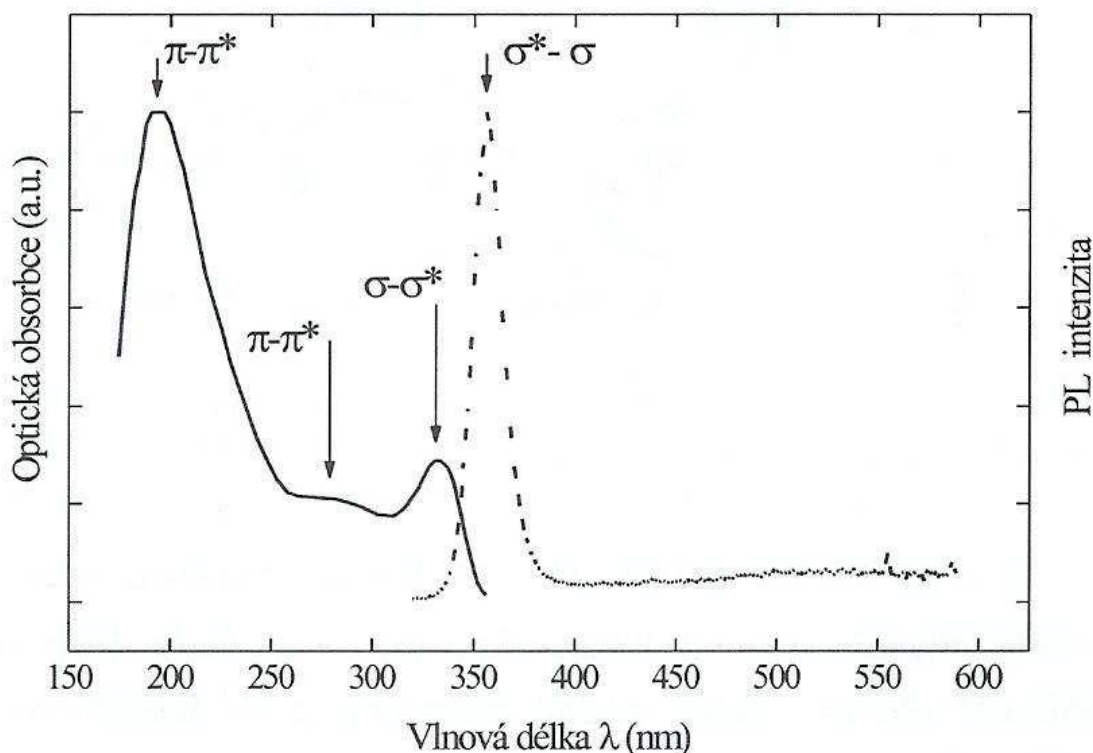


Obrázek 5 Schematické znázornění σ konjugace v polysilanu s *trans* konformací.

Pohyblivost nosičů náboje v σ konjugovaném systému polysilanu závisí ve velké míře na chemické podstatě a velikosti postranních skupin. V alkylem substituovaných konjugovaných systémech roste elektrická vodivost s rostoucí délkou alkylových substituentů [27].

1.4 Optické vlastnosti

Teoretické výpočty elektronové struktury polysilanů [28 - 37] byly prokázány spektroskopickými měřeními a naopak. Mezi nejvýznamněji používané metody spektroskopie patří UV-VIS spektroskopie a fotoluminiscenční spektroskopie. Typickým představitelem polysilanů je poly[fenyl(methyl)silan] – PMPSi [39]. Hlavní Si řetězec je u PMPSi substitován alkylovou (methyl) i arylovou (fenyl) skupinou – viz Obr.1 2).

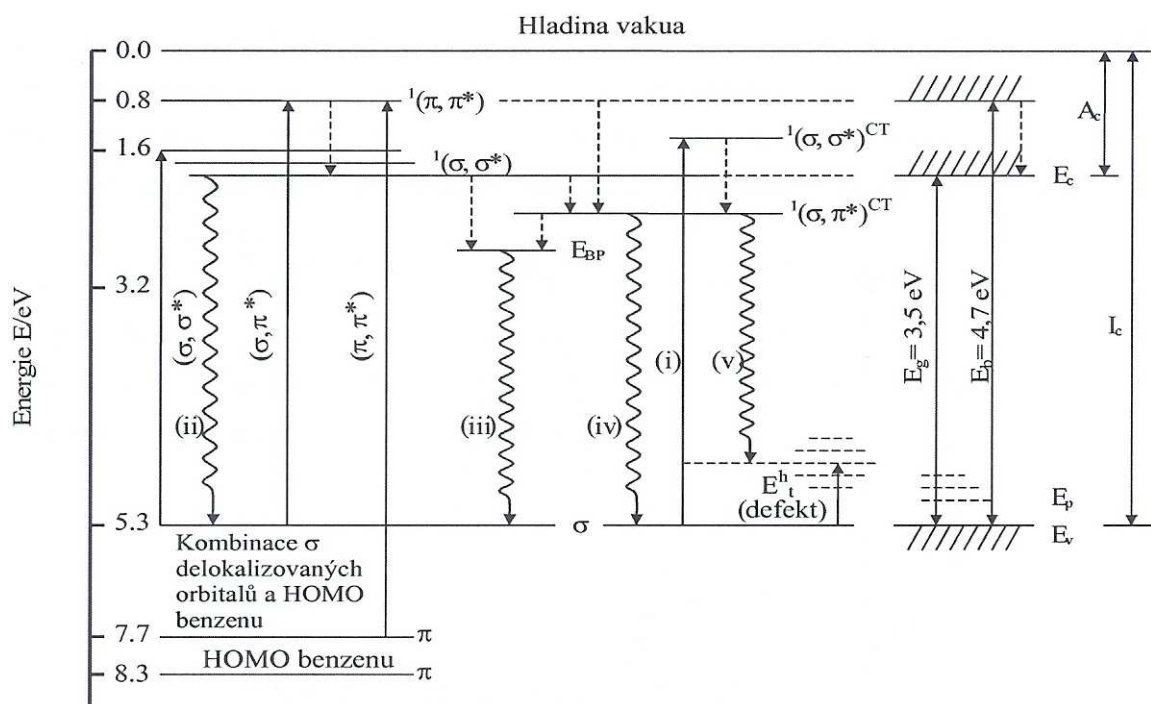


Obrázek 6 Absorpční křivka - *plná čára* a PL spektrum - *přerušovaná čára* pro PMPSi - struktura viz Obr. 1 - 2).

Absorpční a fotoluminiscenční (PL) spektrum PMPSi jsou uvedena na Obr.6 [40]. Absorpční spektrum obsahuje tři hlavní pásy s maximy absorpce na vlnových délkách 338 nm, 276 nm a 195 nm [40]. Na prvním pásu – 338 nm je vidět delokalizace σ - σ^* přechodu Si řetězce. Na pásu asi 280 nm je pozorovatelný přechod π - π^* fenylových skupin [41] a na pásu pod 200 nm je patrný přechod π - π^* . Publikováno je UV spektrum naměřené ve vakuu [42]. UV spektrum odpovídá výpočtům pro energetické pásové struktury poly(alkyl)silanů. Pro PL spektrum emisní spektrum lineárního PMPSi je typický ostrý pík s maximem inten-

zity na 358 nm. Široký pás ve VIS spektru odpovídá místům větvení, síťování, defektům a vadám [40].

Odpovídající energetický diagram PMPSi je schematicky znázorněn na Obr.7 [40, 43]. Levá část diagramu je vztažena k substituentu – fenylu, pravá část je vztažena k materiálu v pevném stavu. Energie zakázaného pásu byla stanovena na 3,5 eV [8]. Přechod (i) odpovídá excitaci materiálu. Ostrý pík s maximem intenzity při 357 nm je spojen s σ - σ^* rekombinací, tomu odpovídá přechod (ii). Zvláštním rysem pásu VIS je posun oblasti maxima ze 415 nm při 5 K na 500 nm při $T > 100$ K. Luminiscence o pásu 500 nm je částečně spojena s přechody z luminiscenčních bodů větvení E_{BP} (iii). Přenos elektronu přeskokem z jednoho Si řetězce na druhý vede k vytvoření $^1(\sigma-\sigma^*)^{CT}$ stavu - mezimolekulární přenos. Intramolekulární stav $^1(\sigma-\pi^*)^{CT}$ vzniká přenosem náboje z Si řetězce na fenylovou skupinu. Fluorescence v oblasti 415 nm je spojena právě s tímto stavem (iv). Štěpení křemíkového řetězce vede k tvorbě defektních stavů děr E_t^h . Interakce intramolekulárních excitonů a děr lokalizovaných v místech o energii 0,45 eV (E_t^h stav) vede ke vzniku emisního pásu v rozsahu vlnových délek 520 – 540 nm (v).

