

Západočeská univerzita v Plzni
Fakulta elektrotechnická
Katedra aplikované elektroniky a telekomunikací

DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Chování nevodivých forem PANI v silných elektrických
polích**

vedoucí práce: Ing. Robert Vik, PhD.
autor: Bc. Petr Šrámek

2013

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

Akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Petr ŠRÁMEK
Osobní číslo: E10N0169P
Studijní program: N2612 Elektrotechnika a informatika
Studijní obor: Dopravní elektroinženýrství a autoelektronika
Název tématu: Chování nevodivých forem polyanilinu v silných elektrických polích
Zadávací katedra: Katedra aplikované elektroniky a telekomunikací

Zásady pro vypracování:

1. Provedte literární rešerši dané problematiky.
2. Připravte vzorky nevodivých forem polyanilinu a studujte jejich chování v silných elektrických polích.
3. Popište a zhodnoťte dosažené výsledky.

Rozsah grafických prací: **podle doporučení vedoucího**
Rozsah pracovní zprávy: **30 - 40 stran**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**
Seznam odborné literatury:

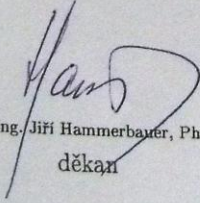
1. Pettv. M.: **Molecular Electronics: From Principles to Practice, Wiley, 2007**
2. Mohammad, F.: **Specialty Polymers: Materials and Applications, I K International, 2007**
3. **Elektronické zdroje (ScienceDirect, Wiley)**

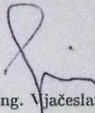
Vedoucí diplomové práce: **Ing. Robert Vik, Ph.D.**
Katedra technologií a měření
Konzultant diplomové práce: **Ing. Robert Vik, Ph.D.**
Katedra technologií a měření

Datum zadání diplomové práce: **15. října 2012**
Termín odevzdání diplomové práce: **9. května 2013**



L.S.


Doc. Ing. Jiří Hammerbauer, Ph.D.
děkan


Doc. Dr. Ing. Vjačeslav Georgiev
vedoucí katedry

V Plzni dne 15. října 2012

Anotace

Předkládaná diplomová práce je zaměřena na polyanilin, zejména na jeho nevodivé formy a jejich chování v silných elektrických polích. Úvodní kapitola se zaměřuje na obecný popis polymerů. V další kapitole jsou pak vysvětleny vodivostní mechanismy, jak ve vodivých polymerech, tak v nevodivých formách. V poslední kapitole je prakticky ověřeno chování nevodivých forem v silných elektrických polích.

Klíčová slova

Polyanilin, konjugované polymery, Poole-Frenkelův efekt, Schottkyho jev, vodivost SCLC

Abstract

The master thesis focused on polyaniline, particularly in its non-conductive forms and their behavior in high electric fields. The introductory chapter focuses on a general description of polymers. The next chapter explains the conduction mechanisms, both in conducting polymers thus in the non-conductive forms. The final chapter is practically verified the behavior of non-conductive forms in high electric fields

Keywords

Polyaniline, conjugated polymers, Poole-Frenkel effect, Schottky effect, SCLC conductivity

Prohlášení

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě diplomovou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této diplomové práce, je legální.

V Plzni dne:

.....

podpis

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce Ing. Robertu Vikovi, PhD. za profesionální rady, připomínky a metodické vedení práce.

Dále bych chtěl poděkovat celému kolektivu laboratoří katedry technologií a měření za technickou pomoc při praktickém měření.

V neposlední řadě bych chtěl také poděkovat svým rodičům a přátelům za jejich podporu po celou dobu mého studia.

Děkuji.

OBSAH PRÁCE

OBSAH PRÁCE	- 8 -
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	- 9 -
1 ÚVOD.....	- 11 -
2 POLYMER	- 12 -
2.1 Historie vodivých polymerů.....	- 12 -
2.2 Konjugované polymery	- 13 -
2.3 Polyanilin	- 14 -
2.3.1 Polyanilin a jeho historie	- 14 -
2.3.2 Formy polyanilinu.....	- 15 -
2.4 Možnosti využití nevodivé formy PANI	- 16 -
2.4.1 PANI-EB jako ochrana proti korozi	- 16 -
2.4.2 Použití PANI-EB v optoelektronice	- 17 -
2.4.3 Použití PANI-EB v chemických senzorech	- 18 -
2.4.4 Použití PANI-EB v silnoproudé elektrotechnice	- 18 -
3 VODIVOSTNÍ MECHANISMY V POLYMERECH	- 20 -
3.1 Teorie chemické vazby	- 20 -
3.2 Konjugované vazby	- 21 -
3.3 Mechanismus elektrické vodivosti	- 22 -
3.4 Chování PANI-EB v elektrických polích	- 23 -
3.4.1 Schottkyho mechanismus.....	- 23 -

3.4.2	Pool-Frenkelův mechanismus	- 25 -
3.4.3	SCLC (Space Charge Limited Current)	- 26 -
3.4.4	Fowler-Nordheimovo tunelování	- 26 -
4	PRAKTICKÁ ČÁST	- 28 -
4.1	Příprava vzorků	- 28 -
4.1.1	Příprava polyanilinu	- 28 -
4.1.2	Lisování pelet	- 29 -
4.1.3	Příprava tenkých vrstev	- 30 -
4.2	Metody měření	- 31 -
4.2.1	Měření volt - ampérových charakteristik pelet	- 31 -
4.2.2	Měření volt - ampérových charakteristik tenkých vrstev	- 33 -
4.2.3	Vliv teplotního žíhání	- 33 -
4.3	Naměřená data	- 34 -
4.3.1	Měření na peletách	- 34 -
4.3.2	Měření na tenkých vrstvách	- 47 -
5	ZÁVĚR	- 59 -
6	LITERATURA	- 60 -

Seznam použitých zkratek

ICPs	Intrinsically conductive polymers (polymery s vlastní vodivostí)
PANI	Polyanilin
PANI - EB	Polyanilin – emeraldine base
EB	Emeraldine base (Emeraldinová báze)
ES	Emeraldine salt (Emeraldinová sůl)
PPy	Polypyrrol
PA	Polyacetylen
PT	Polythiofen
PPV	Poly (p-fenylenvinylem)
PPE	Polyfenylen
PE	Polyethylen
PVC	Polyvinylchlorid
PB	Pernigranilinová báze
LB	Leukoemeraldinová báze
LED	Light Emitting Diode - dioda emitující světlo
IR	Infrared Radiation – infračervené záření
QCM	Quartz crystal microbalance - Křemenné krystalové mikrováhy
SCLC	space charge limited currents – proudy limitované

1 ÚVOD

Zajímavou skupinou v oblasti polymerních materiálů jsou tzv. vodivé polymery. Jsou to polymery vykazující obdobné elektrické vlastnosti jako anorganické polovodiče nebo vodiče. Tyto materiály tedy kombinují elektrické vlastnosti anorganického materiálu a lehkou zpracovatelnost polymeru. Vodivé polymery lze dále ještě rozdělit na dvě další skupiny. A to na intrinzičně vodivé polymery (ICPs), jejichž vodivé vlastnosti jsou dány uspořádáním jejich vnitřních vazeb, a polymery, jejichž vodivé vlastnosti jsou tvořeny přidáním částic anorganického vodivého materiálu, do běžného nevodivého polymeru, tzv. kompozity.

Na poli vodivých polymerů došlo již v 60. letech minulého století k významným objevům. Od této doby bylo provedeno mnoho výzkumů, a to zejména v oblasti vodivosti těchto polymerů. Bylo zjištěno, že vodivost je možné ve velkém rozsahu ovlivňovat, a to zejména dopováním. Během posledních deseti až dvaceti let jsou tyto polymery pod intenzivním výzkumem a vývojem v celém akademickém světě.

Výzkum a vývoj těchto polymerů probíhá jak z hlediska chemického, tak i z hlediska využití v oblasti elektroniky. Avšak v poslední době se začal výzkum ubírat také směrem k nevodivým formám a možnosti jejich využití v elektrotechnickém průmyslu. Tyto formy jsou obecně považovány za izolanty, avšak za určitých podmínek umožňují transport náboje. Právě tento fakt otevírá pro tyto polymerní materiály zcela novou dimenzi.

Zkoumáním tohoto mechanismu se zabývá i tato předkládaná práce, která je zaměřena na chování nevodivých forem polyanilinu v silném elektrickém poli a popis vlivu elektrického pole na vodivost polyanilinu.

2 POLYMER

Polymerní materiály, nebo také polymery, provázejí člověka již po staletí. Polymer může být jak přírodní, tak i syntetická látka, která je složená z makromolekul. V těchto molekulách se jako stavebního článku v řetězu využívá mnohonásobně se opakující základní monomerní jednotky. To nám tedy umožňuje velkou variabilitu nejenom struktur, ale i vlastností výsledné látky.

Rozvoj výroby syntetických polymerů nastal až ve 20. století. Některé polymerní materiály byly však známy (přírodní kaučuk objeven 1493) a využívány už mnohem dříve (1935 laboratorní příprava polyvinylchloridu). Syntetické polymery, vyrobené ve 20. století, umožnily rozvoj v mnoha odvětvích, například v oblasti kompozitních materiálů. Tyto materiály ovlivnily vývoj v mnoha oblastech, od letectví až po sport. [1]

2.1 Historie vodivých polymerů

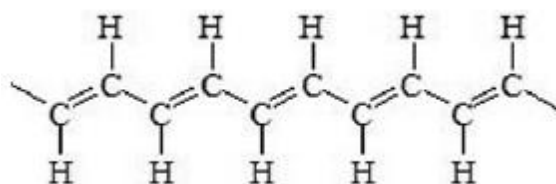
První zprávy o vodivých polymerech jako takových byly již v 60. letech minulého století. V roce 1963 australan D. E. Weiss společně se svými kolegy popsal poměrně vysokou elektrickou vodivost polypyrrolu (PPy), když ho vystavil parám jódu [2]. Toto zjištění se však v této době nedočkal velkého ohlasu. Stejně tak dopadly i další práce, které byli publikovány později a popisovali například vysokou vodivost polyanilinu (PANI).

Objeviteli této nové třídy materiálů, jinak také nazývané jako tzv. „inteligentní“ materiály, je skupina tří vědců. Konkrétně profesor chemie na Pensylvánské univerzitě Alan G. Macdiarmid (*1927), profesor fyziky a ředitel Výzkumného ústavu polymerů a organických pevných látek při Kalifornské univerzitě v Santě Barbaře Alan J. Heeger (*1936) a profesor chemie ve Výzkumném ústavu materiálových věd Univerzity v Cucubě Hideki Širakawa (*1936) [2]. Tito tři vědci zjistili v roce 1977, při svých společných pokusech, že halogenace trans-polyacetyleny zvýšila jeho vodivost (konduktivitu) o několik řádů [3]. Za tento objev získala tato skupina v roce 2000 Nobelovu cenu za chemii za „Výzkum a vývoj vodivých organických materiálů“. To vedlo ke zvýšenému zájmu o vodivé polymery a vzniku mnoha prací s touto tematikou. I když od prvních objevů v této oblasti uplynulo již mnoho let, je tento vědní obor v dnešní době stále ještě poměrně mladý a je zde ještě stále co zlepšovat.

2.2 Konjugované polymery

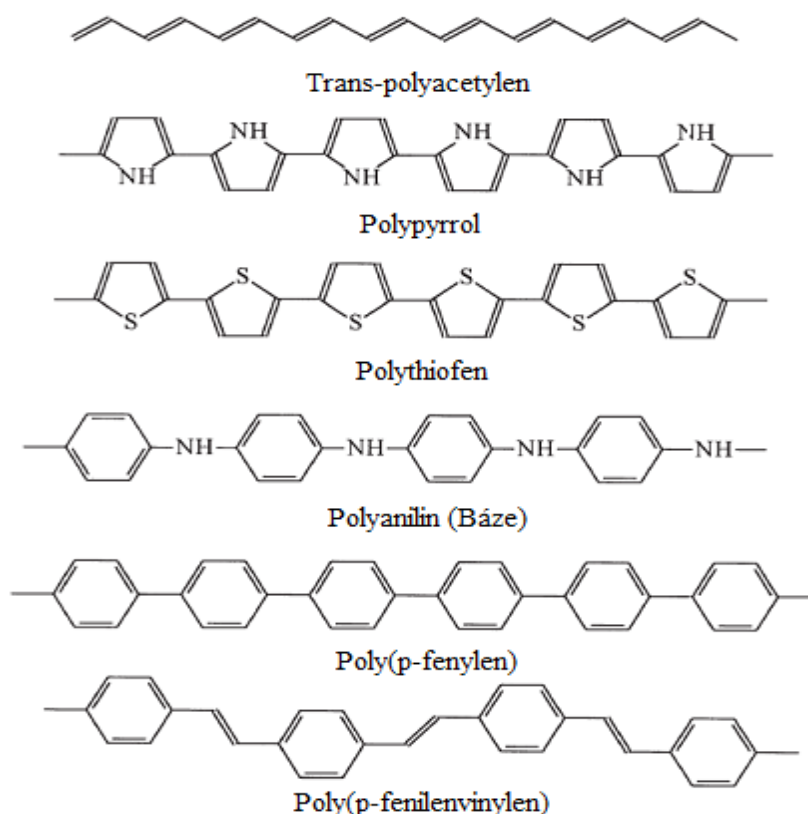
Jak již bylo zmíněno dříve, jsou polymery organické látky tvořené makromolekulami, u nichž se mnohonásobně opakuje jeden nebo více druhů atomu nebo jejich skupin (tzv. konstitučních jednotek). Konstituční jednotky jsou navzájem spojeny v tak velkém počtu, aby se nemohla změnit řada jejich vlastností ani po přidání nebo odebrání jedné nebo několika konstitučních jednotek [4].

