

Tenké vrstvy pro polymerní elektroniku

Milan Kadlček

Diplomová práce
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Milan KADLČEK**
Osobní číslo: **T09615**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Tenké vrstvy pro polymerní elektroniku**

Zásady pro vypracování:

- 1) Literární rešerše - způsoby přípravy tenkých vrstev z polymerů pro elektroniku
- 2) Výběr materiálů a příprava tenkých vrstev
- 3) Charakterizace vlastností připravených vrstev pomocí dostupných metod
- 4) Vyhodnocení výsledků, diskuze vztahů výsledných vlastností a parametrů metody přípravy vrstev. 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
Salaneck, W. R., Conjugated polymer and molecular interfacex: science and technology for photonic and optoelectronic applications. 2002, New York: Marcel Dekker. cvi, 866 p.
Birgerson, J., A study of materials and devices for polymer electronics, 2001
Norrman, K., Ghambari-Siahkali, A., Larsen, N. B.: Studies of Spin-Coated Polymer Films; Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C 2005, 101, 174-201
Krebs, F. C.: Fabrication and Processing of Polymer Solar Cells: A Review of Printing and Coating Techniques

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

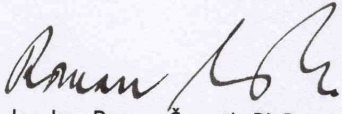
Datum zadání diplomové práce: **11. února 2011**

Termín odevzdání diplomové práce: **30. května 2011**

Ve Zlíně dne 11. února 2011


doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
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 16. 5. 2011

.....

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 přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá přípravou tenkých polymerních vrstev z roztoků MEH-PPV. Byl zkoumán vliv použitého rozpouštědla a substrátu na vlastnosti připravených tenkých vrstev. Pro přípravu tenkých vrstev byla použita metoda spin coatingu. U tenkých vrstev vytvořených touto metodou, byly měřeny tloušťky naneseného filmu pomocí mechanické profilometrie. K charakterizaci vrstev byla použita UV-VIS absorpční spektroskopie a fluorimetrie.

Klíčová slova: Vodivý polymer, konjugovaný polymer, PPV, MEH-PPV, tenká vrstva, fotoluminiscence.

ABSTRACT

This work deals with the preparation of thin films of polymer MEH-PPV solutions. The influence of the solvent and substrate on the properties of the thin films was examined. Spin coating method was used for preparation of thin films. The thickness of deposited thin films was measured by mechanical profilometry. In order to characterise properties of the thin films, UV-VIS absorption spectroscopy and fluorimetry were used.

Keywords: Conductive polymer, conjugated polymer, PPV, MEH-PPV, thin film, photoluminescence.

V první řadě bych chtěl poděkovat své rodině za toleranci a podporu, kterých se mi od nich po celou dobu studia dostávalo. Dále bych chtěl poděkovat pánům doc. Ivu Kuřítkovi a Ing. Pavlu Urbánkovi za jejich vedení a pomoc při tvorbě této práce.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 VODIVÉ POLYMERY	12
1.1 HISTORIE VODIVÝCH POLYMERŮ	13
1.2 STRUKTURA VODIVÝCH POLYMERŮ.....	14
1.3 SOLITONY, POLARONY A BIPOLARONY.....	16
1.4 DOPOVÁNÍ VODIVÝCH POLYMERŮ	17
2 VYBRANÍ ZÁSTUPCI VODIVÝCH POLYMERŮ	19
2.1 PPV A JEHO DERIVÁTY	19
2.1.1 Poly[2-metoxy-5-(2-etyl-hexyloxy)-1,4-fenylene-vinylene] MEH-PPV	20
2.1.2 Syntéza PPV a jeho derivátů	21
2.1.3 Optoelektronické vlastnosti MEH – PPV	24
2.1.4 Polymerní světlo emitující diody (PLED).....	25
II PRAKTICKÁ ČÁST	26
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
3.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A POMŮCKY	27
3.2 POUŽITÁ APARATURA	27
3.3 MĚŘENÍ UV–VIS SPEKTER.....	28
3.4 MĚŘENÍ EMISNÍCH A EXCITAČNÍCH SPEKTER	29
3.5 MECHANICKÁ PROFILOMETRIE	30
4 PŘÍPRAVA TENKÝCH VRSTEV MEH-PPV	31
4.1 SUBSTRÁTY	31
4.1.1 Příprava substrátů.....	31
4.1.2 Čištění substrátů	31
4.2 TENKÉ VRSTVY MEH-PPV	33
4.2.1 Příprava roztoků MEH-PPV	33
4.2.2 Příprava tenkých vrstev metodou spin coatingu.....	34
4.2.3 Vakuové sušení	35
5 CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH TENKÝCH VRSTEV	37
5.1 ROZTOK MEH-PPV V CHLOROFORMU	37
5.1.1 Tenké vrstvy z roztoku MEH-PPV v chloroformu na substrátu QG.....	38
5.1.1.1 Mechanická profilometrie.....	38
5.1.1.2 UV-VIS absorpční spektroskopie	38
5.1.1.3 Fluorimetrie, emisní a excitační spektra	39
5.1.2 Tenké vrstvy z roztoku MEH-PPV v chloroformu na substrátu ITO	40
5.1.2.1 Mechanická profilometrie.....	40
5.1.2.2 UV-VIS absorpční spektroskopie	41
5.1.2.3 Fluorimetrie, emisní a excitační spektra	41

5.2	ROZTOK MEH-PPV V TOLUENU	43
5.2.1	Tenké vrstvy z roztoku MEH-PPV v toluenu na substrátu QG	43
5.2.1.1	Mechanická profilometrie	43
5.2.1.2	UV-VIS absorpční spektroskopie	44
5.2.1.3	Fluorimetrie, emisní a excitační spektra	44
5.2.2	Tenké vrstvy z roztoku MEH-PPV v toluenu na substrátu ITO.....	46
5.2.2.1	Mechanická profilometrie	46
5.2.2.2	UV-VIS absorpční spektroskopie	46
5.2.2.3	Fluorimetrie, emisní a excitační spektra	47
5.3	DISKUZE VÝSLEDKŮ	49
ZÁVĚR		56
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		57
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		64
SEZNAM OBRÁZKŮ		65
SEZNAM TABULEK.....		68

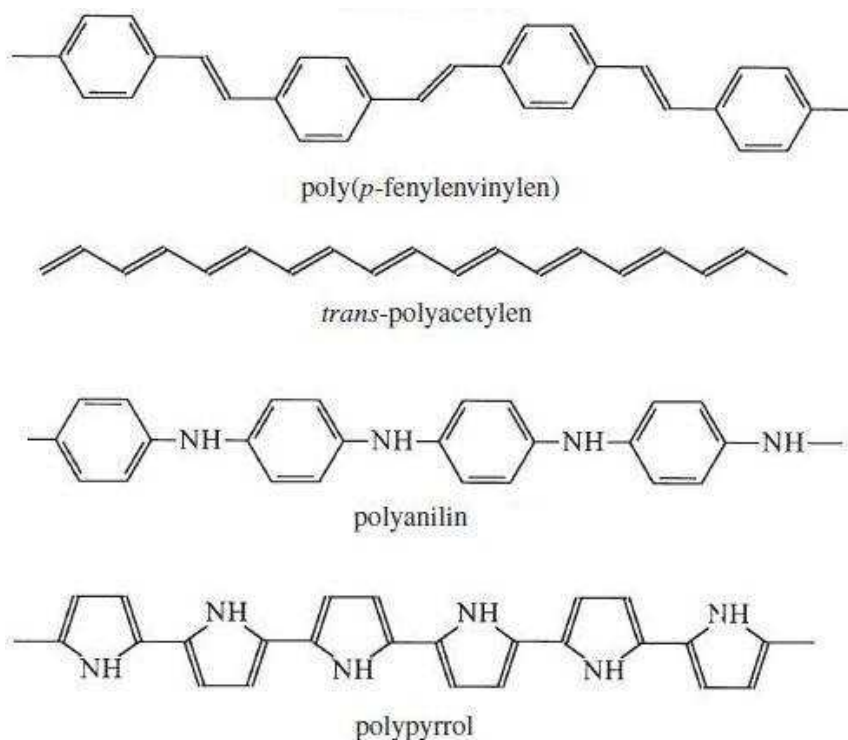
ÚVOD

Od druhé poloviny 20. století se lidstvo začalo čím dál více setkávat s novým druhem materiálů, s nimiž se nebylo možné setkat v přírodě, ale musel je vytvořit člověk sám. Tyto materiály poskytovaly do té doby nevídané vlastnosti a možnosti; byly lehké, velmi odolné a daly se z nich vyrobit velmi tvarově komplikované předměty. Jednalo se o syntetické polymery, častěji obecně označované jako plasty. Většina z nich má jednu společnou vlastnost, a to vysokou odolnost proti korozi. Dalšími cennými vlastnostmi, které stojí za velkým rozmachem těchto materiálů, jsou jejich nízká hustota, malá hmotnost a také dobré mechanické vlastnosti. Asi nejvýznamnějším důvodem masového používání polymerů, je jejich jednoduchá zpracovatelnost. Právě tato vlastnost výrazně napomohla k tomu, aby se v současnosti staly polymerní materiály nenahraditelnými v mnoha oblastech činnosti člověka. Drtivá většina těchto polymerů má velmi dobré izolační vlastnosti. Uplatňují se jako izolanty vodičů elektrického proudu, tepelné izolanty nebo zvukové izolanty. Ne pro všechny aplikace jsou však izolační vlastnosti vhodné. Existuje řada odvětví, kde jsou naopak žádoucí vodivé vlastnosti. Jsou známy způsoby jak z nevodivého polymerního materiálu udělat vodivý. Jeden z možných způsobů je ten, že do nevodivého polymeru přidáme nebo přimícháme jiný materiál, který je sám o sobě vodivý. Jedná se o speciální případ kompozitních materiálů, kde jako vodivé plnivo můžou být např. saze nebo práškový grafit. Dalším známým vodivým polymerním materiálem jsou plasty, které jsou vodivé díky své chemické struktuře. To znamená, že jsou jejich chemické vazby uspořádány tak, že tyto materiály můžou vést elektrický proud. Jedná se o tzv. konjugované polymery a např. polysilany. O vybraných případech této skupiny vodivých polymerních materiálů, pojednává rešeršní část této práce a experimentálně byly zkoumány vlastnosti jednoho typického materiálu z této skupiny.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 VODIVÉ POLYMERY

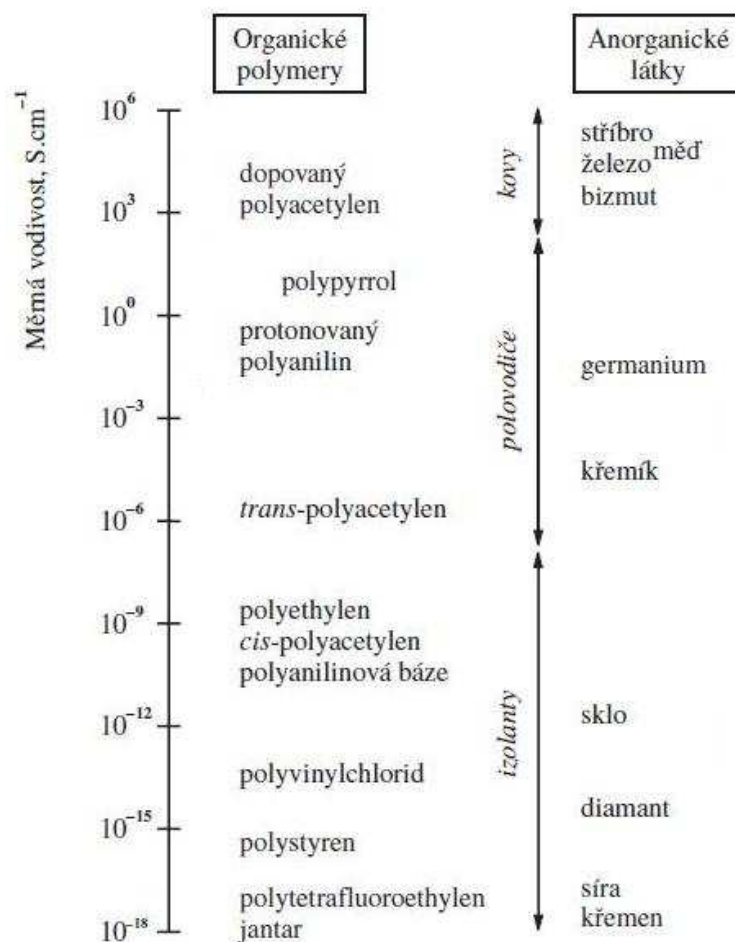
Mnoho běžných polymerů je složeno převážně z uhlíkových atomů a ze své podstaty jsou izolujícími materiály. Jsou však známy polymerní materiály, které svými vlastnostmi připomínají anorganické polovodiče. Tento druh polymerního materiálu je označován jako vodivý polymer (konjugovaný polymer) [1, 2]. Záměrně je uváděn pojem konjugovaný polymer do závorčky, protože nejen polymery, ve kterých se vyskytují vícenásobné a jednoduché vazby vedle sebe, můžou být ze své podstaty vodivými. Existují dále polymerní materiály, které vedou elektrický proud a nemají konjugovaný systém vícenásobných vazeb. Jedná se o např. o polysilany, které jsou vodivé díky tzv. σ -konjugaci [3, 4]. Konjugované polymery jsou z podstaty své chemické struktury polovodiče. Důležitou podmínkou pro to, aby konjugované polymery byly vodivé, je přítomnost nositele náboje. Tento nositel náboje ve větší míře umožňuje transport náboje po polymerním řetězci. Nositele elektrického náboje můžeme vytvořit dopováním, obdobně jako u klasických polovodičů. Přesto je zde podstatný rozdíl v účinnosti dopování anorganického a organického materiálu. V případě anorganických polovodičů ovlivňují vodivost už stopové koncentrace dopující látky. Kdežto u organických polovodičů, tedy konjugovaných polymerů, je zapotřebí koncentrací řádově vyšších. Jedná se o jednotky až desítky procent [5, 6, 7].



Obrázek 1. Nejznámější zástupci vodivých polymerů [9].

1.1 Historie vodivých polymerů

Je to již více než třicet let, co jsou intenzivně studovány materiály se zpracovatelskými vlastnostmi polymerů a při tom elektrickými vlastnostmi charakteristickými pro klasické polovodiče nebo kovy. Za rozvoj a objev těchto nových druhů materiálů, jež označujeme jako vodivé polymery, byla udělena americkému fyzikovi A. J. Heegerovi, americkému chemikovi A. G. MacDiarmidovi a japonskému chemikovi H. Shirakawovi Nobelova cena za chemii pro rok 2000 [7, 8]. K nejčastěji studovaným vodivým polymerům patří polyacetylen, polyanilin a polypyrrol. Jejich vzestup na výsluní se začíná psát v roce 1977, kdy H. Shirakawa a spol. zjistili, že halogenace (dopování) *trans*-polyacetyleny podstatně zvýšila jeho měrnou vodivost o několik řádů. Tenké polyacetylenové vrstvy vystavené účinku par jódu, daly vzniknout produktu, který měl měrnou vodivost přibližně $38 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Takto dopované tenké vrstvy se elektrickými vlastnostmi rovnaly anorganickým polovodičům [9].



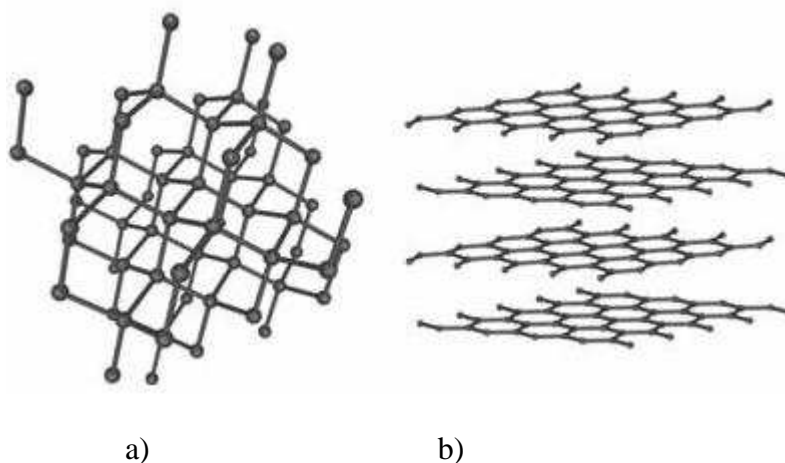
Obrázek 2. Měrná elektrická vodivost vybraných zástupců [13].

Od doby, kdy byly získány tyto poznatky, se výzkum a vývoj soustřeďuje na další zástupce vodivých polymerů. Na zkoumání jejich vlastností, hlavně elektrických, dielektrických a optických. Dalším důležitým úsekem zkoumání je také hledání aplikačních možností těchto vodivých materiálů. I když je vodivost acetyleny vysoká, tak jeho omezená stabilita vedla k posunu pozornosti ve prospěch stabilnějších vodivých polymerů, ke kterým patří např. polypyrrol a polyanilin [10, 11, 12]. Zprvu se zdálo, že by vodivé polymery mohly významně nahradit kovy. Po nějaké době se ale ukázalo, že tyto představy nejsou zcela oprávněné. Nahradily je realističtější vize, a to takové, že by mohly vodivé polymery v mnoha ohledech doplňovat paletu polovodivých materiálů využívaných v elektronice. V elektronice totiž není vysoká vodivost materiálů vždy vyžadována. Tzv. plastová elektronika však nemá ambice zcela zastoupit klasickou polovodičovou elektroniku. Díky svým vlastnostem však může vykonávat věci, které jsou pro anorganické polovodiče nereálné. Na rozdíl od klasických polovodičů mohou vodivé polymery měnit svou strukturu, a tudíž i své vlastnosti v reakci na okolní dění. Tyto unikátní vlastnosti lze využít v řadě potenciálních aplikací [13].