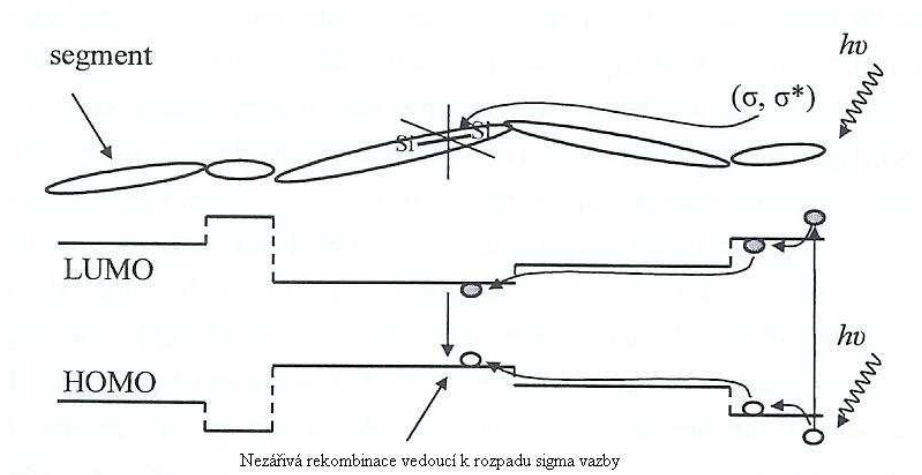


Obrázek 7 Energetický diagram PMPSi.

Generování nosičů náboje v PMPSi je mnohastupňový proces díky interakci s dopadajícími fotony [44]. Konjugované molekulové orbitály jsou odpovědné za absorpci záření [45], která vede k excitaci základního řetězce (σ - σ^*), popř. postranních skupin (π - π^*). Poté následuje přenos excitovaného elektronu. Účinnost generování nosičů náboje ve vrstvě PMPSi byla vylepšena přidávkem azo pigmentů [46].

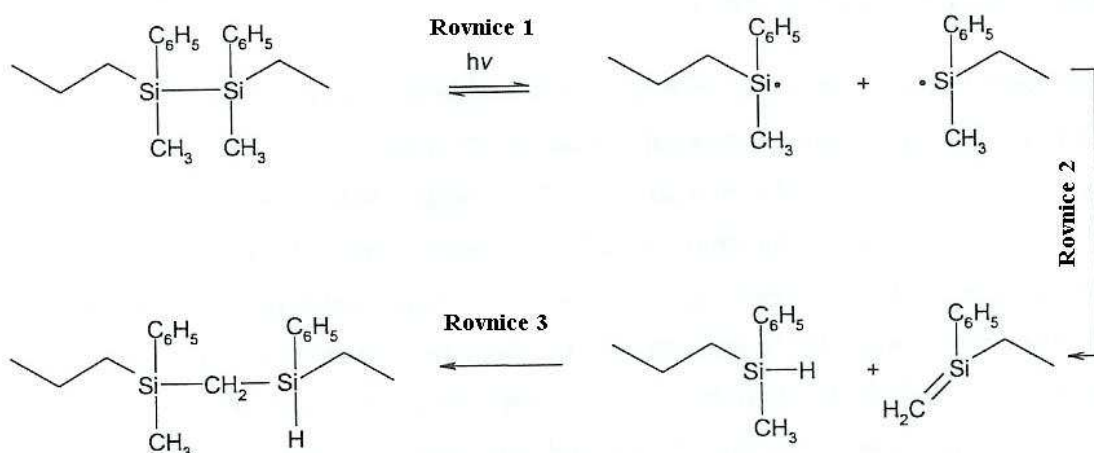
1.5 Degradace a metastabilita

Degradace materiálu je nežádoucí vlastností u všech druhů materiálů a může omezovat jejich praktické využití. Nejinak je tomu i u polysilanů. Řadou výpočetních metod se určovala stabilita resp. degradace v polysilanech [47]. Nynější způsob fotodegradace v polysilanech je založen na tvorbě slabých křemíkových Si-Si vazeb a tepelně aktivovaném štěpení těchto vazeb.. Výpočty získané teoreticky podporují různé stupně deformace Si-Si vazby a na jejich základě bylo odvozeno, že σ^* - σ přechod má sklon ke štěpení vazby mezi křemíkovými atomy. Ale vlivem okolního prostředí nedojde k úplnému rozštěpení, vznikají jen tzv. slabé Si-Si vazby [48]. Pojetí slabých vazeb bylo využito v modelu tepelně aktivovaného štěpení těchto vazeb za současných interakcí s okolním prostředím [49]. Bylo prokázáno, že σ^* , σ excitovaný stav se přednostně přesune k delšímu úseku řetězce molekuly polysilanu, která má menší potenciální energii a kde dochází k následnému štěpení vazby Si-Si (viz. Obr. 9) [50].



Obrázek 8 Znáornění tvorby a přesunu excitovaného σ^* , σ stavu k delšímu úseku řetězce polysilanu [50].

Za zjednodušené chemické reakce tady lze brát proces absorpce světelného záření, tvorby slabých Si-Si vazeb, jejich štěpení a následné případné regenerace; to vyjadřuje Obr. 10 s Rovnicemi 1, 2, 3. Přesmyk atomu vodíku a vytvoření dvojné vazby na atomu křemíku jsou typickou reakční změnou, která se udá při fotodegradaci rezistů na bázi polysilanů [51]. Dvojná vazba na křemíku je velice nestabilní, proto dojde k vytvoření methylenového můstku v systému (Rovnice 3).

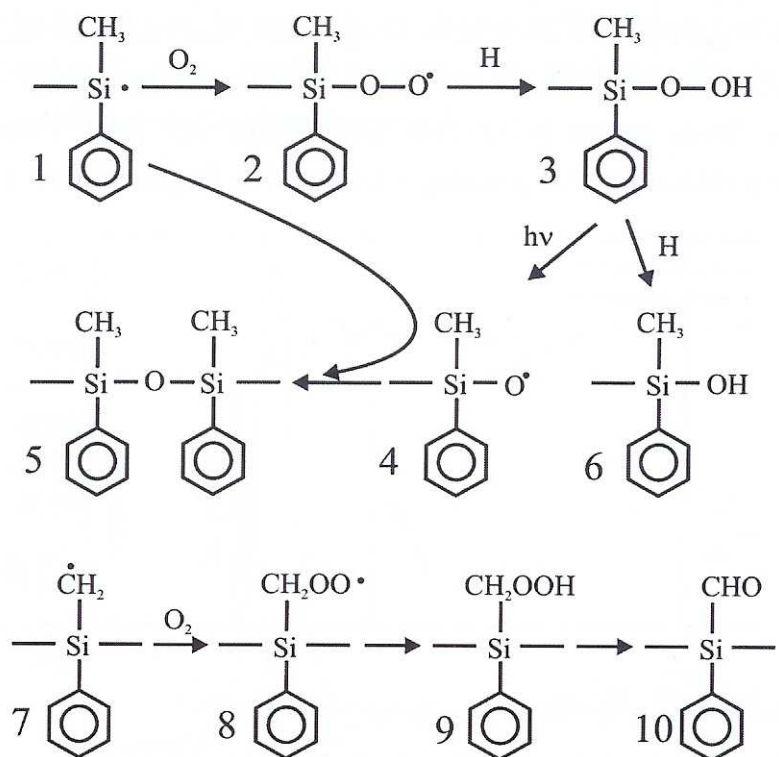


Obrázek 9 Transformace polysilanu na karbosilan [51].

Jak bylo řečeno výše, vzorky PMPSi byly studovány celou řadou metod. Měření fotoelektrické vodivosti přispělo k určení konečného produktu degradace v elektronové struktuře PMPSi [52]. Zjistilo se, že štěpení Si-Si vazeb je závislé na přítomnosti kyslíku v reakčním prostředí. V bezkyslíkatém prostředí byla pozorována regenerace vlastností PMPSi. Vytvořil se tak tedy metastabilní (částečně stabilní) stav. Zjednodušeně to lze vyjádřit Rovnicí 1 na Obr. 10; tedy zpětná reakce dvou radikálů. Podrobně lze oblast degradace a metastability PMPSi studovat termoluminiscenčně za nízkých teplot [53]. I na základě této studie a jejích výsledků je jev metastability a degradace polysilanů spojován s excitací elektronů ze σ vazeb a s tvorbou Si-Si slabých vazeb. Reakce Si-Si slabých vazeb s okolním médiem umožňují další štěpení těchto vazeb. Tyto slabé vazby pak vytváří záchytné elektronové stavy situované v intervalu 0,45-0,55 eV nad nejnižším neobsazeným orbitalem (LUMO) v závislosti na energii excitačního svazku. Proces regenerace slabých vazeb je možné

zrychlit temperancí materiálu. Aktivační energie takové regenerace byla stanovena v prostředí bez kyslíku na 0,65 eV [53].

