

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

*Edice PhD Thesis, sv. 417*

*ISSN 1213-4198*

*thesis*  
**?**  
IS

*Ing. Petr Horák*

**Studium degradability  
a metastability  
v organo-křemíkových materiálech**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

**ING. PETR HORÁK**

**STUDIUM DEGRADABILITY A METASTABILITY  
V ORGANO-KŘEMÍKOVÝCH MATERIÁLECH**

**STUDY OF DEGRADABILITY AND METASTABILITY  
IN ORGANO-SILICON MATERIALS**

Zkrácená verze Ph.D. Thesis

Obor: Fyzikální a materiálové inženýrství

Školitel: RNDr. Petr Schauer, CSc.

Oponenti: prof. Ing. František Schauer, DrSc.  
doc. RNDr. František Lednický, CSc.  
Ing. Jaroslav Soboty, CSc.

Datum obhajoby: 29. ledna 2007

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Polysilany, poly[fenyl(methyl)silylen], PMPSi, katodoluminiscence, degradace, metastabilita

## **KEYWORDS**

Polysilanes, poly[methyl(phenyl)silylene], PMPSi, cathodoluminescence, degradation, metastability

Disertační práce je uložena na oddělení vědy a výzkumu FSI VUT v Brně, Technická 2, 616 69, Brno.

## **OBSAH**

1 ÚVOD.....	4
2 SOUČASNÝ STAV .....	5
2.1 Syntéza polysilylenů .....	5
2.2 Přenos náboje .....	5
2.3 Optické vlastnosti.....	6
2.4 Degradace a metastabilita .....	7
2.5 Katodoluminiscence.....	7
3 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE .....	8
4 EXPERIMENTÁLNÍ METODY .....	9
4.1 CL aparatura.....	9
4.2 Příprava a úprava vzorků .....	11
5 VÝSLEDKY MĚŘENÍ .....	12
5.1 Fotoluminiscence polysilylenů .....	12
5.2 Katodoluminiscence PMPSi .....	13
5.3 Katodoluminiscence PBMSi .....	14
5.4 Infračervená analýza PMPSi.....	15
5.5 Katodoluminiscence PMPSi s aditivou.....	16
6 SHRNU TÍ A DISKUSE VÝSLEDKŮ. ....	18
6.1 Katodoluminiscenční aparatura.....	18
6.2 Fotoluminiscenční spektra polysilylenů.....	18
6.3 Katodoluminiscenční studium polysilylenů.....	19
6.4 Infračervená analýza degradace polysilylenů .....	21
6.5 Vliv aditiv na vlastnosti polysilylenů.....	21
6.6 Mechanismus degradace a metastability polysilylenů.....	23
7 ZÁVĚR.....	24
LITERATURA .....	26
PUBLIKAČNÍ ČINNOST AUTORA .....	30
ŽIVOTOPIS.....	31
ABSTRACT .....	32

# 1 ÚVOD

Do skupiny nových organických materiálů patří polysilyleny (v literatuře nalezeme rovněž označení jako polysilany, organopolysilyleny, organopolysilany, polyorganosilany nebo catena substituované polymery křemíku) [1]. Základním stavebním blokem polysilylenů (PSi) je lineární řetězec atomů křemíku (Si). Jde tedy o materiál s uspořádáním typickým pro makromolekulární látky na bázi uhlíku, avšak základním stavebním prvkem jsou atomy Si. Vzhledem k tomu, že konjugace  $sp^3$  hybridních orbitalů atomů Si vytváří v molekule delokalizaci těchto orbitalů podél celého hlavního řetězce, mohou se sigma elektrony volně pohybovat v delokalizované oblasti, což činí z makromolekuly kvantový vodič [2]. Nejvyšší detekovaná pohyblivost nosičů náboje podél Si řetězce PSi byla  $2 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [3]. Vlastnosti PSi mohou být v širokém rozsahu modifikovány zaváděním alkylových nebo arylových substituentů nebo dopováním variabilní koncentrací aditiv [4]. PSi vykazují silnou fotoluminiscenci především v krátkovlnné spektrální oblasti s velmi malým Stokesovým posunem [5]. Kvantová účinnost fotogenerace převyšuje v pevném stavu 10 % [6]. PSi jsou rozpustné v běžných organických rozpouštědlech [7]. Rozpustnost polymeru umožňuje snadnou přípravu tenkých vrstev. Díky svým chemickým, optickým a elektrickým vlastnostem jsou PSi zajímavým studijním předmětem s velkým potenciálem pro celou řadu aplikačních oblastí. Limitujícím faktorem je však jejich odolnost. Při degradaci PSi dochází mimo jiné ke štěpení vazeb mezi atomy Si. Z tohoto hlediska je materiál příslibem pro litografické techniky, kde je velký zájem o materiály, které lze snadno exponovat s velkým rozlišením [8].

Cílem disertační práce je charakterizace PSi se záměrem zjistit jak podstatu degračních procesů, tak metastabilních změn, které rozhodujícím způsobem ovlivňují fyzikální i chemické vlastnosti studovaného materiálu. Za tímto účelem byla provedena studie emitovaného záření při excitaci elektronovým svazkem (katodoluminiscence – CL) doplněná studiem emitovaného záření při excitaci fotony (fotoluminiscence – PL). Materiálové změny po degradaci elektronovým svazkem byly studovány pomocí infračervené absorpční spektroskopie. Nezbytnou součástí řešení dané problematiky bylo vypracování vhodné metody studia slabého CL signálu, které bylo spojeno s adaptací stávající CL aparatury. Aparatura sloužila k měření charakteristik scintilátorů, např. monokrystalických aluminátů yttria [9], [10], pro detekci elektronů v rastrovacím elektronovém mikroskopu (SEM). Úspěšná měření byla podmíněna optimalizací přípravy a následných uprav vzorku [11]. Experimentální výsledky podpořené počítačovými simulacemi umožňují CL charakterizaci materiálu, kterou se doposud nikdo nezabýval. Současně napomáhají získat ucelenější pohled na problematiku PSi, což v konečném důsledku vede k nalezení doposud neznámých aplikací zajímavého a perspektivního materiálu.

## 2 SOUČASNÝ STAV

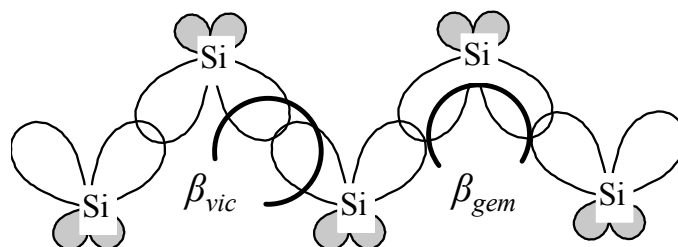
### 2.1 SYNTÉZA POLYSILYLENŮ

Vyčerpávající přehled přípravy polysilylenů (PSi) a jejich fyzikálních i chemických vlastností je prezentován Millerem a Michlem [2], [12]. Obecně existují dva základní způsoby syntézy polymerů na bázi Si. První se nazývá Wurtzova syntéza. Zmíněnou reakcí je získáván polymer ve formě prášku a umožňuje připravit jak rozvětvenou, tak sesíťovanou polymerní strukturu [13]. Kondenzační reakce probíhá za zvýšené teploty v inertním rozpouštědle s disperzí vhodného alkalického kovu. Nejčastěji používaným činidlem je sodík.

Dehydrogenační syntéza je druhou variantou přípravy PSi. Nízkomolekulární PSi vznikají ze substituovaných silanů katalytickou reakcí. Jako katalyzátory se osvědčily komplexy titanu nebo zirkonu. Reakce je vysoce selektivní díky značnému sterickému efektu [2]. Následná hydrolýza SiH skupin umožňuje zavedení postraních řetězců. Poly[fenyl(methyl)silylen] (PMPSi) a poly[4-bifenyl(methyl)silylen] (PBMSi) jsou typickými zástupci PSi (Obr. 1).

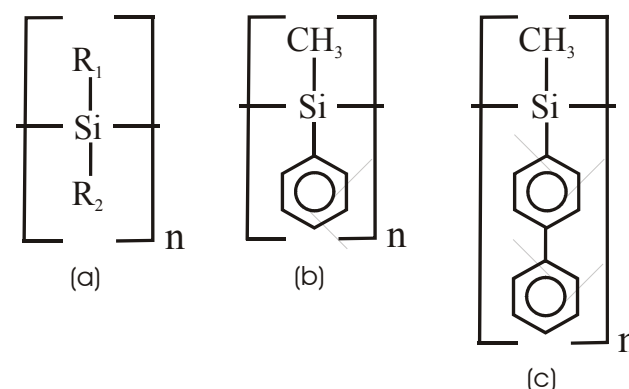
### 2.2 PŘENOS NÁBOJE

Vodivost organických látek je podmíněna střídáním jednoduchých a dvojných nebo jednoduchých a trojných vazeb tzv.  $\pi$  konjugací. Vzniká tak molekulární  $\pi$  orbital delokalizovaných elektronů. V řetězci atomů Si je  $\pi$  konjugovaný systém nahrazen  $\sigma$  konjugací. Podstata  $\sigma$  konjugace je složitější, protože zahrnuje příspěvek od dvou různých typů orbitalových překryvů. V řetězci Si atomů, které jsou v trans konformaci, dochází k interakci 3  $sp^3$  hybridních orbitalů (Obr. 2). První příspěvek je dán rezonanční interakcí mezi dvěma  $sp^3$  orbitaly sousedních atomů Si ( $\beta_{vic}$ ), které vytváří Si-Si  $\sigma$  vazbu. Míra elektronové delokalizace je funkcí poměru  $\beta_{vic}/\beta_{gem}$ , kde  $\beta_{gem}$  je rezonanční interakce mezi  $sp^3$  orbitaly stejného atomu Si (druhý příspěvek).



Obr. 2. Trans konformace  $\sigma$  konjugovaného lineárního řetězce atomů křemíku [1]

Lineární řetězec atomů Si je díky  $\sigma$  konjugovanému systému funkčním molekulárním vodičem. PSi vykazují relativně vysokou děrovou pohyblivost (poly[fenyl(hexyl)silylen] –  $2 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [14]). Pohyblivost nosičů náboje v Si



Obr. 1. Obecný vzorec polysilylenu (a), strukturální vzorec poly[fenyl(methyl)silylenu] (b) a poly[4-bifenyl(methyl)silylenu] (c)

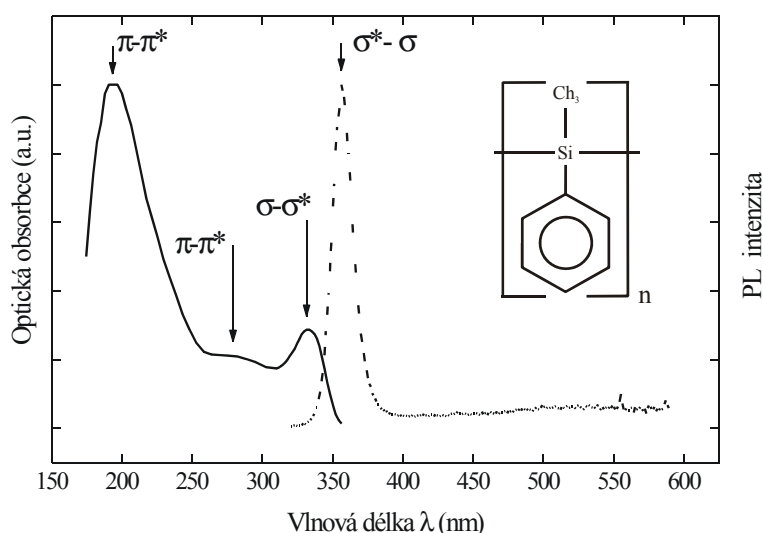
konjugovaném systému závisí na chemické podstatě a velikosti postranních skupin. V alkylem substituovaných konjugovaných systémech elektrická vodivost roste s rostoucí délkou substituentů [3]. Pohyblivost nosičů lze ovlivnit pomocí dopantů. PSi dopované fullerenem vykazují nejvyšší vodivost  $7 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [15].

Optoelektronické vlastnosti PSi souvisí s konjugací délkou – průměrná délka segmentu s nepřerušenou  $\sigma$  konjugací. Konjugace může být přerušena např. ohybem, zkrutem řetězce nebo začleněním jiného atomu do hlavního Si řetězce. Začlenění atomu uhlíku nevede k přerušení konjugace, ale ke snížení její úrovně. Začlenění atomu kyslíku do systému má za následek úplné přerušení konjugovaného systému [16]. Cílené začlenění a substituce různých atomů prvků do konjugace je tudíž příslibem možné kontroly a optimalizace elektronických struktur na bázi PSi.

### 2.3 OPTICKÉ VLASTNOSTI

Teoretické výpočty elektronové struktury PSi [17]-[20] byly prokázány řadou spektroskopických měření pro mnoho derivátů PSi [21]-[25]. Nejvýznamnější použité spektroskopické metody jsou UV-VIS spektroskopie a fotoluminiscenční spektroskopie. PMPSi je substituován jak alkylovou (methyl), tak i arylovou (fenyl) skupinou (Obr. 3, výřez) [26].

Absorpční spektrum PMPSi obsahuje tři hlavní pásy s maximy absorpce při vlnových délkách 338 nm, 276 nm a 195 nm [26]. První pás (338 nm) vzniká z delokalizovaného elektronového  $\sigma-\sigma^*$  přechodu Si řetězce, pás při 280 nm je spojen s přechodem  $\pi-\pi^*$  fenylových skupin [27]. Absorpce ve spektrální oblasti pod 200 nm je dána hlavně  $\pi-\pi^*$  přechodem. Publikováno bylo UV spektrum PMPSi měřené ve vakuových podmínkách [28]. Pro PL emisní spektru čistě lineárního PMPSi



Obr. 3. Absorpční (plná křivka) a PL spektrum (přerušovaná křivka) PMPSi (strukturní vzorec ve výřezu). Vlnová délka excitačního svazku byla 280 nm [26].

je typický ostrý pík s maximem intenzity při 358 nm, který je excitonového charakteru. Široký PL pás ve viditelné části spektra (VIS) odpovídá místům větvení, síťování, defektům a vadám [26]. PL pás VIS je výraznější při excitaci odpovídající absorpčnímu pásu fenylových substituentů ( $\pi-\pi^*$ ). Kvantová účinnost fotogenerace 254 nm je za pokojové teploty 4 násobně větší než excitace 355 nm [29]. Široký VIS pás se skládá z několika samostatných pásů. Pás při 475 nm souvisí 3D strukturami. Přenos elektronu z Si řetězce na fenylovou skupinu vytváří tzv. charge-transfer exciton. Maximum při 410 nm je připisováno emisi ze  $(\sigma, \pi)^{CT}$ . Luminiscence s maximem při 500 nm vzniká díky větvení Si řetězce.