1.2 Struktura vodivých polymerů

Pro porozumění, proč jsou některé polymery vodivé a jiné nevedou elektrický proud, je zapotřebí objasnit rozdíly ve vazebných strukturách uhlíkových atomů. Příčinou toho, že se vytvoří nová chemická vazba, je snížení celkové energie systému. Při vzniku chemické vazby dochází k překrývání jednotlivých atomových orbitalů daných atomů, které vstupují do reakce. Právě tento překryv atomových orbitalů má za následek snižování celkové energie vznikajícího systému, čímž vzniká stabilnější struktura, než kdyby zúčastněné atomy zůstaly nespojeny chemickou vazbou. Pro uhlíkový atom v základním stavu jsou elektrony rozděleny do tří odlišných elektronových slupek. Obvyklé označování tohoto stavu je $1s^2 2s^2 2p^2$, kde 1s, 2s a 2p jsou jednotlivé atomové orbitály v atomu a každý má v sobě dva elektrony. Orbitály atomu se pak dělí na valenční a vnitřní orbitály [14]. Nejjednodušší cestou k rozlišení těchto dvou kategorií orbitalů je porovnat vazebné energie elektronů, které jsou v nich obsažené. Pro uhlíkový atom je 1s nevazebný atomový orbital. Kdežto 2s a 2p atomové orbitály jsou valenční, tedy vazebné. Když uhlíkový atom tvoří vazbu s jiným atomem, tak valenční elektrony obou atomů tvoří tzv. hybridizované orbitály. Hybridizace orbitalů je proces energetického sjednocení původně nerovnocenných atomových orbitalů.

Hybridizují se ty orbitaly atomu, které poskytují své elektrony k vytvoření kovalentních σ -vazeb. Dojde-li k energetickému sjednocení orbitalů, zachovává se energetické těžiště, tzn. celková energetická hladina orbitalů po hybridizaci je rovna té před hybridizací. Přednostně vstupují do hybridizace ty orbitaly, které jsou na nižší energetické hladině. Uhlíkový atom se vyskytuje v třech odlišných atomových hybridizacích sp , sp^2 a sp^3 [15-18].

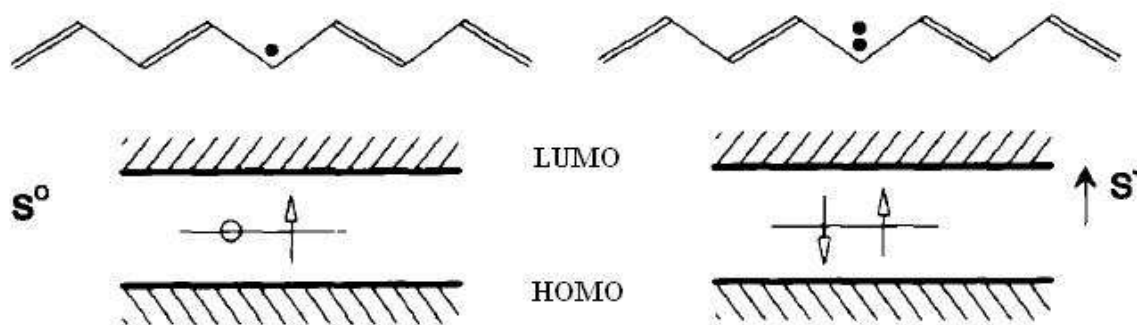


Obrázek 3. a) Hybridizace diamantu sp^3 , b) hybridizace grafitu sp^2 [18].

Efekt, který je rozdílnou hybridizací atomů uhlíku způsoben, můžeme demonstrovat na rozdílných vlastnostech diamantu a grafitu. Tyto dva materiály jsou složeny pouze z uhlíkových atomů, ale mají každou odlišnou hybridizaci. To zapříčiňuje jejich rozdílné vlastnosti. Zatímco atomy uhlíku v diamantu mají hybridizaci sp^3 , tak v grafitu mají hybridizaci sp^2 . Při sp^3 hybridizaci má každý uhlíkový atom čtyři sousedící atomy a všechny čtyři valenční elektrony využity pro vytvoření σ -vazeb. Polymery se sp^3 hybridizací uhlíkových atomů jsou tudíž izolanty a jsou většinou transparentní pro procházející světlo. U hybridizace sp^2 jsou tři valenční elektrony vázány v σ -vazbách, zatímco zbývající valenční elektron se podílí na π -vazbě. Elektrony v sp^2 hybridizaci jsou v takovém polymeru více či méně delokalizovány, což vede k tomu, že se povaha jednoduchých vazeb začne podobat dvojným vazbám a naopak [15-18]. Přesto jsou takové polymery obvykle v čistém stavu izolanty nebo polovodiče a elektrickými vodiči se stávají až účinkem dopování sloučeninami, které polymeru dodávají nebo odebírají elektrony (např. alkalické kovy nebo halogeny). Pohyblivost elektronů nebo dalších nosičů elektrického náboje po polymerním řetězci tímto dopováním výrazně vzroste. Elektrická vodivost může dopováním vzrůst o několik řádů a dosáhnout vodivosti mědi nebo stříbra.

1.3 Solitony, polarony a bipolarony

U konjugovaných polymerů je geometrie jejich struktury závislá na stavu molekul. Pro účely jednoduchého modelu polymeru, lze polymerní řetězec považovat za jednodimenzionální systém s periodicky se opakujícími strukturálními jednotkami, bez jakékoli interakce mezi sousedícími polymerními řetězci. Geometrie systému může za určitých okolností jednoduše měnit a najít novou rovnováhu. Toto dává konjugovaným polymerům odlišné vlastnosti ve srovnání s anorganickými polovodiči. Když se na řetězci dopováním ocitne elektron (nebo díra), tak mřížkové interakce vedou k existenci různých nosičů náboje. Tyto náboje mohou způsobovat optickou absorpci v neutrálním systému, nebo přenos náboje vedením el. proudu. Takto vzniklé náboje dávají vzniknout vlastním lokalizovaným elektronovým stavům s energetickou úrovní v rámci jinak zakázané energie elektronu [18, 19]. Toto je společná vlastnost pro většinu konjugovaných polymerů a lze ji nalézt také v případě poly(p-fenylenvinylenu) (PPV). Obecně, v závislosti na symetrii struktury základního stavu lze u konjugovaných polymerů najít různě nabitě částice, jako jsou solitony, polarony a bipolarony [18-21].



Obrázek 4. Neutrální a negativní soliton v polyacetylenu [21].

Když se v řetězci konjugovaného polymeru vyskytne defekt v podobě nepravidelného střídání vícenásobných a jednoduchých vazeb, tak v místě této neuniformity může vzniknout nová nabitá částice, která se označuje jako soliton (viz. obrázek č. 4). Tento defekt má za následek izolaci nepárového elektronu. Nepárový elektron bude umístěn v novém elektronovém stavu, uprostřed jinak zakázaného pásu. Neutrální soliton má náboj 0 a spin $1/2$. Nabité soliton může být vytvořen přidáním náboje do systému. V tomto případě bude mít nabitý soliton náboj $\pm e$ a spin 0 [18-23].

Dalším možným nosičem náboje je polaron. Ten může být vytvořen dopováním systému, neboli přidáváním náboje. K objasnění poslouží příklad trans-polyacetyleny. První přidání elektronu do systému získaný dopováním zaujímá stav polaronu. Když jsou přidány další elektrony, tak vzniklé polarony jednoduše tvoří solitony. Je znám také třetí typ nositele náboje a to bipolaron. Ten vzniká v systému s nedegenerovaným základním stavem, když na sebe působí dva polarony. Takto vzniklý bipolaron má nižší energii, nežli je součet obou energií vstupujících polaronů. Například, když je elektron přidán do vodivého pásu, tak zde vznikne geometrická relaxace a dva nové elektronové stavy v jinak zakázaném pásmu. Přidání elektronu vytvoří negativně nabitý polaron a vzniklá díra dává možnost vzniku pozitivnímu polaronu. Když se na polymerním řetězci objeví více jak jeden polaron, tak tyto částice mohou interagovat v pár vedoucí k tvorbě bipolaronu. Polaron má spin $\frac{1}{2}$, zatímco u bipolaronu je spin 0 [18-23].

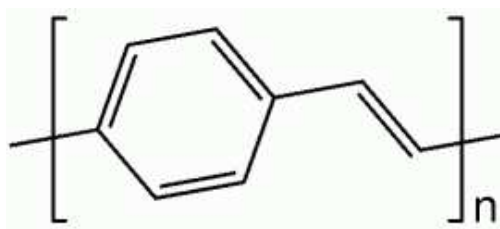
1.4 Dopování vodivých polymerů

Jak už bylo dříve zmíněno, tak připravené vodivé polymery v základním stavu, tedy nijak nedopované, jsou přinejlepším polovodiče. K tomu, aby se z nich staly významně vodivé materiály, je zapotřebí tyto připravené vodivé polymery dopovat. A to může být provedeno více možnými způsoby. Prvním způsobem dopování vodivých polymerů může být chemická cesta. Tak lze polymer dopovat na základě oxidace tzv. **p-dopováním**. Při tomto způsobu jde o vystavení polymeru oxidačním činidlům, jako jsou například I_2 , Cl nebo Br_2 . Následkem je vytvoření elektronových děr ve valenčním pásmu. Dalším způsobem chemického dopování může být redukce, označovaná jako **n-dopování**. U tohoto způsobu dopování jde o reakci polymeru s redukčním činidlem. Redukčními činidly mohou být např. alkalické kovy Li, Na, K nebo Ca. Při tomto způsobu jde zase o přidání (přenesení) elektronů do valenčního pásu [24]. Další variantou dopování konjugovaných polymerů je **elektrochemické dopování**. Využívá se zde známého principu elektrolýzy. Pracovní elektroda je zavedena do elektrolytu, ve kterém není daný dopovaný polymer rozpustný. Rozdíl elektrického potenciálu mezi pracovní a referenční elektrodou způsobuje vstup náboje a patřičného iontu do molekuly polymeru ve formě příspěvku (n-dopování) nebo úbytku elektronu (p-dopování). Záleží na tom, na kterou elektrodu se polymer umístí. Jeli umístěn na anodu, bude probíhat oxidační reakce, a tudíž se bude jednat o p-dopování. Naopak, jestliže je polymer situován na katodě, tak jde o redukční reakci a n-dopování. Jak při chemickém,

tak i elektrochemickém dopování dochází ke změně charakteru vazeb podél polymerního řetězce. Atomy dopující látky při tom nevstupují do chemické vazby s polymerem, ale v oblasti svého působení pouze přemísťují nositele náboje [25-27].

2 VYBRANÍ ZÁSTUPCI VODIVÝCH POLYMERŮ

Některé konjugované polymerní materiály jsou schopné emitovat světlo tzv. elektroluminiscenci. Děje se tak při vystavení materiálu slabému potenciálu stejnosměrného proudu. Tento objev, o který se zasloužili pracovníci Cambridge University v roce 1990, způsobil velký zájem o využití konjugovaných polymerů v zařízeních, které při své práci emitují světelnou energii [28-31]. Končí nadvláda anorganických materiálů v zobrazovací technice a uvolil se prostor pro tvorbu nízkonákladových a lehkých zařízení. V důsledku toho jsou organické elektrolumiscenční displeje (OLED - organic light emitting diode) považovány za nejlepší a plnohodnotnou alternativu k technologii tekutých krystalů. Další velmi důležitou výhodou těchto organických polymerů je to, že mohou být vyrobeny s různými fyzikálními a chemickými vlastnostmi, což je dáno tím, že polymerní struktura může být snadno ovlivňována v průběhu samotné polymerace. Zejména kopolymery těchto materiálů nabízejí značnou flexibilitu pro jemné doladění emisních barev. To vše je možno u konjugovaných polymerů díky delokalizovanému π molekulovému orbitalu. Mezi nejvíce používané polymerní materiály pro OLED aplikace se řadí PPV a jeho deriváty [32-38].



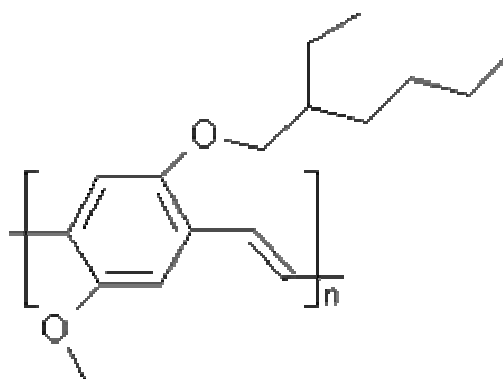
Obrázek 5. Chemický vzorec PPV.

2.1 PPV a jeho deriváty

PPV je jedním ze zástupců konjugovaných polymerů. Na obrázku č. 5 můžeme vidět strukturu poly(p-fenylenvinylenu). PPV je dokonale alternující kopolymer p-fenylenu a trans-vinylenu. O PPV je velký zájem vzhledem k jeho jedinečným fyzikálním a chemickým vlastnostem. Mezi tyto vlastnosti patří vodivost, elektroluminiscence a rozpustnost u vybraných derivátů, která umožňuje snadné zpracování při výrobě optoelektronických a mikroelektronických součástí. Materiály odvozené od PPV jsou zajímavé díky dobrým filmotvorným vlastnostem, které jsou výrazně závislé na morfologii a lokálním strukturálním uspořádáním jednotlivých řetězců ve výsledném filmu – vrstvě, což klade velký důraz na výběr technologie přípravy tenkých vrstev. Je zřejmé, že kontrola architektury vrstvy je

potřebná k plnému využití elektrických a optických vlastností fotovodivého PPV. Právě PPV a jeho deriváty jsou v současné době jedny z nejpoužívanějších konjugovaných polymerů v OLED aplikacích. Tyto polymery jsou rovněž vyvíjeny pro použití ve světlo emitujících diodách, světlo emitujících elektrochemických článcích, laserových zařízeních, fotodetektorech a fotovoltaických článcích [39-43].

Problémem u konjugovaného homopolymeru PPV, bez postraních substituentů, je jeho obtížná rozpustnost a špatná zpracovatelnost. Tyto překážky lze odstranit zavedením ohebných postraních substituentů na základní polymerní řetězec. Přidáním vhodných postraních substituentů se může řídit žádaná délka konjugovaných řetězců a tím vhodně ovlivňovat barevnost polymeru a rozpustnost. Na druhou stranu, přidáním postraních substituentů má za následek sterické zábrany podél hlavního řetězce. Asi nejvýznamnější nevýhodou derivátů PPV je jejich velká citlivost na kombinaci vzduchu a světla. Nízká stabilita těchto derivátů PPV vyžaduje pečlivé zacházení při syntéze i přípravě vzorků. Při syntéze se musí také dávat pozor na vysokou molekulární hmotnost výsledného derivátu. Deriváty PPV s vysokou molekulární hmotností jsou velmi obtížně rozpustné i v polárních rozpouštědlech jako jsou CHCl_3 nebo THF [44-46].



Obrázek 6. Chemický vzorec MEH-PPV.

2.1.1 Poly[2-metoxy-5-(2-etyl-hexyloxy)-1,4-fenylen-vinylen] MEH-PPV

Mezi nejvíce studované a významné deriváty PPV patří MEH-PPV. Chemickou strukturu MEH-PPV můžeme vidět na obrázku č. 6. Hlavní řetězec je tvořen pravidelně alternujícím p-fenylenem a trans-vinylenem, dlouhé postraní rozvětvené etylhexyloxy a metoxy postraní substituenty jsou navázané na aromatickém kruhu. Právě tyto objemné postraní substituenty zapříčiňují velmi dobrou rozpustnost a zpracovatelnost polymeru. MEH-PPV je méně

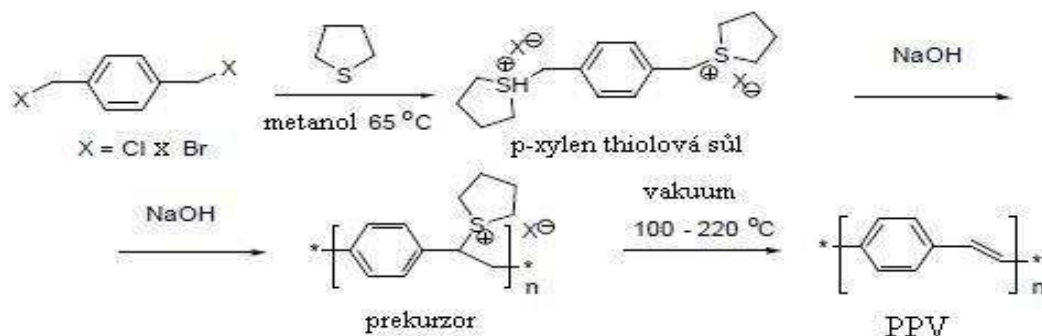
krystalický a má nižší teplotu skelného přechodu nežli homopolymer PPV. MEH-PPV je ve velké míře studován pro své velmi dobré optoelektronické a elektroluminiscentní vlastnosti. Nejčastěji bývá využíván ve světlo emitujících zařízeních. Komerčně dostupný MEH-PPV má relativní molekulovou hmotnost asi 996 000. Makromolekula MEH-PPV je složena z 1700 monomerních jednotek. Rozpustnost MEH-PPV je silně závislá na krystalinitě a molekulové hmotnosti. Velmi dobrými rozpouštědly jsou organická polární rozpouštědla (CHCl_3 a THF). Platí zde to, že se zvyšující molekulovou hmotností se snižuje rozpustnost daného polymeru [47-49].

2.1.2 Syntéza PPV a jeho derivátů

Při přípravě homopolymeru PPV jsou používány převážně dvě možnosti syntézy. Jedná se o postupy, při kterých vzniká homopolymer PPV vhodný na aplikaci pomocí tenkých vrstev. V první řadě jde o tzv. termokonverzi (Wessling – Zimmermannova syntéza). Další možnou reakcí je tzv. Ring-opening metathesis polymeration (ROMP). Pro syntézu derivátů PPV je nejvíce používanou cestou Gilchova syntéza, která převažuje i při přípravě MEH-PPV [50-52].