Nevratný proces degradace byl naopak pozorován v prostředí obsahujícím kyslík (Obrázek 11) [54]. IČ spektroskopie prokázala fotolytickou tvorbu radikálů - 1, které dále reagují s kyslíkem v prostředí [55]. Oxidace probíhá na peroxyly - 2, hydroxyly - 3, dále pak fotolýza hydroxylů na siloxylové radikály - 4, které interagují s Si radikály za vzniku siloxanů - 5. Možný je také vznik silanolů - 6 z hydroxylů. Methylové radikály - 7 vznikají interakcí s křemíkovými - 1 nebo kyslíkovými - 2 nebo 4 radikály. Tyto methylové radikály mohou vytvořit peroxylové radikály - 8 a hydroperoxydy - 9, které dávají vzniknout karbonylovým derivátům - 10.



Obrázek 10 Ireversibilní reakce degradačních produktů PMPSi za přítomnosti kyslíku v okolním prostředí [54].

1.6 UV degradace

Materiálové změny projevující se při měření absorpčních a emisních charakteristik byly dány působením UV záření, proto mluvíme o UV degradaci. UV stabilita, metastabilita resp. degradabilita polysilanů jsou důležité materiálové vlastnosti z hlediska aplikace materiálu jako emisního nebo paměťového media nebo rezistů užívaného v litografických technologiích [16]. Excitace polymeru pomocí UV záření vede k řadě procesů. Může dojít k vzniku radikálů, štěpení vazby, vzniku sítě, nebo k tvorbě volných nosičů náboje.

V obecné rovině UV ozáření polysilanů vede, podle podmínek, k nevratné degradaci, ale i k tvorbě vratných degradačních stavů. K nevratné degradaci dochází v přítomnosti kyslíku, kdy dochází ke štěpení vazeb a vzniku siloxanů a karbosilanů. Vratná degradace je umožněna zpětnou syntézou radikálů vznikajících ozářením. Nelze vyloučit ani jiné mechanismy rekonstrukce slabých vazeb vlivem okolí.

2 CÍL BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Úkolem této bakalářské práce je osvojení si techniky přípravy roztoků polysilanů, jejich čištění a vytváření směsí s molekulárními látkami, dále pak depozice tenkých polysilánových vrstev a charakterizace jejich vlastností s využitím spektroskopických technik dostupných na FT UTB a následně studium UV degradace těchto vrstev. Naplnění tohoto cíle se dá rozdělit na tři části:

1. Osvojení si přípravy roztoků polysilanů, které spočívá především ve vhodném výběru rozpouštědla, v dobrém rozpuštění látky za použití urychlovacích metod, jako je ultrazvuková lázeň, a také v metodě filtrace roztoku.
2. Druhou částí je z dobře připravených roztoků vydeponovat kvalitní tenké vrstvy pomocí metody spin coatingu a volného kapání. Následně se stanoví závislost tloušťky vrstev na technice depozice, tj. na frekvenci otáček. Tloušťka vrstvy se stanoví pomocí spektroskopického měření na principu reflektance. Dále se pak pomocí IR-spektroskopie stanoví, zda jde skutečně o daný materiál.
3. UV degradace PMPSi a vliv dopantu na UV degradaci materiálu se zkoumá pomocí fotoluminescence (PL) excitací degradačního UV záření.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

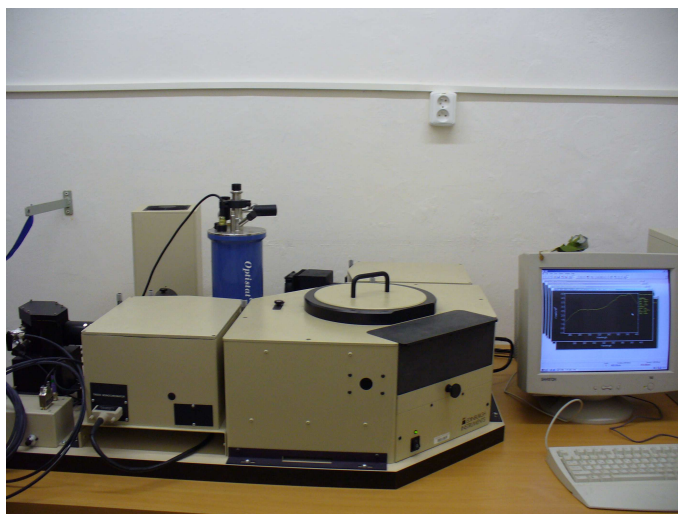
Tabulka 1 Použité chemikálie

Chemikálie	Numerický vzorec	Mr [g/mol]	Hmotnost 1 l [kg]
Aceton	(C ₃ H ₆ O)	58,08	0,79
Isopropylalkohol; propan-2-ol	C ₃ H ₈ O	60,10	0,78
Krystalová violet'	C ₂₅ H ₃₀ N ₃ Cl	407,98	
THF	C ₄ H ₈ O	72,11	0,89
Toluen	C ₇ H ₈	92,14	0,87
PMPSi	Dodavatel:	Fluorchem Ltd. G.B.	

Použitá aparatura a pomůcky:

Pro přípravu roztoků a depozici tenkých vrstev se použily ultrazvuková lázeň Elvasonic, spin coater LOT Germany (metoda spin coatingu), vývěva Linicon LV 125 LOT Germany, vakuová pec Memmert. Byly použity spektrometry jednak pro měření tloušťky filmů – UV VIS spektrometr Avantes - AvaSpec-2048-2 s lampou AvaLight DHS, dále pro degradační PL-spektra - tzv. fluorimetr FS 920 (Edinburgh Instruments) a spektrometr pro měření IR-spektra Pepsi Scimitar Digilab, PC s přístrojovým softwarem (Avasoft thin films, Edinburgh Instruments software).

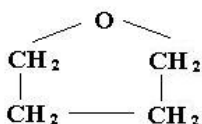
Pomůcky: Petriho misky, odměrné baňky 5 a 10 ml, plastové Pasterovy pipety, injekční stříkačky a jehly, filtry, pinzeta, alobal, ubrousky.



Obrázek 11 Fluorimetr FS 920 (Edinburgh Instruments).

4 PŘÍPRAVA ROZTOKŮ

Během této práce byly studovány roztoky PMPSi v tetrahydrofuranu (THF). Tetrahydrofuran je dobrým rozpouštědlem pro polysilany. Rozpouštění v něm probíhá rychleji než v běžně dostupném toluenu nebo cyklohexanonu.



Obrázek 12 Empirický vzorec THF.

4.1 Příprava roztoku PMPSi

Roztoky byly připravovány tímto postupem: Vždy se navážilo stanovené množství PMPSi pro určitou koncentraci, kdy pracovním objemem bylo 5 ml. Byly připraveny cca 1, 2 a 3% roztoky. Navážky tedy byly: $m_1=0,05$ g, $m_2=0,10$ g a $m_3=0,15$ g. Poté se navážené množství přeneslo do odměrné baňky, přidalo se 2-3 ml rozpouštědla tak, aby se část PMPSi rozpustila, nebo alespoň nabotnala. Poté se baňka doplnila po rysku. Dalším krokem bylo rozpouštění PMPSi v ultrazvukové lázni. V ní se připravované roztoky ponechávaly po dobu jedné hodiny. Při tom musely být chráněny před UV zářením, k tomu posloužil alobal.



Obrázek 13 Rozpouštění PMPSi v THF v ultrazvukové lázni.

4.2 Čištění roztoků

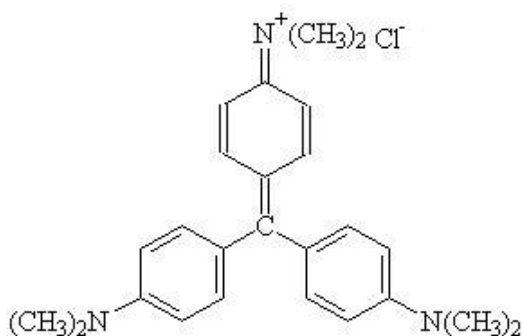
Čištění roztoků se provádělo metodou filtrace. Roztoky byly filtrovány přes filtr Sartorius SRP 15, byly použity filtry s velikostí pórů jak 0,2 μm , tak 0,45 μm . Filtr s velikostí pórů 0,2 μm byl použit pro 1% roztok, filtr s velikostí pórů 0,45 μm byl použit pro roztoky o koncentraci 2 a 3 %.



Obrázek 14 Filtr.

4.3 Dopování krystalovou violetí

Byly vytvořeny směsi PMPSi s krystalovou violetí ve stejném rozpouštědle a to v THF.