Vodivé polymery mohou na rozdíl od ostatních organických látek vykazovat vlastní elektrickou vodivost. Jedním z předpokladů je skutečnost, že se jedná o tzv. konjugované polymery. Konjugované polymery jsou polymery, u nichž dochází k pravidelnému střídání jednoduchých a dvojných vazeb, které je nazýváno „konjugace“ [5]. Na Obr. 2.1 je jednoduše zobrazeno střídání vazeb na molekule trans-polyacetyleny.



Obr. 2.1 Molekula trans-polyacetyleny, převzato z[5]

Kromě toho, že se střídají jednoduché a dvojně vazby je dalším nezbytným předpokladem pro elektrickou vodivost v těchto látkách také přítomnost nositelů náboje, bez nich by totiž přenos náboje po řetězci nebyl možný. Tyto nositele náboje lze vytvořit procesem, který je nazývá dopování, stejně tak jako u anorganických polovodičů. Zásadní rozdíl nastává v dopování organických a anorganických polovodičů. U anorganických polovodičů můžeme již stopovým množstvím koncentrace dopující látky velmi ovlivnit elektrické vlastností. U polymerů musí být toto množství podstatně vyšší, a to řádově jednotky až desítky procent. Mezi hlavní představitele této skupiny vodivých polymerů patří např. polyacetylen (PA), polyanilin (PANI), polypyrrol (PPy), polythiofen (PT), polyfenylen (PPE) a poly(p-fenylenvinylem) (PPV). Tito představitelé jsou zobrazeni na Obr. 2.2.



Obr. 2.2. Nejdůležitější vodivé polymery, převzato z [6]

2.3 Polyanilin

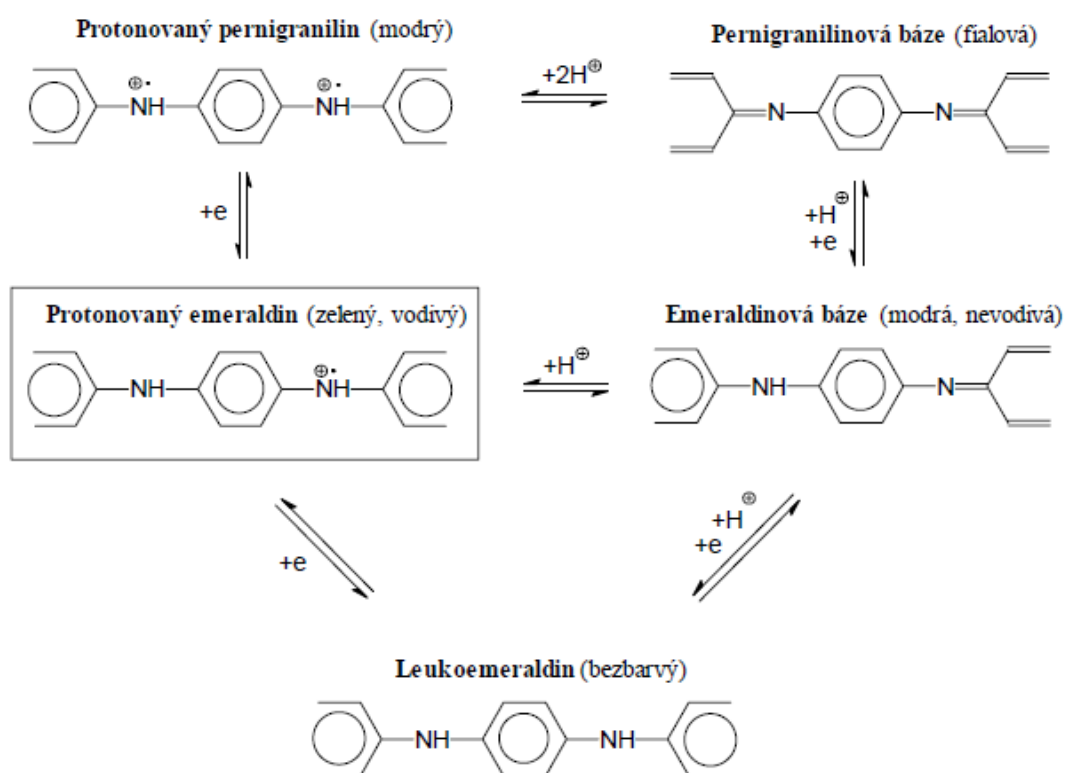
Polyanilin je asi nejstarší syntetický polymer připravený člověkem a také nejzkoumanější polymer z hlediska jeho vodivých i nevodivých forem.

2.3.1 Polyanilin a jeho historie

V roce 1826 získal německý chemik Otto Uverdorben za pomoci pyrolytické destilace indiga anilin. Uverdorben však tuto látku nazval Crystalin. Název anilin byl odvozen později (z portugalského anil = indigo). Zkoumání chemických vlastností anilinu vedlo v roce 1840 k objevení zelených oxidačních produktů. Polyanilin je tedy asi nejstarší synteticky vyrobený polymer. Při toxikologické identifikaci anilinu v roce 1862 provedl britský chemik Letheby elektrochemickou oxidaci. Ta potom vedla k alkalizaci a následně modrému zbarvení, které je typické pro polyanilinovou bázi. V tehdejším Československu byly postupy, které vedou k získání syntetického polyanilinu popsány o několik let později, a to v roce 1968 Honzlem a spol. Zájem o vodivé polymery se u nás projevil až na konci sedmdesátých let dvacátého století [6].

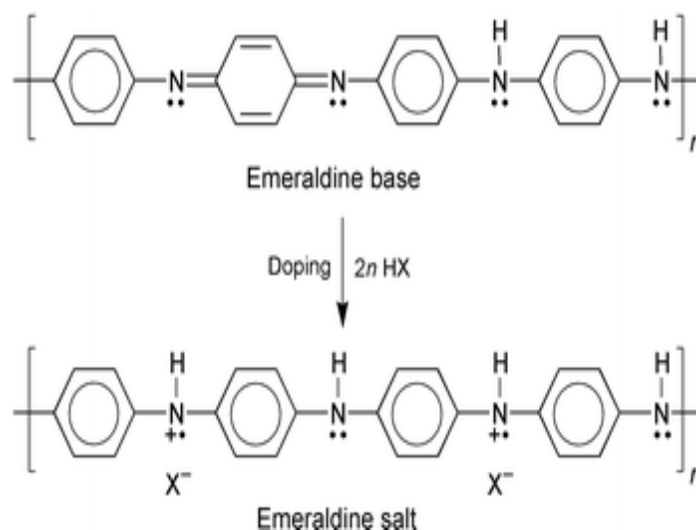
2.3.2 Formy polyanilinu

Polyanilin (PANI) existuje v několika formách, které se navzájem liší stupněm oxidace či protonace, což určuje jeho optické a elektrické vlastnosti. Jedná se o leukoemeraldinovou bázi (LB), emeraldinovou bázi (EB) a pernigranilinovou bázi (PB). Stejně tak jako u jiných vodivých polymerů lze vodivost PANI vhodným dopováním upravovat v rozsahu několika řádů a přizpůsobovat ji tak potřebám konkrétních aplikací. Na Obr. 2.3 jsou uvedeny různé formy polyanilinu.



Obr. 2.3 Různé formy polyanilinu, převzato z [6]

Z hlediska využití těchto forem je nejvýznamnější emeraldin. Vyskytuje se buď ve formě vodivé, označované jako emeraldinová sůl (ES) nebo jako neutrální molekula, označovaná jako emeraldinová báze (EB). ES má velice široké uplatnění zejména v oblasti elektronických zařízení (polymerní vodiče, senzorké vrstvy). EB oproti soli postrádá na řetězci elektrický náboj a je tedy izolantem [1]. Rozložení náboje je zobrazeno na Obr. 2.4.



Obr. 2.4 Rozložení náboje na EB a ES, převzato z [7]

2.4 Možnosti využití nevodivé formy PANI

Jak již bylo řečeno, využití vodivých forem PANI v elektronice je čím dál větší. I nevodivé formy PANI (emeraldinová báze - EB), se začínají poměrně hojně využívat v některých aplikacích. A to stejně jako ES pro své velmi dobré vlastnosti. EB je ve své původní formě nevodivá. Za určitých podmínek, pokud vzniknou nosiče náboje, se EB může stát vodivou. Nosiče mohou vzniknout několika způsoby. Mohou být do materiálu injektovány z elektrod, mohou do něho difundovat nebo v něm mohou být po nějaký čas uvězněny v potenciálových jámách [8]. PANI forma emeraldinová báze se používá v mnoha technických odvětvích. Ve strojírenství, elektronice, optice i elektrochemii.

2.4.1 PANI-EB jako ochrana proti korozi

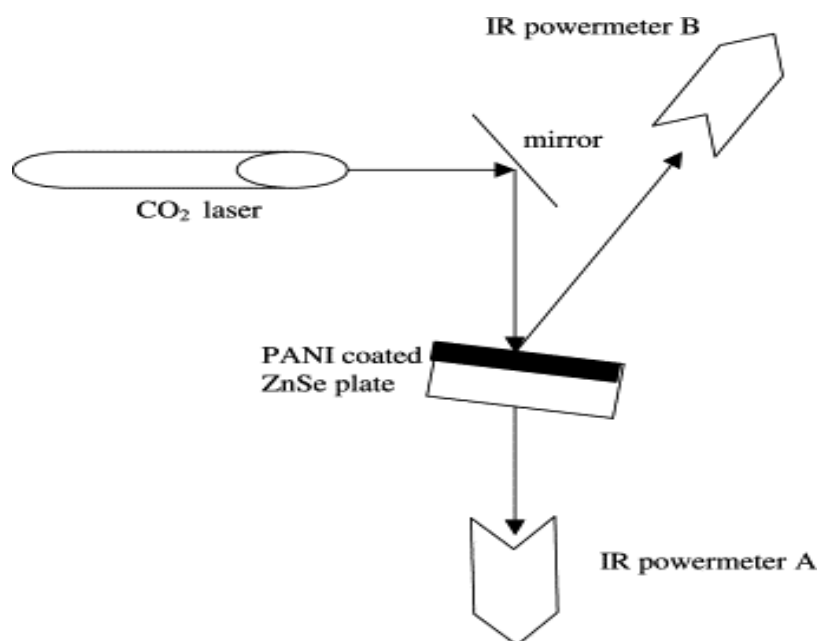
Jedním ze způsobů využití EB je ochrana proti korozi železa a válcované oceli a také hliníkových slitin. U železa a válcované oceli se stupeň ochrany proti korozi liší v závislosti na tloušťce oxidu železa na rozhraní kov/polymer a na tloušťce horní vrstvy oxidu. Nejlepších výsledků bylo dosaženo, když byly obě vrstvy odstraněny ještě před nanesením polymeru.[9] Proto se v současné době v této oblasti diskutuje využití PANI jako antikorozi ochrany zaoceánských lodí. Nevýhoda použití PANI je jeho závislost na pH prostředí. Je prokázáno, že v kyselém prostředí takto chráněné materiály korodují stokrát pomaleji než ostatní materiály, kdežto v prostředí s hodnotou $\text{pH} = 7$ pouze dvakrát pomaleji. Proto by bylo

důležité vymyslet vodivý polymer nezávislý na hodnotě pH okolního prostředí.[10]

Hliníkové slitiny se používají v široké škále aplikací, jako je balení potravin, stavebnictví, automobilový průmysl, letectví a elektroniky. U těchto slitin se EB ukázala také jako velmi dobrá ochrana. Vzorčky hliníkové slitiny válcované za studena, byly potaženy tenkou fólií EB. Zrychlené korozní testy prokázaly, že tento povlak je velmi efektivní ochranou proti korozi v neutrálním prostředí. Ještě lepší ochranné vlastnosti EB byly získány tím, že byly odstraněny částice železa a manganu z podkladu před potažením fólií. [11]

2.4.2 Použití PANI-EB v optoelektronice

PANI-EB se v této oblasti využívá při výrobě vícevrstvých LED na základě konjugovaných polymerů jako izolační vrstva mezi emisní vrstvou polymeru a elektrod ve čtyřvrstvých a pětivrstvých zařízeních. PANI-EB nemá využití jenom v klasické optice. Její další využití je v oblasti infra-optiky. Zde se PANI-EB používá jako antireflexní vrstva pro prvky infra-červené optiky. Nanesení této vrstvy totiž umožňuje významné snížení odraženého záření v blízkém a středním IR pásmu. Testování kvality nátěru PANI-EB probíhá za použití optické lavice (Obr. 2.5), kde nám jako zdroj signálu slouží CO₂ laser. Záření produkované CO₂ laserem je zaměřeno na PANI-EB vrstvu nanesenou na ZnSe destičce pod malým úhlem dopadu. Detektor IR záření A měří výkon, který projde skrz vzorek. Detektor IR záření B potom měří výkon odraženého paprsku.