1) Wessling–Zimmermannova syntéza

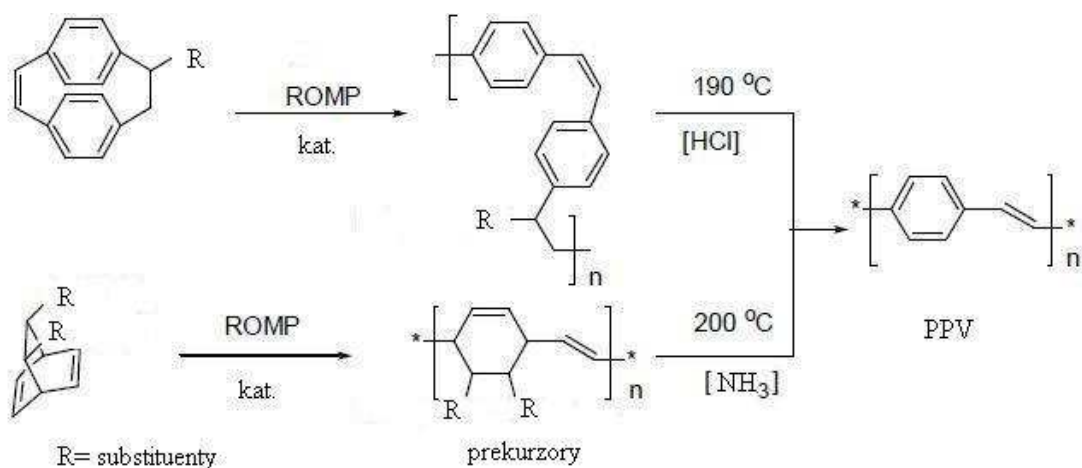
Nejpoužívanější metodou vyvinutou začátkem 60. let je metoda podle Wesslinga a Zimmermanna. Touto cestou se získá vodou rozpustné PPV. Připravený polymer je vhodný pro technologii tenkých vrstev, obzvláště při přípravě pomocí spin coatingu. Jedná se o termokonverzi sulfoniového meziproductu. Princip je takový, že p-xylen sulfoniová sůl je vystavena ekvimolárnímu množství zásady. Takto připravený prekurzor je pak dále tepelně zpracován tak, aby byl získán konjugovaný homopolymer PPV. Reakční schéma celého procesu můžeme vidět na obrázku č. 7 [52, 53].



Obrázek 7. Schéma Wessling-Zimmermannovy syntézy [57].

2) Ring-opening metathesis polymeration

Tato metoda je založena na otevírání cyklických sloučenin pomocí katalytické reakce (široká škála kovů). ROMP reakcí z paracyclofanu nebo bicyklooctadienu získáme rozpustné prekurzory PPV. Takto vzniklé prekurzory lze přeměnit na PPV pomocí tepla 200 °C a zásadité/kyselé katalýzy. Reakční schéma tohoto procesu je zobrazeno na obrázku č. 8 [54, 55].



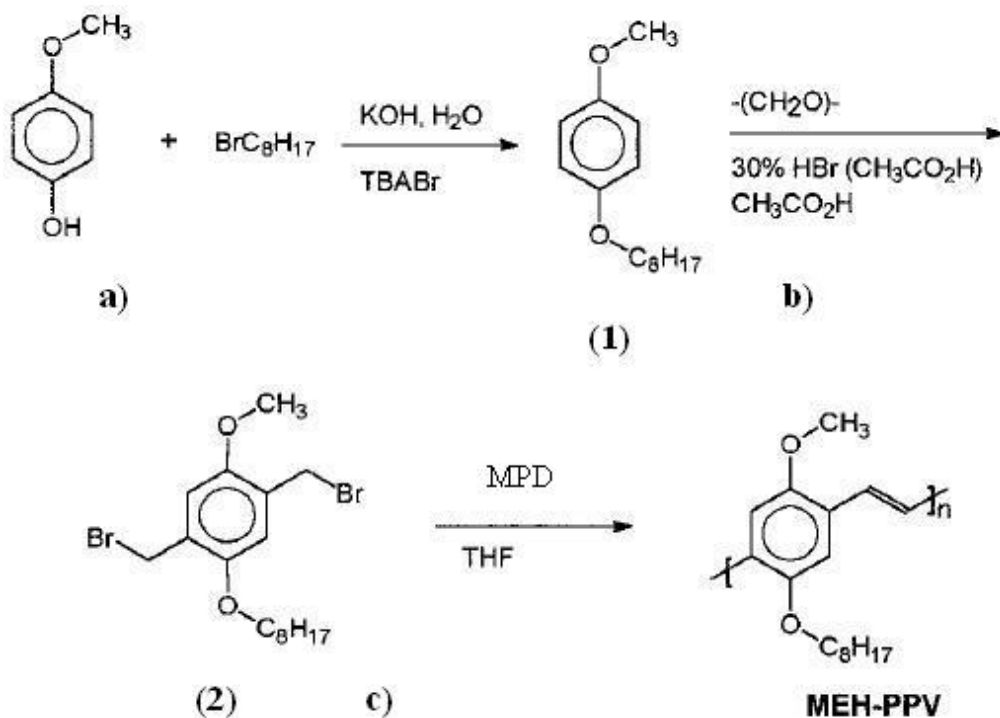
Obrázek 8. Schéma syntézy založené na principu otevírání cykl. sloučenin [57].

3) Gilchova syntéza MEH-PPV

Protože MEH-PPV je materiálem se kterým se dále pracuje v praktické části, je zde syntéza popsána podrobněji. Celá reakce je poněkud složitější a skládá se z několika kroků.

a) Syntéza metoxy-4-(2-ethylhexyloxy)benzenu (1)

Prvním krokem je syntéza metoxy-4-(2-ethylhexyloxy)benzenu. Tu tvoří reakce 4-metoxyfenolu, KOH, tetrabutylamonium bromidu (TBABr) a vody. Do tohoto roztoku je dále přidán 2-ethylhexyl bromid, vše je mícháno pod refluxem a v inertní atmosféře (N₂) po dobu tří dnů. Poté je směs ochlazená na pokojovou teplotu. Po extrakci a vyčištění pomocí destilace se získá metoxy-4-(2-ethylhexyloxy)benzen [56, 57].



Obrázek 9. Schéma Gilchovy syntézy při přípravě MEH-PPV [57].

b) Syntéza α,α' -dibromo-2metoxy-5-(2-ethylhexyloxy)xylenu (2)

Druhým krokem je syntéza α,α' -dibromo-2metoxy-5-(2-ethylhexyloxy)xylenu. Tu získáme reakcí α,α' -dibromo-2metoxy-5-(2-ethylhexyloxy)xylenu, paraformaldehydu, kyseliny octové a 30% HBr v kyselině octové. Tento roztok se vystaví inertní atmosféře a zahřívá se po dobu 4 hodin při 70°C. Dále se směs ochladí na pokojovou teplotu. Po následné extrakci a čištění vzniká α,α' -dibromo-2metoxy-5-(2-ethylhexyloxy)xylen [56, 57].

c) Polymerace α,α' -dibromo-2metoxy-5-(2-ethylhexyloxy)xylenu

Posledním krokem je samotná polymerace a vznik MEH-PPV. Jsou použity tyto chemikálie - α,α' -dibromo-2metoxy-5-(2-ethylhexyloxy)xylen, antracen a THF. Roztok metyl propanolátu draselného (MPD, potassium 2-methylpropan-2-olate) v THF je přidáván rychlostí 20 ml/h pomocí injekční pumpy. Po přidání všech komponent je směs míchána po dobu 16 hodin. Výsledek reakce se poté vysráží v metanolu a následně je zfiltrován. Výtěžek je extrahován v hexanu a poté v toluenu. Toluén se odstraní za sníženého tlaku. Nakonec je polymer ještě jednou rozpuštěn v THF a vysrážen opět v metanolu. Sraženina je zfiltrována a sušena za sníženého tlaku. Výsledkem je čistý MEH-PPV. Výsledná číselná průměrná molekulová hmotnost (M_n) MEH-PPV připraveného touto cestou je 108 000. Při tomto způ-

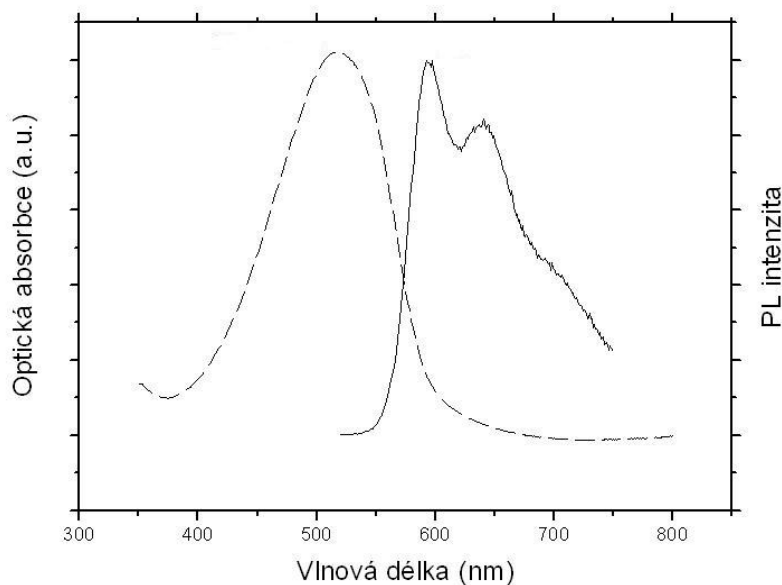
sobu polymerace však lze ovlivňovat výslednou M_n přidavkem nebo absencí antracenu. Antracen je totiž známý regulátor délky řetězců (chain transfer agent). Tabulka č. 1 ukazuje závislost výsledné M_n MEH-PPV na množství přidání antracenu. Kdy množství antracenu je vyjádřeno v mol% vztažených k množství α,α' -dibromo-2-metoxy-5-(2-ethylhexyloxy)xylynu v polymerní reakci [56, 57].

Tabulka 1. Polymerační výsledky závislé na množství antracenu [56].

antracen (mol%)	výtěžek (%)	M_n	polydisperzita
0	51	108 600	1,17
2	39	95 500	2,27
4	46	120 800	1,15
10	58	73 000	2,61
50	30	58 400	2,92

2.1.3 Optoelektronické vlastnosti MEH – PPV

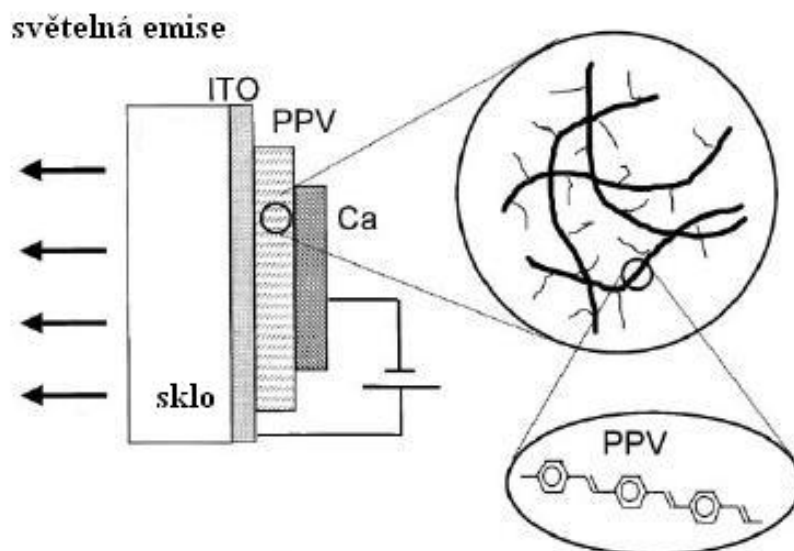
MEH-PPV je materiálem, který je opticky aktivní. To znamená, že vykazuje absorpci a fotoluminiscenci excitačního světla v oblasti viditelného spektra záření [58-60]. (viz. obrázek č. 10)



Obrázek 10. Optické absorpční spektrum (přerušovaná čára) a fotoluminiscenční emisní spektrum (plná čára) MEH-PPV ve formě tenké vrstvy. Fotoluminiscenční spektrum excitováno při 510 nm.

2.1.4 Polymerní-světlo emitující diody (PLED)

Jedná se o druh světla emitujících diod, které v sobě mají obsažený konjugovaný polymer. Velmi často používanými konjugovanými polymery jsou PPV a jeho deriváty (MEH-PPV). Typický zástupce PLED se skládá z tenké vrstvy konjugovaného polymeru vložené mezi dvě elektrody a na povrchu je skleněný substrát. V experimentech se pozornost soustředila především na konjugovaný polymer PPV a jeho deriváty, které mohou mít účinnost konverze vyšší než 1% foton/nosič náboje. Právě různými druhy postraních substituentů na hlavním PPV řetězci lze určit barvu vyzařovaného světla. PPV a jeho deriváty bývají potaženy na substrát ITO (indium tin oxide) pomocí metody spin coatingu. Další možností je metoda inkoustového tisku [61, 62]. Tento substrát (ITO) tvoří v systému elektrodu (anodu). Ta je potažena tenkou vrstvou PPV, na kterou je ve vakuu napařena druhá elektroda (katoda) tvořená z vápníku. Jakmile je systém připojen ke zdroji elektrického napětí, tak PLED emituje světelné záření [63]. Znázorněno na obrázku č. 11.



Obrázek 11. Schéma polymerní-světlo emitující diody [63].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie a pomůcky

Tabulka 2. Použité chemikálie.

Chemikálie	Sumární vzorec	Mr (g/mol)	Hustota [g/cm ³]
Etanol	C ₂ H ₆ O	46,07	0,79
Aceton	C ₃ H ₆ O	58,08	0,79
THF	C ₄ H ₈ O	72,11	0,89
Chloroform	CHCl ₃	119,38	1,48
Toluen	C ₇ H ₈	92,14	0,87

Další chemikálie:

- MEH-PPV – průměrná $M_n = 40\,000 - 100\,000$. Polydisperzita 5 – 6. Dodavatel – Sigma Aldrich, USA.
- Saponát – PUR. Dodavatel – Henkel, Austria.

Substráty:

- QG (quartz glass, křemenné sklo) - rozměry: 16x12 mm (řezáno).
- ITO (indium tin oxide, In₂O₃+SnO₂) – rozměry: 10x10 mm (lámáno).

Pomůcky:

Pro přípravu tenkých vrstev byly použity tyto pomůcky: skalpel, alobal, pinzety, izolační páska, latexové rukavice, pravítko, Petriho misky, odměrné baňky 5 ml, kádinky, injekční stříkačky, jehly, vlákna nepouštějící ubrousky (Kim-wipes), stříkačkové filtry (PVDF), skleněné Pasterovy pipety, držáky na zkumavky, stojany, pipeta 1 ml, analytické váhy.

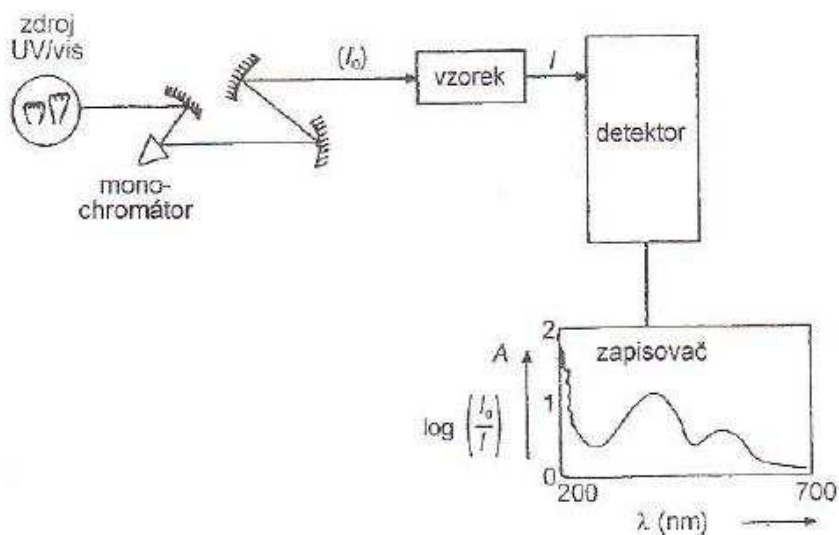
3.2 Použitá aparatura

Pro důkladné čištění substrátů byly použity ultrazvukové lázně Powersonic a Transsonic. Připravené roztoky byly míchány pomocí magnetické míchačky Heidolph. Při tvorbě tenkých vrstev metodou spin coatingu byl použit přístroj od firmy Laurell s vakuovou vývěvou Linicon. Pro vysušení substrátů po čistícím procesu byla využita sušárna Memmert UFE400. Na odpaření rozpouštědla z tenkých vrstev se používala vakuová pec Vacucell 111 od firmy BMT. K měření tloušťek připravených tenkých vrstev bylo využito mecha-

nického profilometru Talystep (Ústav přístrojové techniky Akademie věd ČR). Pro měření UV–VIS absorpčních spekter sloužil přístroj Cary 300. Pro účely měření fotoluminiscenčních vlastností, byl použit fluorimetr FLS 920P s příslušenstvím Edinburgh Instruments, včetně řídicího softwaru F900.

3.3 Měření UV–VIS spekter

Měření UV-VIS absorpčních spekter bylo prováděno za laboratorních podmínek. Teplota vzduchu 24 - 25 °C a relativní vlhkost vzduchu 50 - 54 %. Měření bylo prováděno na UV-VIS spektrometru Cary 300.



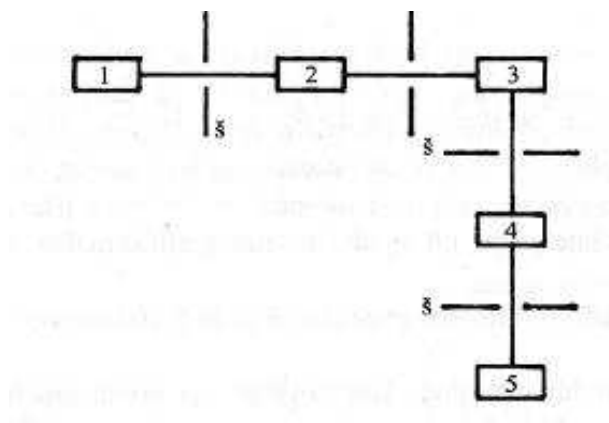
Obrázek 12. Schéma uspořádání součástí UV-VIS spektrometru [64].