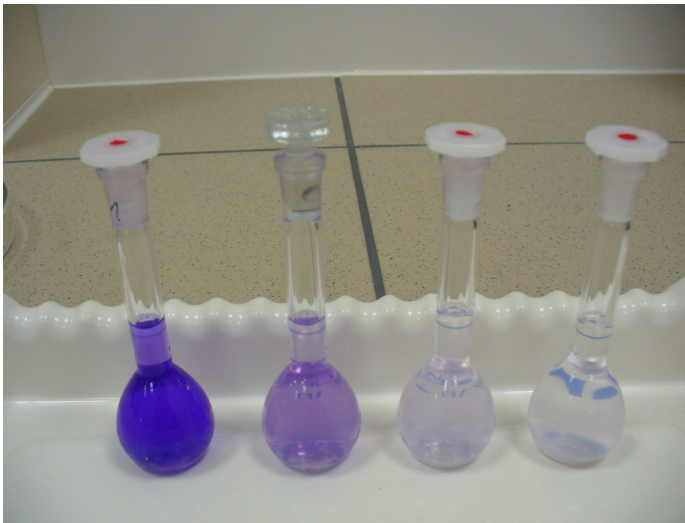


Obrázek 15 Strukturní vzorec krystalové violeti [56].

Nejdříve se připravil nasycený roztok krystalové violeti v THF. Pak se navázilo dané množství PMPSi, aby byl výsledný roztok PMPSi asi 1,5%. Podle následující tabulky se připravily roztoky o různém přídavku nasyceného roztoku krystalové violeti a THF, ale stejného množství PMPSi tak, aby konečný roztok PMPSi byl asi 1,5%.

Tabulka 2 Přídavky roztoku krystalové violeti a THF.

roztok	navážka PMPSi [g]	přídavek roztoku violeti [ml]	přídavek THF [ml]
1	0,15	10	0
2	0,15	3	7
3	0,15	1	9
4	0,15	0,3	9,7



Obrázek 16 Roztoky o různé koncentraci krystalové violeti.

5 DEPOZICE TENKÝCH VRSTEV A JEJICH CHARAKTERIZACE

Pro depozici tenkých vrstev byly použity v podstatě dvě metody. První metodou byla metoda tzv. spin coatingu (odstředivého nanášení), druhou byla metoda volného kapání. Charakterizace filmů se provedla spektroskopickým měřením reflektance, tím se stanovila tloušťka filmů. Pro charakterizaci materiálu v tenkém filmu byla použita IR - spektroskopie.

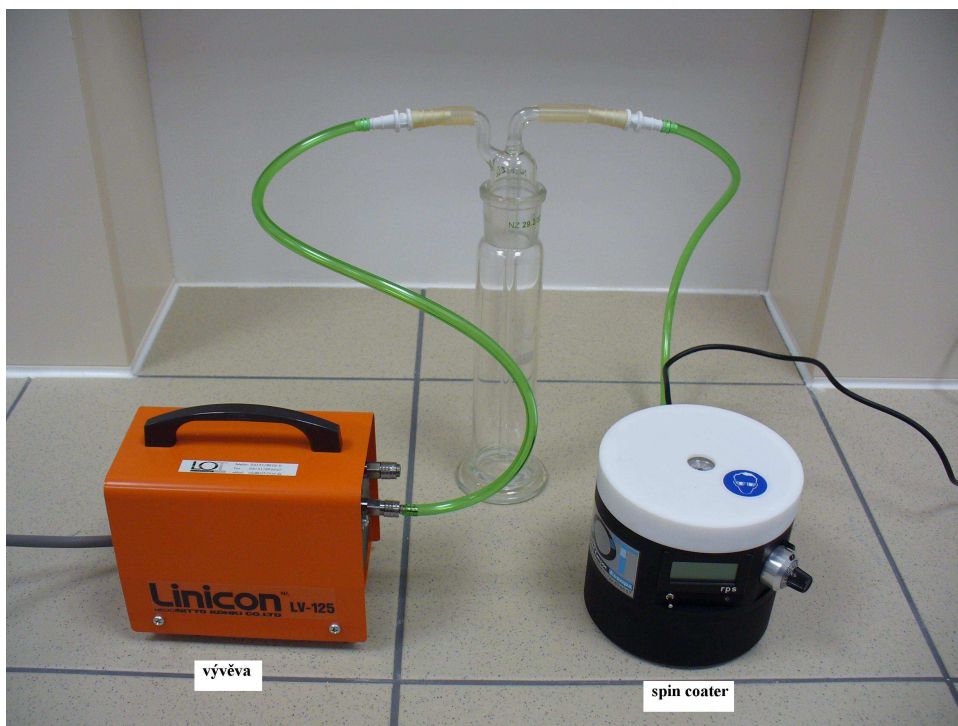
5.1 Příprava křemíkového substrátu

Pro nanášení filmů byly použity jako substrát křemíkové destičky V52BOO-ET 525±25. Tyto destičky bylo nutné před depozicí rozdělit diamantovým nožem a nalámáním na čtverce o velikosti asi 1x1 cm. Připravené čtvercové substráty se ponechaly nejdříve v acetonové lázni v ultrazvuku - 15 min. Poté se nechaly volně oschnout a opět se vložily do isopropylalkoholu a byly ponechány opět v ultrazvuku po dobu 15 min. Po promytí v isopropylalkoholu se destičky vysušily ve vakuové peci, aby se odstranily zbytky isopropylalkoholu.

5.2 Metody depozice

5.2.1 Metoda spin coatingu

Metoda spin coatingu spočívá ve využití přístroje tzv. spin coateru, na kterém se pomocí vývěvy a jí docíleného podtlaku uchytí substrát, který se uvede do rotačního pohybu a poté se na něj kapátkem nakape dané množství kapek roztoku při určitých otáčkách.



Obrázek 17 Sestava pro depozici tenkých filmů; vývěva a spin coateru.

Spin coater umožňuje volbu otáček a tím také sledování měnící se kvality filmů při různých otáčkách u stejně koncentrovaného roztoku. Při depozici filmů touto metodou byla sledována závislost tloušťky filmu na otáčkách při dané koncentraci.

5.2.2 Metoda volného kapání

Metoda volného kapání spočívá ve volném nakapání daného množství kapek roztoku na připravený substrát. Při této metodě se roztok musel kapátkem opatrně rozptýlit ke krajům substrátu, aby nedošlo k tomu, že při odpařování rozpouštědla by se kapička postupně smršťovala ke středu substrátu a po úplném odpaření rozpouštědla by uprostřed substrátu zůstal nahromaděný PMPSi nikoliv rozptýlený v tenkém filmu, ale smrštěný do sebe.

Dále po přípravě tenkých filmů (obě metody) se vzorky vysušily ve vakuové peci při teplotě 110 °C a tlaku 250 mb po dobu 4 hodin, pak se vzorky ponechaly při tlaku 250 mb ve vakuové peci volně vychladnout. Při přesunu vzorků bylo dbáno na ochranu před UV zářením z okolního prostředí. K tomuto účelu byl využit alobal, do kterého byly vzorky v krabičce či Petriho misce zabaleny.

5.2.3 Série deponovaných vrstev

Tabulka 3 udává přehled sérií vytvořených tenkých vrstev během experimentu.

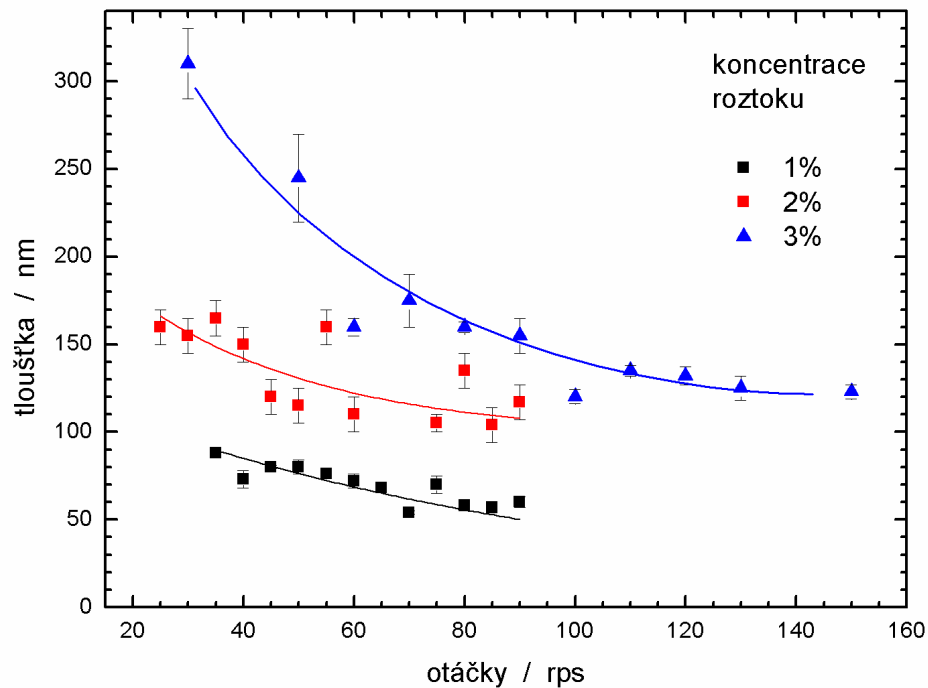
Tabulka 3 Přehled sérií vytvořených tenkých vrstev

Série	Materiál	Metoda	Koncentrace roztoku	Počet kapek nanesených na substrát	tloušťka vrstvy [nm]
A	PMPSi	spin coating	1%	2	50 - 90
B	PMPSi	spin coating	2%	2	100 - 170
C	PMPSi	spin coating	3%	2	120 - 310
D	PMPSi	kapání	1%	2	500 - 1500
E	PMPSi	kapání	2%	2	1000 - 2500
F	PMPSi	kapání	3%	2	2000 - 3500
G	PMPSi + CV	kapání	1,5%	2	-

5.3 Charakterizace vlastností tenkých vrstev

5.3.1 Tloušťka filmů

Standardním způsobem přípravy roztoků byly vzorky charakterizovány. Prvním způsobem charakterizace bylo měření tloušťky filmů pomocí reflektance a VIS spektrometru. Toto měření proběhlo díky znalosti disperzní funkce [41]. Získané hodnoty byly zaznamenány do Grafu 1. Chybové úsečky značí odhad směrodatné odchylky tloušťky tenkých vrstev měřené na různých místech vždy jednoho vzorku.