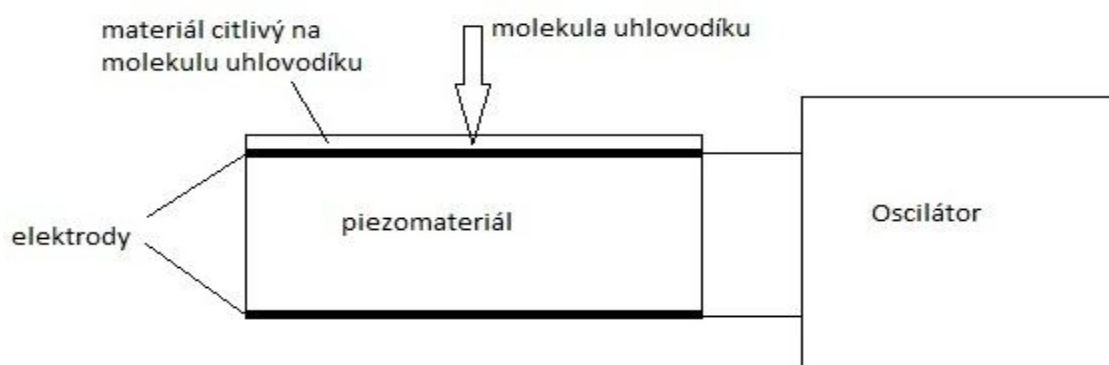


Obr. 2.5 Optické testování kvality nátěru PANI-EB, převzato z [12]

Tyto vrstvy prokázaly mimo jiné také vysokou stabilitu při silném IR záření, vysoký práh optického poškození a dobrou povrchovou tvrdost. Nejen pro tyto vlastnosti se proto aktivně využívají pro IR filtry, čočky, objektivy atd. [12, 13]

2.4.3 Použití PANI-EB v chemických senzorech

V této oblasti se forma EB využívá pro detekci množství výparů alifatických chlorovaných uhlovodíků, jako jsou např.: tetrachlórmetan, chloroform, dichlórmetan, 1, 2 - dichlorethan. Tato metoda využívá k detekci QCM sensor a je založena na principu změny hmotnosti vrstvy citlivého materiálu při chemické reakci detekovaným uhlovodíkem a následné změně frekvence oscilátoru. Princip QCM senzoru je zobrazen na obr. 2.6 [14].



Obr. 2.6 Princip QCM senzoru, převzato a upraveno z [14]

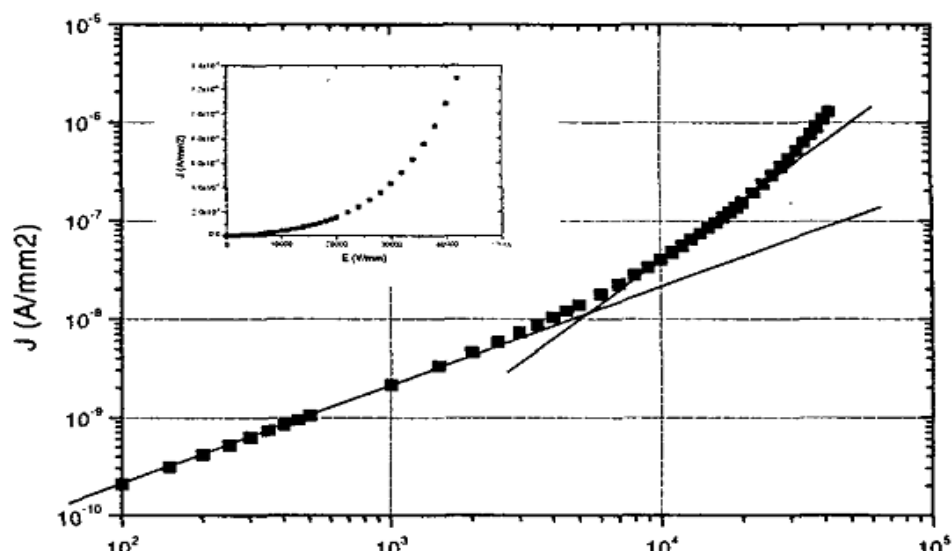
V tomto případě je základem křemenný výbrus, který je potažen tenkou vrstvou EB citlivou na uhlovodíky. Detekce je založena na absorpci těchto par do vrstvy EB a následné změně hmotnosti. Tyto změny jsou měřeny pomocí mikrovah na piezopřincipu. Při změně hmoty o Δm se frekvence oscilátoru změní o Δf . Tento typ snímačů vykazuje dobrou reprodukovatelnost a reverzibilní výkonost. [15]

2.4.4 Použití PANI-EB v silnoproudé elektrotechnice

Je dokázáno, že se PANI-EB chová v elektrických polích s nízkou intenzitou (do 1 kV/mm) jako izolant. Má velmi nízkou vodivost (přibližně $2 \cdot 10^{-9}$ S/m) a závislost proudové hustoty na intenzitě elektrického pole je lineární a lze ji popsat Ohmovým zákonem. V polích nad 1 kV/mm se začíná projevovat nelineární chování PANI-EB. V polích nad 20 kV/mm, tedy v silných elektrických polích, se chování PANI-EB mění podle vztahu:

$$\mu(E) = \mu_0 \exp\left(\frac{e}{kT} * \beta_{PF} * \sqrt{E}\right), \quad (2.1)$$

kde μ_0 je mobilita nosičů v nulovém elektrickém poli, e je náboj elektronu, k je Boltzmannova konstanta, T je termodynamická teplota a β_{PF} je Poole-Frenkelova konstanta. Tento jev se nazývá Poole-Frenkelův efekt a díky němu vodivost v silných elektrických polích narůstá o 3 až 4 řády (Obr. 2.7).



Obr. 2.7 Závislost proudové hustoty J na intenzitě el. pole E u PANI filmu, převzato z [7]

Toto nelineární chování PANI-EB se využívá v oblasti polovodivých ochran kabelů při potlačení přechodových jevů a v oblasti polovodivých ochran vinutí elektrických strojů při snížení namáhání izolací. V současné době jsou k tomuto účelu velice často používány polyolefiny a kaučuky plněné sazemi. Jejich nevýhodou je však silně ohmické chování a tedy nutnost užití několika vrstev s různou rezistivitou. Navíc vzniká vždy riziko nehomogenního rozložení plniva a tím i rozdílné vodivosti směsi. Na rozdíl od těchto směsí je vrstva tvořená vodivým polymerem homogenní a její vodivost je ovlivněna velikostí vnějšího elektrického pole. [7]

3 VODIVOSTNÍ MECHANISMY V POLYMERECH

3.1 Teorie chemické vazby

Chemická vazba je silová interakce, která vzájemně poutá sloučené atomy a která je energeticky stabilizuje a vede ke vzniku molekuly. Tato vzniklá molekula má nižší energii, než měly původní atomy před sloučením. Funkce, kterou lze v elektronovém obalu atomu popsat prostorové rozložení možného výskytu elektronu v daném kvantovém stavu, se nazývá atomový orbital (AO)[16].

Existuje několik teorií, kterými se nechá chemická vazba popsat. První z nich je kvantově chemická teorie. Byla vypracována v roce 1916 americkým chemikem G. N. Lewisem. Princip této teorie vychází z toho, že dva atomy společně sdílejí elektronový pár. Je zde snaha o doplnění valenčního pásu (oktetu) a tím ke stabilizaci elektronového orbitalu. Elektrony, které se na chemické vazbě nepodílí, se spárují a tvoří tak volné elektronové páry. Následovalo zdokonalení této teorie a byla nazvána VB teorií (z angl. Valence Bond Theory). Od vlnových funkcí oddělených atomů byla odvozena vlnová funkce, kterou je vyjádřen vazebný pár [17].

Teorie hybridizace, které dala základ VB teorie, popisuje vznik specifické geometrie molekul. Základ těchto molekul tvoří složení vlnových funkcí energeticky podobných orbitalů. Ty se potom podílí na tvorbě chemické vazby. Teorie hybridizace má pouze omezené použití, z důvodu absence matematického aparátu. Vazby vycházející z těchto orbitalů jsou energeticky rovnocenné, protože jsou energeticky rovnocenné i hybridizované orbitály [17].

Aby mohla chemická vazba vzniknout, je potřeba, aby se dostatečně přiblížily atomy a došlo k překrytí valenčních orbitalů. Pro vznik chemické vazby jsou důležité ještě další předpoklady týkající se elektronů, a to jejich počet, energie a prostorové uspořádání. Přitažlivé síly působící mezi atomy, mají vliv na jejich přibližování. Dochází při něm ke snižování potenciální energie. V okamžiku kdy potenciální energie soustavy izolovaných atomů dosáhne své minimální hodnoty, dochází ke vzniku chemické vazby. Atomy se pak již dále nepřibližují. Pokud by se atomy i nadále přibližovaly, začaly by působit jejich odpudivé síly a došlo by k růstu potenciální energie. V tomto případě by se jednalo o tzv. nevazebnou interakci [17].

Pokud dojde k překrytí atomových orbitalů, vzniknou molekulové orbitály (MO). Tento proces lze popsat teorií lineárních kombinací atomových orbitalů MO-LCAO

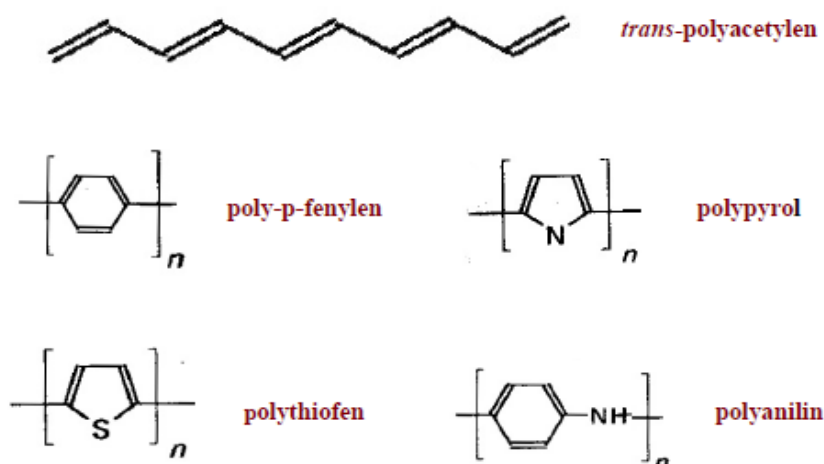
(Molecular Orbital – Linear Combination of Atomic Orbitals). Tato teorie vychází ze Schrödingerovy rovnice. Ta popisuje časový a prostorový vývoj vlnové funkce částice, která se pohybuje v poli sil [18].

3.2 Konjugované vazby

Jak již bylo zmíněno výše, konjugované polymery jsou polymery, ve kterých se střídají jednoduché a násobné vazby. V polymerech s konjugovanými vazbami nejsou elektrony lokalizovány mezi dvěma atomy, ale dochází zde k rozptýlení po celém konjugovaném systému. Tento jev se nazývá delokalizace elektronu. Je to systém, ve kterém jsou spojeny π -orbitály s delokalizovanými elektrony ve sloučeninách se střídavými jednoduchými a dvojnými vazbami. Konjugace je překrývání jednoho π -orbitalu s ostatními [19].

Vodivost polymeru se dá zvýšit základním způsobem, a sice kombinací polymerů s vhodnými vodivými aditivami (kovové prášky, vodivé saze). Při překročení určité koncentrace vodivého aditiva (perkolační mez), dochází k prudkému nárůstu vodivosti [20].

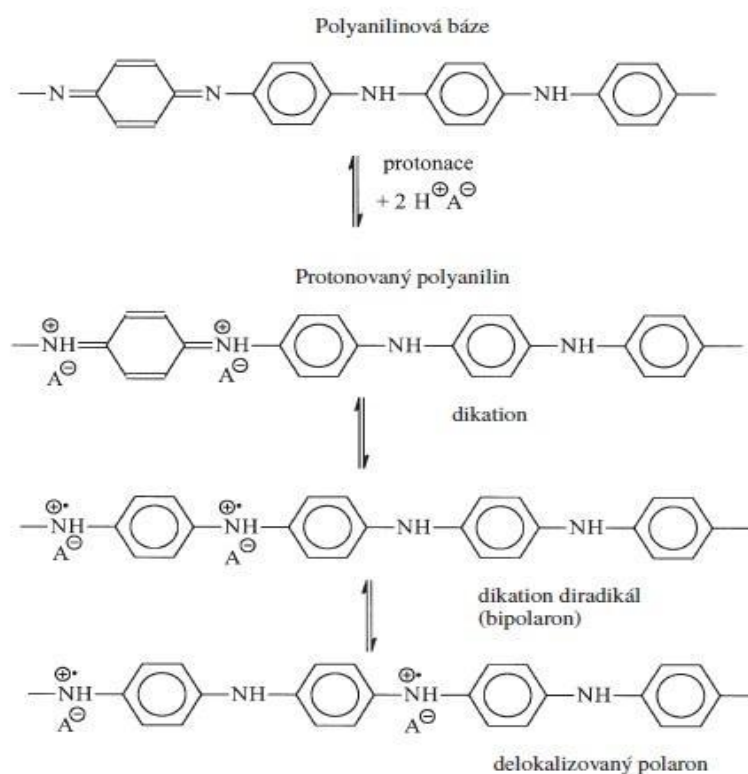
Přítomnost konjugovaných dvojných vazeb v polymerním řetězci je právě u nevodivých polymerů hlavním předpokladem elektrické vodivosti. Konjugace lze dosáhnout několika způsoby. Jeden ze způsobů je modifikace (degradace) polymeru za zvýšené teploty bez přístupu vzduchu nebo ozařování vysokoenergetickými svazky. Druhým způsobem je syntéza polymerů s vysokou vodivostí, které obsahují konjugaci dvojných vazeb. Strukturní vzorce některých těchto polymerů, které jsou nazývány jako vodivé polymery, můžeme vidět na Obr. 3.2.