## 2.4 DEGRADACE A METASTABILITA

Řada výpočetních metod byla použita k určení stability P<sub>Si</sub> [30]. Současná koncepce fotodegradace P<sub>Si</sub> je založena na tvorbě slabých Si-Si vazeb a jejich tepelně aktivovaném štěpení [31]. Na základě teoretických výpočtů bylo odvozeno, že  $\sigma^*$ - $\sigma$  přechod má sklon ke štěpení vazby mezi atomy Si. K úplnému rozštěpení však nedochází vlivem okolního prostředí. Bylo prokázáno, že  $\sigma^*$ ,  $\sigma$  excitovaný stav se přesouvá přednostně k delším úsekům řetězce molekuly polymeru s menší potenciální energií, kde dochází ke štěpení Si-Si vazby (Obr. 4) [32].

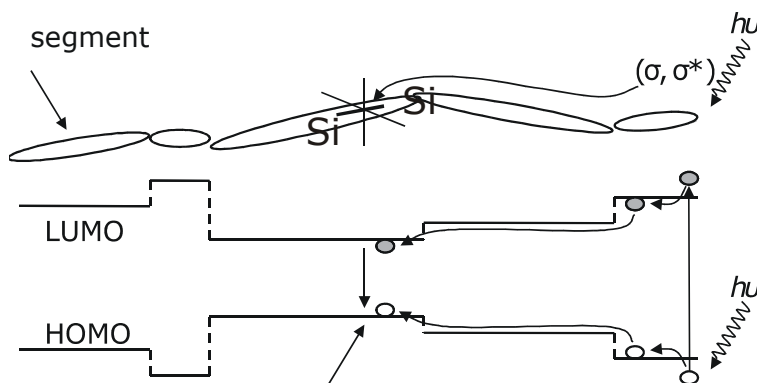
Vzorky PMPSi byly studovány celou řadou metod. Měření fotoelektrické vodivosti bylo využito ke studiu konečného produktu degradace [33]. Bylo zjištěno, že štěpení Si-Si vazeb závisí na přítomnosti kyslíku. V bezkyslíkatém prostředí byla pozorována regenerace vlastností PMPSi. Reakční mechanismus vedl k vytvoření metastabilního stavu. Tvorba metastabilních stavů byla potvrzena také při UV excitaci PMPSi [34]. Podrobně byla problematika degradace a metastability PMPSi studována metodou termoluminiscence za nízkých teplot [35].

Jev metastability a degradace je v současnosti spojován s excitací elektronů ze  $\sigma$  vazeb a tvorbou slabých Si-Si vazeb. Proces regenerace slabých vazeb je možné urychlit temperováním materiálu. Aktivační energie tohoto procesu byla stanovena na 0,65 eV [35]. Nevratný proces štěpení Si vazeb byl naopak pozorován v prostředí, jenž obsahuje molekuly kyslíku [36]. Dalším typickým příkladem degradace P<sub>Si</sub> je síťování, které vede ke zvýšení průměrné molární hmotnosti [37].

## 2.5 KATODOLUMINISCENCE

Elektrony, které proniknou při interakci elektronového svazku s látkou do objemu materiálu, ztrácí energii nepružným rozptylem. Dochází tak k ionizaci látky a vzniku sekundárních elektronů. Současně vznikají díry s kladným nábojem. Interakce se opakuje, dokud primární elektron má energii vyšší než ionizační potenciál látky. Vzniklé elektrony a díry mohou být volné (polarony) nebo vázané (excitony).

Interakce elektronového svazku s materiálem má za následek vznik celé řady jevů [38], které vedou k tvorbě signálů užitečných k charakterizaci strukturních, chemických i elektronických vlastností materiálů. Mimo jiné dochází k emisi fotonů. Tento jev se nazývá katodoluminiscence (CL). Fotony jsou emitovány z luminiscenčních center a vznikají jako důsledek elektronových přechodů mezi valenčním a vodivostním pásem, popř. hladinami ležícími v zakázaném pásmu studovaného materiálu.



Nezářivá rekombinace vedoucí ke štěpení  $\sigma$  vazby

Obr. 4. Znáznornění tvorby a přesunu excitovaného  $\sigma$ ,  $\sigma^*$  stavu k delším úsekům řetězce polymeru v modelu tepelně aktivovaného štěpení Si-Si vazby polysilylenů [32].



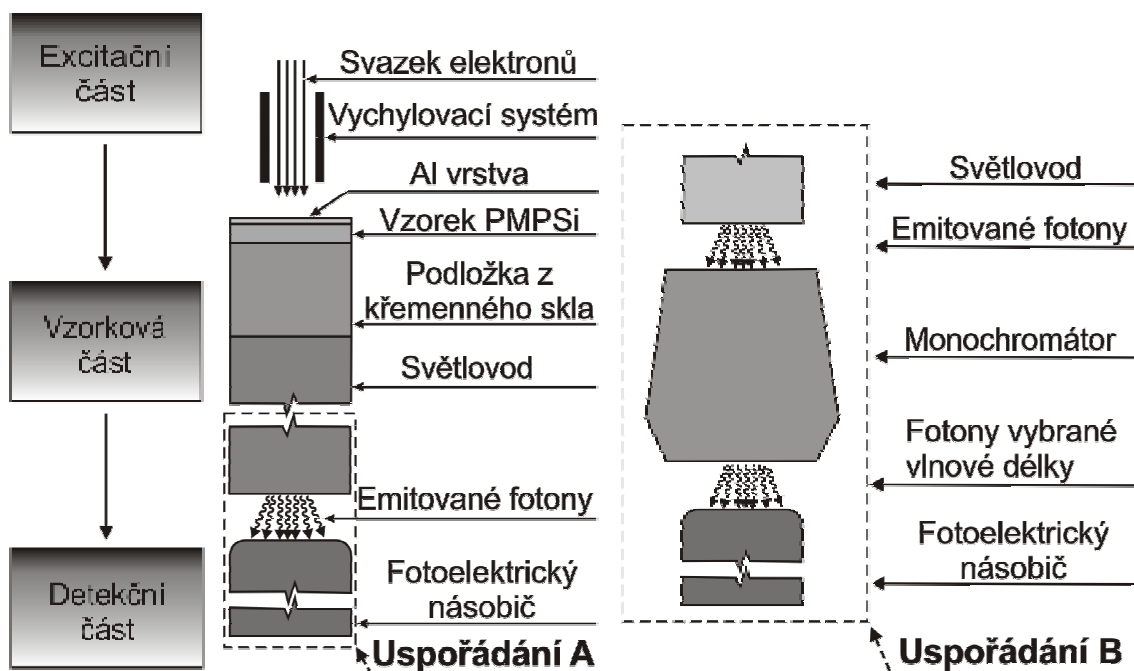
### 3 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Podstatou předložené práce je studium katodoluminiscenčních (CL) vlastností polysilylenů (PSi) se záměrem zjistit jak podstatu degradačních produktů, tak metastabilních změn, které rozhodujícím způsobem ovlivňují fyzikální i chemické vlastnosti studovaného materiálu. Splnění tohoto cíle lze rozdělit na následující kroky:

1. Vypracování vhodné metody studia degradabilních materiálů a měření slabých signálů. S tím souvisí adaptace stávající CL aparatury. Mimo konstrukční úpravy bylo nutné vytvoření programů pro ovládání aparatury, sběr a zpracování dat.
2. Z materiálového hlediska se jedná o základní výzkum doplňující současný stav výzkumu a vývoje PSi materiálů. Úspěšná měření jsou dále podmíněna vhodně připravenými a upravenými vzorky. Za tímto účelem byly využity počítačové simulace. Jako standardní představitel PSi byl studován PMPSi. Vliv substituentů Si řetězce na vlastnosti PSi byl studován na PBMSi. Protože vlastnosti polymerů lze ovlivnit aditivy, byly připraveny vzorky s odlišnými stabilizátory.
3. Ke studiu procesů, vedoucích k degradaci a tvorbě metastabilních stavů v PSi, byla mimo excitaci elektronovým svazkem (CL) využita také excitace UV zářením (fotoluminiscence – PL). K analýze degradačních produktů posloužila infračervená spektroskopie (IC).
4. Srovnání výsledků CL a PL studia PSi bylo využito k pochopení mechanismu degradace a tvorby metastabilních stavů ve studovaném materiálu.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ METODY

Metoda CL studia P<sub>Si</sub> je založena na detekci intenzity emise záření po průchodu vzorkem (Obr. 5). Primární elektrony jsou emitovány z wolframové katody a poté urychleny a fokusovány v excitační části aparatury. Studovaný materiál je nanesen na podložku a ze strany dopadajících elektronů pokoven. Pokovení brání nabíjení povrchu materiálu a současně odráží fotony, které směřují k excitační části, do části detekční. Fotony vzniklé pod povrchem materiálu prochází podložkou a světlovodem jsou přiváděny na detekční část. Zde je energie fotonů pomocí fotoelektrického násobiče (PMT) přeměněna na elektrický signál.



Obr. 5. Schéma experimentálního uspořádání pro studium CL vlastností polysilylenů

Vychylovací systém, tvořený dvěma elektrodami, moduluje elektronový svazek a umožňuje měření v kontinuálním i pulzním režimu. Pulzní režim je výhodný pro synchronní mód detekce, která je založena na měření přesně definovaného signálu. Kontinuální režim je využíván ke stanovení CL účinnosti. Pulzní režim je nezbytný pro studium kinetických vlastností materiálu. CL účinnost a kinetické vlastnosti se měří v uspořádání A (Obr. 5). Elektrický signál je měřen napěťově.

Pulzní režim ve spojení se synchronním módem zvyšuje citlivost metody pro měření CL emisních spekter. Při měření spektrálních charakteristik je emitované záření přivedeno světlovodem na vstupní štěrbinu monochromátoru. Intenzitu záření prošlého a selektovaného monochromátorem na danou vlnovou délku detekuje PMT, který je umístěn za výstupní štěrbinou monochromátoru (uspořádání B).

### 4.1 CL APARATURA

Za účelem charakterizace scintilátorů pro detekci elektronů v SEM byla na Ústavu přístrojové techniky v Brně vybudována CL aparatura stavebnicového typu [9], [10] a [39]. Aparatura byla využita např. ke studiu monokrystalů cérem aktivovaného ytrito-hlinitého granátu a perovskitu [40], [41], [42]. Hlavním úskalím CL studia

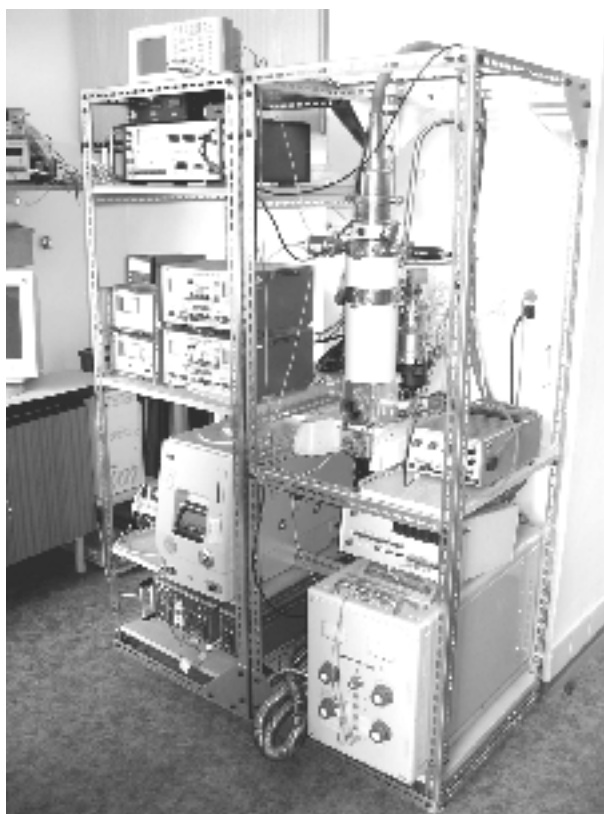
PSi byla slabá intenzita emise, která navíc dále klesala vlivem degradace materiálu v průběhu ozařování. Aparaturu byla tudíž adaptována tak, aby se omezily ztráty a zvýšil se dynamický rozsah měření.

K dosažení maximální citlivosti aparatury potlačením ztrát intenzity emise musí být optická trasa přizpůsobena emisnímu spektru zkoumaného materiálu. Protože maximum intenzity PMPSi je při 358 nm, běžné čiré sklo není vhodné. Podložky vzorků i světlovod jsou proto vyrobeny z křemenného skla SUPRASIL, který se vyznačuje vysokou homogenitou a propustností v rozsahu 200-2000 nm [43].

Nejdůležitějším světlocitlivým prvkem aparatury je fotoelektrický násobič (PMT). Pro CL studium PSi byla aparatura vybavena PMT HAMAMATSU R 943-02 [44]. Kombinace křemenného vstupního okénka a GaAs fotokatody 650S poskytuje dostatečnou citlivost v rozmezí vlnových délek 160-930 nm. PMT vykazuje vysokou kvantovou účinnost (15 % při 253,7 nm, 14 % při 632,8 nm), nízký proud za tmy (max. 10 nA) a je vhodný pro tzv. photon counting mód měření. K novému PMT byl navrhnout a vyroben kryt s příslušným napěťovým děličem.