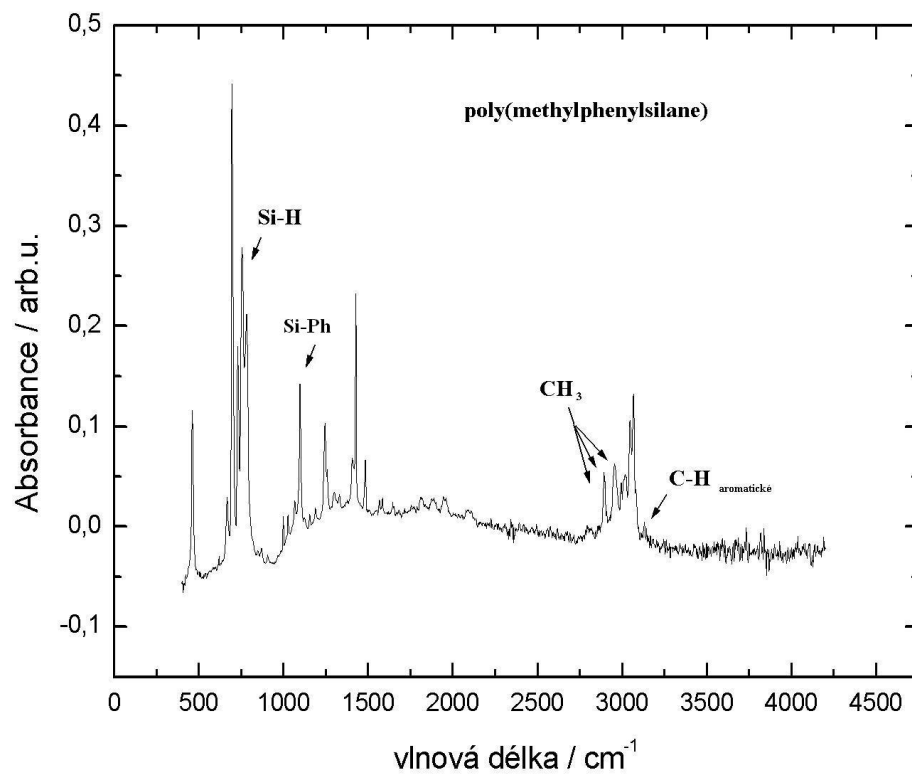


Graf 1 Závislost tloušťky filmu na otáčkách při dané koncentraci.

Je nutno také uvést, že filmy, které byly deponovány metodou volného kapání se svou tloušťkou lišily od filmů rotačně nanesených v řádu 1000 nm. U volně nanesených filmů koncentrace roztoku nebyla podstatná, hlavní úlohu zde hrálo odpařování rozpouštědla a následná depozice materiálu.

5.3.2 IR - spektra

K charakterizaci a ověření kvality materiálu bylo použito FTIR spektrometrie. Graf 2 uvádí IR spektrum jednoho ze vzorků PMPSi, toto spektrum je zcela v souladu se spektry dříve naměřenými a uváděnými v literatuře [15].



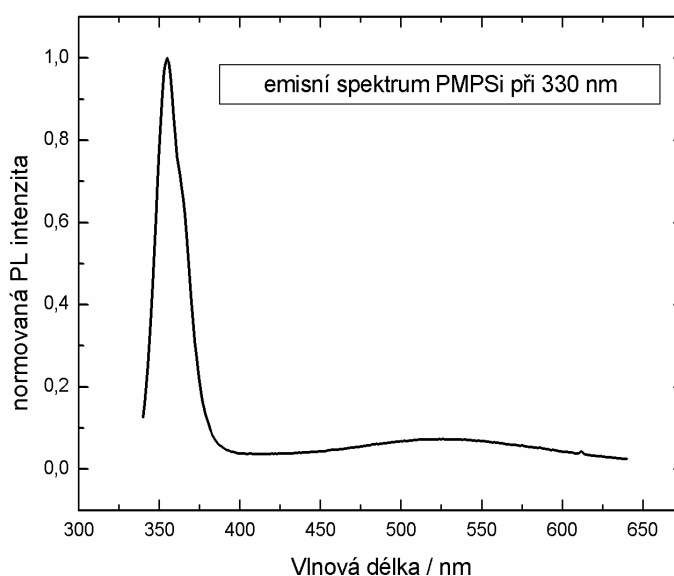
Graf 2 IR spektrum PMPSi snímaného z připraveného vzorku.

6 FOTOLUMINISCENCE A UV DEGRADACE VRSTEV

Fotoluminiscenční a degradační měření probíhala na vzorcích připravených v sérii F a G viz Tabulka 3, kdy prvním krokem bylo měření spekter na čistém PMPSi – série F, a pak měření spektrů na PMPSi s krystalovou violetí – série vzorků G. Měření vzorků ze série F: Byl změřen průběh degradace materiálu za čas 10 min., emisí na 330 nm a excitací na 358 nm vlnové délky. Dále degradace materiálu za čas 10 min., emisí na 330 nm a excitací na 535 nm vlnové délky. Po degradaci byla naměřena spektra: excitační při 358 nm vlnové délky s emisí na 535 nm vlnové délky emisní spektrum s emisí na 330 nm a emisní spektrum s emisí záření o 266 nm a při pozorování na emisi 520 nm vlnové délky.

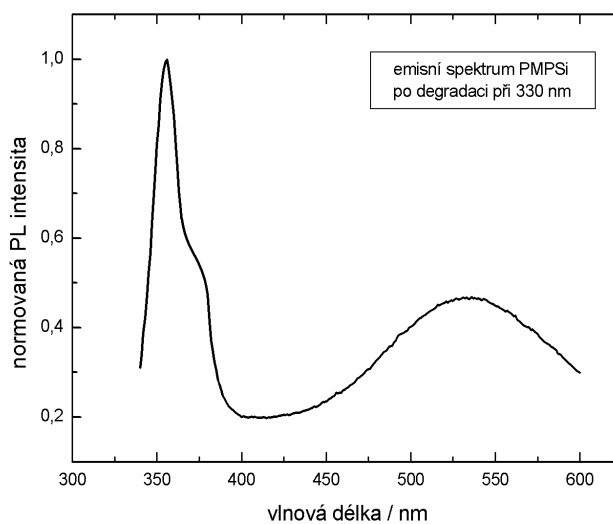
Měření vzorků ze série G: bylo změřeno: emisní spektrum při 600 nm vlnové délky a excitační při 358 nm vlnové délky před degradací, dále degradace materiálu za čas 10 min., emisí na 266 nm a excitací na 520 nm vlnové délky. Dále degradace materiálu za čas 10 min., emisí na 330 nm a excitací na 358 nm vlnové délky.

Emisní PL spektrum, které bylo naměřeno na nedegradovaném PMPSi, odpovídá spektru uváděnému v literatuře - viz Obr. 6. Vzorek PMPSi byl excitován zářením o vlnové délce 330 nm.



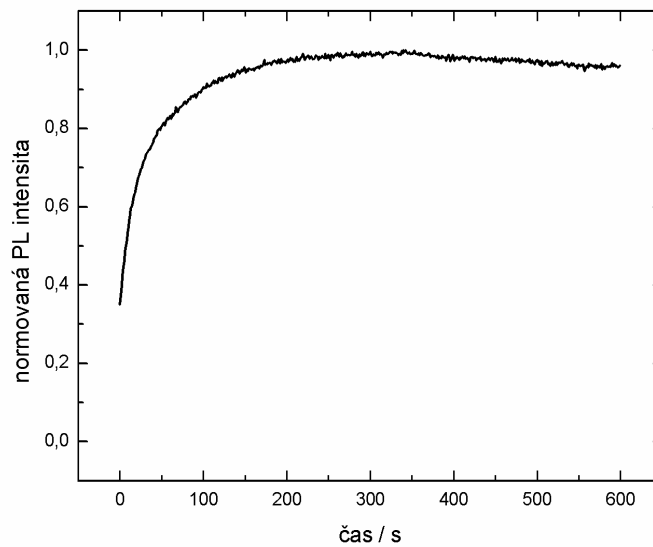
Graf 3 Emisní spektrum pro nedegradovaný PMPSi při ozáření zářením o vlnové délce 330 nm.