Obr. 3.2 Strukturní vzorce některých vodivých polymerů, převzato z [20]

3.3 Mechanismus elektrické vodivosti

V jednom z vysvětlení, které popisuje vodivé polymery, je použita jako metoda vedení pásová teorie. Tato teorie vychází ze stejného principu přenosu náboje jako u amorfních polovodičů. V polymerech dochází k delokalizaci π elektronů po celé délce řetězce a tyto elektrony pak vytvářejí pásy analogické pásům v polovodičích. Transport elektronů je ovlivněn neuspořádaností [3]. V ideálním případě, kdy π -pás označovaný jako HOMO (highest occupied molecular orbital) je zcela zaplněn a π^* -pás označovaný jako LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) zcela prázdný je materiál nevodivý. Elektrická vodivost polymerního materiálu je zvyšována procesem analogickým jako u amorfních polovodičů, tedy dopováním [3, 21]. Příklad, jak dopovat vodivý polymer je znázorněn na obr. 3.3. Vodivý polymer můžeme dopovat obdobným způsobem, jako se dopuje např. křemík arsenem nebo borem, tedy buď elektronovým dárce, nebo elektronovým příjemcem. Rozdíl je ale v tom, že polymerní řetězce mají statisticky rozděleny délky a je zde omezena rotační volnost jednotlivých řetězců. Rotační volnost těchto řetězců je dopováním zvyšována. Při vyšších koncentracích dopantu pak dosáhne svého maxima a dále se již nezvyšuje.



Obr. 3.3 Dopování nevodivé polyanilinové báze kyselinou, převzato z [3]

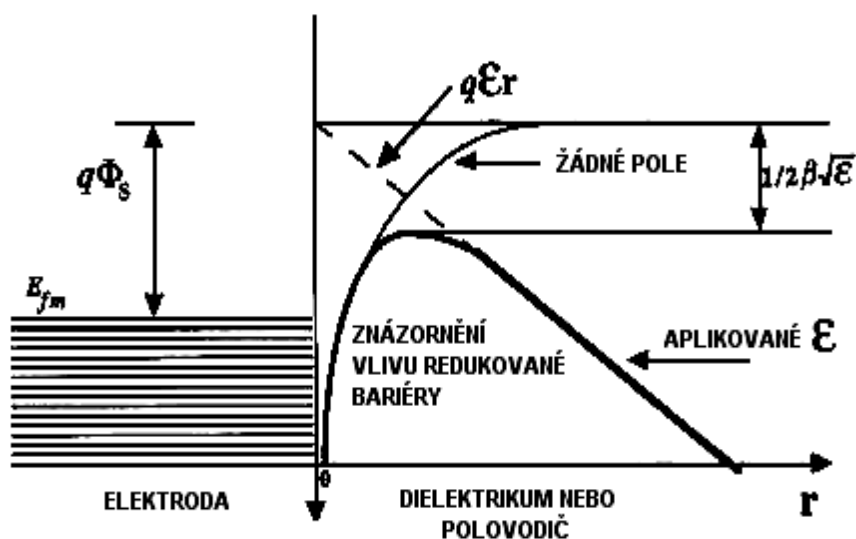
Abychom mohli popsat mechanismus elektrické vodivosti ve vodivých polymerech, musíme zohlednit nejen přeskok náboje mezi molekulárními řetězci, ale také přeskok podél jednoho molekulárního řetězce. Proto je před výběrem modelu, popisujícím transport náboje, nutné znát celou řadu vlastností. Tyto vlastnosti se nechají naměřit a napomáhají k volbě vhodného modelu. Jsou to např.: teplotní závislost vodivosti, závislost vodivosti na intenzitě elektrického pole, teplotní závislost termosíly, frekvenční nebo teplotní závislost permitivity, nebo magnetické susceptibility [3].

3.4 Chování PANI-EB v elektrických polích

Jak již bylo zmíněno dříve tato forma polyanilinu je obecně považována za izolant, tudíž nemá elektrony ve vodivostním pásmu. I přes to je však možný přenos náboje, čili přenos elektrického proudu. Tento jev se skládá z různých přispívajících procesů. Nosiče náboje se mohou do materiálu dostat několika procesy. Všechny tyto procesy jsou teplotně závislé. Dominantní typy mechanismů v těchto materiálech jsou Schottkyho jev, Poole-Frenkelův jev a proudy omezené prostorovým nábojem, tzv. SCLC vodivost.

3.4.1 Schottkyho mechanismus

Proces vodivosti Schottkyho typu je závislý na potenciálové bariéře na rozhraní kov-polymer. Tuto bariéru lze snížit přiložením elektrického pole. Po přiložení elektrického pole dochází k úniku elektronů z kovu do polymeru. Při tomto úniku se elektron polarizuje a na oplátku vyvíjí přitažlivé síly. Dochází zde k nábojové emisí díky snížení potenciálové bariéry. Schottkyho jev je závislý na pohyblivém kladném náboji a je elektronově omezen. Vzhledem k tomu není snížení potenciálové bariéry skokové ale plynulé. Schottkyho jev je limitovaným procesem a tzv. Schottkyho bariéra se snižuje v důsledku náboje. To je znázorněno na obr. 3.4 [22].



Obr. 3.4 Schottkyho bariéra bez/s přiloženým elektrickým polem, převzato z [22].

Díky tomuto jevu je proudová hustota vjadřena Richardson- Dushmanovým vztahem:

$$J_s = A^* T^2 \exp \left[- \frac{q\Phi_s - \frac{1}{2}\beta\sqrt{E}}{kT} \right], \quad (3.2)$$

kde $q\phi_s$ je energie potřebná pro únik elektronu, $\beta\sqrt{E}$ je množství energie, o něž je bariéra redukována, k je Boltzmannova konstanta, T je termodynamická teplota a A^* je Richardsonova konstanta, která je stanovena následujícím vztahem:

$$A^* = \frac{4\pi emk^2}{h^3}, \quad (3.3)$$

kde m je hmotnost elektronu, e je náboj elektronu a h je Planckova konstanta.

Po úpravě tohoto vztahu dostaneme

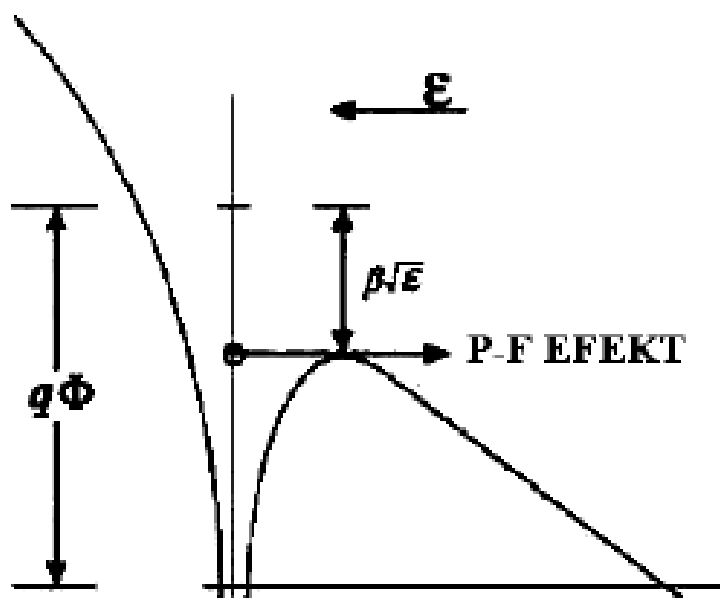
$$\ln(J_s) = \frac{\beta}{kT} \sqrt{E} + \left[\ln(A^* T^2) - \frac{q\Phi_s}{kT} \right], \quad (3.4)$$

ze kterého plyne, že závislost přirozeného logaritmu proudové hustoty $\ln(J_s)$ je přímo úměrná odmocnině z intenzity elektrického pole \sqrt{E} . Nazývá se Schottkyho závislost, jejíž lineární oblast udává, že v materiálu existuje Schottkyho jev [22].

3.4.2 Pool-Frenkelův mechanismus

Exponenciální závislost proudové hustoty J na druhé odmocnině intenzity elektrického pole není charakteristická pouze pro Schottkyho mechanismus. Stejně tak dobře ji lze uplatnit pro aplikaci Pool- Frenkelova mechanismu.

Pool-Frenkelův efekt je vlastně termální emise nosičů náboje z pastí do polymeru. Tento mechanismus je stejně jako u Schottkyho řízen přiloženým elektrickým polem, které snižuje bariéru na straně pastí a zároveň zvyšuje pravděpodobnost úniku elektronu. To je zobrazeno na obr. 3.5.



Obr. 3.5 Pool-Frenkelův efekt a potenciálová past, převzato z [22].

Na Obr. 3.5 je patrná potenciálová jáma při přiloženém elektrickém poli. Koeficient $q\Phi$ je energie potřebná pro únik elektronu z pastí a $\beta\sqrt{E}$ je množství, o něž je bariéra redukována.

Pool-Frenkelův efekt je na rozdíl od Schottkyho efektu objemově omezen tzv. (bulk-limited), což znamená, že se bude více projevovat při větším množství materiálu. Více materiálu = více „pastí“. Proudová hustota J_{PF} je dána vztahem:

$$J_{PF} = \sigma_0 E \exp \left[-\frac{q\Phi - \beta_{PF}\sqrt{E}}{kT} \right], \quad (3.5)$$

kde σ_0 se vztahuje k poli s nízkou vodivostí a je dána vztahem:

$$\sigma_0 = e\mu n, \quad (3.6)$$

kde n je počet nosičů náboje a μ je mobilita nosičů. Po aplikaci elektrického pole lze předchozí rovnici upravit do tvaru:

$$\ln\left(\frac{J_{PF}}{E}\right) = \frac{\beta_{PF}}{2kT}\sqrt{E} + \left[\ln\sigma_0 - \frac{q\Phi}{2kT}\right], \quad (3.7)$$

Závislost vodivosti na intenzitě elektrického pole je nazývána Pool-Frenkelův diagram, jehož kterákoli lineární část může být považována za existenci Pool-Frenkelova efektu.

Protože nelze z těchto závislostí určit, který z jevů je dominantní, určí se tato dominance ze strmějšího faktoru β [22].

3.4.3 SCLC (Space Charge Limited Current)

Tento mechanismus vodivosti nelineárního průběhu vznikne, pokud je kontaktní elektroda schopna uvolňovat buď elektrony, nebo díry do polymeru a pokud je rychlost injekce nosičů větší než jejich rekombinace. V tomto případě budou injektované nosiče vytvářet prostorově nabitě oblasti, které budou omezovat průtok proudu. Proudovou hustotu lze díky SCLC a za předpokladu materiálu bez pastí vyjádřit takto:

$$J = \frac{9}{8}\mu\epsilon_r\epsilon_0\frac{U^2}{L^3}, \quad (3.8)$$

Kde ϵ_r je dielektrická konstanta materiálu, ϵ_0 je permitivita vakua, U je přiložené napětí a L je tloušťka izolační vrstvy

V materiálech, ve kterých nejsou přítomny pasti, je průchod proudu omezen prostorovým nábojem kvadraticky. Při přítomnosti pastí může však V-A charakteristika vykazovat mnohem větší mocninnou závislost z důvodu její deformace [22].

3.4.4 Fowler-Nordheimovo tunelování

Fowler-Nordheimovo tunelování je proces, při kterém dochází k tunelování nosičů náboje skrz bariéru. Pravděpodobnost průniku elektronu z jedné elektrody do druhé skrz izolátor závisí na přiloženém elektrickém poli. Při výpočtu tunelovacího proudu musí být vzaty v úvahu účinky teploty, hmotnost elektronu v pásmu vodivosti, dielektrická konstanta a

tvar potenciální bariéry. Budeme – li uvažovat zobecněné energetické pásmo struktury kov (elektroda 1) – izolátor – kov (elektroda 2) s obdélníkovou potenciální bariérou výšky ϕ_B s podobnými elektrodami a při aplikaci vysokého pole. Proudová hustota je dána výrazem:

$$J = AE^2 \exp\left(-\frac{B}{E}\right), \quad (3.9)$$

kde

$$A = \frac{em}{8\pi h \phi_B}, \quad (3.10)$$

$$B = \frac{8\pi}{3} * \sqrt{\left(2 \frac{m}{h^2}\right)} * \left(\frac{\phi_B}{e}\right)^{3/2}, \quad (3.11)$$

kde m je hmotnost elektronu v dielektriku a ϕ_B je výška bariéry v injekční elektrodě

Z rovnice (3.9) lze vyjádřit logaritmickou závislost $\ln(J/E^2)$ v porovnání s $(1/E)$. Tato závislost by měla být, pokud je Fowler-Nordheimův jev převládající, lineární a klesající. Tato závislost se nazývá Fowler-Nordheimův diagram a lze z něho experimentálně zjistit parametry A a B [22].