Ve vzorkové části CL aparatury byl vyměněn elektrostatický vychylovací systém, který je nezbytný pro synchronní mód měření a studium kinetických vlastností materiálů. Při návrhu nového systému byl kladen důraz na přesné a operativně nenáročné nastavení elektrod vzhledem k poloze elektronového svazku, precizní oddělení vakua, zvláště v pohyblivé části systému, a elektrickou izolaci elektrod od komory mikroskopu. Monochromátor SPM 2 byl modernizován pomocí kompletní vývojové sady SCD20M04 od firmy Microcon. Základ vývojové sady tvoří programovatelná jednotka CD20M s kontrolerem M1486, krokový motor SX17-0804 a pružná spojka HUCO XY19. Modernizovaná CL aparatura byla umístěna na pohyblivý stojan z děrovaných pozinkovaných profilů. (Obr. 6).

Sběrnice PCI GPIB Agilent 82350A byla použita pro ovládání multimetru HP 34401A počítačem. K vytvoření programu pro ovládání multimetru a zpracování naměřených dat byl využit program LabVIEW 8.0. V programovém prostředí LabVIEW byl vytvořen program pro ovládání multimetru HP 34401A a snímání naměřených dat. Program byl dále doplněn o programové ovládání sériového rozhraní a umožňuje tak současnou komunikaci s GPIB i RS 232 rozhraním. Přes sériové rozhraní je ovládán kontroler M1486 krokového motoru SX17-0804.

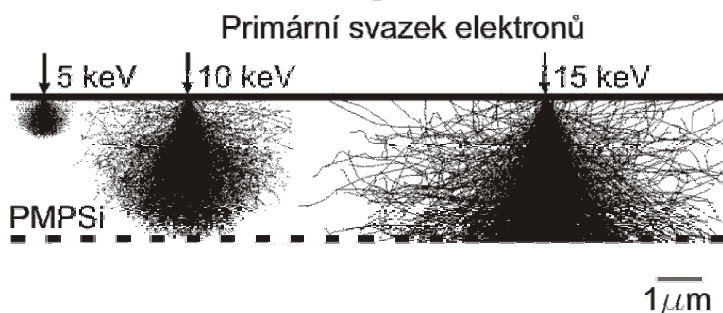


Obr. 6. Katodoluminiscenční aparatura

## 4.2 PŘÍPRAVA A ÚPRAVA VZORKŮ

Slabá intenzita CL emise P<sub>Si</sub> byla, mimo adaptaci aparatury, důvodem k optimalizaci přípravy a úpravy vzorků. Tloušťka vrstvy odpovídající maximální penetrační hloubce primárních elektronů s danou energií zabezpečuje maximální absorpci jejich energie (Obr. 7). Tenká vrstva způsobuje energetické ztráty. Mimoto mohou prošlé elektrony podložku excitovat a produkovat parazitní signál. Tlustá vrstva materiálu může vést k zeslabení intenzity signálu vlivem vlastní absorpce.

Simulace rozložení energie primárních elektronů v hloubce vrstvy materiálu byly provedeny v programu TRANSIT verze 2.0, který je založen na simulační metodě Monte Carlo (MC) [45]. Na základě těchto simulací se při excitační energii 10 keV jeví jako ideální tloušťka vrstvy



Obr. 7. MC simulace trajektorií elektronů ve vrstvě PMPSi

PMPSi 2,5  $\mu\text{m}$ , kdy je přinejmenším 75 % energie elektronů konvertováno na energii fotonů. Tato tloušťka vrstvy zaručuje minimalizaci ztrát způsobených vlastní absorpcí. Pro PBMSi se jako ideální, při 10 keV, jeví tloušťka vrstvy 2  $\mu\text{m}$ .

Ke stanovení vlivu vlastní absorpce na velikost intenzity CL emise byla změřena spektrální propustnost různě tlustých vrstev PMPSi. Měření byla provedena na spektrofotometru Varian Cary 5E. S rostoucí tloušťkou vrstvy roste vliv vlastní absorpce, který vede ke snížení intenzity emise prošlého záření. Pokles intenzity prošlého záření u vzorku s větší tloušťkou vrstvy je však kompenzován větším množstvím absorbované energie. S ohledem ke všem výše uvedeným simulovaným, vypočteným i naměřeným hodnotám byla optimální tloušťka vrstvy PMPSi pro CL měření při energii elektronů 10 keV stanovena na 3,2  $\mu\text{m}$ . Za stejných podmínek je pro PBMSi optimální tloušťka vrstvy 2,6  $\mu\text{m}$ .

Nezbytnou úpravou vzorků je pokovení povrchu materiálu. Vrstva kovu musí být dostatečně vodivá při zachování minimální tloušťky. Mimo to musí vykazovat vysokou optickou odrazivost. Na základě MC simulací se jako ideální jeví vrstva 50 nm hliníku (Al) [11]. V praxi se osvědčila vrstva 100 nm Al, která vykazuje větší homogenitu na povrchových nerovnostech. Vzorky byly pokoveny naprašováním Al s malou energií dopadajících iontů, aby se předešlo degradaci materiálu. Vliv tloušťky materiálu na intenzitu emise byl ověřen měřením CL účinnosti PMPSi (Tab. 1). Tloušťka vrstvy byla stanovena dotykovým profilometrem Talystep. Vzorky byly pokoveny 100 nm Al. Intenzita CL emise PMPSi byla měřena synchronně s frekvencí modulace 1 kHz při energii elektronů 10 keV.

Tab. 1. Srovnání CL intenzity na počátku excitace svazkem elektronů pro dvě tloušťky vrstvy PMPSi

Tloušťka vrstvy ( $\mu\text{m}$ )	CL intenzita (arb.u.)		
	Proudová hustota ( $\text{nA mm}^{-2}$ )		
	0,016	0,16	1,6
2,29	0,47	1,85	17,1
3,23	1,21	6,11	49,5

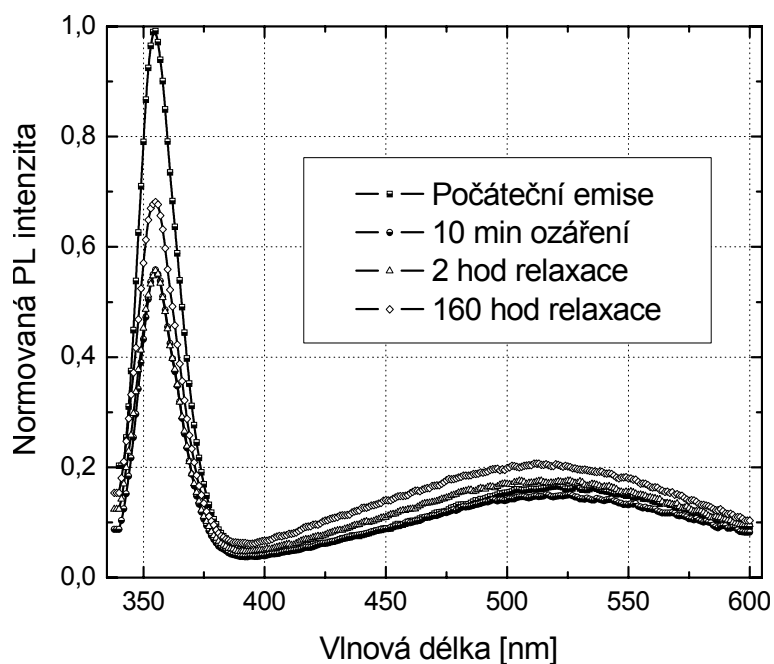
## 5 VÝSLEDKY MĚŘENÍ

### 5.1 FOTOLUMINISCENCE POLYSILYLENŮ

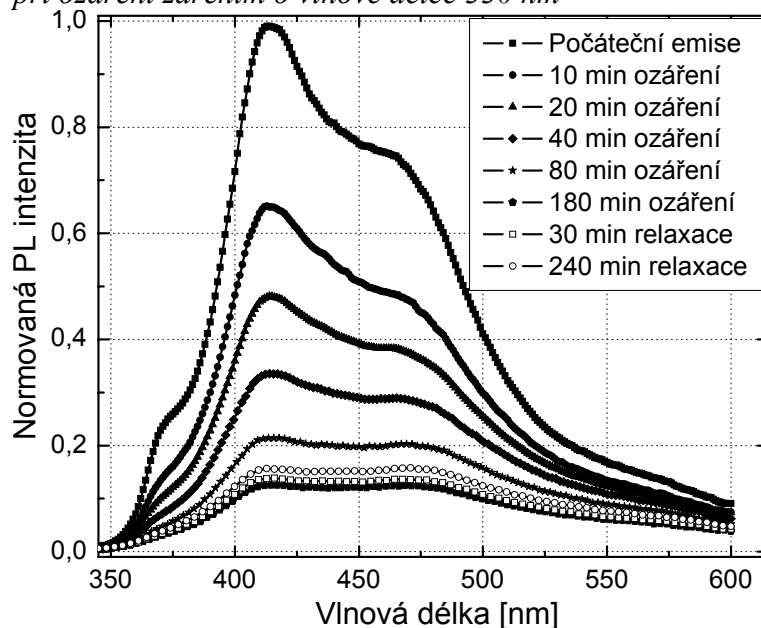
Mimo primární studium degradability PSi UV zářením bylo hlavním cílem PL měření ověření materiálu, aby doposud nepublikované výsledky CL studia mohly být srovnány s publikovanými PL výsledky. PL měření bylo provedeno na Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně na fluorimetru FS 920. Emisní spektra byla korigována na spektrální citlivost detektoru i na spektrální rozdělení intenzit excitační lampy. Měření byla provedena při atmosférickém tlaku a teplotě místnosti.

Emisní spektrum PMPSi (Obr. 8) vykazuje ostrý pík v oblasti blízkého UV s maximem intenzity při 356 nm a pás v rozsahu 420–580 nm ve VIS. Po 10 minutách ozáření je patrný značný pokles UV píku. Pás ve VIS zůstal nezměněn. Po uplynutí 10 minut ozáření byly vzorky ponechány při atmosférickém tlaku a teplotě místnosti bez excitace. Po relaxaci 160 hodin došlo k mírné regeneraci UV píku. Velikost regenerace je však prakticky zanedbatelná. UV záření tudíž vedlo převážně k nevratným materiálovým změnám a tedy k nevratné degradaci PMPSi.

PL emisní spektrum PBMSi (Obr. 9) se výrazně liší od spektra PMPSi. Charakteristický emisní pík PBMSi je posunut do VIS s maximem intenzity při 415 nm. Spektrum dále tvoří pás v oblasti 360 nm se slabou intenzitou emise, další pás ve VIS s maximem přibližně na 465 nm s největší pravděpodobností vznikl splynutím emisních pásů na 443 nm a 500 nm. Odlišný vývoj spektra PBMSi v průběhu degradace ve srovnání s PMPSi je také zřejmý z Obr. 9. Zatímco



Obr. 8. Kinetika degradace PL emisního spektra PMPSi při ozáření zářením o vlnové délce 330 nm



Obr. 9. Kinetika degradace PL emisního spektra PBMSi při ozáření zářením o vlnové délce 330 nm

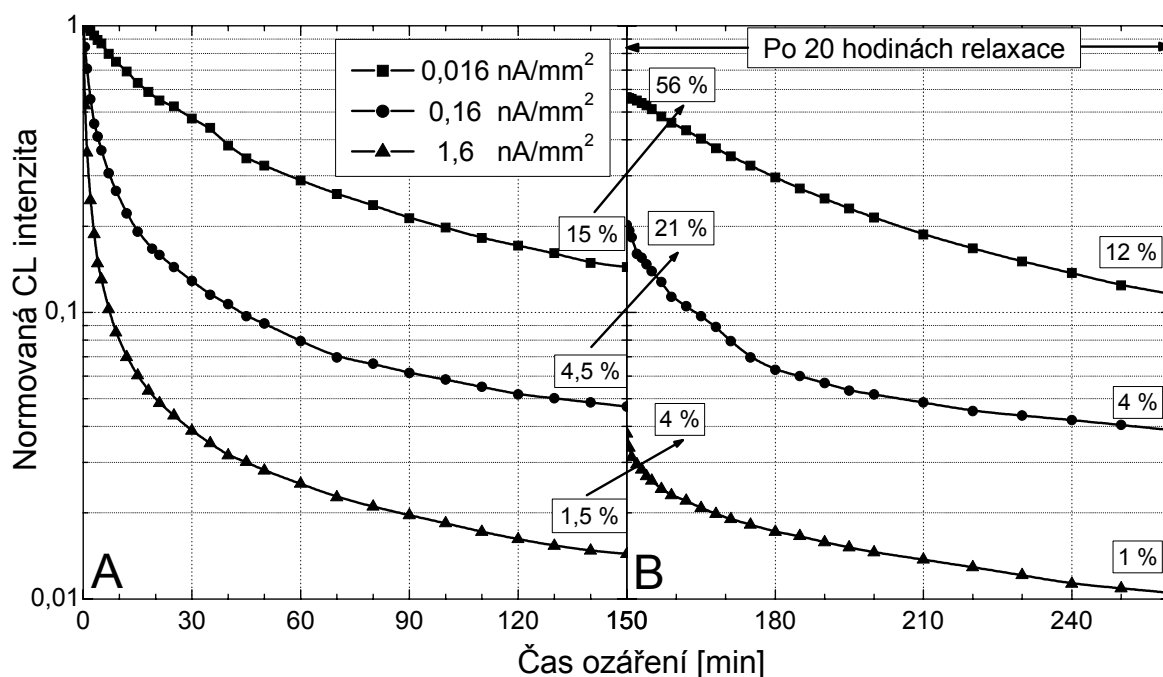
při degradaci PMPSi klesá pouze charakteristický UV pík, v případě PBMSi dochází k poklesu intenzity emise v celé spektrální šíři. Princip degradace PBMSi tedy může být do značné míry odlišný a nebyl plně objasněn. Pokles charakteristického píku PBMSi po 10 minutách ozáření je ve srovnání s poklesem UV píku PMPSi značně menší. Po následné relaxaci PBMSi za stejných podmínek jako u PMPSi byla pozorována pouze nepatrná regenerace intenzity emise opět v celé šíři spektra. Výsledky naznačují větší stabilitu a odolnost PBMSi oproti UV záření a je z nich patrné, že ozáření PBMSi 330 nm vedlo opět předně k nevratné degradaci materiálu.