Názorný důkaz, jak se mění PL spektrum PMPSi po degradaci materiálu, uvádí Graf 4. V UV oblasti záření dochází ke snížení píku, který má maximum na 358 nm, dochází ke snižování PL intensity. Ve viditelné části spektra záření (kolem 535 nm) dochází k nárůstu PL intensity, pík, který se nachází v této části spektra, degradací roste.



Graf 4 Emisní spektrum pro degradovaný PMPSi při ozáření zářením o vlnové délce 330 nm.

Graf 5 uvádí časový průběh degradace na excitaci 535 nm. Je tady pozorovatelný nárůst PL intensity po dobu asi 200 s, což potvrzuje nárůst píku v emisním spektru.

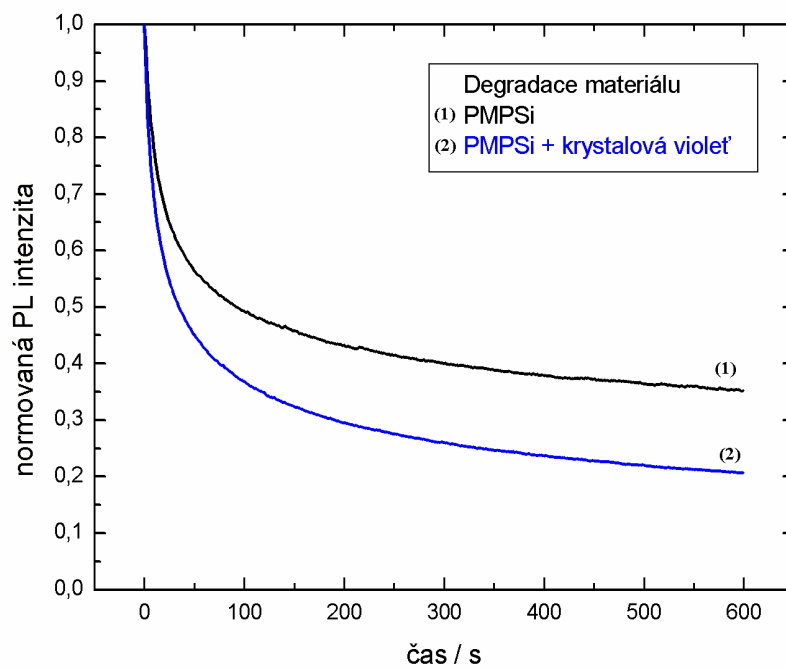


Graf 5 Časový průběh degradace PMPSi při ozáření zářením 330 nm, pozorováno na excitaci 535 nm, čas $t=10$ minut.

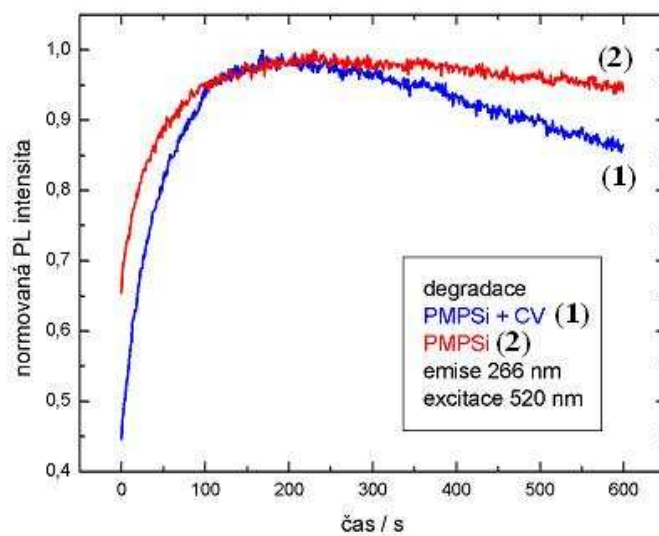
Jako další jsou uvedena měření degradace s využitím PL spektroskopie na vzorcích PMPSi s dopantem - krystalovou violetí. Níže jsou uvedeny grafy (6, 7), které srovnávají vývoj degradace u klasického PMPSi a PMPSi smíchaného s krystalovou violetí.

Z Grafu 6 je patrné, že dopant ovlivňuje degradační proces při excitaci na 358 nm. Degradace PMPSi s CV je mírně rychlejší.

Graf 7 uvádí srovnání průběhů degradací PMPSi a PMPSi s CV. Vzorky byly excitovány zářením o vlnové délce 266 nm, pozorování degradace probíhalo při emisi na 520 nm.



Graf 6 Časový průběh degradace materiálů při ozáření zářením o vlnové délce 330 nm, excitace 358 nm, čas $t=10$ minut.



Graf 7 Časový průběh degradace materiálů při ozáření zářením o $\lambda=266$ nm, čas $t=10$ minut.

7 SHRNU TÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ

Byla osvojena technika přípravy roztoků PMPSi, díky které se dosahovalo přijatelných výsledků během následujících měření. Průběhy měření ukázaly, že vrstvy a materiál připravený touto metodou byl homogenní. Proto lze postup při přípravě roztoků PMPSi označit jako standardizovaný. Při přípravě roztoků PMPSi je nezbytný krok rozpouštění v ultrazvuku, tím se docílí usnadnění rozpouštění PMPSi v THF. Pro roztoky s nižší koncentrací je při jejich filtraci vhodnější filtr o menších pórech (200 nm), pro koncentraci 2 % už byl průchod roztoku tímto filtrem poněkud problematický a bylo nutné využití velkého tlaku oproti nižším koncentracím, proto byl při další filtraci roztoku o konc. 2 a výše % použit filtr s velikostí pórů 450 nm. Tvorba směsi PMPSi s CV probíhá bez komplikací. CV v THF vytvářela fialově zabarvený roztok, po přidavku k PMPSi se intenzita tohoto zbarvení mírně zmenšila. Znatelné zbarvení po určité době (3 dny) zůstalo pouze u roztoku č. 1 z Tabulky 1, zbylé tři roztoky mírně ztratily své zbarvení už před filtrací, po filtraci už neunesly známky zbarvení vůbec. Při práci s roztoky je vhodné pracovat rychle a bez prodlev mezi přípravou roztoku a vytvářením vrstev. Může docházet k jejich postupné degradaci (postupnému stárnutí roztoku), která může být zapříčiněna osvětlením roztoku, kontaktem roztoku se vzdušným kyslíkem.

Charakterizace materiálu provedená IR - spektroskopií uvedená v Grafu 2, potvrzuje podle spektra z literatury, že jde o materiál, se kterým se skutečně pracovalo - s PMPSi. Dále IR spektrum udává, že metoda tvorby roztoků se osvědčila, neboť nanesený materiál byl podle spektra bez příměsí -siloxanů. Hlavní charakteristika - tloušťka filmů deponovaných spin coaterem je zaznamenána v Grafu 1, z něho vyplývá, že tloušťka filmu naneseného metodou spin coatingu je závislá na koncentraci roztoku a také na rychlosti otáčení substrátu při nanášení. Při této metodě je podle získaných dat lépe používat koncentrovanější roztoky (minimálně 2%) a vyšší rychlost otáčení, neboť při nízké koncentraci nanášeného roztoku dochází k tomu, že při nízkých otáčkách se vytvoří nekvalitní filmy, které jsou plné povrchové nerovností a různých defektů, což je zapříčiněno smršťováním filmů od okraje substrátu, nebo se vytvoří velmi tenké filmy s tloušťkou řádově v desítkách nanometrů, které jsou nevhodné pro další měření a použití. Z charakteru filmů vytvořených volným kapáním vyplývá, že je lépe používat méně koncentrované roztoky (0,5 % - max. 2 %), neboť při jejich nanášení nedochází k jevu, že by se PMPSi v některých místech filmu shlukoval a vytvářel tím tak nerovnoměrný povrch, který je nežádoucí. Při volném kapání

filmů se získaly vrstvy o tloušťce několik tisíc nanometrů. Tabelovat tyto hodnoty je ovšem velmi obtížné, protože odchylka, s kterou by se pracovalo, by se pohybovala od 500 do 1000 nm, neboť povrch volně nakapaných filmů byl velmi nerovnoměrný a tudíž měření charakterizace celého povrchu filmu obtížná. Obecně z roztoku o koncentraci 1 % se vytvořil film o tloušťce od 500 do 1500 nm. Z roztoku o konc. 2 % 1000 - 2500 nm. Z roztoku o konc. 3 % 2000 - 3500 nm. Pro metodu spin coatingu je THF dobrým rozpouštědlem, poněvadž se odpařuje rychleji než např. toluen. Ovšem pro volné kapání je méně vhodné. Rychlé odpařování rozpouštědla z filmu má za následek jeho nerovnosti a deformaci.