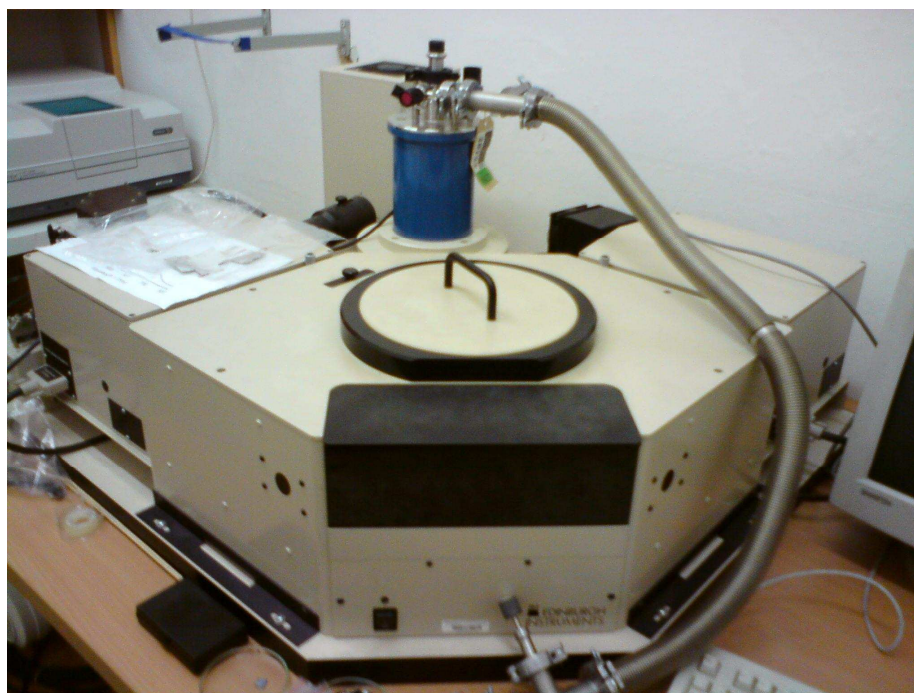
Obrázek 13. UV-VIS absorpční spektrometr Cary 300.

3.4 Měření emisních a excitačních spekter

Měření emisních a excitačních spekter probíhalo za laboratorních podmínek. Teplota vzduchu 24 - 25 °C a relativní vlhkost vzduchu 50 - 54 %. Měření bylo prováděno na fluorimetru FLS 920P s příslušenstvím Edinburgh Instruments.



Obrázek 14. Schéma jednopaprskového spektrofluorimetru: 1. zdroj excitačního záření, 2. excitační monochromátor, 3. pozice měřeného vzorku, 4. emisní monochromátor, 5. detektor, š – štěrbiny [65].



Obrázek 15. Fluorimetr FLS 920P, používaný pro měření emisních a excitačních spekter.

3.5 Mechanická profilometrie

Tloušťky připravených tenkých vrstev byly měřeny na přístroji Talystep. Jedná se o hrotový přístroj speciálně upravený pro měření profilu povrchu např. v mikroelektronice. Talystep měří tloušťku vrstvy pomocí hrotu, který se pohybuje po povrchu. Svislý pohyb hrotu je převáděn do grafické podoby. Síla přitlaku je proměnná podle rovnoměrnosti povrchu. Tento přístroj měří s přesností na 1 nm.



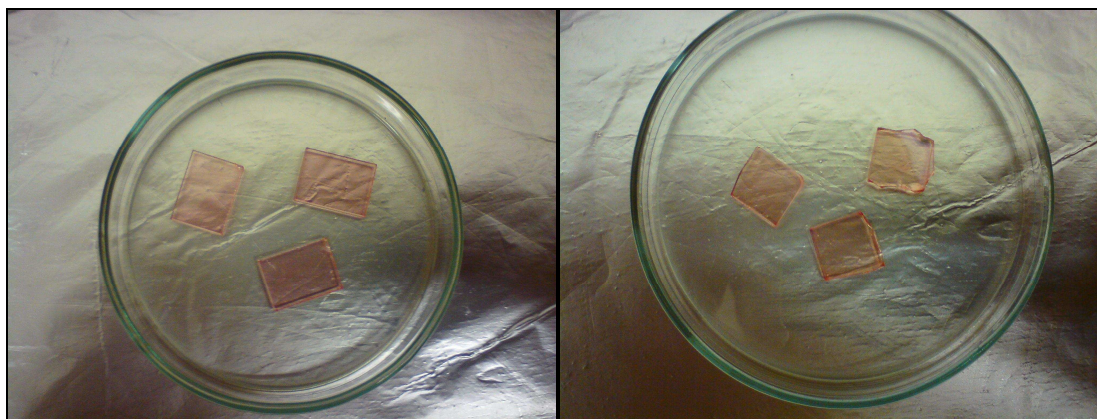
Obrázek 16. Přístroj Talystep, využívaný pro měření tloušťek připravených vrstev.

4 PŘÍPRAVA TENKÝCH VRSTEV MEH-PPV

4.1 Substráty

4.1.1 Příprava substrátů

Pro přípravu tenkých vrstev z MEH-PPV byly použity dva odlišné druhy substrátů. Jednalo se o QG a ITO substráty. Substráty z QG již byly nařezány na konečnou velikost 16x12 mm. ITO substráty byly opatřeny vrypy na finální rozměr 10x10 mm pomocí nože s diamantovým hrotem a poté nalámány. Takto připravené substráty byly v dalším kroku čištěny.



Obrázek 17. Nanesené tenké vrstvy na substráty z QG (vlevo) a ITO (vpravo).

4.1.2 Čištění substrátů

Pro vyčištění a řádnou přípravu pro depozici tenkých vrstev na povrch substrátu, bylo zapotřebí připravené substráty podrobit čistícímu procesu. K tomuto účelu bylo využito čtyřkrokového čistícího postupu. Prvním krokem bylo vystavení substrátů destilované vodě, do které byl přimíchán saponát. Takto připravená kádinka se substráty byla vložena do ultrazvukové lázně na 10 minut. Ultrazvuková lázeň byla temperována na 60 °C. Po uplynutí 10. minut byla kádinka se substráty vyjmuta z ultrazvukové lázně a samotné substráty byly promyty destilovanou vodou, abychom se zbavili veškerých zbytků saponátu. Substráty se poté sušily pomocí nechlupatících papírových ubrousků. Druhý krok spočíval ve vložení substrátů do připravené kádinky s destilovanou vodou. Poté byla kádinka vložena do ultrazvukové lázně na 10 minut při 60 °C. Po uplynutí doby pro druhý krok, byly substráty opět

osušeny nechlupatícími ubrousky. Třetím krokem bylo vystavení substrátů etanolu. Kádinka s etanolem byla vložena do ultrazvukové lázně na 5 minut s teplotou lázně 40 °C. Poté následoval stejný proces sušení jako v předešlých krocích. Posledním – čtvrtým krokem byla kádinka s acetonem, jež byla vložena se substráty na 5 minut do ultrazvukové lázně při 40 °C. Poté se substráty osušily. Po čtyřkrokové metodě čištění, byly osušené substráty dokonale zbaveny veškerých povrchových nečistot. Aby to tak zůstalo i do doby samotného nanášení tenkých vrstev, byly substráty uchovávány ve vakuu.

Čtyřkrokové čištění heslovitě:

- 1. krok** – dest. voda + saponát, sonifikace 10 minut při 60 °C.
- 2. krok** – dest. voda, sonifikace 10 minut při 60 °C.
- 3. krok** – etanol, sonifikace 5 minut při 40 °C.
- 4. krok** – aceton, sonifikace 5 minut při 40 °C.



Obrázek 18. Ultrazvuková lázeň Transsonic, používaná k čištění substrátů.

4.2 Tenké vrstvy MEH-PPV

Byly připraveny 0,5% roztoky MEH-PPV ve dvou rozpouštědlech (polární chloroform a nepolární toluen). V dřívějších experimentech přípravy tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV v toluenu bylo zjištěno, že toto nepolární rozpouštědlo špatně rozpouští MEH-PPV. Bez filtrace roztoku MEH-PPV v toluenu se projevovaly zbytky nerozpuštěného materiálu na deponovaných vrstvách. Z tohoto důvodu se provedla filtrace připravených roztoků tak, aby se nerozpuštěné části polymeru MEH-PPV z roztoku odstranily. Pro filtraci bylo použito stříkačkových filtrů z PVDF o velikosti pórů 0,45 μm . Koncentrace po zfiltrování už ale neodpovídala počáteční navážce polymeru. Po filtraci byla skutečná koncentrace roztoků MEH-PPV v toluenu 0,19 hm% a v chloroformu 0,34 hm%. Již z tohoto zjištění je možno usuzovat na výrazně lepší rozpustnost MEH-PPV v polárním chloroformu.

4.2.1 Příprava roztoků MEH-PPV

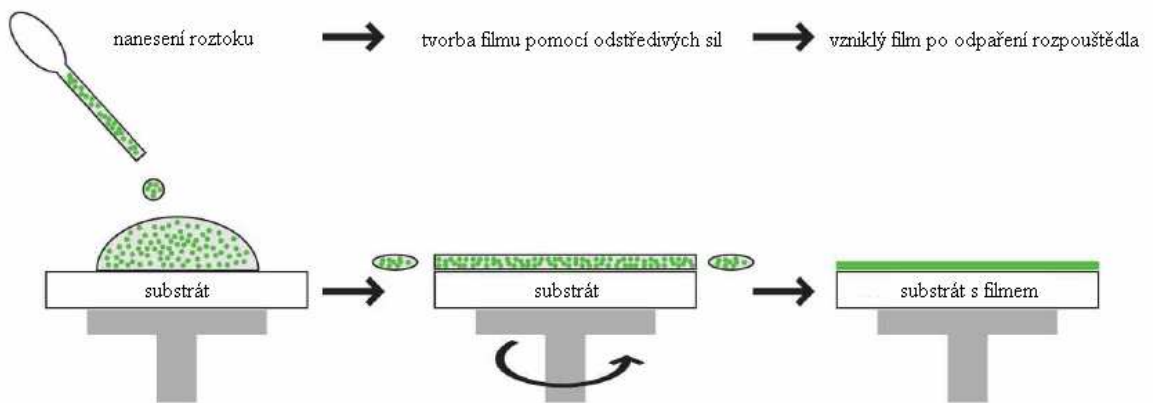
Pomocí analytických vah bylo naváženo 8,7 respektive 14,9 mg MEH-PPV. Toto množství bylo převedeno do 5 ml odměrné baňky. K takto naváženému množství MEH-PPV byly přidány 2 ml daného rozpouštědla pomocí pipety (toluen, chloroform). Dále bylo zapotřebí vložit do odměrné baňky magnetické míchadlo. Takto připravená odměrná baňka s uzávěrem byla zabalena do hliníkové fólie, kvůli zamezení degradace světlem. Zabalená odměrná baňka s roztokem byla umístěna na magnetický míchací přístroj, kde byla ponechána po dobu 4. hodin při rychlosti míchání 100 – 150 ot./min. Po čtyřhodinovém míchání byl roztok zfiltrován pomocí stříkačkových filtrů z PVDF (\varnothing pórů - 0,45 μm). Takto přefiltrovaný roztok MEH-PPV byl připraven k použití na přípravu tenkých polymerních vrstev.



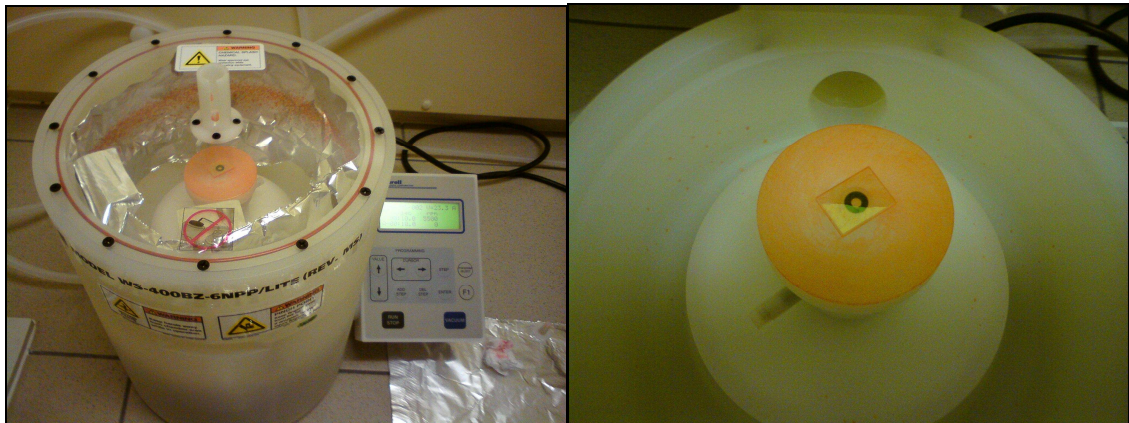
Obrázek 19. Magnetická míchačka Heidolph, která sloužila k míchání připravených roztoků.

4.2.2 Příprava tenkých vrstev metodou spin coatingu

Z připravených roztoků MEH-PPV byly na substráty připraveny tenké vrstvy pomocí metody spin coatingu. Substrát připravený na nanášení tenkých vrstev byl k rotující části spin coateru připevněn pomocí podtlaku, který vyvinula vakuová vývěva. Na substrát bylo pomocí Pasterovy pipety nanášeno potřebné množství roztoku MEH-PPV. Toto množství muselo být takové, aby vznikla na pohled rovnoměrná vrstva bez defektů. Na zkušebních sériích vzorků bylo zjištěno vyhovující množství roztoku na vytvoření rovnoměrných vrstev u těchto ostrých serií. Ve spin coateru byla zavedena inertní atmosféra, která byla vytvořena pomocí dusíku. Na nanášení roztoku na substrát bylo vyhrazeno vždy 10 sekund. Za tuto dobu se rotující prvek spin coateru dostal do požadovaných otáček. Po uplynutí této doby byl ponechán substrát s vzniklým filmem rotovat 30 sekund při zvolených otáčkách. Používány byly čtyři různé rychlosti otáčení a to 2500 ot/min., 3500 ot/min., 4500 ot/min. a 5500 ot/min. Po vyjmutí substrátu s tenkou vrstvou byly jednotlivé vzorky přeneseny do připravených Petriho misek a ihned zabaleny do hliníkové fólie podle příslušnosti k dané serii. Takto zabalené Petriho misky se vzorky MEH-PPV byly dále sušeny ve vakuové peci.



Obrázek 20. Schéma přípravy tenké vrstvy metodou spin coatingu [66].



Obrázek 21. Používaný spin coater Laurell.

4.2.3 Vakuové sušení

Petriho misky se substráty opatřenými filmy z MEH-PPV, byly následně umístěny do vakuové pece na 4 hodiny. Důvodem bylo potřebné dokonalé odpaření zbývajících rozpouštědla. Teplota byla nastavena na 100 °C při tlaku 0,1 bar. Po 4. hodinách byla vakuová pec vypnuta a vzorky byly ve vakuu ponechány dalších 12 hodin. Po této době mohly být na vzorcích provedeny jednotlivá měření. Při všech operacích byla brána v ohled velká citlivost tenkých filmů z MEH-PPV na světelnou degradaci.



Obrázek 22. Vakuová pec používaná k odpařování rozpouštědel.

5 CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH TENKÝCH VRSTEV

Tenké vrstvy připravené z roztoků MEH-PPV byly následně charakterizovány těmito metodami. Tloušťky připravených filmů byly zjišťovány metodou mechanické profilometrie. Absorpční schopnosti filmů z MEH-PPV byly studovány metodou UV-VIS absorpční spektrometrií. K charakterizaci fotoluminiscenčních vlastností připravených tenkých vrstev bylo použito fluorimetrie. Pracovalo se s těmito sériemi připravených tenkých vrstev.

Tabulka 3. Shrnutí experimentu, připravené roztoky a provedená měření.

Roztok	Substrát	Spin coating (ot/min.)	Provedená měření
MEH-PPV v CHCl_3	ITO a QG	2500, 3500, 4500, 5500	stanovení koncentrace, profilometrie, UV-VIS, fluorimetrie
MEH-PPV v toluenu			

5.1 Roztok MEH-PPV v chloroformu

Skutečná koncentrace připraveného a zfiltrovaného roztoku MEH-PPV v CHCl_3 byla zjištěna následujícím postupem. Již přefiltrovaný roztok byl převeden na očištěnou a předem na analytických vahách zváženou Petriho misku. Petriho miska s roztokem byla dána do sušárny při teplotě 60 °C. Po odpaření veškerého rozpouštědla byl zbytek na Petriho misce zvážen pomocí analytických vah. Následně byla spočítána skutečná koncentrace používaného roztoku MEH-PPV.

Postup výpočtu: $m_{\text{zbytku}} = 0,0051\text{g}$ --- v 1ml roztoku CHCl_3

$$1\text{ml } \text{CHCl}_3 = 1,48\text{g}$$

$$\text{Výpočet \% zastoupení MEH-PPV: } 0,0051/1,4851 = \mathbf{0,34 \text{ hm\%}}$$

Zjištěná aktuální koncentrace MEH-PPV v roztoku z CHCl_3 byla 0,34 hm%.

5.1.1 Tenké vrstvy z roztoku MEH-PPV v chloroformu na substrátu QG

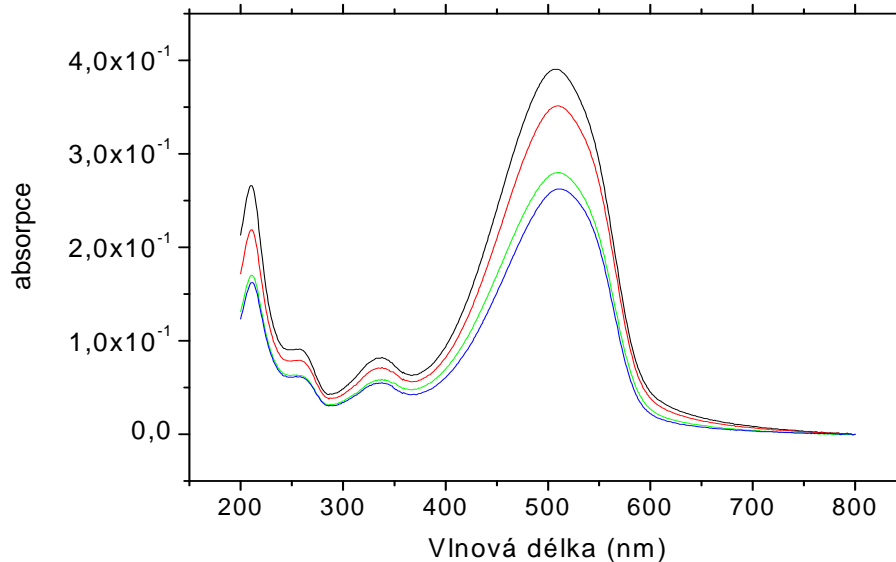
5.1.1.1 Mechanická profilometrie

Tabulka 4. Výsledky profilometrického měření.