4 PRAKTICKÁ ČÁST

Tato kapitola se zabývá praktickým zkoumáním polyanilinu ve formě emeraldinová báze (PANI_{EB}). Na úvod je zde popsána příprava vzorků pro měření. Následuje popis měřících metod. Na závěr jsou zde uvedeny naměřené hodnoty.

4.1 Příprava vzorků

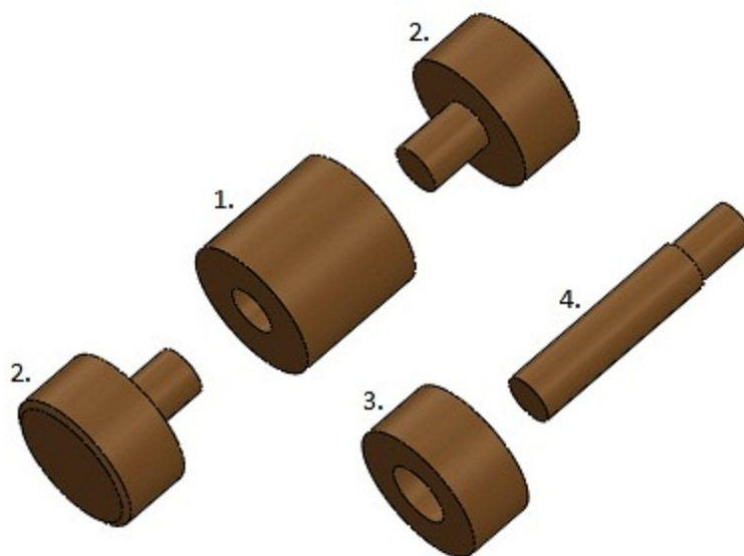
4.1.1 Příprava polyanilinu

Polyanilin byl připraven nejjednodušším způsobem, který popisuje např. RNDr. Jaroslav Stejskal, CSc. ve své práci [3]. Polyanilin byl připraven oxidací 0,2M anilinu hydrochloridu za pomoci peroxydvojsíranu amonného.

Nejprve bylo rozpuštěno 5,18 g (200 mmol) anilinu hydrochloridu ve 100 ml vody a odděleně 11,42 g (250 mmol) peroxydvojsíranu amonného také ve 100 ml vody. Po důkladném promíchání na magnetické míchačce byly oba roztoky smíchány dohromady. Po smísení obou roztoků došlo přibližně po 10 minutách k polymeraci a zvýšení teploty roztoku. Postupem reakce roztok nejprve zmodral za vzniku anilinových oligomerů. Výsledný roztok byl polymerován po dobu 24 hodin. Po skončení reakce byl získán tmavozelený emeraldin. Po ukončení polymerace byla pomocí membránové vývěvy přes filtrační papír odfiltrována tekutina. Výsledná sraženina byla poté prolita 100 ml acetonu. Aby došlo k odstranění nezreagovaných monomerů, byla sraženina prolita s roztokem 100 ml 1M HCl (8ml 36% HCl a 92ml vody). Přebytná tekutina byla odsáta membránovou vývěvou. Po tomto byla sraženina seškrábnutá skalpelem z filtračního papíru a přenesena do kádinky, kde byla smísena se 150 ml 1M NH₄OH (22 ml 25 % NH₄OH a 128 ml vody) a míchána na magnetické míchačce po dobu dvou hodin, aby došlo k dedopování polymeru a my jsme tak získali tmavě modrou nevodivou emeraldinovou bázi. Po dokončení dedopování byla opět přebytná tekutina odsáta membránovou vývěvou. Sraženina byla ještě propláchnuta 250 ml vody. Získaný produkt byl vložen do pece a sušen při teplotě 60 °C po dobu 30 minut, aby došlo k odstranění vlhkosti. Nakonec byl získaný polianilin uložen do vakuové pece a na 24 hodin a usušen. Po usušení jsme získali 3,3824 g emeraldinové báze.

4.1.2 Lisování pelet

Pro sledování elektrické vodivosti PANI-EB v elektrickém poli byly vytvořeny vzorky ve formě pelet. Pelety byly lisovány ve speciálním lisovacím pouzdře (viz. Obr. 4.1), do kterého bylo vloženo vždy 0,1 g PANI-EB. Lisovací přípravek se skládal z pěti částí. Konkrétně z lisovacího pouzdra (1), do kterého byly shora a zdola zasunuty lisovací trny (2). Mezi ně se vkládá lisovaný materiál. Poslední dvě části, prstenec (3) a čep (4) slouží k vytlačení pelety z pouzdra po vylisování.



Obr. 4.1 Lisovací pouzdro pro lisování pelet

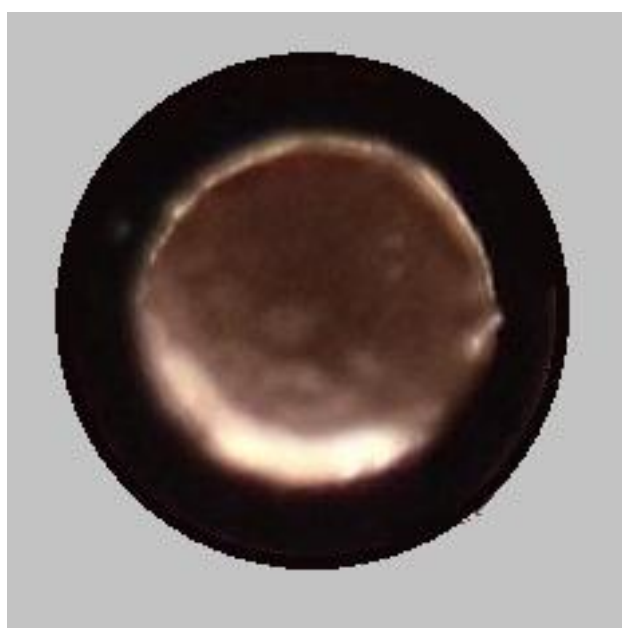
Pelety byly lisovány na univerzálním zkušebním stoju LabTest 3.100 od firmy LaborTech. Tímto strojem bylo na lisovací pouzdro působeno silou 40 kN po dobu 2 minut, což při ploše vzorku $153,9 \text{ mm}^2$ odpovídá tlaku přibližně 260 MPa. Výsledné válcové pelety měli průměr 14 mm a tloušťku okolo 0,5 mm. Z vyrobeného polyanilinu byly vytvořeny 3 pelety.

Výsledná tloušťka byla změřena mikrometrem a určena průměrem z tří měření. Výsledné tloušťky jednotlivých pelet jsou zobrazeny v tabulce 4.1.

Tab. 4.1 Tloušťky jednotlivých vzorků

Označení vzorku	Tloušťka 1[mm]	Tloušťka 2[mm]	Tloušťka 3[mm]	Průměrná tloušťka[mm]
PANI_EB_1	0,522	0,527	0,526	0,525
PANI_EB_2	0,528	0,533	0,532	0,531
PANI_EB_3	0,526	0,527	0,528	0,527

Aby bylo možné na pelety aplikovat elektrické pole, byly na nich vytvořeny elektrody nalepením tenké měděné fólie (viz. Obr. 4.2).



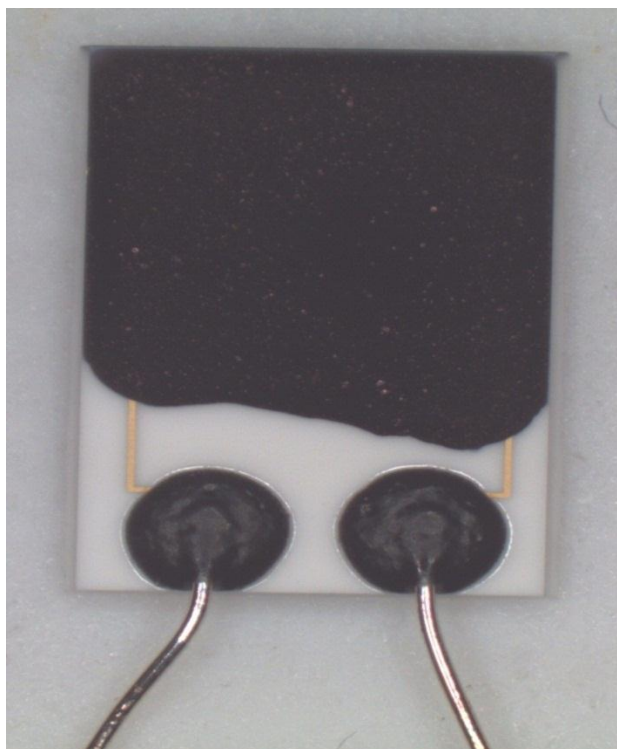
Obr. 4.2 Peleta PANI_EB polepená měděnou fólií

4.1.3 Příprava tenkých vrstev

Pro sledování vlivu tloušťky materiálu na jeho vodivost byly vytvořeny vzorky tenkých vrstev. Pro vytvoření tenkých vrstev musel být nejprve vytvořen 4% PANI-EB polyanilinu. Jako rozpouštědlo byl použit N-methylpyrrolidon. Konkrétně bylo rozpuštěno 200 mg PANI-EB v 5 ml N-methylpyrrolidonu. Výsledný roztok byl poté vložen 10 minut na třepačku a následně míchán po dobu 10 minut na ultrazvukovém homogenizátoru Sonopuls HD 2070 na 16 % výkonu, aby došlo k rozbití agregovaných částic. Po homogenizaci byla vytvořena kontrolní vrstva na sklo. Následně na to byl roztok ještě přefiltrován přes stříkačkový filtr 0,45 μm kvůli odstranění zbylých nerozpuštěných částí.

Takto přefiltrovaný roztok byl nanesen technikou “drop coating” na interdigitální substrát a usušen v peci na 70 °C. Tímto způsobem byly vytvořeny 3 vzorky.

Interdigitální substrát s nanesenou tenkou vrstvou byl vložen pod mikroskop a nasnímán. Tento snímek je zobrazen na Obr. 4.3.



Obr. 4.3 Substrát s nanesenou tenkou vrstvou PANI_EB

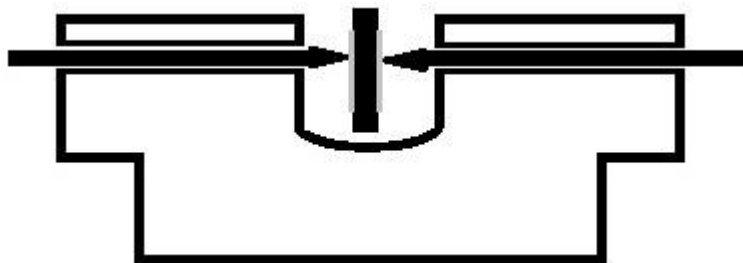
4.2 Metody měření

Pro sledování změny vodivosti PANI_EB při působení elektrického pole byly na vzorcích změřeny stejnosměrné volt-ampérové charakteristiky.

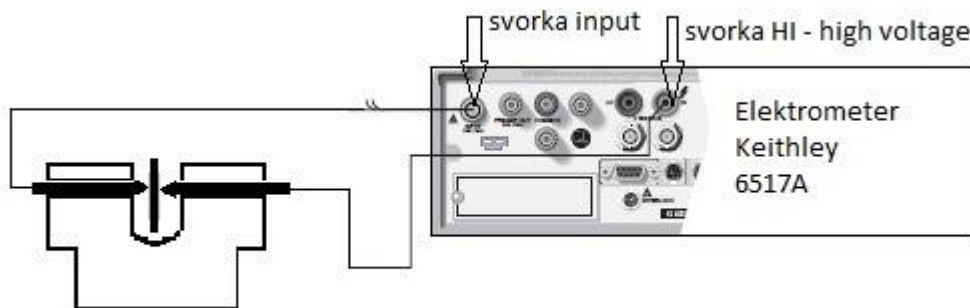
4.2.1 Měření volt - ampérových charakteristik pelet

Měření jednotlivých vzorků bylo provedeno v rozsahu napětí od -1000 V do +1000 V. K měření byl použit elektrometr Keithley 6517A, který sloužil také jako zdroj napětí. Na elektrometr byl připojen elektrodový systém. Tento systém byl zhotoven z teflonu, do kterého byly zasunuty dva mosazné hroty, které tvořily elektrody. Mezi tyto elektrody byly umístěny

jednotlivé měřené vzorky. Elektrodotový systém v řezu je zobrazen na obr. 4.4. Schéma zapojení je zobrazeno na Obr. 4.5.



Obr. 4.4 Elektrodotový systém v řezu



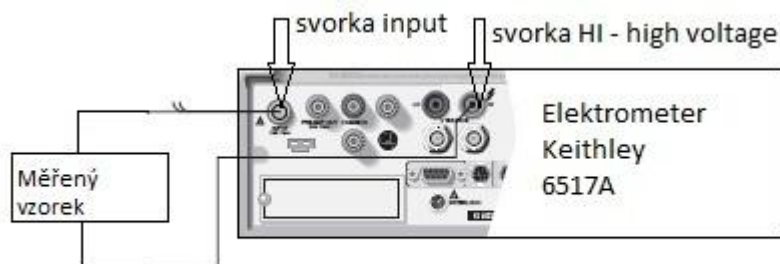
Obr. 4.5 Schéma zapojení pro měření V-A charakteristik pelet, převzato a upraveno z [23]

Samotné měření vybraných vzorků probíhalo tak, že na elektrometru byly nastavovány hodnoty napětí a odečítány hodnoty proudu. Hodnoty napětí byly nastavovány s krokem 5 V do hodnoty 20 V. Do hodnoty 60 V byl krok 10 V. V rozsahu 60 V – 500 V byly hodnoty nastavovány s krokem 20 V. Od 500 V do 1000 V bylo krokováno po 50 V. Měření V-A charakteristik bylo provedeno při různých teplotách, aby bylo možné ověřit vliv teploty na elektrickou vodivost vzorků. Po změření při teplotě 25 °C byl elektrodotový systém s měřeným vzorkem vložen do pece a byly změřeny V-A charakteristiky při teplotách 50 a 75 °C.