UV degradaci vzorku PMPSi bylo možné očekávat výsledky, které jsou již dostupné v literatuře. Graf 3 je klasickým emisním spektrem získaným při měření fluorimetrem. Křivka v Grafu 4 znázorňuje degradaci PMPSi. Oproti nedegradovanému PMPSi se v oblasti 535 nm objevuje zřetelný nárůst degradačního píku. Byla změřena degradace PMPSi v této oblasti; časový průběh této degradace je znázorněn v Grafu 5. Je patrný její nárůst do doby asi 200 s, poté materiál nedegraduje, což může být dáno vyčerpáním jeho degradační kapacity, nebo částečnou relaxací materiálu a tím zpomalení nebo zastavení degradace. Výsledky měření UV degradace PMPSi ve směsi s CV udává Graf 6 a jednotlivé křivky nám demonstrují jak CV ovlivňuje degradaci PMPSi, pokud je s ním ve směsi. Z grafu je patrné, že ji urychluje. V Grafu 7 je porovnání degradace PMPSi a PMPSi ve směsi s CV při pozorování na emisi 520 nm. Je pozorovatelná jistá odlišnost jejich průběhů. Zatímco u PMPSi začíná na normované PL intensitě okolo 0,65 a vrcholu dosahuje po cca 200 s a jen pozvolna zanedbatelně klesá, u PMPSi ve směsi začíná degradace na normované PL intensitě 0,45 a dosahuje maxima už po cca 150 s a pak je značný výrazný pokles oproti normálnímu PMPSi.

ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo osvojit si přípravu roztoků polysilanů, jejich čištění a vytváření směsí s molekulárními látkami a dále nanést tenké vrstvy těchto roztoků, charakterizovat je a studovat UV degradaci vrstev.

Při přípravě roztoků byla zavedena standardní metoda přípravy roztoků, která umožnila vznik kvalitních roztoků, které byly dále dobře použitelné pro další měření, což dokázalo měření IR spektra.

Při charakterizaci vrstev byly získány závislosti tloušťky filmů na koncentraci roztoku a rychlosti otáček při rotačním nanášení. Podle charakterizace tloušťky filmů lze doporučit koncentrace roztoků PMPSi a metody nanášení tenkých filmů pro dané účely. To je diskutováno v kapitole 7.

Studium UV degradace vrstev PMPSi A PMPSi ve směsi s CV ukazuje další možnou cestu vývoje výzkumu, neboť se podařilo vytvořit směs PMPSi s molekulární látkou, která by mohla do jisté míry ovlivňovat průběh degradace PMPSi. Tedy tvorba směsí s molekulárními látkami, které ovlivňují degradaci PMPSi, by mohla otevřít cestu pro široké uplatnění tohoto materiálu v nanotisku jako elektrozistivní vrstvy.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Kipping, F.S.: Journal of the Chemical Society, 1922. **125** p. 2291.
- [2] Kipping, F.S.: Journal of the Chemical Society, 1921. **119** p. 830.
- [3] Hiyashi, J., Omori, M., Tajima, S.: 1979. No. 4 159 259
- [4] Clark., H.1952 US Patent. No. 2 606 879.
- [5] Clark., H.1951 US Patent. No. 2 563 005.
- [6] Zeigler, J.M.: One-Dimensional Sigma-Conjugated Polysilylenes – Science and Technology. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1990. **190** p. 265–282.
- [7] Miller, R., Michl, J.: Polysilane High Polymers. Chemical Reviews, 1989. **89**(6) p. 13959-1410.
- [8] Nešpůrek, S.: Thin polysilylen films. Their electronic and photoelektronical properties, Mater. Sci. and Eng. 1999. **C 8-9** 319-327.
- [9] Nešpůrek, S., Valerián, H., Eckhardt, A., Herden, V., Schnabel, W.: Charge Carrier Transport in PMPSi: The Effect of Additives, Polym. Adv. Technol. 2001. **12** p.306-318.
- [10] Michl, J., West, R.: Silicon-Containing polymers: The Science and Technology of Their Synthesis and Application. Kluwer Academic Publisher, Boston. 2000.
- [11] Kricheldorf, H.R., Silicon in polymer synthesis. 1996, Berlin; New York: Springer.
- [12] Bianconi, P.A., Smith, D.A., Szymanski, W.J.: Inorganic Network Polymers. Abstract of papers of the American Chemical Society, 1990. **199** p. 394-INOR
- [13] Zeigler, J.M., Harrah, L.A., Johnson, A.W.: Synthesis, Photophysics and photochemistry of Organo and Silyl Substituted Polysilane Resist Materials. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1987. **193** p. 54-INOR.
- [14] Miller, R.D., Hofer, D., Mckean, D.R., Willson, C.G., West, R.D., Trefonas, P.T.: Materials for microlithography: radiation-sensitive polymers, Chapter 14, in Acs symposium series, 266, 1984, American Chemical Society: Washington, D.C. p. viii, 494 p.

- [15] Kuřitka, I.: Doctoral thesis, in Faculty of Technology, 2005. Zlín. Tomas Bata University.
- [16] Horák, P.: Disertační práce, Fakulta strojního inženýrství, 2006. Brno. Vysoké učení technické v Brně. Brno.
- [17] Bratton, D., Holder, S.J., Jones, R.G., Wong, W.K.C.: The role of oligomers in the synthesis of polysilanes by the Wurtz reductive coupling reaction, *Journal of Luminescence* **99** 2002, p. 131-140.
- [18] Koshida, N., Matsumoto, N.: Fabrication and quantum properties of nanostructured silicon. *Materials Science and Engineering R-Reports*, 2003. **40**(5) p. 169-205.
- [19] Fujiki, M., Koe, J.R., Terao, K., Sato, T., Teramoto, Watanabe, J.: Optically active polysilanes. Ten years of progress and new polymer twist for nanoscience and nanotechnology, *Polymer Journal* **35**(4) 2003, p. 297-344.
- [20] Brus, L.: Luminiscence of Silicon Materials - Chains, Sheets, Nanocrystals, Nanowires, Microcrystals and Porous Silicon. *Journal of Physical Chemistry*, 1994. **98**(14) p. 3575-3581.
- [21] Kanemitsu, Y., Suzuki, K., Masumoto, Y., Komatsu, T., Sato, K., Kyushin, S., Matsumoto, H.: Optical properties of small Si-skeleton sheets: Ladder polysilanes. *Solid State Communications*, 1993. **86**(9) p.545-548.
- [22] Sekiguchi, A., Nanjo, M., Kabuto, C., Sakurai, H.: Chemistry of Organosilicon Compounds. 323. Polysilane Dendrimers. *Journal of the American Chemical Society*, 1995. **117**(14) p.4195-4196.
- [23] Kanemitsu, Y., Matsumoto, T., Mimura, H.: Non-linear optical properties of porous silicon. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996. **200** p. 977-980.
- [24] Ostapenko, N., Telbiz, G., Ilyin, V., Suto, S.: Criticality of fluorescence spectra of the nanosized polysilanes oriented in the mesoporous silica, *Chemical Physics Letters*, 2004. **383** p. 456-461.
- [25] Nešpůrek, S., Schauer, F., Kadashchuk, A.: Visible photoluminescence in polysilanes. *Monatshefte für Chemie*, 2001. **132**(1) p. 159-168.

- [26] Hadziioannou, G., van Hutten, P.F.: *Semiconducting Polymers, Chemistry, Physics and Engineering*, Wiley-VCH Verlag, 2000.
- [27] Nešpůrek, S., Sworakowski, S., Kadashchuk, A., Toman, P.: Polysilanes: charge carrier transport and photogeneration. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2003. **685**(1-2) p.269-279.
- [28] Kanemitsu, Y., Suzuki, K., Masumoto, Y., Matsumoto, H.: Optical properties of Quasi-one-dimensional Silicon Polymers with Different Backbone Structures, *Journal of Luminiscence*, 1994. **60** p. 462-464.
- [29] Seki, K., Ishii, H., Yuyama, A., Watanabe, M., Fukui, K., Ishiguro, E., Yamazaki, J., Hasegawa, S., Horiuchi, K., Ohta, T., Isaka, H., Fujino, M., Fujiki, M., Furukawa, K., Matsumoto, N.: Electronic structures of polysilanes and related compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and related Phenomena*, 1996. **78** p.403-406
- [30] Takeda, K., Kagoshima, S.: Theoretical Possibilities for Peierls Instability in Polyalkylsilene. *Physical Review B*, 1988. **37**(11) p.6406-6416.
- [31] Takeda, K., Fujino, M., Seki, K., Inokuchi, H.: Skeleton Side-Group Interaction in Organopolysilane. *Physical Review B*, 1987. **36**(15) p. 8129-8137.
- [32] Takeda, K., Shiraishi, K.: Electronic-Structure of Si-skeleton Materials. *Physical Review B*, 1989. **39**(15) p. 11028-11037.
- [33] Ishii, H., Yuyama, A., Narioka, S., Seki, K., Hasegawa, S., Fujino, M., Isaka, H., Fujiki, M., Matsumoto, N.: Photoelectron-Spectroscopy of Polysilanes, Polygermanes and Related-Compounds. *Synthetic Metals*, 1995. **69**(1-3) p. 595-596.
- [34] Toyoda, S., Fujiki, M., Photoluminiscence and absorption spectra of poly(pentylphenylsilylene). Absence of broad photoluminiscence of poly(alkylaryl-silylene) around 2,7 eV, *Chem. Physics Letters*, 1998. **293** p. 38-42.
- [35] Suzuki, Y., Hoshino, S., Yuan, Ch., Fujiki, M., Toyoda, S., Matsumoto, N.: Near-ultraviolet electroluminescence from polysilanes., *Thin Solid Films*, 1998. **331**(1-2) p.64-70.