## 5.2 KATODOLUMINISCENCE PMPSI

Příprava vzorků PMPSi pro CL studium byla popsána v kapitole 4.2. CL měření byla provedena při tlaku  $1 \times 10^{-2}$  Pa a teplotě místnosti. Intenzita emise, odpovídající relativní CL účinnosti, byla měřena při proudové hustotě elektronového svazku 1,6; 0,16 a 0,016 nA/mm<sup>2</sup> a energii elektronů 10 keV. Spektrálně rozlišená měření byla provedena při proudové hustotě 0,16 nA/mm<sup>2</sup> a stejné energii elektronů. CL spektra byla snímána s krokem 5 nm a byla korigována na spektrální citlivost PMT.

Ozáření nejvyšší proudovou hustotou svazku budí největší intenzitu CL emise, ale současně vede k nejrychlejšímu poklesu intenzity (Obr. 10). Jak velikost intenzity, tak rychlost jejího poklesu se snižují s klesající proudovou hustotou. Následně byly vzorky ponechány bez ozáření v komoře mikroskopu při tlaku řádově 10<sup>2</sup> Pa a teplotě místnosti. Z Obr. 10 B je patrná částečná regenerace intenzity emise. Velikost regenerace intenzity je nepřímo úměrná stupni degradace materiálu. Stejných výsledků regenerace bylo dosaženo i při zavzdušnění aparatury.

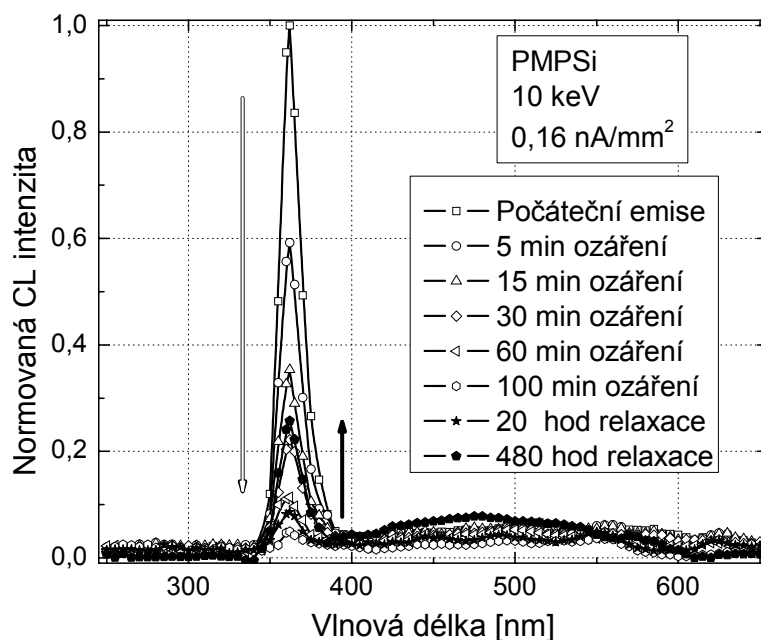
Pokles intenzity CL emise souvisí s dávkou ozáření. Při proudových hustotách 0,016 a 0,16 nA/mm<sup>2</sup> v rozsahu dávky 0–3,3 × 10<sup>-6</sup> C/cm<sup>2</sup> platí, že velikost degradace je úměrná dávce ozáření a nezáleží na velikosti proudové hustoty. Poté, co intenzita



Obr. 10. Pokles intenzity CL emise PMPSi při prvotním ozáření (A) a po následné relaxaci (B). Částečná regenerace intenzity (vyznačeno šipkami) indikuje tvorbu metastabilních stavů.

poklesla o 55 %, je velikost degradace materiálu nepatrně menší při vyšší proudové hustotě. Rozdíl ve stupni degradace PMPSi je od počátku ozáření při proudové hustotě  $1,6 \text{ nA/mm}^2$ . Za těchto podmínek je pokles intenzity emise při určité dávce mírnější ve srovnání s menšími proudovými hustotami svazku.

Kinetika degradace CL emisního spektra PMPSi je na Obr. 11. CL spektrum PMPSi odpovídá PL spektru (Obr. 8). V průběhu degradace svazkem elektronů, došlo k výraznému poklesu charakteristického UV píku, zatímco emise ve VIS se výrazněji nezměnila. Po 20 hodinách relaxace za výše uvedených podmínek, došlo k částečné regeneraci UV píku. VIS se po relaxaci nezměnila. Regenerace UV píku je výraznější po 480 hodinách relaxace. Úplné regenerace intenzity emise bylo dosaženo po degradaci PMPSi



Obr. 11. Kinetika degradace CL emisního spektra PMPSi během prvotního a při opakovaném ozáření

na přibližně 50 % a následné relaxaci 445 hodin. Při dosažení většího stupně degradace byla pozorována pouze částečná regenerace intenzity emise.

Degradační křivky PMPSi (Obr. 10) je možné vyjádřit jako exponenciální funkci pomocí dvou časových konstant. Deformace nebo štěpení Si-Si vazeb v polymerním řetězci tedy probíhá dvěma procesy. Křivku při degradaci na 50 % lze vyjádřit pomocí jediné časové konstanty. Výsledek svědčí o průběhu pouze jedné složky degradace. Protože ozáření PMPSi dávkou vedoucí k poklesu intenzity na 50 % je plně vratným procesem, dochází za těchto podmínek s největší pravděpodobností přednostně ke tvorbě metastabilních stavů a jedná se o degradaci vratnou. Při překročení této dávky se projeví vliv degradace nevratné, která odpovídá druhé složce degradační křivky a vykazuje odlišný mechanismus.

### 5.3 KATODOLUMINISCENCE PBMSI

Příprava vzorků PBMSi pro CL studium byla popsána v kapitole 4.2. Vzorky PBMSi byly ozařovány při integrálním i spektrálně rozlišeném studiu za shodných podmínek jako PMPSi. Pro PBMSi platí stejné obecné závěry o intenzitě CL emise a jejím vývoji jako v případě PMPSi (5.2).

Ze srovnání poklesu intenzity CL emise PBMSi s poklesem intenzity PMPSi vyplývá výraznější odolnost PBMSi vůči degradaci elektronovým svazkem. Po 20 hodinách relaxace za stejných podmínek jako u PMPSi došlo k úplné i částečné regeneraci intenzity emise. Regenerace intenzity potvrzuje tvorbu metastabilních stavů v PBMSi. Stejně jako u PMPSi platí pro PBMSi, že velikost regenerace klesá s ros-

tooucí proudovou hustotou svazku, jak dochází k nárůstu stupně degradace. Stejných výsledků bylo dosaženo i v případě zavzdušnění aparatury. Velikost regenerace intenzity opět potvrzuje výraznější odolnost a stabilitu PBMSi ve srovnání s PMPSi.

Úplná regenerace intenzity CL emise PBMSi byla pozorována i po degradaci polymeru na téměř 20 %, která trvala 6,5 hodiny. Relaxace degradovaného vzorku do úplné regenerace intenzity trvala více než 25 dní. Úplná regenerace intenzity emise, i po výrazné degradaci, naznačuje odlišný mechanismus degradace PBMSi oproti PMPSi. V případě PBMSi vede ozáření elektronovým svazkem pravděpodobně pouze k tvorbě metastabilních stavů a nedochází k nevratné degradaci materiálu.

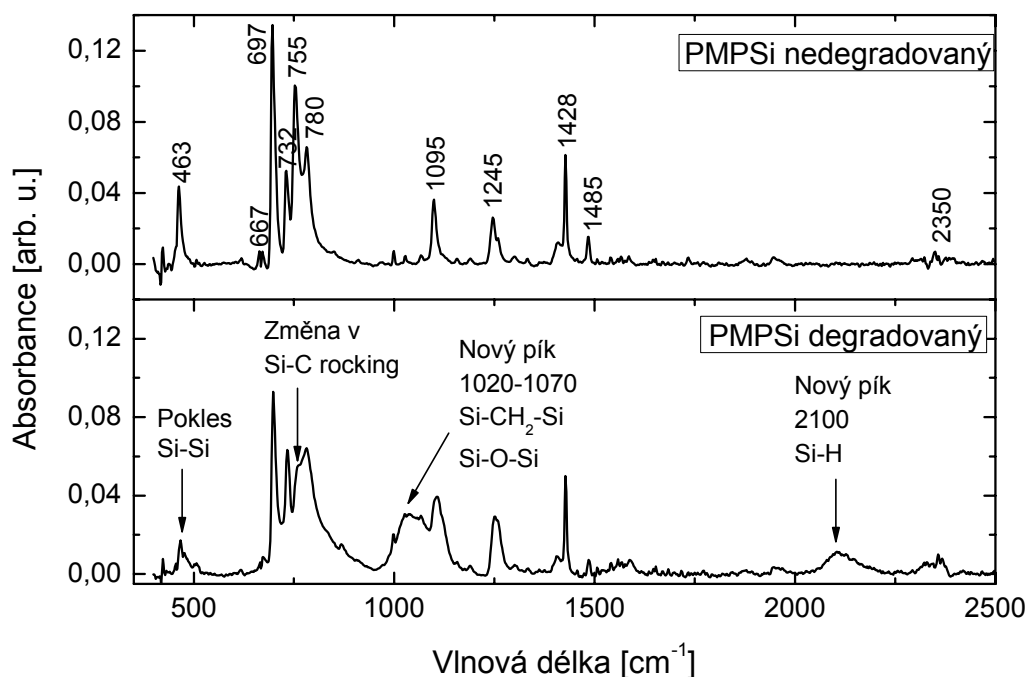
Spektrálně rozlišené CL studium PBMSi bylo provedeno za stejných podmínek jako měření PMPSi (viz. 5.2). CL spektrum PBMSi odpovídá PL spektru daného polymeru (Obr. 9. V průběhu degradace, která trvala 60 minut, došlo ke zřetelnému poklesu intenzity emise v celém emisním spektru. Po uplynutí 20 hodin trvající relaxace (stejně podmínky jako u PMPSi) došlo k úplné regeneraci intenzity emise.

#### 5.4 INFRAČERVENÁ ANALÝZA PMPSI

Infračervená (IČ) spektroskopie byla použita k analýze vzorků PMPSi degradovaných elektronovým svazkem. Pro IČ analýzu byl polymer nanesen na křemíkové podložky o tloušťce vrstvy 1,5  $\mu\text{m}$ . Studium bylo provedeno nejprve na Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně na FT IR spektrometru Digilab Scimitar a posléze na Fakultě chemické VUT v Brně na FT IR spektrometru Nicolet Impact 400.

Jednotlivé píky IČ spektra na Obr. 12 lze identifikovat na základě literatury [34], [46]–[51]. Značný pokles píky na  $463\text{ cm}^{-1}$  (vazba Si-Si), svědčí o změně, deformaci nebo štěpení vazby mezi Si atomy. Deformací Si-Si vazby vznikají tzv. slabé vazby. Štěpení Si-Si vazby vede ke vzniku Si radikálů, které mohou reagovat se zbytky metylových skupin za vzniku karbosilanů nebo s kyslíkem za vzniku siloxanů.

Nárůst píků ve spektrální oblasti  $1020\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$  je důkazem, že v degradovaném



Obr. 12. Srovnání IČ spektra nedegradovaného a degradovaného vzorku PMPSi



PMPSi dochází pravděpodobně k oběma výše popsaným reakcím Si radikálů. O štěpení Si-Si vazby svědčí dále vznik Si-H skupiny (pík  $2100\text{ cm}^{-1}$ ). Změna vibrace Si-C vazby ( $755\text{ cm}^{-1}$ ) je zřejmě důsledkem štěpení Si-Si vazeb. Změny IČ spektra na  $2100\text{ cm}^{-1}$  a v oblasti  $1020\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$  jsou důkazem nevratné degradace. Ke studiu metastability PMPSi byla provedena postupná degradace jednoho vzorku PMPSi, který byl degradován elektronovým svazkem o proudové hustotě  $0,16\text{ nA/mm}^2$  a energii  $10\text{ keV}$ .

IČ spektra vykazovala obdobné změny jako spektra na Obr. 12. S pokračující degradací byl pozorován postupný pokles píku na  $463\text{ cm}^{-1}$  a  $755\text{ cm}^{-1}$ . Po 10 minutách ozařování pozvolna narůstaly píky v oblasti  $1020\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$ . Patrný rozdíl ve vývoji obou částí IČ spektra v průběhu degradace je na Obr. 13. Pro delší časy degradace je charakter vývoje obou oblastí lineární.

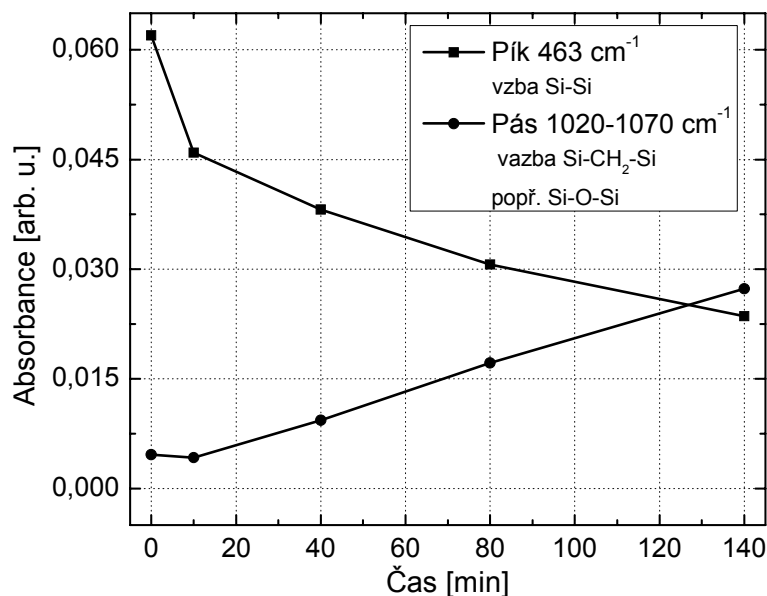
## 5.5 KATODOLUMINISCENCE PMPSI S ADITIVY

UV absorbér Tinuvin 1577 ( $T_{1577}$ ) byl společně s Tinuvinem 770 ( $T_{770}$ ), který deaktivuje volné radikály, vybrán ke studiu vlivu UV záření na stabilitu PMPSi. Charakteristickou absorpcí vykazuje  $T_{1577}$  na  $276$  a  $342\text{ nm}$ ,  $T_{770}$  na  $203\text{ nm}$  [36], [49], [52]. Absorpce na  $342\text{ nm}$  je blízká hlavnímu emisnímu píku PMPSi. Aplikace UV absorbéru a stabilizátoru radikálů zvyšuje stabilitu polymeru a současně napomáhá k objasnění mechanismu degradace a vzniku metastabilních stavů v PSi.