Roztok	Rychlost otáč. (ot/min.)	tloušťka vrstvy (nm)
MEH-PPV v CHCl ₃	2500	40
	3500	29
	4500	19
	5500	14

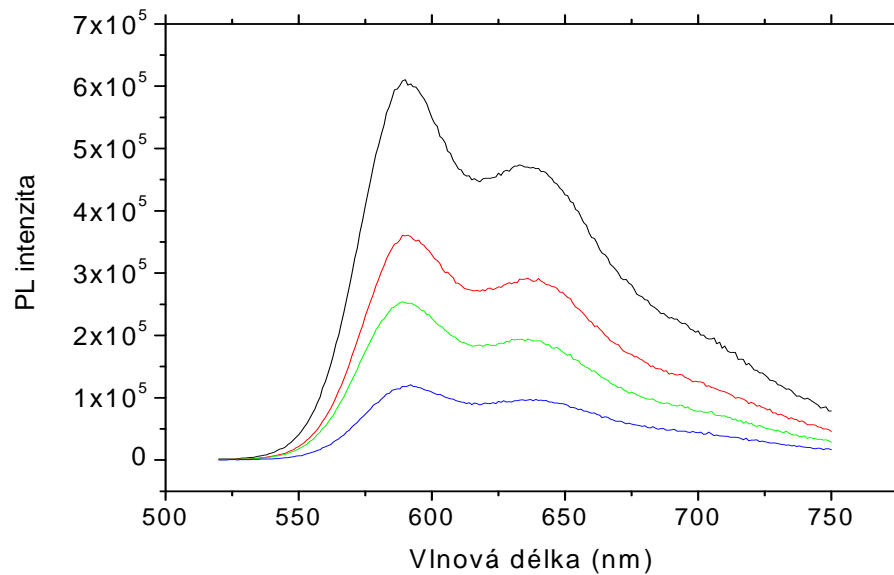
Z výsledků mechanické profilometrie je možné konstatovat, že volba rychlosti otáčení pohyblivého elementu spin coateru, má výrazný vliv na tloušťku připravených polymerních vrstev. Zvyšováním rychlosti otáčení dostaneme vrstvy s nižším profilem a naopak. Tato závislost platí i u ostatních profilometrických vyhodnocení.

5.1.1.2 UV-VIS absorpční spektroskopie

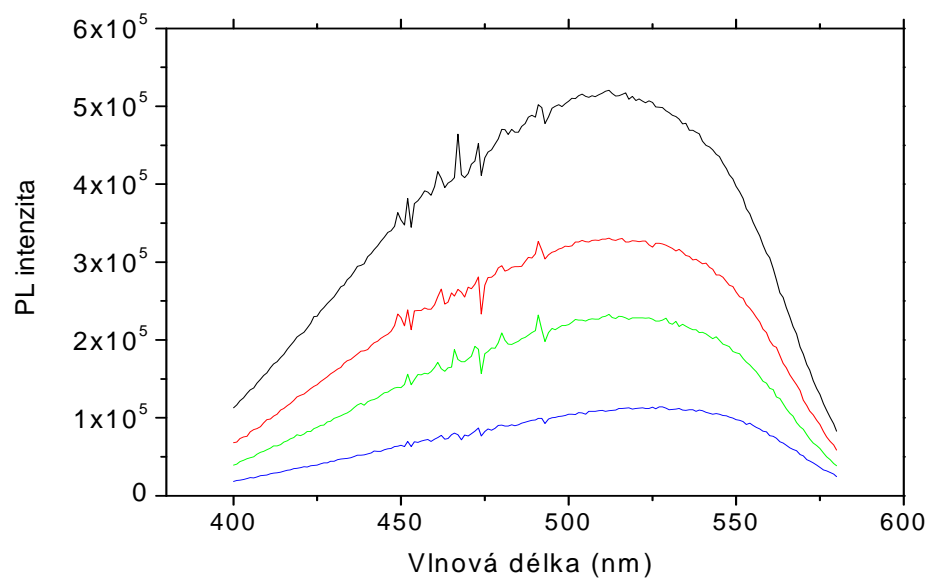


Obrázek 23. Absorpční spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + CHCl₃ na substrátu QG.

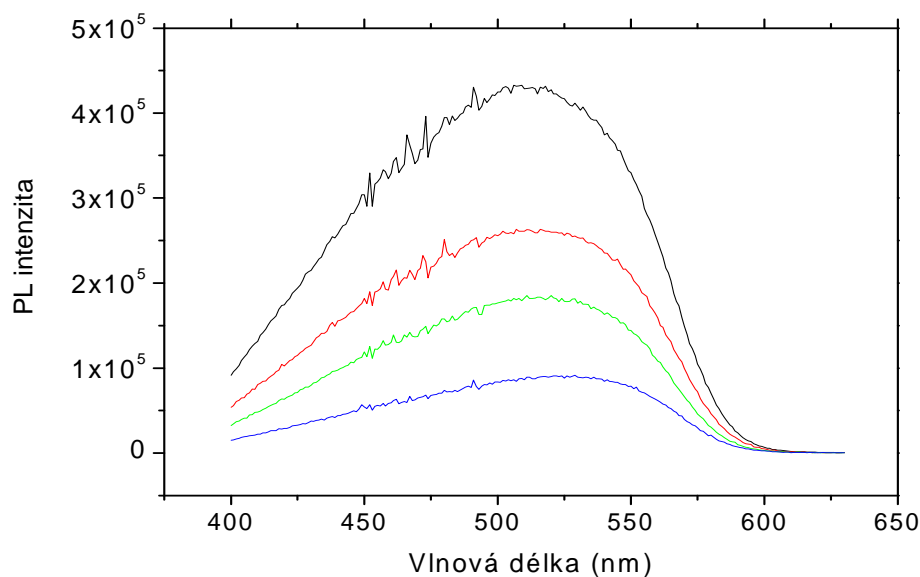
5.1.1.3 Fluorimetrie, emisní a excitační spektra



Obrázek 24. Emisní spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + CHCl₃ pro substrát QG, při vlnové délce excitace 510nm.



Obrázek 25. . Excitační spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + CHCl₃ na substrátu QG, při vlnové délce emise 593 nm.



Obrázek 26. Excitační spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + CHCl_3 na substrátu QG, při vlnové délce emise 640 nm.

5.1.2 Tenké vrstvy z roztoku MEH-PPV v chloroformu na substrátu ITO

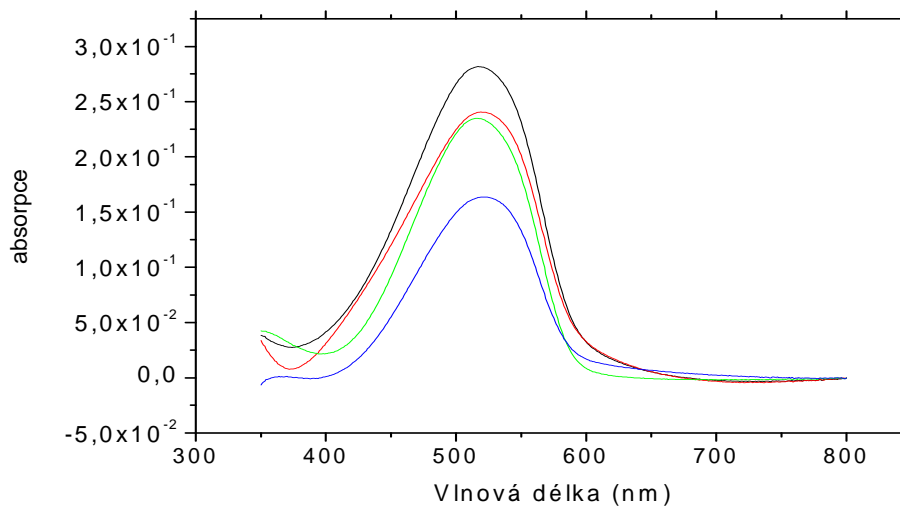
5.1.2.1 Mechanická profilometrie

Tabulka 5. Výsledky profilometrického měření.

Roztok	Rychlost otáč. (ot/min.)	tloušťka vrstvy (nm)
MEH-PPV v CHCl_3	2500	33
	3500	27
	4500	17
	5500	14

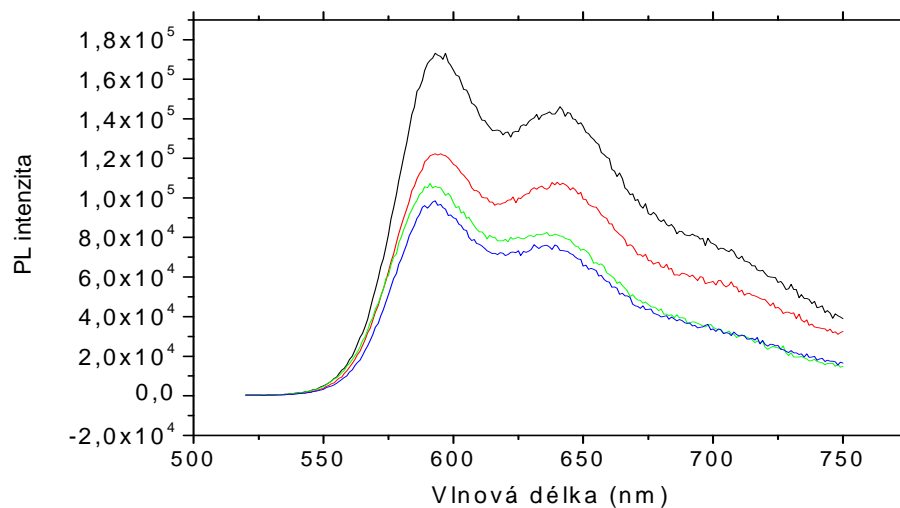
V porovnání s tloušťkou vrstev na QG, jsou vrstvy na ITO substrátu tenčí. To je zřejmě dáno odlišnou strukturou povrchů substrátů.

5.1.2.2 UV-VIS absorpční spektroskopie

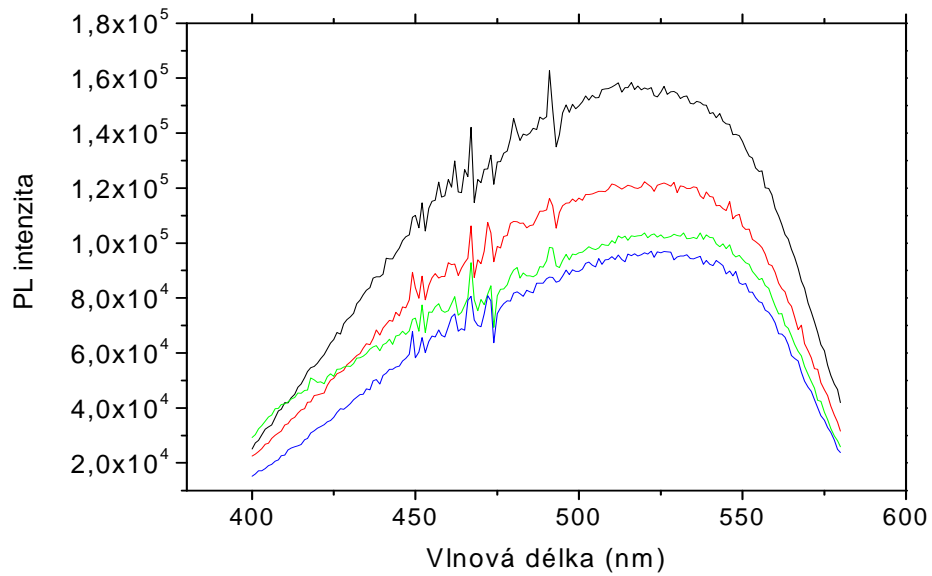


Obrázek 27. Absorpční spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + CHCl₃ na substrátu ITO.

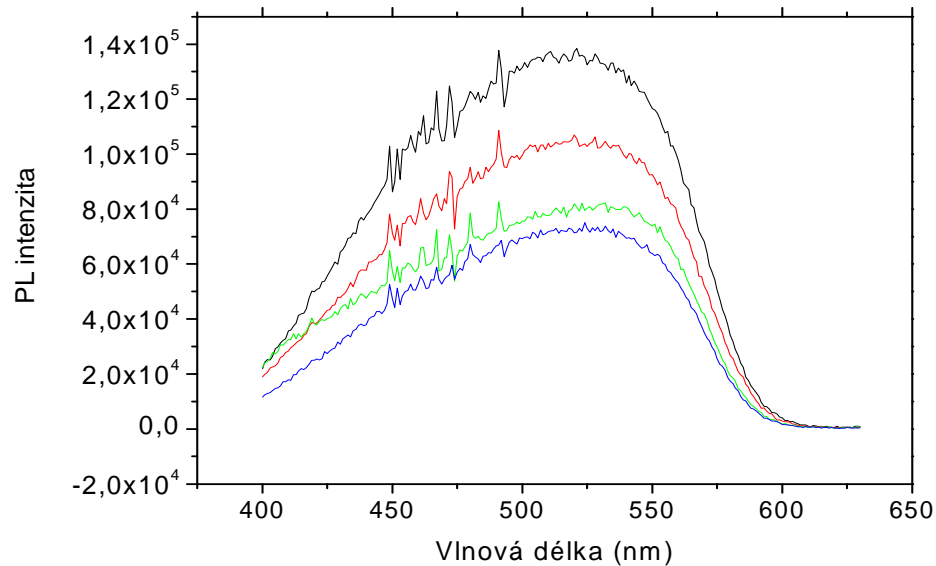
5.1.2.3 Fluorimetrie, emisní a excitační spektra



Obrázek 28. Emisní spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + CHCl₃ pro substrát ITO, při vlnové délce excitace 510nm.



Obrázek 29. Excitační spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + CHCl_3 na substrátu ITO, při vlnové délce emise 593 nm.



Obrázek 30. Excitační spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + CHCl_3 na substrátu ITO, při vlnové délce emise 640 nm.

5.2 Roztok MEH-PPV v toluenu

Postup pro stanovení skutečné koncentrace roztoku MEH-PPV v toluenu byl stejný jako v případě roztoku v chloroformu.

Postup výpočtu: $m_{\text{zbytku}} = 0,0017\text{g}$ --- v 1ml roztoku toluenu.

$$1\text{ml toluenu} = 0,87\text{g}$$

$$\text{Výpočet \% zastoupení MEH-PPV: } 0,0017/0,8717 = \mathbf{0,19\text{ hm\%}}$$

Zjištěná skutečná koncentrace MEH-PPV v roztoku z toluenu byla 0,19 hm%.

5.2.1 Tenké vrstvy z roztoku MEH-PPV v toluenu na substrátu QG

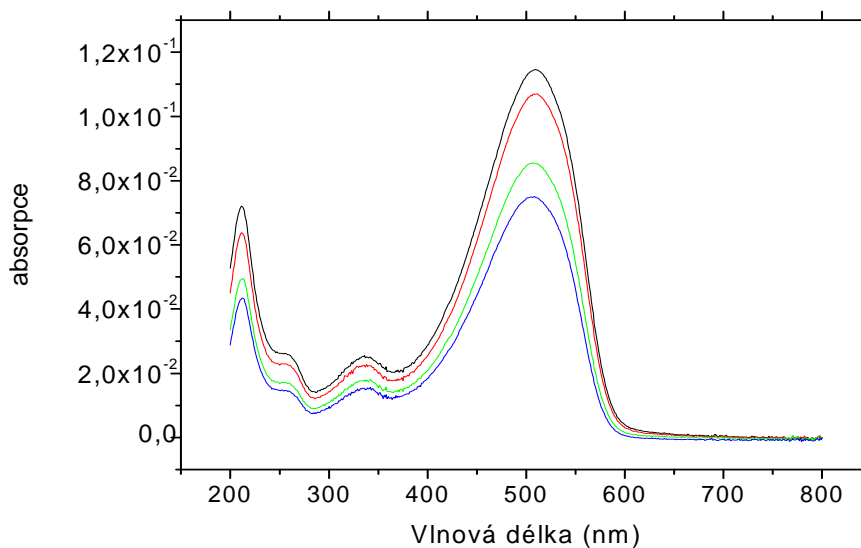
5.2.1.1 Mechanická profilometrie

Tabulka 6. Výsledky měření tloušťky vrstev.

Roztok	Rychlost otáč. (ot/min.)	tloušťka vrstvy (nm)
MEH-PPV v toluenu	2500	11
	3500	9
	4500	6
	5500	5

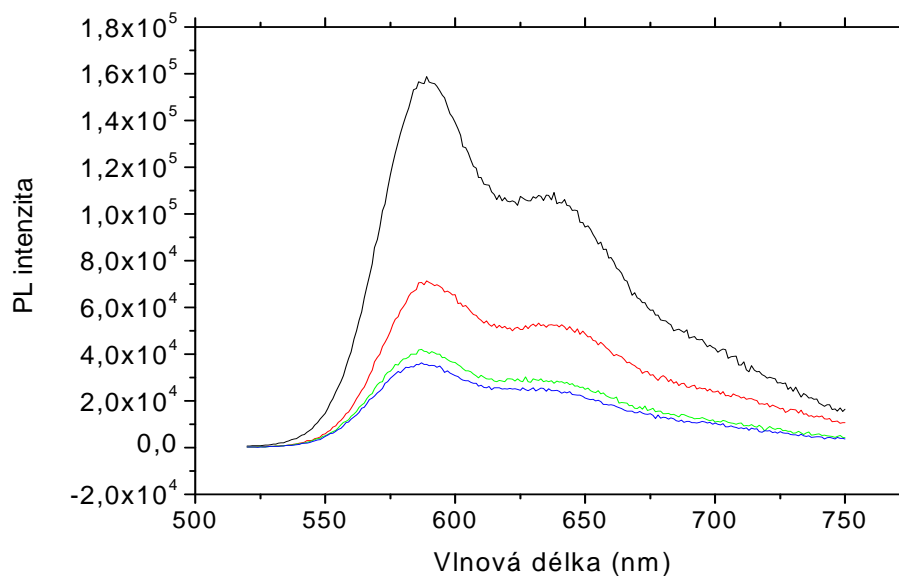
V porovnání s tloušťkou vrstev připravených z roztoku MEH-PPV v CHCl_3 , jsou toluenové vrstvy výrazně tenčí. Důvodem bude odlišná smáčivost rozpouštědel, ale také nižší koncentrace toluenového roztoku.