Poté byla na vzorcích změřena vodivost v závislosti na teplotě pro různé hodnoty napětí. Konkrétně byly vzorky vloženy do pece a postupně zahřáty z 30 °C na 100 °C s krokem 5 °C. Při každé hodnotě teploty byly po ustálení odečteny hodnoty proudu. Měření bylo provedeno při hodnotách napětí 500 V a 1000 V, tzn. pro intenzity pole 0,95 kV/mm a 1,9 kV/mm.

4.2.2 Měření volt - ampérových charakteristik tenkých vrstev

Měření jednotlivých vzorků bylo provedeno v rozsahu napětí od -200 V do +200 V. K měření byl použit opět elektrometr Keithley 6517A. Na elektrometr byly připojeny přímo jednotlivé měřené vzorky. Schéma zapojení je zobrazeno na Obr. 4.6.



Obr. 4.6 Schéma zapojení pro měření V-A charakteristik tenkých vrstev, převzato a upraveno z [23]

Samotné měření vybraných vzorků probíhalo tak, že na elektrometru byly nastavovány hodnoty napětí a odečítány hodnoty proudu. Hodnoty napětí byly nastavovány s krokem 5 V do hodnoty 20 V. Do hodnoty 60 V byl krok 10 V. V rozsahu 60 V – 200 V byly hodnoty nastavovány s krokem 20 V. Měření V-A charakteristik bylo provedeno při různých teplotách, a to při 25 °C, 50 °C a 75 °C.

Poté byla také na vzorcích změřena vodivost v závislosti na teplotě pro různé hodnoty napětí. Konkrétně byly vzorky vloženy do pece a postupně zahřáty z 30 °C na 100 °C s krokem 5 °C. Při každé hodnotě teploty byly odečteny hodnoty proudu. Měření bylo provedeno při hodnotách napětí 50 V a 100 V, tzn. pro intenzity pole 2 kV/mm a 4 kV/mm.

4.2.3 Vliv teplotního žhání

Žhání polyanilinu při různých teplotách způsobí zevní i vnitřní změny. Mezi vnější změny patří zejména odstranění dopantů. Vnitřní strukturální změny se při žhání mohou projevit oxidací, řetězovým rozštěpením, příčnou vazbou nebo dalšími chemickými reakcemi. Všechny tyto změny mají vliv na jeho vodivost. Žhání může mít vliv také na elektroaktivitu a molekulární strukturální změny vedení [24][25].

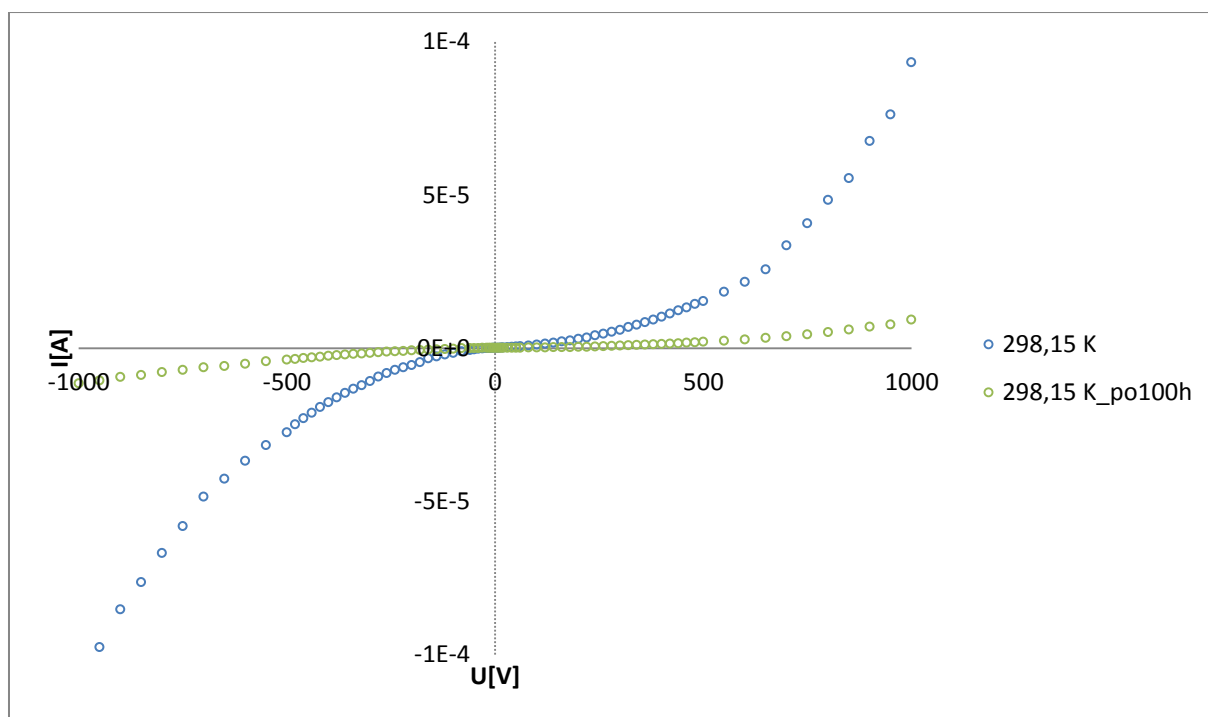
Pro ověření vlivu teplotního žhání byly vzorky umístěny do vakuové pece, kde byly zahřáty na teplotu 100 °C. Ve vakuové peci byly ponechány po dobu 100 hodin. Po 100 hodinách byly vzorky vyjmuty a bylo na nich opět provedeno měření V-A charakteristik a vliv vodivosti v závislosti na teplotě, jak pro pelety, tak pro tenké vrstvy.

4.3 Naměřená data

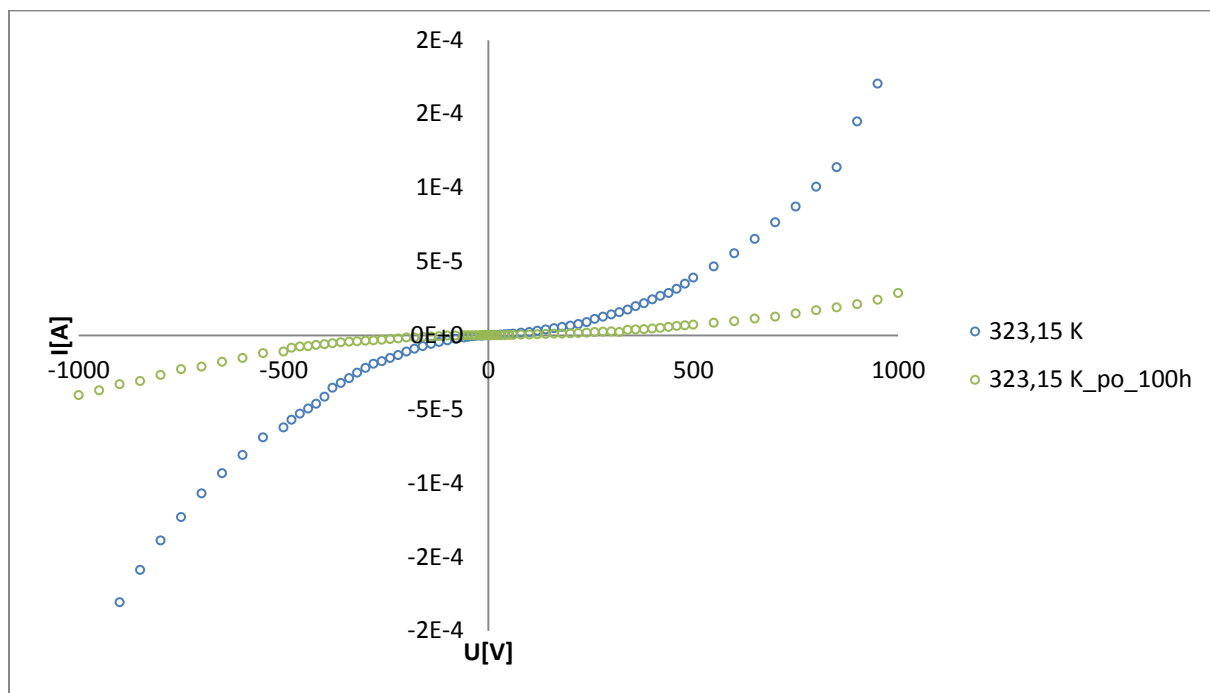
Tato kapitola se zabývá samotnými naměřenými daty, jejich interpretací, porovnáním a zhodnocením.

4.3.1 Měření na peletách

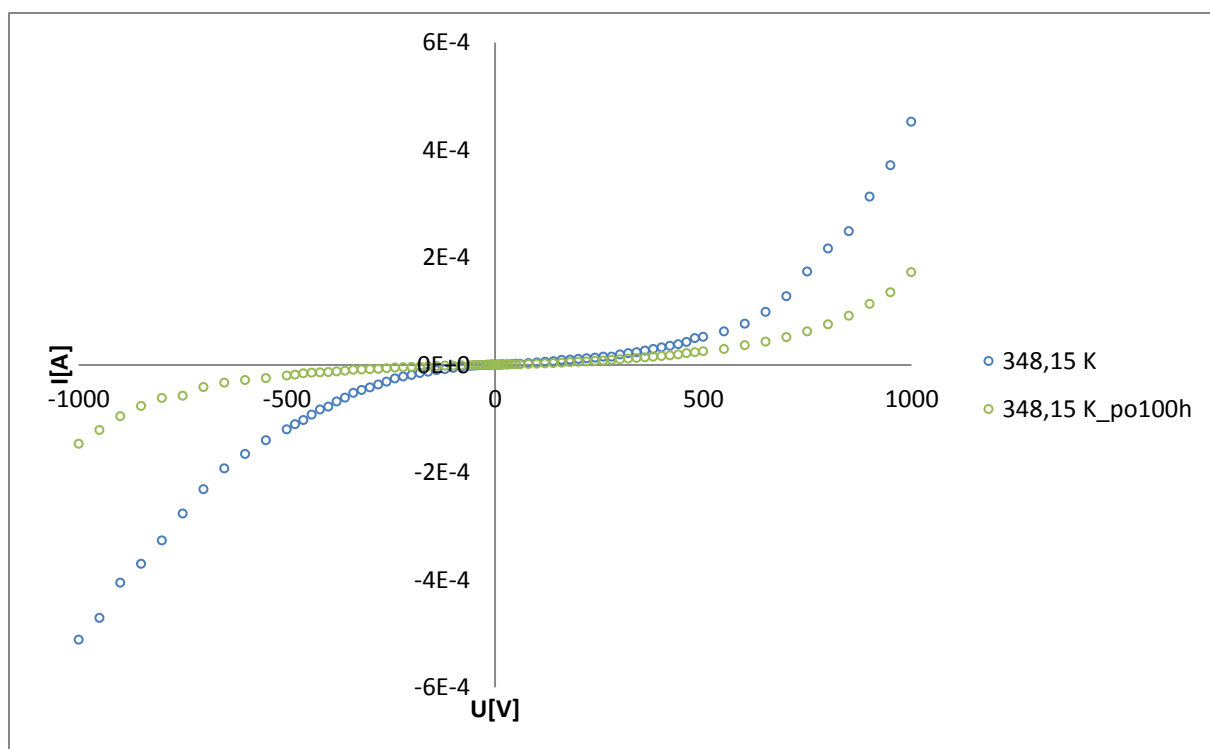
Vzhledem k tomu, že výsledné charakteristiky vzorků pelet se výrazně neliší, budou pro ilustraci uvedeny pouze ukázky jednoho ze vzorků. Všechny ostatní grafy, tabulky a naměřené hodnoty budou uloženy v textových souborech na příloženém CD.