Vzorky ke CL studiu byly připraveny přidávkem aditiv do roztoku PMPSi v toluenu. Hmotnostní koncentrace  $T_{1577}$  v PMPSi byla  $1\%$  a  $T_{770}$   $0,1\%$ . Dále byly vzorky připraveny výše popsaným postupem (4.2). Vzorky s oběma aditivami byly ozařovány za stejných podmínek jako vzorky čistého (bez příměsí) PMPSi. Měřena byla jak změna relativní CL účinnosti, tak kinetika degradace CL emisního spektra.

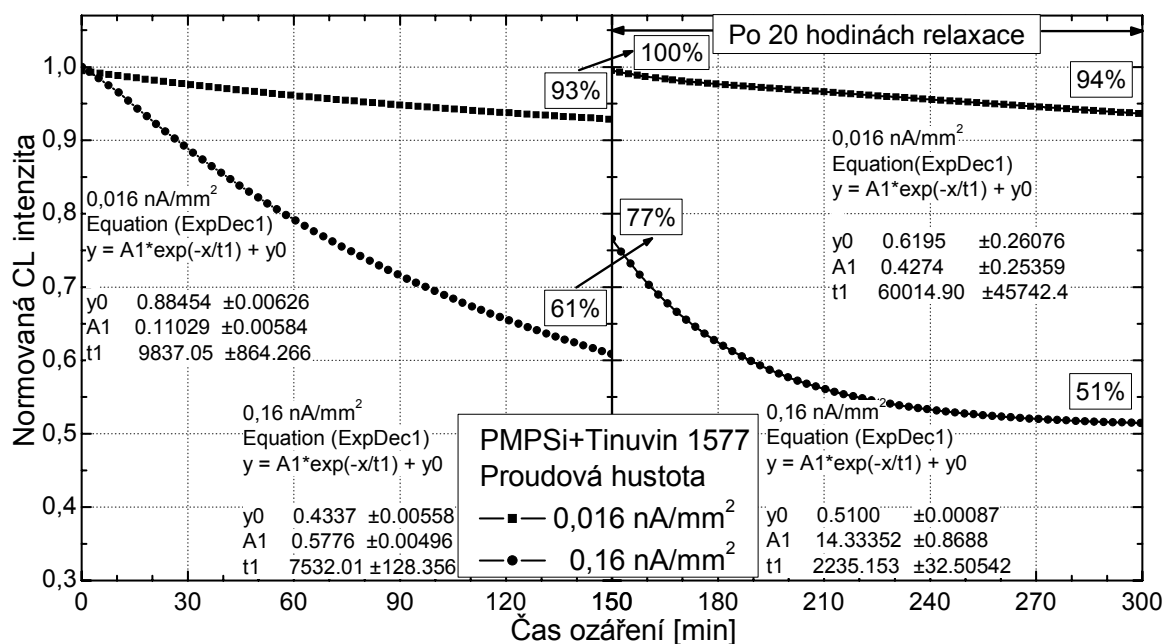
Průběh prvotní a opakované degradace, po 20 hodinách relaxace, PMPSi s přidávkem  $T_{1577}$  je na Obr. 14. Pro PMPSi s  $T_{1577}$  platí stejné obecné závěry o intenzitě CL emise a jejím vývoji jako v případě čistého PMPSi. Ze srovnání průběhu degradace PMPSi s  $T_{1577}$  (Obr. 14) s degradací čistého PMPSi (Obr. 10) je patrné zvýšení stability PMPSi s  $T_{1577}$ . Relaxace PMPSi s  $T_{1577}$  proběhla za stejných podmínek jako u čistého PMPSi. Po relaxaci došlo k úplné i částečné regeneraci intenzity.

Z rovnic popisujících degradační křivky PMPSi s  $T_{1577}$  (Obr. 14) je patrná změna charakteru. Degradaci PMPSi s  $T_{1577}$  lze vyjádřit exponenciální funkcí pomocí jediné časové konstanty. Oproti čistému PMPSi ubyla jedna složka degradace. CL spek-

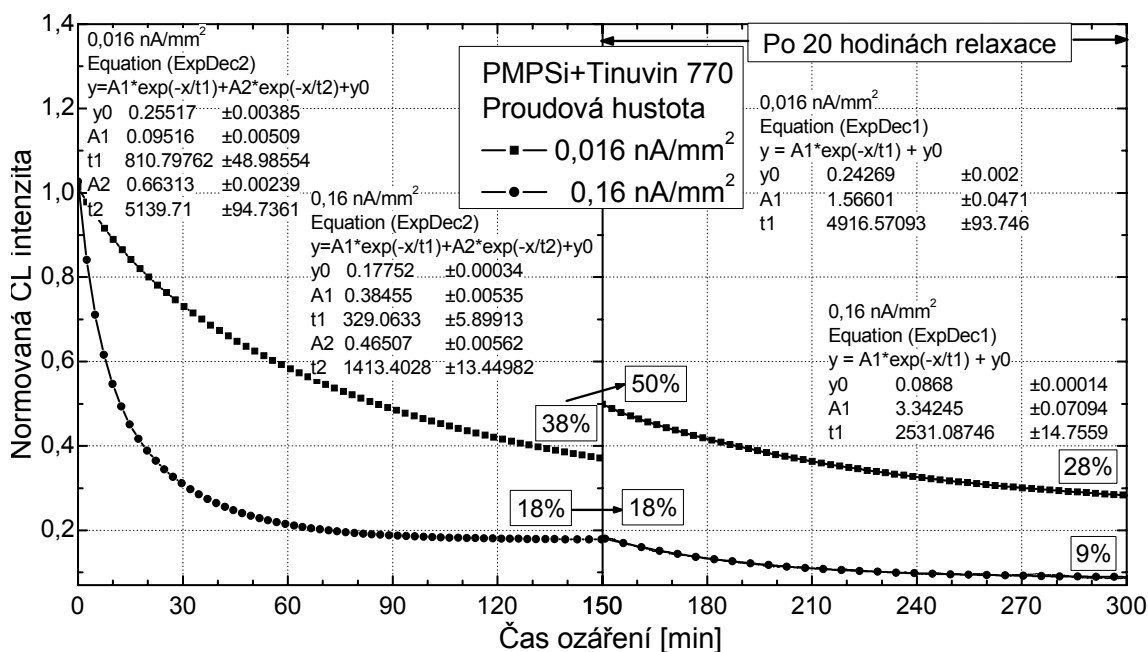


Obr. 13. Srovnání poklesu píku na  $463\text{ cm}^{-1}$  s nárůstem pásu  $1020\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$

trum PMPSi s  $T_{1577}$  odpovídá PL (Obr. 8) i CL emisnímu spektru čistého PMPSi (Obr. 11). Degradace vede k poklesu charakteristického UV píku, zatímco emise ve VIS se nemění. Relaxace vede k částečné regeneraci UV excitonového píku.



Obr. 14. Srovnání charakteru degradačních křivek PMPSi s přidavkem Tinuvinu 1577 při prvotní a opakované degradaci následující po 20 hodinách relaxace.



Obr. 15. Srovnání charakteru degradačních křivek PMPSi s přidavkem Tinuvinu 770 při prvotním a opakovaném ozáření, následujícím po 20 hodinách relaxace.

Průběh prvotní a opakované degradace, po 20 hodinách relaxace, PMPSi s přidavkem  $T_{770}$  je na Obr. 15. Degradace i relaxace proběhly v obou případech za stejných podmínek jako u PMPSi s  $T_{1577}$ . Pro PMPSi s  $T_{770}$  platí stejné obecné závěry o intenzitě CL emise a jejím vývoji jako v případě ostatních zástupců PSi. Z hlediska stability je stupeň degradace u PMPSi s  $T_{770}$  nižší jen oproti čistému PMPSi. Po

relaxaci došlo při menší proudové hustotě svazku k částečné regeneraci intenzity emise. Velikost regenerace intenzity PMPSi s  $T_{770}$  je ve srovnání s ostatními zástupci PSi nejnižší. Při vyšší hodnotě proudové hustoty svazku nebyla pozorována žádná regenerace intenzity CL emise.

Rozdílný je také charakter degradačních křivek PMPSi s  $T_{770}$ . Při prvotním ozáření je proces degradace dvousložkový (dvě časové konstanty), stejně jako v případě čistého PMPSi. Opakovaná degradace je však pouze jednosložková, což odpovídá degradaci PMPSi s  $T_{1577}$ . Protože průběh degradace po relaxaci je odlišný od průběhu prvotní degradace, nevede relaxace materiálu k návratu do původního stavu před degradací. CL spektrum PMPSi s  $T_{770}$  odpovídá PL i CL emisnímu spektru čistého PMPSi. Degradace vede k poklesu charakteristického UV píku, zatímco emise ve VIS se nezměnila. Relaxace nevede k regeneraci UV píku.

## 6 SHRUTÍ A DISKUSE VÝSLEDKŮ

### 6.1 KATODOLUMINISCENČNÍ APARATURA

Výsledky CL studia dvou odlišných derivátů PSi a PMPSi s aditivou svědčí o úspěšné adaptaci CL aparatury, která umožňuje charakterizaci nejen účinných a stabilních luminoforů, ale také materiálů emitujících záření slabé intenzity navíc dále slábnoucí v důsledku degradace. Aparatura je dostatečně citlivá v širokém spektrálním rozsahu (160–930 nm). Pomocí adaptované aparatury, která je s danými parametry komerčně nedostupná, byla změřena CL účinnost i spektrální charakteristika PSi v závislosti na proudové hustotě elektronového svazku a času ozáření.

Cílem měření CL charakteristik PSi nebylo stanovit přesné hodnoty CL parametrů, ale na základě jejich měření stanovit mechanismus degradace a tvorby metastabilních stavů v PSi. Přesnost měření byla ovlivněna celou řadou negativních faktorů. Za nejvýraznější lze považovat vliv teplotního kolísání na stabilitu použitého PMT. Tento vliv byl výrazný především při spektrálně rozlišených měřeních. Přesnost měření lze v tomto případě odhadnout na 10 %. Integrovaným měřením byla odhadem zatížena chybou 5 %.

Přes dosažení značného pokroku v adaptaci aparatury je zřejmá celá řada dalších vhodných úprav. Použití chlazení PMT v kombinaci se synchronním módem měření a photon counting módem tvoří základ techniky detekce slabých signálů napříč celým spektrem vědních oborů [53] a vedlo by ke zvýšení citlivosti CL měření. Zvýšení citlivosti CL studia by dále přispělo nahrazení disperzního monochromátoru SPM 2 monochromátorem mřížkovým. Z hlediska materiálových vlastností by bylo vhodné doplnit aparaturu měřením teplotních závislostí CL parametrů.

### 6.2 FOTOLUMINISCENČNÍ SPEKTRA POLYSILYLENŮ

Emisní spektra PMPSi i PBMSi excitovaná UV zářením odpovídají PL spektrům uváděným v literatuře [5], [46]. V souladu je i kinetika procesu degradace. Pokles intenzity emise souvisí s narušením  $\sigma$  konjugace, ke kterému dochází štěpením Si-Si vazeb, vznikem slabých vazeb nebo tvorbou jiných defektů v Si řetězci. V případě výše uvedených PL měření (5.1) nebyla pozorována výraznější regenerace intenzity emise. Excitace UV zářením vedla především k nevratné degradaci. Z výsledků PL

studia je zřejmá větší stabilita a odolnost PBMSi proti UV záření, což souvisí s dvojnásobnou velikostí bifenylové skupiny (větší rigiditou materiálu).

Z kinetiky degradace PL spekter PMPSi je zřejmý pokles excitonového pásu, zatímco intenzita emise ve VIS se v průběhu degradace výrazně nemění. Emise ve VIS souvisí se vznikem slabých vazeb a defektů. Vznik slabých vazeb a defektů je primárně důsledkem  $\sigma$ - $\sigma^*$  absorpce (na 338 nm) PMPSi, která vlivem degradace materiálu klesá [32], [49]. Normováním emise ve VIS vzhledem k vývoji excitonového pásu během ozařování dostaneme nárůst intenzity PL emise ve VIS [54]. Nárůst normované intenzity emise ve VIS je výraznější při excitaci zářením s vlnovou délkou 266 nm ( $t^{0,5}$ ) oproti 355 nm ( $t^{0,33}$ ). Tyto výsledky podporují domněnku omezené migrace excitonu při excitaci 266 nm ve srovnání s fotony s menší energií (355 nm), kdy je tvorba slabých vazeb vlivem migrace excitonu menší.

### 6.3 KATODOLUMINISCENČNÍ STUDIUM POLYSILYLENŮ

Výsledky integrálního i spektrálně rozlišeného CL studia PMPSi a PBMSi potvrzují výraznou náchylnost PSi k degradaci elektronovým svazkem. Stupeň degradace závisí na velikosti proudové hustoty svazku a času ozáření (na dávce ozáření). V případě obou derivátů byla pozorována regenerace intenzity emise po relaxaci. Regenerace proběhla při teplotě místnosti jak ve vakuu, tak při atmosférickém tlaku, kdy vrstva Al pokrývající povrch vzorku omezila vznik siloxanů. V závislosti na stupni degradace byla u PMPSi pozorována částečná i úplná regenerace. Částečná regenerace svědčí o nevratné materiálové degradaci, úplná o degradaci vratné. V případě PBMSi byla pozorována pouze degradace vratná. Podstatný rozdíl mezi CL a PL studiem PSi je v regeneraci intenzity, která je v CL studiu výraznější.