- [36] Matsui, Y., Seki, S., Tagawa, S.: Direct observation of intra-molecular energy migration in σ -conjugated polymer by femto-second laser flash photolysis, *Chemical Physics Letters*, 2002. **357** p.346-350.
- [37] Hoshino, S., Suzuki, H., Fujiki, M., Morita, M., Matsumoto, N.: Electroluminescent characteristics of one-dimensional silicon chains in dialkyl polysilanes. *Synthetic Metals*, 1997. **89** p. 221-225.
- [38] Sakurai, Y., Yoshimura, D., Ishii, H., Ouchi, Y., Isaka, H., Teramae, H., Matsumoto, N., Hasegawa, S., Ueno, N., Seki, K.: Electronic structure of polycarbosilane studied by UV photoelectron spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry B*, 2001. **105**(24) p. 5626-5629.
- [39] Yaroshchuk, O., Kadashchuk, A.: Liquid crystal photoalignment properties of polymethylphenylsilane. *Appl. Surf. Sci.*, 2000. **158** p. 357-367.
- [40] Nešpůrek, S.: From one-dimensional organosilicon structures to polymeric semiconductors: optical and electrical properties. *Journal of Non Crystalline Solids*, 2002. **299** p. 1033-1041.
- [41] Návrtil, K., Šik, J., Humlíček, J., Nešpůrek, S.: Optical properties of thin films of poly(methyl-phenylsilylene). *Optical Materials*, 1999. **12** p.105-113.
- [42] Phifer, C.C., Thomes, W.J., Simmons-Potter, K., Potter, B.G.: Vacuum ultraviolet spectroscopy of poly(methyl-phenylsilylen): *Journal of chemical physics*, 2004. **120** p. 1613.
- [43] Nešpůrek, S., Toman, P., Sworakowski, J.: Charge carrier transport on molecular wire controlled by dipolar species: toward light-driven molecular switch. *Thin Solid Films*, 2003 **438** p. 268-278.
- [44] Nešpůrek, S., Herden, V., Kunst, M., Schnabel: Microwave photoconductivity and polaron formation in poly(methyl-phenylsilylene). *Synthetic Metals*, 2000. **109** p. 309-313.
- [45] Seki, S., Yoshida, Y., Tagawa, S.: Radical anions of polysilane derivatives studied by pulse radiolysis. *Radiation Physics and Chemistry*, 2001 **60** p. 411-415.

- [46] Umeda, M.: Improvement of photosensitivity in fluorene bisazo pigment poly(methyl-phenylsilane) layered device. Japanese Journal of Applied Physics Part 1, 1997 **36** p. 2140-2143.
- [47] Sharma, A., Lourderaj, U., Deepak, Sathyamurthy, N.: Determination of stability and degradation in polysilanes by an electronic mechanism. Journal of Physical Chemistry, 2005. **B 109 (33)** p. 15860-15867.
- [48] Delerue, C., Allan, G., Lannoo, M.: Theoretical Aspects of the Luminescence of Porous Silicon. Physical review B, 1993. **48(15)** p.11024-11036.
- [49] Takeda, K., Shiraishi, K., Fujiki, M., Kondo, M., Morigaki, K.: Photocreated Metastable States in Polysilanes. Physical review B, 1994. **50(8)** p. 5171-5179.
- [50] Nakayama, Y., Inagi, H., Zhang, M.: Photobleaching and Photodegradation of photoluminescence in thin films of poly(methylphenylsilane). Journal of Applied Physics, 1999. **86(2)** p. 768-773.
- [51] Kricheldorf, H.R., Silicon in polymer synthesis. Berlin, 1996.
- [52] Schauer, F., Handlíř, R., Nešpůrek, S.: Space-charge-limited post transit currents spectroscopy in poly(methylphenylsilane). Advanced Materials for Optics and Electronics, 1997. **7(2)** p. 61-65.
- [53] Kadashchuk, A., Nešpůrek, S., Ostapenko, N., Skyshevskii, Y., Zaika, V.: Photoinduced metastability and degradation of polymethyl(phenyl)silylene as seen by thermoluminescence. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2001. **355** p. 413-428.
- [54] Meszaros, O., Schmidt, P., Pospíšil, J., Nešpůrek, S.: Phototriggered atmospheric degradation of polymethyl(phenyl)silane diyl in the presence of ultraviolet absorbers. Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry, 2004. **42** p. 413-428.
- [55] Meszaros, O., Schmidt, P., Pospíšil, J., Nešpůrek, S.: Photooxidation of polymethyl(phenyl)silylene and effect of photo stabilizers. Polymer Degradation and Stability, 2006. **91(3)** p. 573-578.
- [56] <http://www.usca.edu/chemistry/spectra/crysviol.htm> (31.5.2008)

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

1D	Jednorozměrný
2D	Dvourozměrný
3D	Třírozměrný
arb.u.	Absorbovaných jednotek
CV	Krystalová violet
IR	Infračervený
PBMSi	Poly[4-bifenyl(methyl)silan]
PMPSi	Poly(methylphenylsilan)
PL	Fotoluminiscenční
rps	Otáček za sekundu
THF	Tetrahydrofuran
λ	Vlnová délka

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Zástupci polysilanů - obecný vzorec polysilanu 1), strukturní vzorec PMPSi 2), strukturní vzorec PBMSi 3).....	7
Obrázek 2 Wurtzova syntéza - dosud nejschůdnější a nejpoužívanější metoda přípravy polysilanů [7].	10
Obrázek 3 Dehydrogenační syntéza polysilanů.	11
Obrázek 4 Prostorové uspořádání křemíkových materiálů.	12
Obrázek 5 Schematické znázornění σ konjugace v polysilanu s <i>trans</i> konformací.....	13
Obrázek 6 Absorpční křivka - <i>plná čára</i> a PL spektrum - <i>přerušovaná čára</i> pro PMPSi - struktura viz Obr. 1 - 2).	14
Obrázek 7 Energetický diagram PMPSi.	15
Obrázek 8 Znázornění tvorby a přesunu excitovaného σ^* , σ stavu k delšímu úseku řetězce polysilanu [50].	16
Obrázek 9 Transformace polysilanu na karbosilan [51].	17
Obrázek 10 Ireversibilní reakce degradačních produktů PMPSi za přítomnosti kyslíku v okolním prostředí [54].	18
Obrázek 11 Fluorimetr FS 920 (Edinburgh Instruments).	22
Obrázek 12 Empirický vzorec THF.	23
Obrázek 13 Rozpouštění PMPSi v THF v ultrazvukové lázni.	23
Obrázek 14 Filtr.	24
Obrázek 15 Strukturní vzorec krystalové violeti [56].....	24
Obrázek 16 Roztoky o různé koncentraci krystalové violeti.	25
Obrázek 17 Sestava pro depozici tenkých filmů; vývěva a spin coateru.	27

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Použité chemikálie.....	22
Tabulka 2 Příkladky roztoku krystalové violeti a THF.....	24
Tabulka 3 Přehled sérií vytvořených tenkých vrstev	28

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Závislost tloušťky filmu na otáčkách při dané koncentraci.	29
Graf 2 IR spektrum PMPSi snímaného z připraveného vzorku.....	30
Graf 3 Emisní spektrum pro nedegradovaný PMPSi při ozáření zářením o vlnové délce 330 nm.	31
Graf 4 Emisní spektrum pro degradovaný PMPSi při ozáření zářením o vlnové délce 330 nm.....	32
Graf 5 Časový průběh degradace PMPSi při ozáření zářením 330 nm, pozorováno na excitaci 535 nm, čas t=10 minut.....	33
Graf 6 Časový průběh degradace materiálů při ozáření zářením o vlnové délce 330 nm, excitace 358 nm, čas t=10 minut.....	34
Graf 7 Časový průběh degradace materiálů při ozáření zářením o $\lambda=266$ nm, čas t=10 minut.....	34