Obr. 4.1 V-A charakteristiky pro PANI_EB ve formě pelety před žháním (modrá) a po 100 h žhání (zelená)



Obr. 4.2 V-A charakteristiky pro PANI_EB ve formě pelety před žiháním (modrá) a po 100 h žihání (zelená)

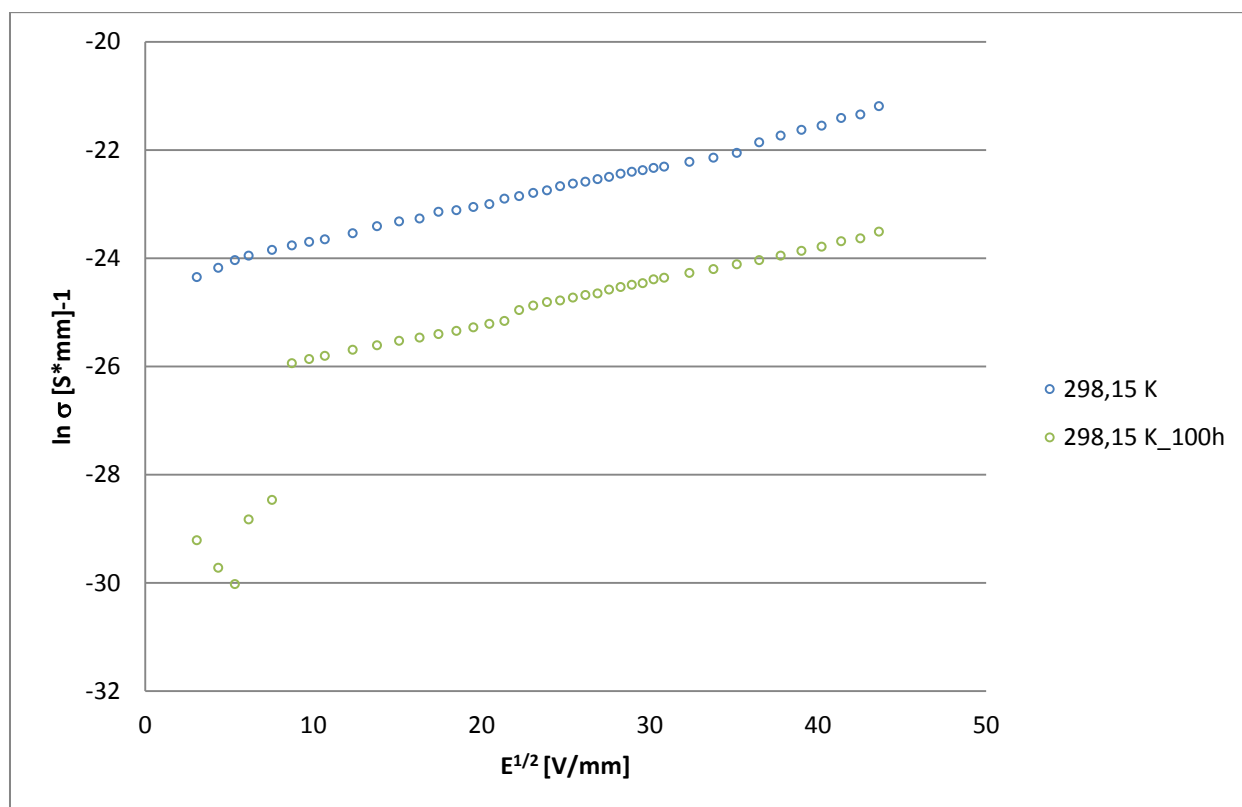


Obr. 4.3 V-A charakteristiky pro PANI_EB ve formě pelety pelety před žiháním (modrá) a po 100 h žihání (zelená)

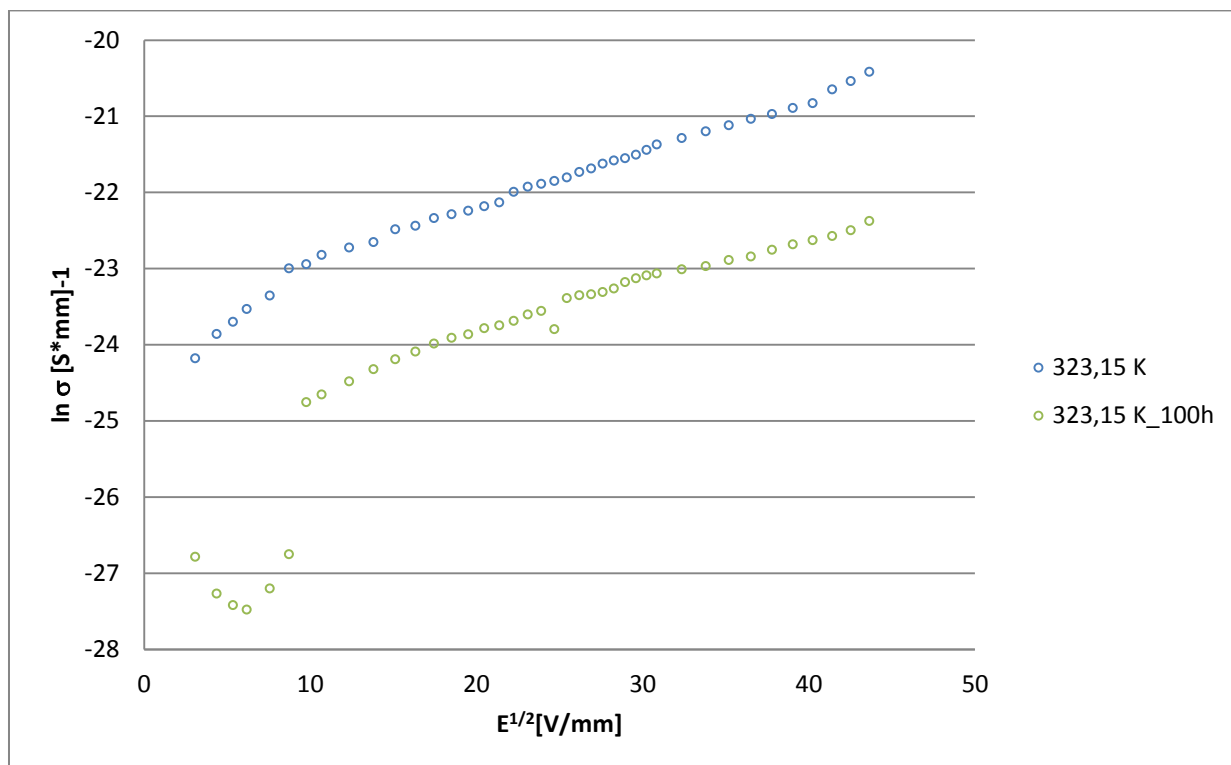
Z obr. 4.1, 4.2 a 4.3 je patrné, že volt-ampérové charakteristiky jsou v I. a III. kvadrantu symetrické. Tato skutečnost byla ověřena porovnáním hodnot. Vzhledem k tomuto faktu budou dále interpretovány a pro výpočty použity pouze hodnoty z I. kvadrantu.

Z těchto hodnot byly vytvořeny grafy pro Pool-Frenkelovu a Schottkyho závislost, a také grafy pro Fowler-Nordheimovo tunelování a grafy pro proudy omezené prostorovým nábojem. Z tohoto důvodu byla z naměřených hodnot vypočítána měrná elektrická vodivost a proudová hustota a jejich hodnoty přirozeného logaritmu. Dále jsou zde uvedeny grafy pro teploty 298,15 K, 323,15 K a 348,15 K a v závislosti na teplotním žhání.

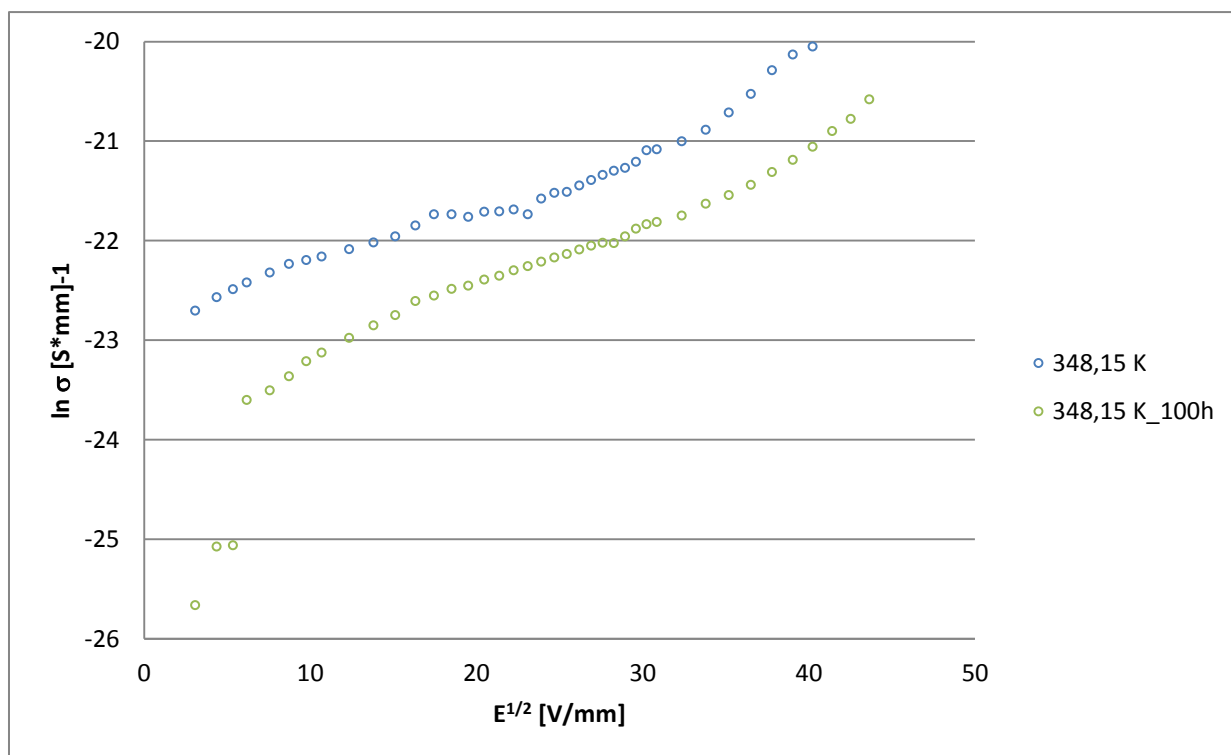
Pool-Frenkelovy diagramy



Obr. 4.4 Pool-Frenkelův diagram pro PANI_EB ve formě pelety před žháním (modrá) a po 100 h žhání (zelená)



Obr. 4.5 Pool-Frenkelův diagram pro PANI_EB ve formě pelety před žiháním (modrá) a po 100 h žihání (zelená)



Obr. 4.6 Pool-Frenkelův diagram pro PANI_EB ve formě pelety před žiháním (modrá) a po 100 h žihání (zelená)

Z Poole-Frenkelova diagramu můžeme vidět, že se jedná o logaritmickou závislost vodivosti na odmocnině z intenzity elektrického pole, což vychází z rovnice (3.7).

$$\ln\left(\frac{J_{PF}}{E}\right) = \frac{\beta_{PF}}{2kT} \sqrt{E} + \left[\ln\sigma_0 - \frac{q\Phi}{2kT}\right],$$

Její lineární průběh ve kterékoli části značí existenci Poole-Frenkelova efektu. Charakteristika vzorku před teplotním žiháním je lineární v celém rozsahu hodnot při teplotě 298,15 K a téměř lineární při teplotách 323,15 K a 348,15 K. To značí přítomnost Poole-Frenkelova efektu, ale také přítomnost ještě efektu dalšího. V úvahu lze brát nejen Schottkyho efekt, ale také proudy omezené prostorovým nábojem.

Po 100 hodinovém žihání je přítomnost dalšího efektu již více patrná. Charakteristika vzorku je lineární pro vyšší intenzity pole od ≈ 76 V/mm (40 V) při 298,15 K. Pro teplotu 323,15 K Má charakteristika lineární průběh od ≈ 95 V/mm (50 V). U teploty 348,15 K je charakteristika lineární od ≈ 38 V/mm (20 V).

Jak je patrné, průběhy se liší v absolutních hodnotách, ale směrnice jsou velice podobné

To, který z efektů je převažující určíme ze strmestního koeficientu β (tab. 4.2), který vypočítáme ze směrníc lineárních částí přímek podle vztahu:

$$\beta = (k_B T) * k_p, \quad (4.1)$$

kde k_p je směrnice přímky. Obecně lze strmestní faktor β vyjádřit takto [26]:

$$\beta = \sqrt{\frac{e^3}{\pi \epsilon_r \epsilon_0 d}}, \quad (4.2)$$

Za ϵ_r byla dosazena hodnota 6,6 [27] a byla spočítána teoretická hodnota koeficientů β_S a β_{PF} , přičemž platí, že $\beta_{PF} = 2\beta_S$.

Tab. 4.2 Výsledné koeficienty β

teplota [K]	Označení vzorku	experimentálně zjištěný β		Teoretický β_{sr}	Teoretický β_{pf}
		před žiháním	po žihání		
298,15	vzorek 1	$2,92 \cdot 10^{-22}$	$2,88 \cdot 10^{-22}$	$1,03 \cdot 10^{-22}$	$2,06 \cdot 10^{-22}$
	vzorek 2	$2,88 \cdot 10^{-22}$	$2,88 \cdot 10^{-22}$		
	vzorek 3	$2,88 \cdot 10^{-22}$	$2,88 \cdot 10^{-22}$		
323,15	vzorek 1	$3,17 \cdot 10^{-22}$	$3,12 \cdot 10^{-22}$		
	vzorek 2	$3,12 \cdot 10^{-22}$	$1,78 \cdot 10^{-22}$		
	vzorek 3	$2,68 \cdot 10^{-22}$	$8,92 \cdot 10^{-22}$		
348,15	vzorek 1	$3,36 \cdot 10^{-22}$	$3,36 \cdot 10^{-22}$		
	vzorek 2	$3,36 \cdot 10^{-22}$	$1,92 \cdot 10^{-22}$		
	vzorek 3	$3,36 \cdot 10^{-22}$	$3,84 \cdot 10^{-22}$		

Z Tab. 4.2 je patrné, že experimentálně zjištěné koeficienty před žiháním se blíží hodnotě teoretického koeficientu strmosti pro Poole-Frenkelův efekt. Hodnoty koeficientů β po žihání se výrazně nemění. Z toho plyne, že se nemění ani vodivostní mechanismus. Změní se pouze vodivost ($\ln\sigma_0$).