Všeobecný předpoklad, že stupeň degradace materiálu je úměrný dávce ozáření a nezávisí na velikosti proudové hustoty svazku, nebyl u PSi zcela potvrzen. Pro malé proudové hustoty platí pouze do určité dávky. Oproti předpokladu nepatrný ohřev materiálu při větších dávkách nevedl ke zrychlení, ale ke zpomalení degradace. Ohřev urychluje rekonstrukci metastabilních stavů. Výsledek odpovídá literatuře [35], kde byla pomocí teploty stanovena aktivační energie regenerace.

Degradace PSi elektronovým svazkem probíhá ve dvou fázích. Tento jev může být analogií degradace UV zářením, kde jednotlivé fáze souvisí se změnou hloubky vniku fotonů. Změna hloubky vniku je dána poklesem absorpčního koeficientu. Při CL studiu se může projevit změna hloubky vniku reabsorbovaných fotonů, které se mohou také podílet na procesu degradace. Srovnání kinetiky CL a PL degradačního procesu PMPSi je v Tab. 2. Degradace zářením o vlnové délce 355 nm se nejvíce blíží degradaci elektronovým svazkem s proudovou hustotou  $0,16 \text{ nA/mm}^2$ .

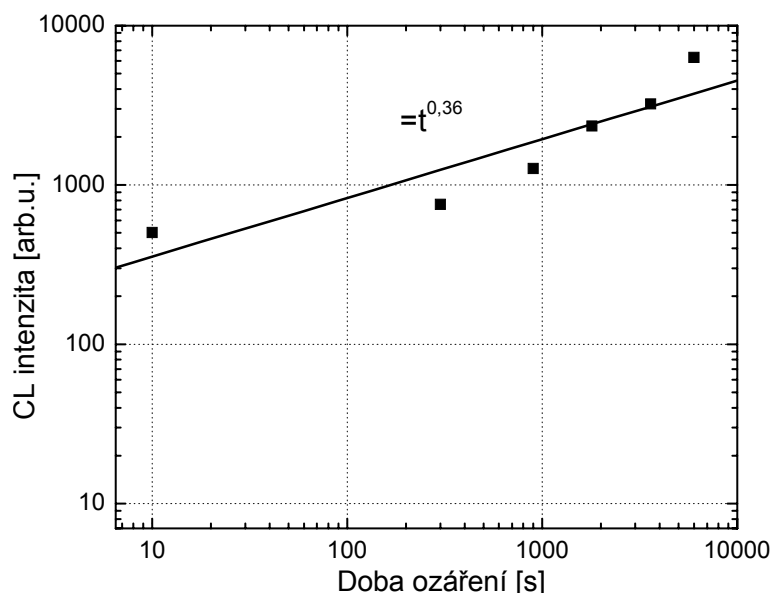
Dvousložkový průběh degradace může také souviset s vratnou a nevratnou degradací. Úplná regenerace intenzity emise PMPSi po degradaci na 50 % naznačuje pouze tvorbu metastabilních stavů. Prvotní fáze degradace tak odpovídá vratné degradaci. Naopak druhá fáze souvisí s nevratnou degradací. Protože i po výrazné degradaci dochází k regeneraci intenzity, pokračuje tvora metastabilních stavů i ve druhé fázi degradačního procesu. Úplná regenerace intenzity v případě PBMSi, i po výrazné degradaci, prokazuje pouze vznik metastabilních stavů (degradace vratná).

Tab. 2. Srovnání charakteru degradačních křivek PMPSi při PL [54] a CL studiu pro různé vlnové délky ( $\lambda$ ) a proudové hustoty ( $J$ ) excitačních svazků. Parametry křivek představuje  $n$  – sklon počáteční fáze degradace,  $m$  – sklon následující fáze degradace a  $t_T$  – čas oddělující obě fáze.

Parametry degradačních křiv- vek	PL		CL	
	$\lambda$ (nm)		$J$ (nA/mm <sup>2</sup> )	
	266	355	0,016	0,16
$n$	0,12	0,19	0,015	0,22
$m$	0,70	0,43	0,74	0,64
$t_T$ (s)	145	90	715	200

CL emisní spektra PMPSi i PBMSi odpovídají jak naměřeným (5.1), tak publikovaným PL emisním spektrům [5]. Kinetika degradace CL spekter PSi v průběhu ozařování elektronovým svazkem odpovídá trendu vývoje PL spekter. Z CL spekter obou derivátů je zřejmý pokles i regenerace intenzity emise, což potvrzuje tvorbu vratných metastabilních stavů i nevratnou degradaci PSi.

Zatímco spektrum PBMSi vykazuje pokles v celém spektrálním rozsahu, u PMPSi dochází k poklesu pouze charakteristického UV píku. Emise ve VIS nejeví výrazné změny v průběhu degradace. Ovšem emise ve VIS je spojena se vznikem slabých vazeb a defektů, které jsou primárně důsledkem  $\sigma$ - $\sigma^*$  absorpce. Vzhledem k poklesu  $\sigma$ - $\sigma^*$  absorpce dochází vlivem degradace PMPSi v podstatě k růstu emise ve VIS. Nárůst intenzity emise normované k vývoji excitonového UV pásu je na Obr. 16. Ze srovnání s výsledky PL studia PMPSi



Obr. 16. Nárůst intenzity CL emise PMPSi na 540 nm normované vzhledem k vývoji emisního pásu na 360 nm při proudové hustotě 0,16 nA/mm<sup>2</sup> a energii 10 keV

[54] vyplývá, že intenzita CL emise na 540 nm roste při degradaci elektronovým svazkem ( $= t^{0,36}$ ) obdobně jako při degradaci zářením o vlnové délce 355 nm ( $= t^{0,33}$ ). Přibližná shoda PL a CL výsledků naznačuje obdobný mechanismu degradace PMPSi elektronovým svazkem s proudovou hustotou 0,16 nA/mm<sup>2</sup> a zářením 355 nm. Tato shoda patrně souvisí s vlastní absorpcí emitovaného UV záření.

Emise PMPSi ve VIS je přisuzována rekombinacím na slabých vazbách a defektech v polymeru. Z CL spektra PMPSi je zřejmé, že VIS se skládá z několika pásů. Ty mohou odpovídat tvorbě polaronů obou nábojů, které vytvářejí rekombinační centra v hloubi zakázaného pásu stejně jako intramolekulární přechod náboje z Si řetězce na fenylovou skupinu. Polarony vznikají zabudováním primárního elektronu

do struktury polymeru ( $P^-$ ) nebo odstraněním elektronu z molekulového orbitalu polymeru ( $P^+$ ). K porušení  $\sigma$  konjugace, které vede k poklesu intenzity emise záření PSi, tak může společně přispívat vlastní absorpce UV záření, vznik polaronů i přenos náboje z Si řetězce na fenylovou skupinu.

#### 6.4 INFRAČERVENÁ ANALÝZA DEGRADACE POLYSILYLENŮ

Z výsledků IČ analýzy postupně degradovaného PMPSi je patrný výrazný pokles vibračního píku, který odpovídá Si-Si vazbě. Protože zpočátku degradace klesá výrazně Si-Si pík, ale současně nenarůstají píky odpovídající vzniku nových chemických vazeb, pokles Si-Si píku nasvědčuje spíše pouze deformaci Si-Si vazeb. Štěpení Si-Si vazeb a okamžitou zpětnou reakci vzniklých Si radikálů však nelze vyloučit. V počáteční fázi ozařování lze degradaci PMPSi elektronovým svazkem považovat za vratný proces spojený s tvorbou metastabilních stavů.

Po přibližně 10 minutách ozařování polymeru narůstají píky, které odpovídají vzniku nových chemických vazeb. Jejich vznik potvrzuje tvorbu Si radikálů a interakce radikálů s kyslíkem nebo jinými produkty degradace. Přítomnost nových chemických vazeb potvrzuje nevratnou degradaci polymeru. Současně se vznikem nových vazeb v průběhu degradace pravděpodobně pokračuje vznik slabých vazeb nebo jejich štěpení. Ve druhé fázi tak současně vznikají nové vazby a pokračuje tvorba metastabilních stavů. Pokles píku na  $755\text{ cm}^{-1}$  odpovídá poklesu na  $463\text{ cm}^{-1}$ , což potvrzuje domněnku, že souvisí s deformací a štěpením Si-Si vazeb.

Výsledky IČ analýzy odpovídají výsledkům CL studia PMPSi, kdy úplná regenerace intenzity CL emise byla pozorována po degradaci na přibližně 50%. Tato degradace, při proudové hustotě  $0,16\text{ nA/mm}^2$  a energii 10 keV, trvala přibližně 10 minut. Mechanismus regenerace intenzity emise souvisí tedy s relaxací slabých Si-Si vazeb nebo se zpětnou reakcí Si radikálů. Vyloučit nelze ani souběh obou popsaných procesů. Při překročení degradace na více jak 50 % došlo jen k částečné regeneraci. Výsledek odpovídá vzniku nových chemických vazeb a potvrzuje domněnku, že proces štěpení pravděpodobně přednostně slabých Si-Si vazeb a vznik nových chemických vazeb ve druhé fázi degradace je procesem nevratným. Pozdější vznik jiných degradačních produktů potvrzuje i přítomnost Si-H skupiny v IČ spektru, která byla detekována až při výrazné degradaci PMPSi.

#### 6.5 VLIV ADITIV NA VLASTNOSTI POLYSILYLENŮ

Výsledky CL studia PMPSi s přidavkem aditiv potvrzují zvýšení stability polymeru s UV absorbérem ( $T_{1577}$ ) i stabilizátorem volných radikálů ( $T_{770}$ ) oproti degradaci elektronovým svazkem. Jako účinný stabilizátor se jeví zvláště  $T_{1577}$ . Přídavek  $T_{770}$  snižuje velikost degradace pouze ve srovnání s čistým PMPSi (Tab. 3). Aditiva do značné míry ovlivňují také velikost regenerace intenzity CL emise PMPSi po předchozí relaxaci (Tab. 4).

Z aplikačního hlediska jsou PSi zajímavé jako aktivní světlo emitující materiály. Pro praktické využití je však, vyjma odolnosti, důležitá i účinnost přeměny energie primárních částic na energii emitovaných fotonů. Srovnání relativní CL účinnosti PMPSi, PBMSi a PMPSi s aditivou je v Tab. 5. Hodnoty CL účinnosti nebyly kori-

govány na spektrální citlivost použitého PMT. UV absorbér  $T_{1577}$  výrazně brzdí proces degradace PMPSi, ale současně absorpce UV záření vede k podstatnému snížení intenzity emise. V případě  $T_{770}$  je účinnost oproti čistému PMPSi snížena podstatně méně. Účinnost PMPSi s  $T_{1577}$  při nejmenší proudové hustotě je vzhledem k silnému stabilizačnímu účinku UV absorbéru zavádějící a byla pravděpodobně ovlivněna pozadím. Z praktického hlediska je zajímavé srovnání relativní CL účinnosti PBMSi s YAG:Ce. Intenzita emise PBMSi činí při proudové hustotě  $0,016 \text{ nA/mm}^2$  pouze 3,5 % intenzity emise YAG:Ce.

Tab. 3. Srovnání poklesu relativní CL účinnosti po 150 minutách ozařování PBMSi, PMPSi a PMPSi s odlišnými aditivami v závislosti na proudové hustotě svazku

Proudová hustota ( $\text{nA/mm}^2$ )	Relativní CL účinnost (%)			
	PBMSi	PMPSi	PMPSi_ $T_{770}$	PMPSi_ $T_{1577}$
0,016	76	15	38	93
0,16	40	4,5	18	61

Tab. 4. Srovnání velikosti regenerace relativní CL účinnosti po 20 hodinách relaxace PBMSi, PMPSi a PMPSi s odlišnými aditivami v závislosti na proudové hustotě svazku

Proudová hustota ( $\text{nA/mm}^2$ )	Relativní CL účinnost (%)			
	PBMSi	PMPSi	PMPSi_ $T_{770}$	PMPSi_ $T_{1577}$
0,016	98 (o 22)	56 (o 41)	50 (o 12)	100 (o 7)
0,16	67 (o 27)	21 (o 16,5)	18 (o 0)	77 (o 16)

Tab. 5. Srovnání relativní CL účinnosti PBMSi, PMPSi a PMPSi s odlišnými aditivami v závislosti na proudové hustotě svazku. Relativní účinnost je vztažena k účinnosti PBMSi.

Proudová hustota ( $\text{nA/mm}^2$ )	Relativní CL účinnost (%)			
	PBMSi	PMPSi	PMPSi_ $T_{770}$	PMPSi_ $T_{1577}$
0,016	100	94,7	83,8	24,5
0,08	100	76,6	88,4	11,0
0,16	100	64,9	80,9	9,1

Z výsledků CL studia je zřejmý podstatný vliv UV absorbéru  $T_{1577}$  na proces degradace. Z charakteristik degradačních křivek vyplývá, že aplikace  $T_{1577}$  mění proces na jednosložkový. Vzhledem k funkčnosti aditiva ubyla pravděpodobně složka spojená s vlivem UV záření. Protože elektronovým svazkem ozařovaný PMPSi je jediným zdrojem UV záření, jeví se vliv vlastní absorpce na proces degradace jako významný. Vlivem vlastní absorpce UV záření by mechanismus degradace elektronovým svazkem do značné míry odpovídal mechanismu degradace zářením s vlnovou délkou 355 nm. Této domněnce odpovídají výsledky CL studia čistého PMPSi při integrálním i spektrálně rozlišeném měření svazkem s proudovou hustotou  $0,16 \text{ nA/mm}^2$  (6.3). Další alternativou je působení absorbéru na samotný exciton, kdy dojde k přenosu excitonu na  $T_{1577}$ , čímž je zabráněno emisi UV záření a následné degradaci. K přenosu excitonu na absorbér může dojít nejen u excitonu vzniklého

přímou interakcí elektronového svazku s polymerem, ale i excitonu, který vznikl v důsledku vlastní absorpce.

Za předpokladu, že jednou složkou procesu degradace je vlastní absorpce UV záření vedoucí k poklesu intenzity emise, druhá složka souvisí s jiným vlivem primárních elektronů na ozařovaný materiál. Interakce elektronů s polymerem vede ke vzniku kladných i záporných polaronů. Tvorba polaronů má za následek jak změnu délky vazby mezi atomy Si, tak změnu vazebného úhlu [14], [56]–[58]. Tyto změny vedou ke vzniku slabých vazeb [59]. Slabé vazby mají za následek porušení  $\sigma$  konjugace, z čehož plyne pokles intenzity CL emise.