5.2.1.2 UV-VIS absorpční spektroskopie

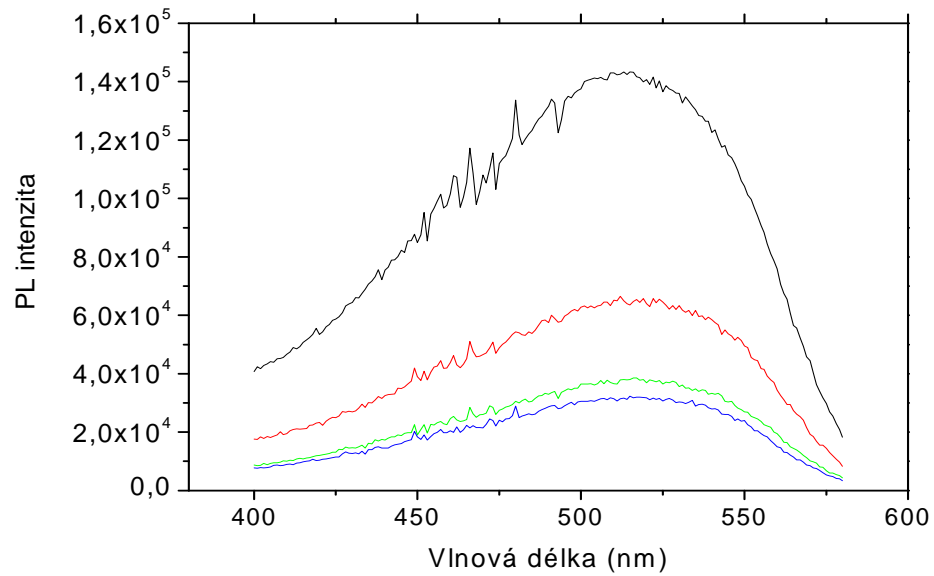


Obrázek 31. Absorpční spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + C₇H₈ na substrátu QG.

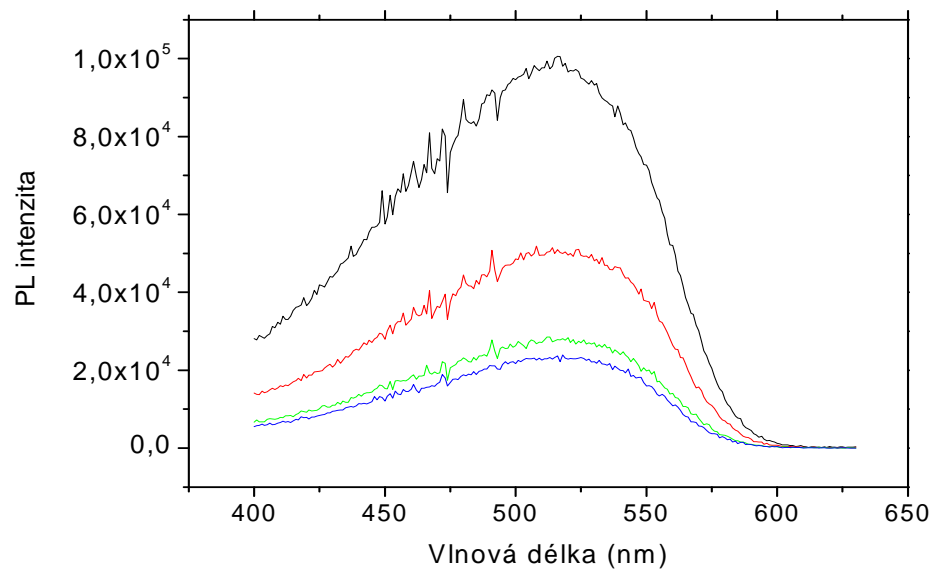
5.2.1.3 Fluorimetrie, emisní a excitační spektra



Obrázek 32. Emisní spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + C₇H₈ pro substrát QG, při vlnové délce excitace 510nm.



Obrázek 33. Excitační spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + C₇H₈ na substrátu QG, při vlnové délce emise 593 nm.



Obrázek 34. Excitační spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + C₇H₈ na substrátu QG, při vlnové délce emise 640 nm.

5.2.2 Tenké vrstvy z roztoku MEH-PPV v toluenu na substrátu ITO

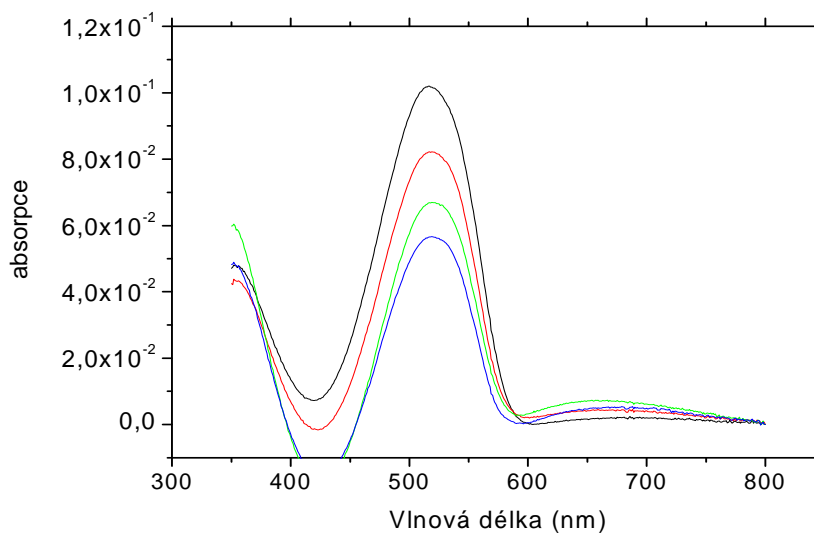
5.2.2.1 Mechanická profilometrie

Tabulka 7. Výsledky měření tloušťky vrstev.

Roztok	Rychlost otáč. (ot/min.)	tloušťka vrstvy (nm)
MEH-PPV v toluenu	2500	10
	3500	9
	4500	8
	5500	4

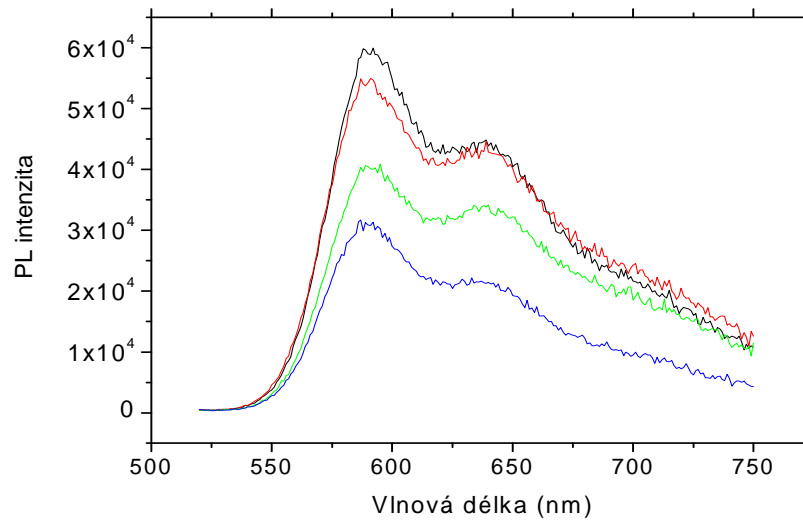
Naměřené tloušťky filmů z toluenového roztoku na ITO substrátu mají velmi podobné hodnoty jako vrstvy na QG substrátu. Rozdíly v mezích jednotek nm jsou zanedbatelné.

5.2.2.2 UV-VIS absorpční spektroskopie

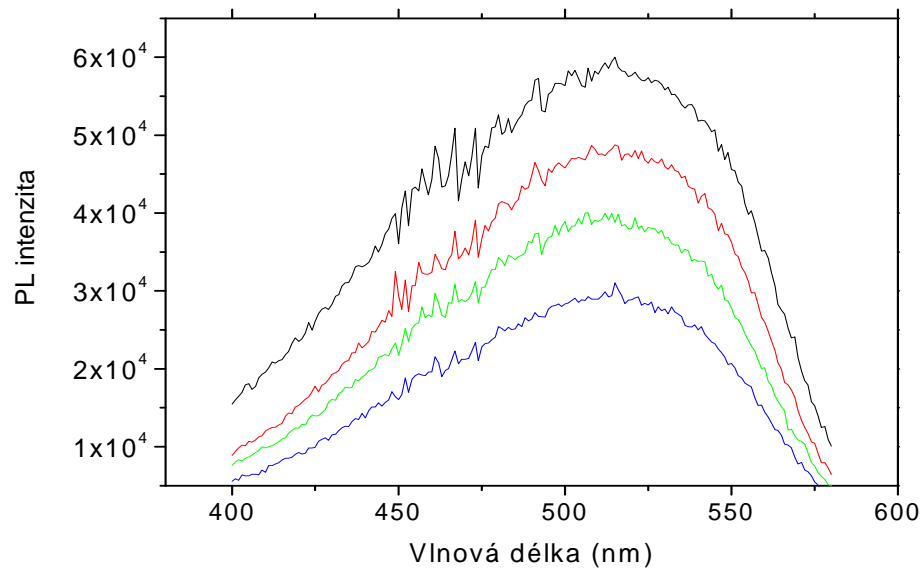


Obrázek 35. Absorpční spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + C₇H₈ na substrátu ITO.

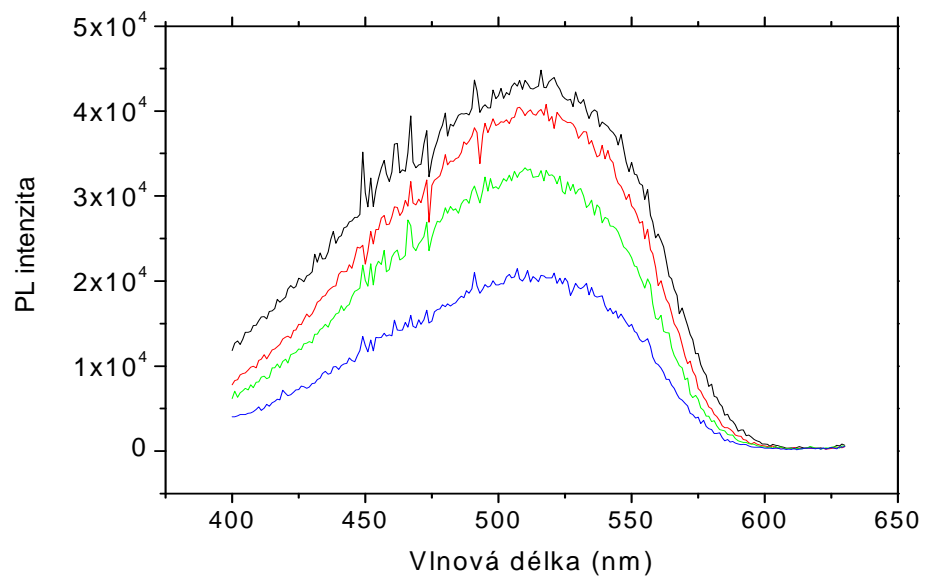
5.2.2.3 Fluorimetrie, emisní a excitační spektra



Obrázek 36. Emisní spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + C₇H₈ pro substrát ITO, při vlnové délce excitace 510nm.



Obrázek 37. Excitační spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + C₇H₈ na substrátu ITO, při vlnové délce emise 593 nm.

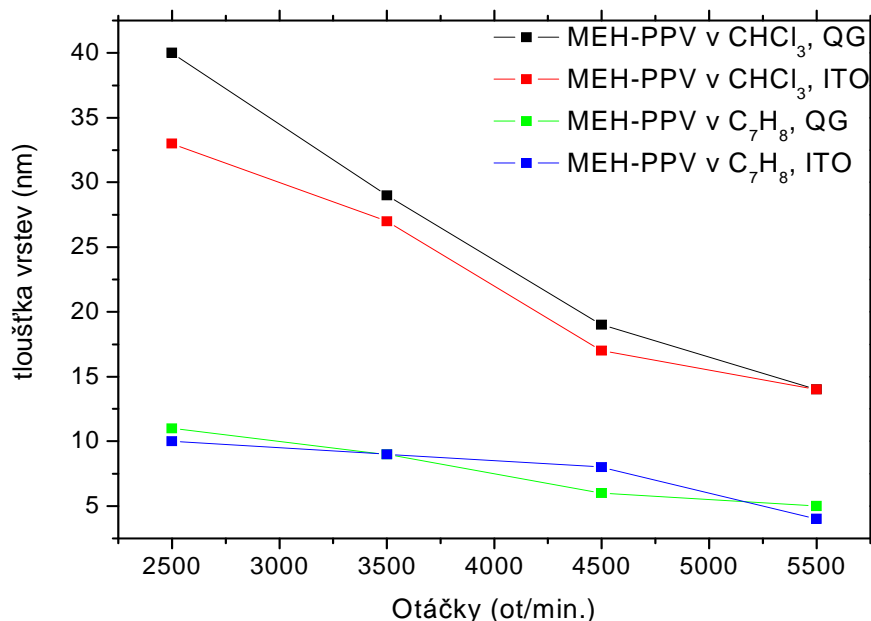


Obrázek 38. Excitační spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + C₇H₈ na substrátu ITO, při vlnové délce emise 640 nm.

5.3 Diskuze výsledků

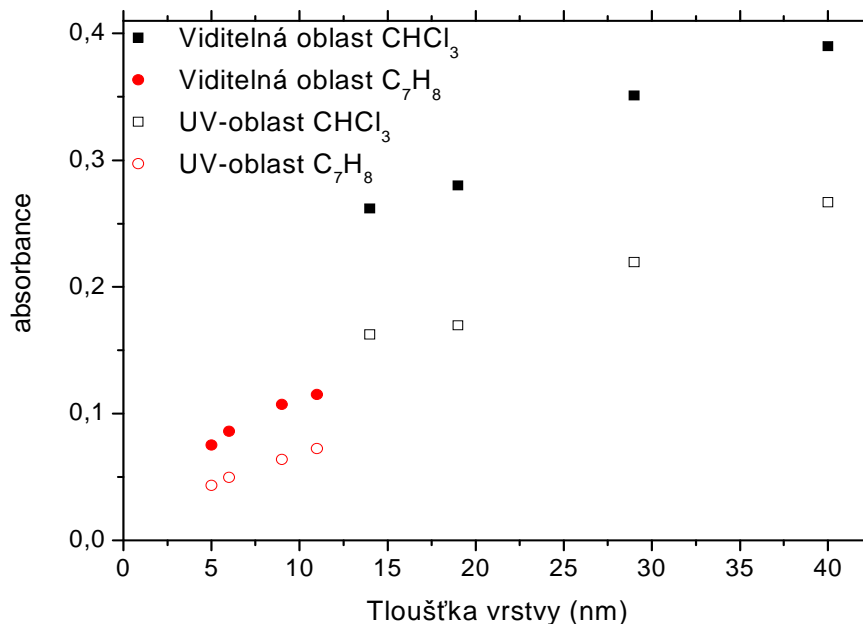
Vzhledem k požadavkům na kvalitu tenkých vrstev, to je na homogenitu materiálu, tloušťku a drsnost povrchu, je nutné roztoky polymerů filtrovat pomocí nanofiltrů těsně před samotným nanášením vrstev. Na základě elementární zkušenosti z práce v laboratoři lze odhadnout, že nerozpuštěný podíl disperze polymeru v rozpouštědle není zanedbatelný. Svědčí o tom jak síla, kterou je nutné tlačit na píst stříkačky při filtrování, tak dále okem viditelné zbytky na filtru po skončení filtrace. Proto byla stanovena skutečná koncentrace polymeru v roztoku (disperzi), která prochází filtrem s velikostí pórů 450 nm. Z výsledků uvedených v kapitolách 5.1 a 5.2 vyplývá, kromě znalostí aktuálních koncentrací, že MEH-PPV se výrazně hůře rozpouští v toluenu nežli v chloroformu.

Technologie rotačního nanášení z roztoku (spin coating, spin casting) umožňuje obvykle připravit tenké vrstvy v poměrně širokém rozsahu tloušťek od jednotek po tisíce nm. Základní proměnné, které ovlivňují charakter vrstev jsou: rychlost otáčení, viskozita roztoku, koncentrace roztoku, adheze materiálu k substrátu, povrchová energie roztoku a substrátu, rychlost odpařování rozpouštědla, a v přeneseném smyslu také průběh nanášení (lidský faktor). Vzhledem k problematickému rozpouštění polymeru MEH-PPV, je základním parametrem jenž lze snadno měnit, rychlost otáčení substrátu. Graf na obrázku č. 39 znázorňuje závislost tloušťky připravených vrstev na rychlosti rotace pohyblivé části spin coateru pro tenké vrstvy připravené z roztoků pro zvolené dva substráty QG a ITO. Pro roztok MEH-PPV v toluenu vznikají velmi tenké vrstvy, v řádu jednotek nm, jejichž tloušťka je na volbě substrátu nezávislá. Z koncentrovanějšího roztoku MEH-PPV v chloroformu, lze připravit vrstvy řádově silnější, přičemž oblasti tloušťek okolo desíti a patnácti nm na sebe tyto závislosti navazují. Závislost tloušťky na rychlosti otáčení je pro chloroform strmější nežli pro roztoky v toluenu. U silnějších vrstev lze vypořádat, také jistou závislost na typu substrátu, kdy na ITO se deponují mírně tenčí vrstvy než na QG za jinak srovnatelných podmínek.