Přídavek stabilizátoru volných radikálů  $T_{770}$  má především podstatný vliv na proces regenerace intenzity emise. Vzhledem k funkčnosti stabilizátoru došlo pravděpodobně k zamezení interakcí radikálů, které se tudíž výraznou měrou podílejí na rekonstrukci Si-Si vazeb. Jednosložkový průběh opakované degradace PMPSi s  $T_{770}$  svědčí v tomto případě o převažující nevratné degradaci polymeru (štěpení Si-Si), kdy vratná degradace (tvorba metastabilních stavů) je omezena.

Z výsledků CL studia PMPSi s aditivou vyplývá, že jejich přínos s ohledem k praktickému využití PSi je bezvýznamný. Podstatnou měrou však napomáhají k pochopení mechanismu degradace a tvorby metastabilních stavů v PSi. Zřejmě je stálá náchylnost polymeru k degradaci, která se projevuje poklesem intenzity emise záření a brání tak využití materiálu jako aktivního světlo emitujícího prvku. Tvorba vratných metastabilních stavů je zajímavá pro obory molekulární elektroniky [60]. V oblasti elektro-optických systémů je citlivost na UV záření ve spojení s vratností také přínosná [61], [62]. Charakteristickou vlastností PSi zůstává silný sklon k degradaci, při které dochází ke štěpení Si-Si vazeb. Velká dávka specifického ozáření může způsobit také síťování PSi [37]. Štěpení a síťování jsou základními požadavky pro materiály využívané jako rezisty v litografických technologiích [8]. Možnost aplikace PSi jako pozitivních (štěpení) i negativních (síťování) rezistů je velkým příslibem z hlediska rozvoje vícevrstvých litografických technologií. Možnost exponovat PSi s velkým rozlišením (v řádu nm) činí materiál zajímavý pro nanolitografické technologie [63], [64].

## **6.6 MECHANISMUS DEGRADACE A METASTABILITY POLYSILYLENŮ**

Následující shrnutí naznačuje, na základě výše uvedených výsledků CL, PL a IČ studia čistého i dopovaného PMPSi, mechanismus degradace a tvorby metastabilních stavů v PMPSi vlivem ozáření elektronovým svazkem.

Interakce polymeru s elektronovým svazkem vede k excitaci základního řetězce tvořeného atomy Si. Vybuzení elektronu z HOMO (nejvyšší obsazený molekulový orbital – valenční pás) do LUMO (nejnižší neobsazený molekulový orbital – vodivostní pás) má za následek vznik excitonu. Rekombinace excitonu je doprovázena, mimo jiné, emisí záření převážně v UV, ale i VIS oblasti. Vlastní absorpcí UV záření dochází ke vzniku nových excitonů. Vlivem rekombinace a tepelné aktivace dochází ke štěpení především slabých vazeb mezi Si atomy nebo delších úseků Si řetězce s menší potenciální energií. Slabé vazby vznikají deformací Si řetězce (zkr-



tem, ohybem). Vyjma toho dochází od počátku ozařování k formování polaronů, které vazbu Si-Si též deformují. Štěpení Si-Si vazeb má za následek vznik Si radikálů. Vznik Si radikálů a slabých vazeb tvoří dvě složky procesu degradace, který vede k narušení  $\sigma$  konjugovaného systému molekulových orbitalů.

Rychlost procesu degradace klesá vlivem poklesu absorpčního koeficientu. Počáteční velká rychlost vzniku Si radikálů zvyšuje pravděpodobnost jejich zpětné interakce, která vede k rekonstrukci Si-Si vazeb stejně jako relaxace slabých vazeb. Oba procesy mají za následek obnovení  $\sigma$  konjugace, s čímž souvisí regenerace intenzity emise záření. Velikost regenerace intenzity klesá s rostoucím stupněm degradace, jak narůstá pravděpodobnost reakce Si radikálů s odlišnými produkty degradace. Odlišné produkty degradace vznikají po přednostním vzniku a štěpení slabých vazeb. Vzhledem k malé pravděpodobnosti rozštěpení benzenových jader se tvoří především metylové radikály. Reakce metylových a Si radikálů vede ke vzniku karbosilanů. V případě kyslíkatého prostředí se tvoří současně siloxany.

Zpětná reakce Si radikálů a relaxace slabých vazeb souvisejí s tvorbou metastabilních stavů a mají za následek vratnou degradaci polymeru. Ryze vratná degradace probíhá pouze zpočátku ozařování. V případě PMPSi odpovídá přibližně 50% poklesu intenzity emise. Tvorba nových chemických vazeb vede k degradaci nevratné. Protože souběžně s degradací nevratnou pokračuje i degradace vratná, dochází po relaxaci také k částečné regeneraci intenzity CL emise.

## 7 ZÁVĚR

Práce se zabývá studiem katodoluminiscenčních (CL) vlastností polysilylenů (PSi). Záměrem bylo zjistit mechanismus degradace a tvorby metastabilních stavů, které rozhodujícím způsobem ovlivňují vlastnosti studovaného materiálu. Nezbytnou součástí řešení dané problematiky byly úpravy stávající CL aparatury. Účelem úprav bylo dosažení dostatečné citlivosti k měření relativně slabé intenzity emise záření. Použitá CL metoda je založena na detekci záření po průchodu vzorkem. Z tohoto důvodu i za účelem dosažení maximální citlivosti měření byla značná pozornost věnována přípravě a úpravám vzorků. K optimalizaci tloušťky vrstvy polymeru a stanovení vlivu vlastní absorpce na velikost intenzity CL emise byly provedeny simulace trajektorií a rozložení absorbované energie primárních elektronů ve vrstvě polymeru a byla změřena spektrální propustnost různě tlustých vrstev PSi.

Z CL parametrů byla měřena relativní účinnost a emisní spektra PSi. K posouzení vlivu substituentů na vlastnosti PSi bylo CL studium poly[fenyl(methyl)silylenu] (PMPSi) doplněno studiem poly[4-bifenyl(methyl)silylenu] (PBMSi). Vliv aditiv na charakteristické vlastnosti PSi a na průběh degradace i relaxace byl posouzen na základě CL studia PMPSi s přidavkem UV absorbéru (Tinuvín 1577) a stabilizátoru volných radikálů (Tinuvín 770). Výsledky CL studia byly doplněny principiálně obdobným fotoluminiscenčním (PL) studiem. PL emisní spektra PSi odpovídají CL emisním spektrům. Infračervené (IČ) spektroskopie byla využita ke stanovení degradačních produktů, které v PMPSi postupně vznikají vlivem ozařování polymeru elektronovým svazkem.

Výsledky CL i PL studia PSi prokazují silnou náchylnost PSi k degradaci elektronovým svazkem i UV zářením. Degradace se projevuje poklesem intenzity emise záření. Ke zvýšení odolnosti PBMSi přispívá objemnější dvojnásobný  $\pi$  konjugovaný systém, který vede k posunu charakteristické emise z UV do VIS (oproti PMPSi). Přídavek UV absorbéru  $T_{1577}$  má za následek podstatné zlepšení odolnosti, ale současně způsobuje značný pokles účinnosti. Stabilizátor volných radikálů  $T_{770}$  snižuje intenzitu emise méně, ale zvýšení odolnosti je zanedbatelné.

Regenerace intenzity CL emise po relaxaci, potvrzuje tvorbu metastabilních stavů v PSi. Velikost regenerace je výraznější u PBMSi, což souvisí s jeho větší stabilitou. Přídavek  $T_{1577}$  způsobuje mírné zhoršení regenerace intenzity emise.  $T_{770}$  snižuje velikost regenerace podstatně, což vede za určitých podmínek až k zastavení tohoto procesu. Vliv aditiv na charakteristické vlastnosti PSi se jeví, z hlediska aplikačního, jako zanedbatelný. Vzhledem k jejich rozdílné funkčnosti však přispívají k pochopení mechanismu degradace a tvorby metastabilních stavů v PSi.

Z výsledků CL a PL studia doplněných o výsledky IČ analýzy a poznatky z literatury vyplývá, že proces degradace PMPSi je způsoben primárně interakcí urychlených elektronů s materiálem, ale s největší pravděpodobností výraznou měrou přispívá i vlastní absorpce UV záření. Proces degradace má za následek vznik slabých vazeb a tvorbu Si radikálů. Si radikály vznikají přednostně štěpením slabých vazeb a delších segmentů polymerního řetězce s nižší potenciální energií. Tvorba slabých vazeb a Si radikálů narušuje  $\sigma$  konjugovaný systém molekulových orbitalů, což má za následek pokles intenzity emise záření.

Regenerace intenzity emise je důsledkem zpětné reakce Si radikálů a relaxace slabých vazeb. Oba jevy vedou k rekonstrukci Si-Si vazeb, potažmo  $\sigma$  konjugace. V tomto případě vede ozařování k degradaci plně vratné. Jestliže Si radikály reagují s jinými produkty degradace, případně s kyslíkem, a vznikají vazby nových chemických sloučenin (karbosilany nebo siloxany), vede ozařování do jisté míry k degradaci nevratné. V případě PBMSi byla pozorována pouze degradace vratná.

Tvorba vratných metastabilních stavů v kombinaci s dalšími optickými vlastnostmi PSi je zajímavá z hlediska molekulární elektroniky, paměťových médií, různých čidel a senzorů. Náchylnost k degradaci je omezující z hlediska využití PSi jako aktivních světlo emitujících prvků. Štěpení vazeb v kombinaci se síťováním a značnou rozlišovací schopností v řádu nm je příslibem pro litografické technologie.

## LITERATURA

- [1] S. Nešpůrek: Thin polysilylen films. Their electronic and photoelectronical properties, *Mater. Sci. and Eng. C* **8-9** (1999) 319-327.
- [2] R.D. Miller, J. Michl: Polysilylene High Polymers, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1359-1410.
- [3] S. Nešpůrek, J. Sworakowski, A. Kadashchuck, P. Toman: Polysilylenes: Charge carrier transport and photogeneration, *J. Organometallic Chem.* **685** (2003) 269-279.
- [4] S. Nešpůrek, H. Valerián, A. Eckhardt, V. Herden and W. Schnabel: Charge Carrier Transport in Poly(methylphenyl silylene): The effect of additives, *Polym. Adv. Technol.* **12** (2001) 306-318.
- [5] S. Nešpůrek, F. Schauer, A. Kadashchuck: Visible photoluminescence in polysilanes, *Monatsheft. Chem.* **132** (2001) 159-168.
- [6] L.A. Harrah, J.M. Zeigler: Electronic-Spectra of Polysilylenes, *Macromolecules* **20** (1987) 601-608.
- [7] M. Kakimoto, H. Ueno, H. Kojima, Y. Yamaguchi, A. Nishimura: Visible absorption of iodine-doped polysilylene with p-N,N-dialkylaminophenyl substituents, *J. Polym. Sci.* **34** (1996) 2753-2758.
- [8] S. Hayase: Polysilanes for semiconductor fabrication, *Progress in polymer science* **28** (2003) 359-381.
- [9] P. Schauer: Studium katodoluminiscenčních vlastností monokrystalů YAG:Ce a YAP:Ce, Kandidátská disertační práce, ÚPT AV ČR, Brno (1982).
- [10] P. Horák: Studium zobrazovacích schopností monokrystalů YAG:Ce, Diplomová práce, VUT FCH, Brno (2002).
- [11] P. Schauer, S. Nešpůrek, F. Schauer, R. Autrata: Optimization of Poly-(Methylphenylsilylene) Specimens for Cathodoluminescence Measurement. Microscopy Conference 2003, Dresden, Germany, September 2003, Proceedings 156-157.
- [12] J. Michl, R. West: Silicon-containing polymers : the science and technology of their synthesis and applications, Kluwer Academic Publishers, Boston (2000).
- [13] P.A. Bianconi, D.A. Smith, W.J. Szymanski: *Inorganic Network Polymers* **199** (1990) 394.
- [14] S. Nespurek, P. Toman, J. Sworakowski: Charge carrier transport on molecular wire controlled by dipolar species: towards light-driven molecular switch, *Thin Solid Films* **438** (2003) 268-278.
- [15] A. Acharya, S. Seki, A. Saeki, Y. Koizumi, S. Tagawa: Study of transport properties in fullerene-doped polysilane films using flash photolysis time-resolved microwave technique, *Chemical Physics Letters* **404 (4-6)** (2005) 356-360.
- [16] Y. Sakurai, D. Yoshimura, H. Ishii, Y. Ouchi, H. Isaka, H. Teramae, N. Matsumoto, S. Hasegawa, N. Ueno, K. Seki: Electronic structure of polycarbosilane studied by UV photoelectron spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry B* **105 (24)** (2001) 5626-5629.
- [17] K. Seki, H. Ishii, A. Yuyama, M. Watanabe, K. Fukui, E. Ishiguro, J. Yamazaki, S. Hasegawa, K. Horiuchi, T. Ohta, H. Isaka, M. Fujino, M. Fujiki, K. Furukawa, N. Matsumoto: Electronic structures of polysilanes and related compounds, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **78** (1996) 403-406.