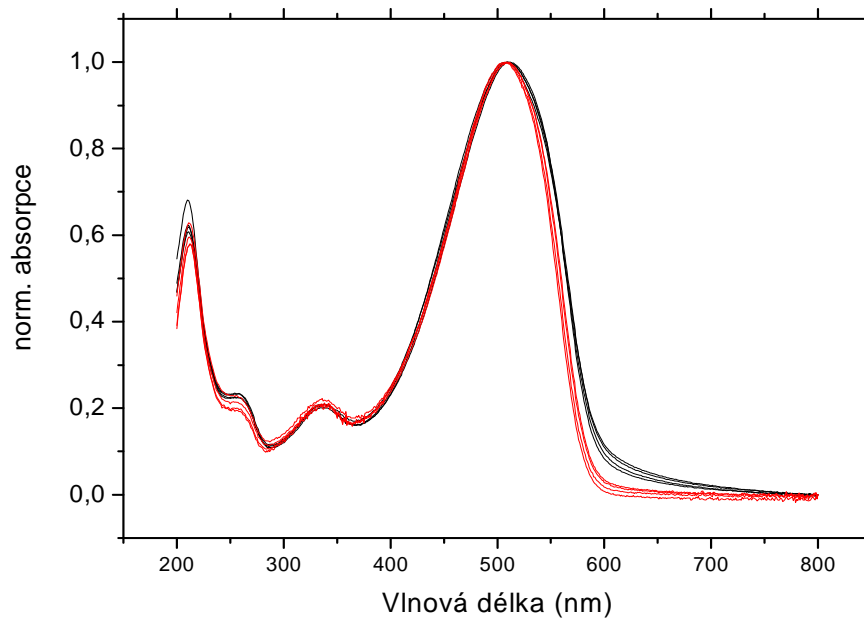
Obrázek 39. Grafické znázornění závislosti tloušťky vrstev na rychlosti otáčení spin coateru.

Absorpční spektra všech připravených vrstev jsou znázorněny na obrázcích č.(23, 27, 31, 35). Pozorování jsou ve shodě s výsledky známými v literatuře (viz. literatura uvedená v části optoelektronické vlastnosti MEH-PPV). Na obrázku č. 40 je uvedena závislost hodnoty absorpce pro dlouhovlnné (na vlnové délce 509 nm, viditelná oblast) a krátkovlnné (na vlnové délce 210 nm, UV oblast) absorpční maximum na tloušťce vzorku. Tyto závislosti mělo smysl konstruovat pouze pro vzorky připravené na QG, neboť na substrátech opatřených tenkou vrstvou ITO se ve spektrech projevuje interference a spektra jsou výrazně deformována. Je zajímavé, že pro různá rozpouštědla mají tyto závislosti očividně různou směrnici a úsek. Toto naznačuje, že na spektrální vlastnosti materiálu má vliv nejen tloušťka, ale také volba použitého rozpouštědla. Mezi nejtlustší vrstvou připravenou v toluenu a mezi připravenou z chloroformu je na obrázku velmi významný schod ve velikosti absorpce pro maxima jak ve viditelné, tak UV oblasti.

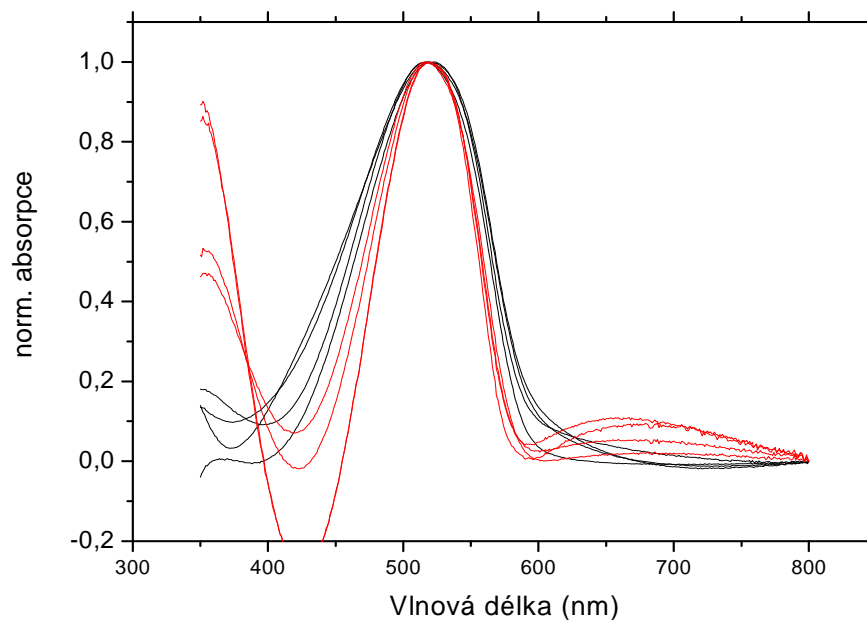


Obrázek 40. Grafické znázornění závislosti hodnoty absorbance na tloušťce vrstev u substrátu QG.

Pokud porovnáme vliv použitého rozpouštědla na absorpci světla tenkými vrstvami z MEH-PPV můžeme na obrázku č. 41 s normalizovanými absorpčními spektry vysledovat dva trendy. Pík s maximem 258 nm má nepatrně větší hodnoty pokud se vrstva připraví z chloroformu. Ve viditelné oblasti lze pozorovat, že poloha maxima 509 nm se v závislosti na volbě použitého rozpouštědla nemění, ale materiály se výrazně liší v oblasti náběhu hrany dominantního píku ve viditelné oblasti. Použití chloroformu vede k širšímu rameni píku v dlouhovlnné oblasti a také chvostu (ocas) píku. Toto pozorování naznačuje, že z toluenu pravděpodobně vznikají uspořádanější struktury, popřípadě, že distribuce konjugovaných segmentů polymerních řetězců, což jsou v tomto případě chromofory, je pro materiály deponované z roztoku v chloroformu širší. Obrázek č. 42 pak pouze demonstruje nevhodnost měření UV-VIS absorpce tenkých vrstev na ITO substrátu pro takovýto způsob vyhodnocení, což je způsobeno již diskutovanými interferenčními jevy.

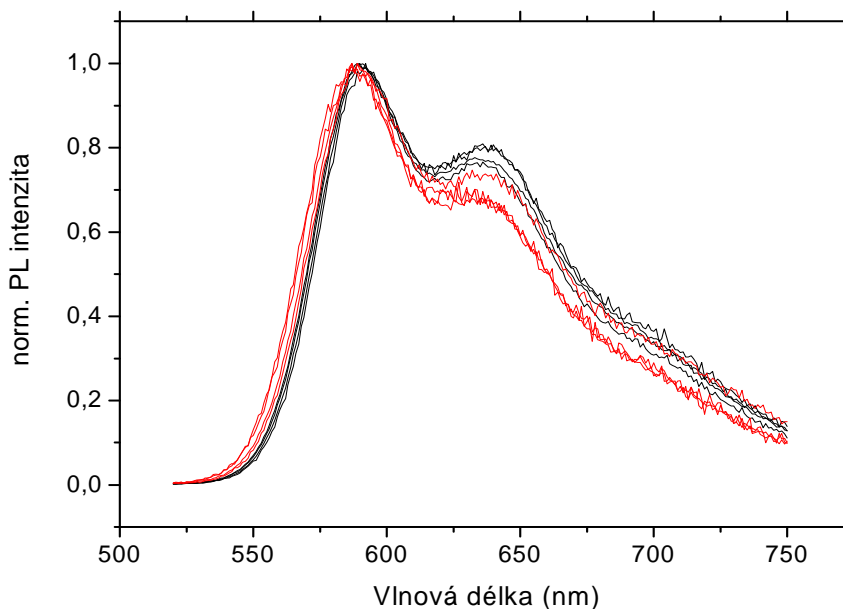


Obrázek 41. Porovnání vlivu rozpouštědel u připravených tenkých vrstev na substrátu QG (černá- CHCl_3 , červená- C_7H_8).



Obrázek 42. Porovnání vlivu rozpouštědel u připravených tenkých vrstev na substrátu ITO (černá- CHCl_3 , červená- C_7H_8).

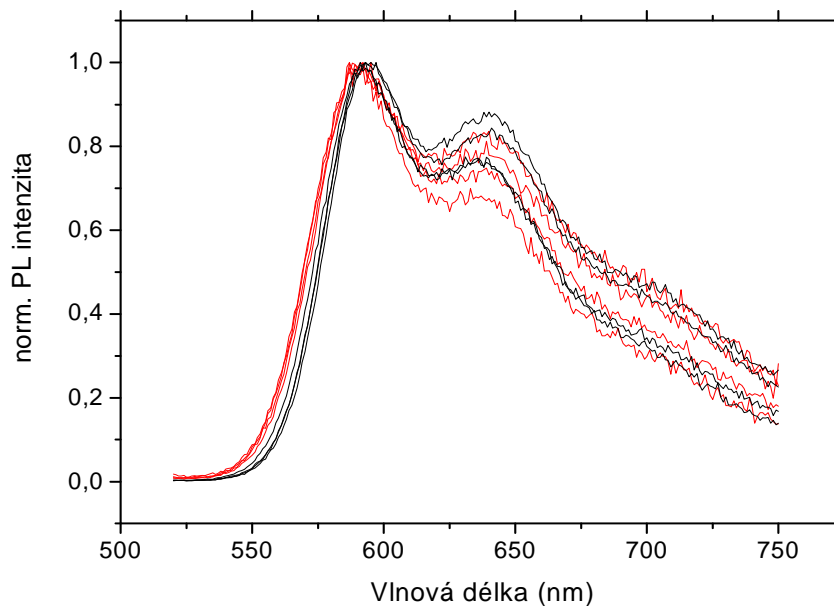
Další zkoumanou vlastností připravených vrstev byla fluorescence. Výsledky jsou uvedeny na obrázcích č. (24, 25, 26, 28, 29, 30, 32, 33, 34, 36, 37, 38). V emisním spektru lze pozorovat jeden dominantní pík s maximem 590 nm na kterém je směrem k vyšším vlnovým délkám superponován menší pík vedlejší s vlnovou délkou 638 nm. Poměr intenzit těchto píků je dle literatury závislý na způsobu přípravy. Souhrnné efekty tloušťky, rozpouštědla a volby substrátu jsou znázorněny pomocí normalizovaných emisních spekter na obrázcích č. 43 a 44, kde je možné vidět porovnání normovaných emisních spekter při vlnové délce excitačního svazku 510nm.



Obrázek 43. Porovnání emisních spekter a jejich závislostí na použitém rozpouštědle u připravených tenkých vrstev na substrátu QG (černá- CHCl_3 , červená- C_7H_8).

U obrázku č. 43 jde o porovnání spekter emise tenkých vrstev MEH-PPV z obou roztoků na substrátu QG. Je zde možné sledovat dva trendy. Prvním je posun emisních spekter k vyšším vlnovým délkám u roztoku z chloroformu. U dominantního píku jde o posun z 587 nm na 591 nm a u superponovaného píku z hodnoty vlnové délky 634 nm na 637 nm. Druhým sledovaným trendem je relativně vyšší intenzita fotoluminiscence superponovaného píku u tenkých vrstev připravených z chloroformového roztoku. Tyto trendy nasvědčují tomu, že odlišnosti rozpouštědel mají výrazný vliv na nadmolekulární strukturu v připrave-

ných tenkých vrstvách. Jako možné vysvětlení lze uvažovat, že filmy připravené z rozpouštědla rychleji se odpařujícího, mají méně času zformovat uspořádanou nadmolekulární strukturu. To znamená, že tenké vrstvy tvořené z toluenového roztoku mají delší čas na to, aby jejich nadmolekulární struktura zaujala uspořádanější formu polymerních řetězců, nežli je tomu v případě chloroformového roztoku. Další okem sledovatelnou vlastností připravených vrstev z toluenového roztoku byla na pohled kvalitnější povrchová vrstva, nežli u roztoku z chloroformu. U filmů připravených z chloroformového roztoku se vyskytovaly na povrchu vrstev defekty typu viditelných čmouh a rozdílných odstínů barvy výsledné vrstvy. To bylo dáno velkou rychlostí odpařování chloroformu a z toho důvodu nebylo dostatek času na vytvoření filmu bez defektů respektive na vytvoření uspořádanější struktury z polymerních řetězců. Velmi podobný trend lze nalézt také na substrátu ITO (viz. obrázek č. 44), ovšem je zřejmý větší rozptyl všech měřených hodnot, což by pravděpodobně mohlo být způsobeno (očekávatelnou, doposud nezměřenou) horší kvalitou povrchu ve srovnání s QG.



Obrázek 44. Porovnání emisních spekter a jejich závislostí na použitém rozpouštědle u připravených tenkých vrstev na substrátu ITO (černá- CHCl_3 , červená- C_7H_8).

V obou případech vliv rychlosti otáčení, a tedy i tloušťky, na připravené tenké vrstvy MEH-PPV nevykazuje za zkoumaných podmínek žádný sledovatelný trend ohledně tvaru

(poměry intenzit emisních píků) uvnitř série materiálů deponovaných vždy z jednoho rozpouštědla. Tloušťky vrstev v řádově jednotkách až desítkách nm jsou vhodné pro posuzování vlivu rychlosti otáčení spin coateru i vlivu volby použitého rozpouštědla, neboť penetrační hloubka je větší než tloušťka vrstvy a odpadá tak řada efektů závislých na tloušťce vrstvy. Na druhou stranu za takových okolností jsou pozorovatelné efekty subtilní a data nemají dostatečně dobrou statistiku, přičemž počty měření byly limitovány rozsahem práce.

Závislost intenzity fotoluminiscence na tloušťce vrstev v pozorovaných spektrech sice existuje, ale správně by vyžadovala absolutní měření s pomocí integrační koule, což je experimentální uspořádání, které je u fluorimetrů používáno jen velmi vzácně, kvůli značné náročnosti experimentu i když na druhou stranu přímo umožňuje stanovit kvantový výtěžek procesu. Zde, v našem experimentálním uspořádání, by bylo nejspíše zapotřebí větších rozdílů v tloušťkách vrstev a především řádově rozdílných efektů, neboť je obtížné, zajistit (a zaručit) reprodukovatelnost umístění různých pevných vzorků do držáku při měření spekter.

ZÁVĚR

Příprava tenkých polymerních vrstev z MEH-PPV vyžaduje značnou míru empirie, kdy velmi důležitá je optimalizace procesu přípravy tenkých vrstev. Konkrétně, byla provedena příprava tenkých filmů z roztoků polymeru MEH-PPV v chloroformu a v toluenu pomocí metody spin coatingu. Pomocí dostupných spektroskopických metod byly vytvořené polymerní vrstvy charakterizovány a následně vyhodnocena data. Na základě provedených experimentů se polymer MEH-PPV jeví jako velmi dobrý materiál pro přípravu tenkých vrstev pomocí metody rotačního nanášení. Tuto jeho vlastnost potvrzuje fakt, že je jako jeden z nejvíce používán v optoelektronické technice.

Naměřená data pomohla odpovědět na položené otázky, které se zabývaly vlivem použitého rozpouštědla, rychlostí otáčení spin coateru resp. tloušťkou připravených vrstev a volbou odlišných substrátů. Vliv použitého rozpouštědla na připravené tenké vrstvy byl prokázán a potvrdilo se, že vlastnostmi odlišná rozpouštědla (polarita, teplota varu) mají nezanedbatelný vliv na výslednou nadmolekulární strukturu tenké vrstvy. Pomocí UV-VIS absorpční spektrometrie a fluorimetrie byla prokázána odlišná struktura připravených tenkých vrstev v závislosti na použitém rozpouštědle. U tenkých vrstev z toluenového roztoku se jedná o uspořádanější a energeticky výhodnější nadmolekulární strukturu řetězců MEH-PPV v připraveném filmu. Je zde ale zapotřebí zmínit, že koncentrace toluenového roztoku byla z technologických důvodů nižší a to může mít také vliv na výslednou kvalitu struktury. Závislost změny struktury na rychlosti otáčení pohyblivého elementu spin coateru nebyla úplně vyjasněna. Při volbě substrátů, se ukázal substrát z QG vhodnější na laboratorní a experimentální pozorování pomocí dostupných spektroskopických metod. Bylo zjištěno, že na substrátu QG se deponovaly vrstvy s vyšším profilem při stejných podmínkách přípravy, nežli u ITO substrátu. To je nejspíše dáno hrubší strukturou povrchu substrátu QG. Nicméně v praxi je jedním z nejčastěji používaných substrátů právě ITO a to díky svým charakteristickým vlastnostem (vodivost, transparentnost).

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. KATON, J.E. Organic semiconducting polymers, s. 1 – 188, 1968, Marcel Dekker INC, New York, ISBN 68-54854.
2. STEJSKAL, J. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer, Pure Appl. Chem., 2002, Vol. 74, No. 5, s. 857–867.
3. URBÁNEK, P. Fotodegradace polysilanů. Zlín, 2010, 50 s., Diplomová práce na fakultě technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí diplomové práce Ivo Kuřitka.
4. KURITKA, I. Study of Organosilicon Materials with Variable Dimensionality, Zlín, 2005, 175 p., English doctoral thesis, ISBN 80-7318-391-9, Disertační práce na fakultě technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí disertační práce František Schauer.
5. PFLEGER, J. Polymerní nanostruktury v optoelektronice, Článek ve sborníku, Akademie věd České republiky, 2006, s. 127 – 138.
6. GABRIELA, B., SHISHKANOVA, V., KRONĎÁK, M., et al. Potenciometrické senzory založené na vodivých polymerech: Příprava, mechanismus odezvy a aplikace, Chem. Listy 103, 2009, s. 795 – 799.
7. PROKEŠ, J., NEŠPUREK, S., STEJSKAL, J. Vodivé polymery, inteligentní materiály pro nové století, Časopis Vesmír 80, 2001, s. 35 – 38.
8. PEŘINKA, N. Vlastnosti elektricky vodivých polymerních vrstev aplikovaných tiskem, 2010, 124 s., Diplomová práce na fakultě chemicko – technologické Univerzity v Pardubicích. Vedoucí diplomové práce Marie Kaplanová.
9. STEJSKAL, J. Polyanilin: vodivý polymer, Článek ve sborníku, Akademie věd České republiky, 2006, s. 173 – 182.
10. BREDAS, J., SILBEY, D., BOUDREAUX, R. et al. Chain-length dependence of electronic and electrochemical properties of conjugated systems: polyacetylene, polyphenylene, polythiophene, and polypyrrole, J. Am. Chem. Soc., 1983, 105 (22), p. 6555–6559.

11. SCHLENOFF, J., CHIEN, J. Mass transport in polyacetylene and polypyrrole measured by ion self-exchange, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109 (21), p. 6269–6274.
12. GOTTWALD, T. Vodivé polymery a jejich využití v superkondenzátorech. Brno, 2010, 57 s., Diplomová práce na fakultě elektrotechniky a komunikační technologie VUT Brno. Vedoucí diplomové práce Petr Dvořák.
13. PROKEŠ, J., STEJSKAL, J., OMASTOVÁ, M. Polyanilin a polypyrrol – dva představitelé vodivých polymerů, *Chem. Listy* 95, 2001, s. 484 – 492.
14. PIERSON, H. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes, p. 1 – 158, 1993, Noyes publications, ISBN 0-8155-1339-9.
15. BALABAN, T., KLEIN, J., FOLDEN A. Diamond - graphite hybrids, *Chem. Phys. Letters*, 1994, Volume 217, Issue 3, p. 266-270.
16. HEIMANN, R., Linear finite carbon chains (carbynes): their role during dynamic transformation of graphite to diamond, and their geometric and electronic structure, *Diamond and Related Materials*, 1994, Volume 3, Issue 9, p. 1151-1157.
17. KUZNETSOV, L., BUFENKO, V., CHUVILIN, L., et al. Electrical resistivity of graphitized ultra-disperse diamond and onion-like carbon, *Chem. Phys. Letters*, 2001, Volume 336, Issues 5-6, p. 397-404.
18. BIRGERSON, J. A study of materials and device for polymer electronics, Linköping, Sweden, 2001, 114 p., English doctoral thesis, ISBN 91-7373-041-6. Dissertation No. 697.
19. BRABEC, C., DYAKONOV, V., PARISI, J. et al. Organic photovoltaics, p. 1 – 99, 2003, Springer, ISBN 3-540-00405-x.
20. BREDAS, L., STREET, B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers, *Acc. Chem. Res.*, 1985, 18 (10), p. 309–315.
21. SALANECK, R., BREDAS, L. Conjugated polymers, *Solid state communications*, 1994, Volume 92, Issues 1-2, p. 31-36.
22. HEEGER, A., Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials, *Current Applied Physics*, 2001, Volume 1, Issues 4-5, p. 247-267.

23. NOWAK, M., RUGHOOPTH, V., HOTTA, A., et al. Polarons and bipolarons on a conducting polymer in solution, *Macromolecules*, 1987, 20 (5), p. 965–968.
24. KUMAR, D., SHARMA, C. Advances in conductive polymers, *European Polymer Journal*, 1998, Volume 34, Issue 8, p. 1053-1060.
25. YONGFANG, L., YONG, C., GAO, J., et al. Electrochemical properties of luminescent polymers and polymer light-emitting electrochemical cells, *Synthetic Metals*, 1999, Volume 99, Issue 3, p. 243-248.
26. RUDGE, A., DAVEY, J., RAISTRICK, I., et al. Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors, *Journal of Power Sources*, 1994, Volume 47, Issues 1-2, p. 89-107.
27. MACDIARMID, G., et al. 1982, US Patent, Patent No. 4 321 114.
28. PADMANABAN, G., RAMAKRISHNAN, S. Conjugation Length Control in Soluble Poly[2-methoxy-5-((2'-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylenevinylene](MEHPPV): Synthesis, Optical Properties, and Energy Transfer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, Volume 122, p. 2244-2251.
29. CHOO, J., TALAIE, A., LEE, K., et al. Examination of EL and PL properties of MCHM-PPV and MEH-PPV: a study towards introduction of a new series of thin film EL devices, *Thin Solid Films*, 2000, Volume 363, p. 37-41.
30. SPANGGAARD, H., KREBS, C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2004, Volume 83, p. 125–146.
31. NURJULIANA J., MAJID, A., IBRAHIM, A. Degradation of Single Layer MEH-PPV Organic Light Emitting Diode (OLED), *Semicond. Elektro.* 2006, ISBN: 0-7803-9730-4.
32. HA, G., YOU, A., KIM, J. Fabrication and characterization of OLEDs using MEH-PPV and SWCNT nanocomposites, *Synthetic Metals*, 2005, Volume 153, p. 205–208.
33. LEE, S., CHOI, W., SEO, J. CMP properties and fabrication of OLED using MEH-PPV, *phys. stat. sol.*, 2008, No. 10, p. 3401–3404.

34. PARK, J., GESQUIERE, J., YU, J. Charge Injection and Photooxidation of Single Conjugated Polymer Molecules, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, Volume 126, p. 4116-4117.
35. HUANG, J., LI, G., WU, E. Achieving High-Efficiency Polymer White-Light-Emitting Devices, *Adv. Mater.* 2006, Volume 18, p. 114–117.
36. YU, Z., BARBARA, F. Low-Temperature Single-Molecule Spectroscopy of MEH-PPV Conjugated Polymer Molecules, *J. Phys. Chem. B*, 2004, Volume 108, p. 11321-11326.
37. CEA, P., HUA, Y., PEARSON, C., et al. A blended layer MEH-PPV electroluminescent device incorporating a new electron transport material, *Materials Science and Engineering C* 22, 2002, p. 87–89.
38. NGUYEN, P., RENDU, L., DINH, N., et al. Thermal and chemical treatment of ITO substrates for improvement of OLED performance, *Synthetic Metals*, 2003, Volume 138, p. 229–232.
39. AHN, T., JANG, S., SHIM, K. Blue Electroluminescent Polymers: Control of Conjugation Length by Kink Linkages and Substituents in the Poly(p-phenylenevinylene)-Related Copolymers, *Macromolecules*, 1999, Vol. 32, p. 3279-3285.
40. HSIEH, R., YU, Y., LEE, H. General Methodology toward Soluble Poly(p-phenylenevinylene) Derivatives, *Macromolecules*, 1997, Volume 30, p. 8094-8095.
41. GROZEMA, C., DUIJNEN, P., BERLIN, A., et al. Intramolecular Charge Transport along Isolated Chains of Conjugated Polymers: Effect of Torsional Disorder and Polymerization Defects, *J. Phys. Chem. B*, 2002, Volume 106, p. 7791-7795.
42. RAM, K., SARKAR, N., BERTONCELLO, P., et al. Fabrication and characterization of MEH-PPV Langmuir-Schaefer films and their application as photoelectrochemical cells, *Synthetic Metals*, 2001, Volume 122, p. 369-378.
43. HIDE, F., DIAZ, G., SCHWARTZ, B., et al. Organic Semiconductor Laser Materials *A. J. Science* 1996, Volume 273, p. 1833-1836.

44. PENG, Z., ZHANG, J., XU, B. New Poly(*p*-phenylene vinylene) Derivatives Exhibiting High Photoluminescence Quantum Efficiencies, *Macromolecules*, 1999, Volume 32, p. 5162-5164.
45. ATREYA, M., LI, S., KANG, T. et al. Stability studies of poly(2-methoxy-5-(2-ethyl hexyloxy)-*p*-(phenylene vinylene) [MEH-PPV], *Polymer Degradation and Stability* 65, 1999, p. 287-296.
46. CHEN, K., HUANG, W. A Family of Electroluminescent Silyl-Substituted Poly(*p*-phenylenevinylene)s, *Macromolecules*, 2000, Volume 33, p. 9015-9025.
47. DEHONG, H., YU, J., BARBARA, F. Single-Molecule Spectroscopy of the Conjugated Polymer MEH-PPV, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, Volume 121, p. 6936-6937.
48. JIN, H., JANG, S., SUH, S. Synthesis and Characterization of Highly Luminescent Asymmetric Poly(*p*-phenylene vinylene) Derivatives for Light-Emitting Diodes, *Chem. Mater.*, 2002, Volume 14, p. 643-650.
49. MADHUGIRI, S., DALTON, A., GUTIERREZ, J., et al. Electrospun MEH-PPV/SBA-15 Composite Nanofibers Using a Dual Syringe Method, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, Volume 125, p. 14531-14538.
50. HSIEH, R., YU, Y., FORSYTHE, W., et al. A New Family of Highly Emissive Soluble Poly(*p*-phenylene vinylene) Derivatives. A Step toward Fully Conjugated Blue-Emitting Poly(*p*-phenylene vinylenes), *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, Volume 120, p. 231-232.
51. BEERDEN, A., VANDERZANDE, D., GELAN, J., The effect of anions on the solution behaviour of poly(xylylene tetrahydrothiophenium chloride) and on the elimination to poly(*p*-phenylene vinylene), *Synth. Metals* 52, 1992, p. 387-394.
52. SKOTHEIM, A., REYNOLDS, J. Handbook of conducting polymers, Volume 4, 2007, Boca Raton : CRC Press, ISBN 978-1-4200-4358-7.
53. WESSLING, R., ZIMMERMAN, R. Polyelectrolytes from bis sulfonium salts, 1968, U.S. Patent, Patent No. 3401152.
54. CONTICELLO, P., GIN, L., GRUBBS, H. Ring-Opening Metathesis Polymerization of Substituted Bicyclo[2.2.2]octadienes: A New Precursor Route to Poly(1,4-phenylenevinylene), *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, Volume 114, p. 9708-9710.

55. MIAO, J., BAZAN, C. Paracyclophene Route to Poly(p-phenylenevinylene), *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, Volume 116, p. 9379-9380.
56. NEEF, J., FERRARIS, P. MEH-PPV: Improved Synthetic Procedure and Molecular Weight Control, *Macromolecules*, 2000, Volume 33, p. 2311-2314.
57. 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>
58. TON-THAN, C., PHILLIPS, R., NGUYEN, P. Blue shift in the luminescence spectra of MEH-PPV films containing ZnO nanoparticles, *Journal of Luminescence* 128, 2008, p. 2031–2034.
59. TON-THAN, C., PHILLIPS, R., NGUYEN, P., et al. Luminescence properties of poly-(phenylene vinylene) derivatives, *Polym. Int.* 57, 2008, p. 496–501.
60. HAN, H., LEE, S., NAHM, S., et al. Correlation between Energy Transfer and Phase Separation in Emissive Polymer Blends, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1999, Volume 20, No. 9, p. 1093-1096.
61. BHARATHAN, J., YANG, Y. Polymer electroluminescent devices processed by inkjet printing: I. Polymer light-emitting logo, *Applied Physics Letters*, 1998, Volume 72, Number 21.
62. HEBNER, R., WU, C., MARCY, D., et al. Ink-jet printing of doped polymers for organic light emitting devices, *Applied Physics Letters*, 1998, Volume 72, Number 5.
63. BLOM, M., VISSENBERG, M. Charge transport in poly(p-phenylene vinylene) light-emitting diodes, *Materials Science and Engineering*, 2000, Volume 27, p. 53-94.
64. BOHM, S., VOLTROVÁ, S. *Strukturní analýza organických sloučenin, VŠCHT skriptum*, Praha, 2005, s. 155.
65. NĚMCOVÁ, I.; ČERMÁKOVÁ, L.; RYCHLOVSKÝ, P. *Spektrometrické analytické metody I*, 2. vyd., Praha: Karolinum, 2004, s. 166.

66. LICARI, J. Coating Materials for Electronic Applications, Polymers Processes Reliability, Testing, 2003, ISBN - 978-0-8155-1492-3.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PPV	poly(p-fenylenvinylen)
MEH-PPV	poly[2-metoxy-5-(2-etyl-hexyloxy)-1,4-fenylen-vinylen]
UV-VIS	oblast ultrafialového a viditelného světelného spektra
HOMO	nejvyšší obsazený molekulový orbital
LUMO	nejnižší neobsazený molekulový orbital
OLED	organické světlo emitující diody
CHCl ₃	chloroform
THF	tetrahydrofuran
C ₇ H ₈	toluen
ROMP	polymerace pomocí otevírání kruhů (cykl. sloučenin, ring opening metathesis polymerization)
KOH	hydroxid draselný
TBABr	tetrabutylamonium bromid
HBr	bromovodík, kyselina bromovodíková
MPD	metyl propanolát draselný
M _n	číselná průměrná molární hmotnost
PLED	polymerní-světlo emitující dioda
QG	křemenné sklo
ITO	substrát potažený vrstvou z (In ₂ O ₃ + SnO ₂)
PVDF	poly(vinylidenfluorid)
PL	fotoluminiscence

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1. Nejznámější zástupci vodivých polymerů [9].</i>	12
<i>Obrázek 2. Měrná elektrická vodivost vybraných zástupců [13].</i>	13
<i>Obrázek 3. a) Hybridizace diamantu sp^3, b) hybridizace grafitu sp^2 [18].</i>	15
<i>Obrázek 4. Neutrální a negativní soliton v polyacetyleny [21].</i>	16
<i>Obrázek 5. Chemický vzorec PPV.</i>	19
<i>Obrázek 6. Chemický vzorec MEH-PPV.</i>	20
<i>Obrázek 7. Schéma Wessling-Zimmermanovy syntézy [57].</i>	21
<i>Obrázek 8. Schéma syntézy založené na principu otevírání cykl. sloučenin [57].</i>	22
<i>Obrázek 9. Schéma Gilchovy syntézy při přípravě MEH-PPV [57].</i>	23
<i>Obrázek 10. Optické absorpční spektrum (přerušovaná čára) a fotoluminiscenční emisní.</i>	24
<i>Obrázek 11. Schéma polymerní-světlo emitující diody [63].</i>	25
<i>Obrázek 12. Schéma uspořádání součástí UV-VIS spektrometru [64].</i>	28
<i>Obrázek 13. UV-VIS absorpční spektrometr Cary 300.</i>	28
<i>Obrázek 14. Schéma jednopaprskového spektrofluorimetru: 1. zdroj excitačního záření, 2. excitační monochromátor, 3. pozice měřeného vzorku, 4. emisní monochromátor, 5. detektor, š – štěrbin [65].</i>	29
<i>Obrázek 15. Fluorimetr FLS 920P, používaný pro měření emisních a excitačních spekter.</i>	29
<i>Obrázek 16. Přístroj Talystep, využívaný pro měření tloušťek připravených vrstev.</i>	30
<i>Obrázek 17. Nanosené tenké vrstvy na substráty z QG (vlevo) a ITO (vpravo).</i>	31
<i>Obrázek 18. Ultrazvuková lázeň Transsonic, používaná k čištění substrátů.</i>	32
<i>Obrázek 19. Magnetická míchačka Heidolph, která sloužila k míchání připravených roztoků.</i>	34
<i>Obrázek 20. Schéma přípravy tenké vrstvy metodou spin coatingu [66].</i>	35
<i>Obrázek 21. Používaný spin coater Laurell.</i>	35
<i>Obrázek 22. Vakuová pec používaná k odpařování rozpouštědel.</i>	36
<i>Obrázek 23. Absorpční spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + $CHCl_3$ na substrátu QG.</i>	38
<i>Obrázek 24. Emisní spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + $CHCl_3$ pro substrát QG, při vlnové délce excitace 510nm.</i>	39

Obrázek 25. . Excitační spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + CHCl ₃ na substrátu QG, při vlnové délce emise 593 nm.	39
Obrázek 26. Excitační spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + CHCl ₃ na substrátu QG, při vlnové délce emise 640 nm.	40
Obrázek 27. Absorpční spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + CHCl ₃ na substrátu ITO.	41
Obrázek 28. Emisní spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + CHCl ₃ pro substrát ITO, při vlnové délce excitace 510nm.	41
Obrázek 29. Excitační spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + CHCl ₃ na substrátu ITO, při vlnové délce emise 593 nm.	42
Obrázek 30. Excitační spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + CHCl ₃ na substrátu ITO, při vlnové délce emise 640 nm.	42
Obrázek 31. Absorpční spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + C ₇ H ₈ na substrátu QG.	44
Obrázek 32. Emisní spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + C ₇ H ₈ pro substrát QG, při vlnové délce excitace 510nm.	44
Obrázek 33. Excitační spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + C ₇ H ₈ na substrátu QG, při vlnové délce emise 593 nm.	45
Obrázek 34. Excitační spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + C ₇ H ₈ na substrátu QG, při vlnové délce emise 640 nm.	45
Obrázek 35. Absorpční spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + C ₇ H ₈ na substrátu ITO.	46
Obrázek 36. Emisní spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + C ₇ H ₈ pro substrát ITO, při vlnové délce excitace 510nm.	47
Obrázek 37. Excitační spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + C ₇ H ₈ na substrátu ITO, při vlnové délce emise 593 nm.	47
Obrázek 38. Excitační spektrum tenkých vrstev z roztoku MEH-PPV + C ₇ H ₈ na substrátu ITO, při vlnové délce emise 640 nm.	48
Obrázek 39. Grafické znázornění závislosti tloušťky vrstev na rychlosti otáčení spin coateru.	50
Obrázek 40. Grafické znázornění závislosti hodnoty absorpance na tloušťce vrstev u substrátu QG.	51

<i>Obrázek 41. Porovnání vlivu rozpouštědel u připravených tenkých vrstev na substrátu QG (černá-CHCl_3, červená-C_7H_8).</i>	52
<i>Obrázek 42. Porovnání vlivu rozpouštědel u připravených tenkých vrstev na substrátu ITO (černá-CHCl_3, červená-C_7H_8).</i>	52
<i>Obrázek 43. Porovnání emisních spekter a jejich závislostí na použitém rozpouštědle u připravených tenkých vrstev na substrátu QG (černá-CHCl_3, červená-C_7H_8).</i>	53
<i>Obrázek 44. Porovnání emisních spekter a jejich závislostí na použitém rozpouštědle u připravených tenkých vrstev na substrátu ITO (černá-CHCl_3, červená-C_7H_8).</i>	54

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1. Polymerační výsledky závislé na množství antracenu [56].</i>	24
<i>Tabulka 2. Použité chemikálie.</i>	27
<i>Tabulka 3. Shrnutí experimentu, připravené roztoky a provedená měření.</i>	37
<i>Tabulka 4. Výsledky profilometrického měření.</i>	38
<i>Tabulka 5. Výsledky profilometrického měření.</i>	40
<i>Tabulka 6. Výsledky měření tloušťky vrstev.</i>	43
<i>Tabulka 7. Výsledky měření tloušťky vrstev.</i>	46