- [18] K. Takeda, S. Kagoshima: Theoretical Possibilities for the Peierls Instability in Polyalkylsilane, *Physical Review B* **37(11)** (1988) 6406-6416.
- [19] K. Takeda, M. Fujino, K. Seki, H. Inokuchi: Skeleton Side-Group Interaction in Organopolysilane, *Physical Review B* **36(15)** (1987) 8129-8137.
- [20] K. Takeda, K. Shiraishi: Electronic-Structure of Si-Skeleton Materials, *Physical Review B* **39(15)** (1989) 11028-11037.
- [21] H. Ishii, A. Yuyama, S. Narioka, K. Seki, S. Hasegawa, M. Fujino, H. Isaka, M. Fujiki, N. Matsumoto: Photoelectron-Spectroscopy of Polysilanes, Polygermanes and Related-Compounds, *Synthetic Metals* **69** (1995) 595-596.
- [22] S. Toyoda, M. Fujiki: Photoluminescence and absorption spectra of poly(pentylphenylsilylene). Absence of broad photoluminescence of poly(alkylarylsilylene) around 2.7 eV, *Chem. Physics Letters* **293** (1998) 38-42.
- [23] H. Suzuki, S. Hoshino, Ch. Yuan, M. Fujiki, S. Toyoda, N. Matsumoto: Near-ultraviolet electroluminescence from polysilanes, *Thin Solid Films* **331 (1-2)** (1998) 64-70.
- [24] Y. Matsui, S. Seki, S. Tagawa: Direct observation of intra-molecular energy migration in  $\sigma$ -conjugated polymer by femto-second laser flash photolysis, *Chemical Physics Letters* **357** (2002) 346-350.
- [25] S. Hoshino, H. Suzuki, M. Fujiki, M. Morita, N. Matsumoto: Electroluminescent characteristics of one-dimensional silicon chains in dialkyl polysilanes, *Synthetic Metals* **89** (1997) 221-225.
- [26] S. Nešpůrek: From one-dimensional organosilicon structures to polymeric semiconductors: optical and electrical properties, *Journal of Non-Crystalline Solids* **299** (2002) 1033-1041.
- [27] K. Navratil, J. Sik, J. Humlicek, S. Nespurek: Optical properties of thin films of poly(methyl-phenylsilylene). *Optical Materials* **12** (1999) 105-113.
- [28] C.C. Phifer, W.J. Thomes, K. Simmons-Potter, B.G. Potter: Vacuum-ultraviolet spectroscopy of poly(methylphenylsilylene), *Journal of chemical physics* **120** (2004) 1613.
- [29] A. Kadashchuk, N. Ostapenko, V. Zaika, S. Nespurek: Low-temperature thermoluminescence in poly(methyl-phenylsilylene), *Chemical Physics* **234** (1998) 285-296.
- [30] A. Sharma, U. Lourderaj, Deepak, N. Sathyamurthy: Determination of stability and degradation in polysilanes by an electronic mechanism, *Journal of Physical Chemistry B* **109 (33)** (2005) 15860-15867.
- [31] K. Takeda, K. Shiraishi, M. Fujiki, M. Kondo, K. Morigaki: Photocreated Metastable States in Polysilylenes, *Physical Review B* **50(8)** (1994) 5171-5179.
- [32] Nakayama, Y., Inagi, H., Zhang, M.: Photobleaching and photodegradation of photoluminescence in thin films of poly(methylphenylsilane), *Journal of Applied Physics* **86(2)** (1999) 768-773.
- [33] F. Schauer, R. Handlíř, S. Nešpůrek: Space-charge-limited post transit currents spectroscopy in poly(methylphenylsilylene), *Advanced Mater. for Optics and Electronics* **7(2)** (1997) 61.

- [34] R. Handlíř, F. Schauer, S. Nešpůrek, I. Kuřitka, M. Weiter, P. Schauer: Metastable states in poly(methylphenylsilylene) induced by UV radiation and electron beam, *Journal of Non-Crystalline Solids* **230** (1998) 669-672.
- [35] A. Kadashchuk, S. Nešpůrek, N. Ostapenko, Y. Skryshevskii, V. Zaika: Photoinduced metastability and degradation of poly methyl(phenyl)silylene as seen by thermoluminescence, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **355** (2001) 413-428.
- [36] O. Meszaros, P. Schmidt, J. Pospisil, S. Nespurek: Phototriggered atmospheric degradation of poly methyl(phenyl)silane diyl in the presence of ultraviolet absorbers, *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry* **42** (2004) 714-721.
- [37] V. Herden, S. Klumunzer, W. Schnabel: Crosslinking of polysilanes by ion beam irradiation, *Nucl. Instrum. and Methods in Physics Research Section B* **146** (1998) 491.
- [38] B. G. Yacobi, D. B. Holt: *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*, Plenum Press, New York (1990).
- [39] P. Schauer, R. Autrata: Some Methods for Investigation of Detector Components for Electron Microscopy, 5th Seminar of Recent Trends in Charged Particle Optics and Surface Physics Instrumentation, Brno (1996) Proceedings 47-50.
- [40] R. Autrata, P. Schauer, Jo. Kvapil, Ji. Kvapil: Cathodoluminescent Efficiency of  $Y_3Al_5O_{12}$  and  $YAlO_3$  Single Crystals in Dependence on  $Ce^{3+}$  and Other Dopants Concentration, *Crystal Res. & Technol.* **18** (1983) 907-913.
- [41] Ji. Kvapil, Jo. Kvapil, B. Manek, B. Perner, R. Autrata, P. Schauer: Czochralski Growth of YAG:Ce in a Reducing Protective Atmosphere, *Jour. of Crystal Growth* **52** (1981) 542-545.
- [42] R. Autrata, P. Schauer: Cathodoluminescent Properties of Single Crystal Materials for Electron Microscopy., *Scanning Microscopy (Supplement)* **9** (1996) 1-12.
- [43] Quartz Glass for Optics, datasheet.
- [44] HAMAMATSU R943-02, datasheet.
- [45] P. Schauer, R. Autrata: Monte Carlo Simulation Code for Photon Collection in S(T)EM Scintillation Detectors, In Proceedings of 7th Multinational Congress on Microscopy, Portoroz, Slovenia June 2005, 199-200.
- [46] F. Schauer, I. Kuritka, S. Nešpůrek: UV degradability of aryl-substituted polysilylenes, *Polymer Degradation and Stability* **84(3)** (2004) 383-391.
- [47] F. Schauer, P. Horvath: Plasma synthesized polysilylenes - organic nanostructural materials, *Journal of Organometallic Chemistry* **685(1-2)** (2003) 249-257.
- [48] F. Schauer, N. Dokoupil, P. Horváth, I. Kuřitka, S. Nešpůrek, J. Pospíšil: Comparative Study of Photodegradation and Metastability in Solution-Processed and Plasmatic Polysilylenes, *Macromolecular Symposia* **212(1)** (2004) 563.
- [49] O. Meszaros, P. Schmidt, J. Pospisil, S. Nespurek: Photooxidation of poly [methyl(phenyl)silylene] and effect of photo stabilizers, *Polymer Degradation and Stability* **91(3)** (2006) 573-578.

- [50] M. Despotopoulou, R. D. Miller, J. F. Rabolt, C. W. Frank: Polymer chain organization and orientation in ultrathin films: A spectroscopic investigation, *Journal of Polymer Science* **34** (1996) 2335-2349.
- [51] M. Shimomura, H. Kyotani, A. Kaito: Methyl rocking vibrational modes of poly(dimethylsilane), *Macromolecules* **30** (1997) 7604-7606.
- [52] O. Meszaros, P. Schmidt, J. Pospisil, S. Nespurek, I. Kelnar: Atmospheric aging of poly[methyl(phenyl)silanediy] monitored by FTIR spectroscopy, *Macromolecular Symposia* **212** (2004) 335-342.
- [53] [science.unitn.it/~semicon/pavesi/photon%20counting\\_TPHO9001E03.pdf](http://science.unitn.it/~semicon/pavesi/photon%20counting_TPHO9001E03.pdf) (2001)
- [54] F. Schauer, I. Kuritka, P. Saha, S. Nespurek, S. Lipson: UV created weak and dangling bonds in aryl-substituted polysilylenes, *Jour. of Non-Crystalline Solids* **352** (2006) 1679.
- [55] P. Li, R. F. Egerton: Radiation damage in coronene, rubrene and p-terphenyl, measured for incident electrons of kinetic energy between 100 and 200 keV, *Ultramicros.* **101** (2004) 161.
- [56] P. Toman: Quasiparticles in sigma-conjugated polymers, *Synthetic Metals* **109** (2000) 259.
- [57] P. Toman, S. Nešpůrek, J. W. Jang, C. E. Lee: Oligo[methyl(phenyl)silane] ion-radical conformations calculated by the B3LYP method, *International Journal of Quantum Chemistry* **101** (2005) 746-752.
- [58] P. Toman, S. Nešpůrek, J. W. Jang, C. E. Lee: Conformation changes of polysilanes during the polaron formation, *Current Applied Physics* **2** (2002) 327-330.
- [59] S. Nešpůrek, G. Wang, F. Schauer, F. Kajzar: Electroactive polysilanes: Metastability of electronic states in poly[methyl(phenyl)silylene], *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **447** (2006) 583-602.
- [60] P. Toman, S. Nešpůrek, W. Bartkowiak, J. Sworakowski: Excitations in oligosilanes with photochromic side groups, *Journal of Luminescence* **112** (2005) 386-390.
- [61] S. Nešpůrek, J. Sworakowski, C. Combellas, G. Wang, M. Weiter: A molecular device based on light controlled charge carrier mobility, *Applied Surface Science* **234** (2004) 395-402.
- [62] P. Toman, W. Bartkowiak, S. Nešpůrek, J. Sworakowski, R. Zalesny: Quantum-chemical insight into the design of molecular optoelectrical switch, *Chemical Physics* **316** (2005) 267.
- [63] A. Okazaki, S. Akita, T. Nakayama: Nanolithography of organic polysilane films using carbon nanotube tips - Application to the etching process, *Physica B Condensed Matter* **323** (2002) 151-152.
- [64] M. Okinaka, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi: Direct nanoimprint of inorganic-organic hybrid glass, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **24** (2006) 1402-1404.

## PUBLIKAČNÍ ČINNOST AUTORA

- [1] P. Horák: Studium metastability v organo-křemíkových hybridních strukturách s proměnnou dimenzionalitou, PDS 2002, Sborník prací doktorandů prezentovaných na Seminári oddělení elektronové optiky ÚPT AV ČR, Brno (2002) 13–14.
- [2] P. Horák, P. Schauer: Studium katodoluminiscenčních vlastností polysilylenů, Mikroskopie 2004, Nové Město na Moravě, březen 2004, Sborník 25.
- [3] P. Horák, P. Schauer: Cathodoluminescence of polysilylenes. In Proceedings 9th Inter. Seminar on Recent Trends in Charged Particle Optics and Surface Physics Instrumentation, Skalský Dvůr (Brno) July 2004, 31–32.
- [4] P. Horák: Renovace aparatury pro měření katodoluminiscenčních vlastností polysilylenů ve spektrální oblasti 200–800 nm, PDS 2003, Sborník prací doktorandů prezentovaných na Seminári oddělení elektronové optiky ÚPT AV ČR, Brno (2004) 19–22.
- [5] P. Horák, P. Schauer: Detekce slabé katodoluminiscence, Mikroskopie 2005, Nové Město na Moravě, únor 2005, Sborník 36.
- [6] P. Horák: Metastabilita poly[methyl(phenyl)silylenu], PDS 2004, Sborník prací doktorandů prezentovaných na Seminári oddělení elektronové optiky ÚPT AV ČR, Brno (2005) 15–8.
- [7] P. Horák, P. Schauer: Degradation of Poly[methyl(phenyl)silylene] cathodoluminescence, In Proceedings 2th European Weathering Symposium EWS, Gothenburg, Sweden, June 2005, 311–319.
- [8] P. Horák, P. Schauer: Effect of elektron beam on Poly[methyl(phenyl)silylene], Mikroskopie 2006, Nové Město na Moravě, únor 2006, Sborník 33.
- [9] P. Horák, P. Schauer: Poly [methyl(phenyl)silylene] LED diodes – as seen by cathodoluminescence study. In Proceedings 10th Inter. Seminar on Recent Trends in Charged Particle Optics and Surface Physics Instrumentation, Skalský Dvůr (Brno) May 2006, 23–24.
- [10] I. Kuřitka, P. Horák, F. Schauer: Electron Beam and UV Light Induced Phenomena in Polysilanes for Nanostructured Information Storage, In abstracts of The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM) 2006 (CD version), Dublin, Ireland, July 2006.
- [11] P. Horák, P. Schauer: Cathodoluminescence as a method for the study of degradation of polysilanes, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B 252 (2006) 303–307.

# ŽIVOTOPIS

## Osobní údaje

Datum narození: 8. září 1977  
Stav: svobodný  
Státní občanství: Česká republika  
Adresa: Ochoz u Brna 312, 66402

## Vzdělání

Ukončené: 1992–1996 - Biskupské gymnázium v Brně, Barvičova 85  
1996–2002 - Ústav chemie materiálů, Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně

Probíhající: 2002–2005 - Ústav fyzikálního a materiálového inženýrství, Fakulta strojního inženýrství, Vysoké učení technické v Brně – doktorské prezenční studium vykonávané na ÚPT AV ČR, Královopolská 147, Brno.  
2006– Ústav fyzikálního a materiálového inženýrství, Fakulta strojního inženýrství, VUT Brně – doktorské studium kombinované.

## Praxe

1998–2002 ÚPT AV ČR, Královopolská 147, Brno – studentská vědecká síla v oboru elektronové mikroskopie

2002–2005 ÚPT AV ČR, Královopolská 147, Brno – vědecký pracovník v oboru elektronové optiky, specializace na scintilační a katodoluminiscenční systémy (částečný úvazek)

2006– ÚPT AV ČR, Královopolská 147, Brno – vědecký pracovník (plný úvazek)

## Další dovednosti

Uživatelská znalost PC v širokém rozsahu, pokročilá znalost AJ, základní znalost NJ, řidičský průkaz sk. B.



## ABSTRACT

The work presents a unique cathodoluminescent (CL) apparatus and method suitable for studying polysilane (PSi) properties. Poly[methyl(phenyl)silylene] (PMPSi) and poly[(biphenyl-4-yl)methylsilylene] (PBPSi) were selected as a typical representatives of PSi. The PSi study is based on the measurement of the intensity of CL emission after passing through the specimen. The major problem of this study is the susceptibility of PSi to the degradation by electron beam. PSi degradation strongly decreases the CL intensity. It was found that the degradation process is partly even fully reversible depending on the conditions of excitation. The degradation by electron beam causes the formation of the metastable states in PSi. FTIR analysis was used for the study of degradation products in PMPSi. PMPSi samples containing photostabilizers Tinuvin 1577 and Tinuvin 770 were studied by CL method to help understanding of mechanisms of the degradation and of the metastable states creation. Understanding of the physical and chemical mechanisms of the degradation and of the metastable states creation in PSi is interesting for science as well as the application (e.g. resist in electron beam lithography or molecular scale electronic devices).