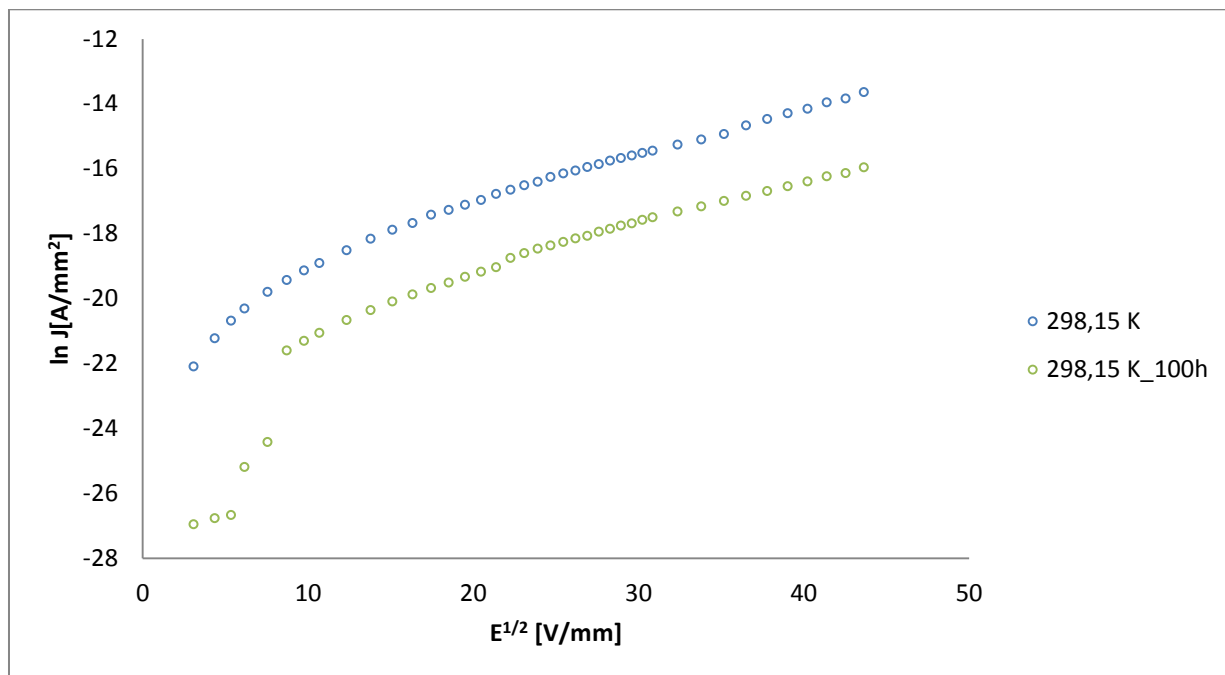
Z těchto koeficientů byla podle rovnice (4.2) zpětně dopočítána relativní permitivita ϵ_r . Její hodnoty jsou uvedeny v tabulce 4.3.

Z grafů je také patrné, že vodivost se v závislosti na teplotním žihání snižuje.

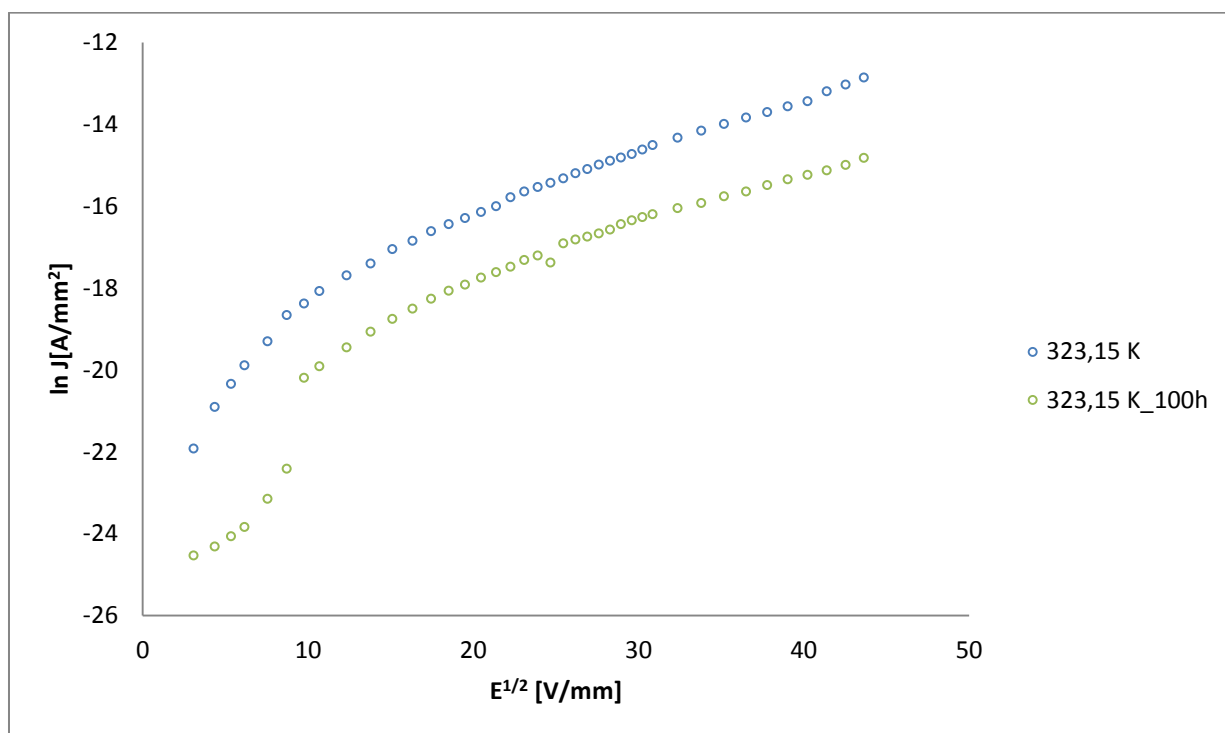
Tab. 4.3 Relativní permitivity

teplota [K]	Označení vzorku	ϵ_r vypočteno zpětně z β_{PF}	
		před žiháním	po žihání
298,15	vzorek 1	3,30	3,39
	vzorek 2	3,36	3,36
	vzorek 3	3,38	3,38
323,15	vzorek 1	2,81	2,89
	vzorek 2	2,86	8,75
	vzorek 3	3,92	3,53
348,15	vzorek 1	2,49	2,49
	vzorek 2	2,46	7,54
	vzorek 3	2,48	1,90

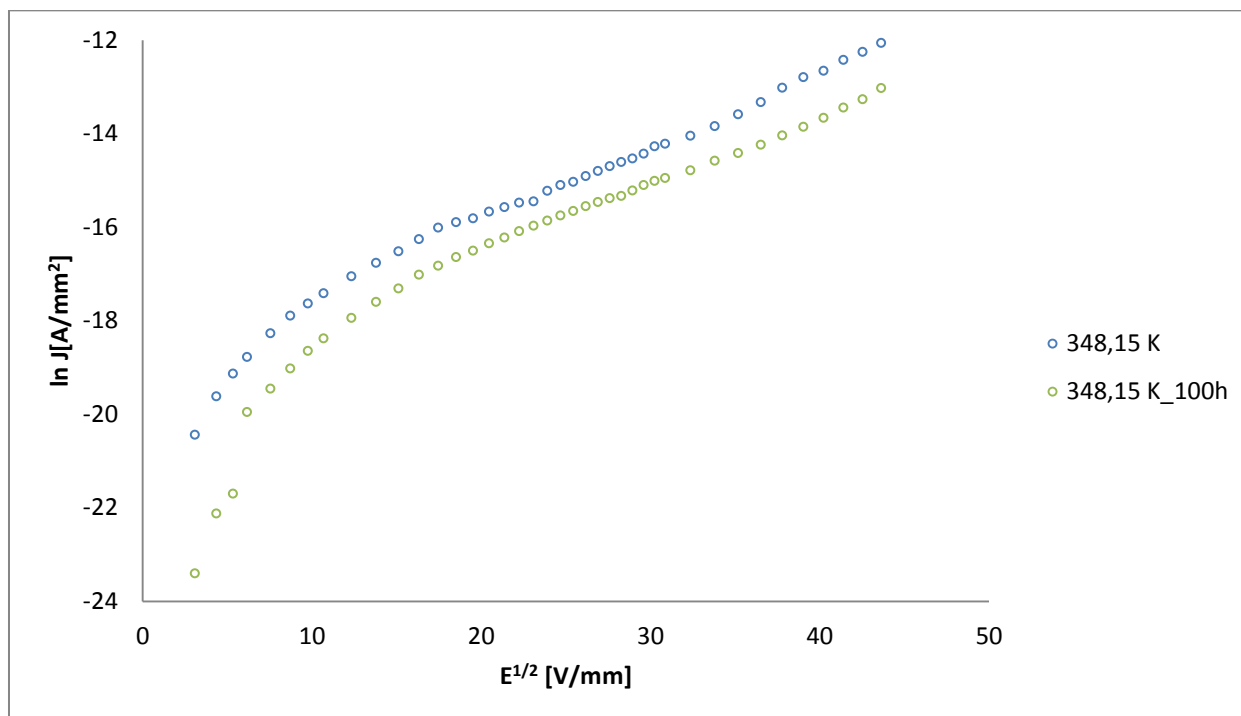
Hodnoty ϵ_r se pohybují v rozsahu teoretických hodnot pro polyanilin.

Schottkyho diagramy

Obr. 4.7 Schottkyho diagram pro PANI_EB ve formě pelety před žíháním (modrá) a po 100 h žíhání (zelená)



Obr. 4.8 Schottkyho diagram pro PANI_EB ve formě pelety před žíháním (modrá) a po 100 h žíhání (zelená)



Obr. 4.9 Schottkyho diagram pro PANI_EB ve formě pelety před žiháním (modrá) a po 100 h žihání (zelená)

Ze Schottkyho diagramu můžeme vidět, že se jedná o logaritmickou závislost proudové hustoty na odmocnině z intenzity, což vychází z rovnice (3.4).

$$\ln(J_s) = \frac{\beta}{kT} \sqrt{E} + \left[\ln(A^* T^2) - \frac{q\Phi_s}{kT} \right],$$

Její lineární průběh ve kterékoli části značí existenci Schottkyho efektu. Charakteristika vzorku před teplotním žiháním však není lineární v celém rozsahu hodnot. To značí přítomnost Schottkyho efektu, ale také přítomnost ještě efektu dalšího. Z průběhů uvedených výše lze usuzovat na Poole-Frenkelův efekt. V úvahu lze však brát i proudy omezené prostorovým nábojem.

Po 100 hodinovém žihání je přítomnost dalšího efektu již více patrná. Charakteristika vzorku je lineární pro vyšší intenzity pole od ≈ 76 V/mm (40 V) při 298,15 K. Pro teplotu 323,15 K má charakteristika lineární průběh od ≈ 95 V/mm (50 V). U teploty 348,15 K je charakteristika lineární od ≈ 190 V/mm (100 V).

Jak je patrné, průběhy se opět liší v absolutních hodnotách, ale směrnice jsou velice podobné.

To, který z efektů je převažující určíme ze strmosti koeficientu β , který opět vypočítáme ze směrnice lineární části přímk. Hodnoty jsou uvedené v tabulce 4.4. Z grafů je také patrné, že se proudová hustota v závislosti na teplotě snižuje.

Tab. 4.4 Výsledné koeficienty strmosti

teplota [K]	Označení vzorku	experimentálně ověřený β		Teoretický β_{sr}	Teoretický β_{pf}
		před žiháním	po žihání		
298,15	vzorek 1	$6,58 \cdot 10^{-22}$	$6,58 \cdot 10^{-22}$	$1,03 \cdot 10^{-22}$	$2,06 \cdot 10^{-22}$
	vzorek 2	$5,76 \cdot 10^{-22}$	$5,34 \cdot 10^{-22}$		
	vzorek 3	$6,58 \cdot 10^{-22}$	$6,17 \cdot 10^{-22}$		
323,15	vzorek 1	$7,14 \cdot 10^{-22}$	$6,68 \cdot 10^{-22}$		
	vzorek 2	$6,69 \cdot 10^{-22}$	$5,79 \cdot 10^{-22}$		
	vzorek 3	$7,14 \cdot 10^{-22}$	$6,24 \cdot 10^{-22}$		
348,15	vzorek 1	$7,21 \cdot 10^{-22}$	$7,20 \cdot 10^{-22}$		
	vzorek 2	$6,73 \cdot 10^{-22}$	$4,32 \cdot 10^{-22}$		
	vzorek 3	$7,69 \cdot 10^{-22}$	$7,68 \cdot 10^{-22}$		

Z Tab. 4.4 je patrné, že experimentálně zjištěné koeficienty před žiháním jsou blíže hodnotě teoretického koeficientu strmosti pro Poole-Frenkelův efekt. Hodnoty koeficientů β po žihání se výrazně nemění. Z toho plyne, že se nemění ani vodivostní mechanismus. Změní se pouze proudová hustota ($\ln J$).

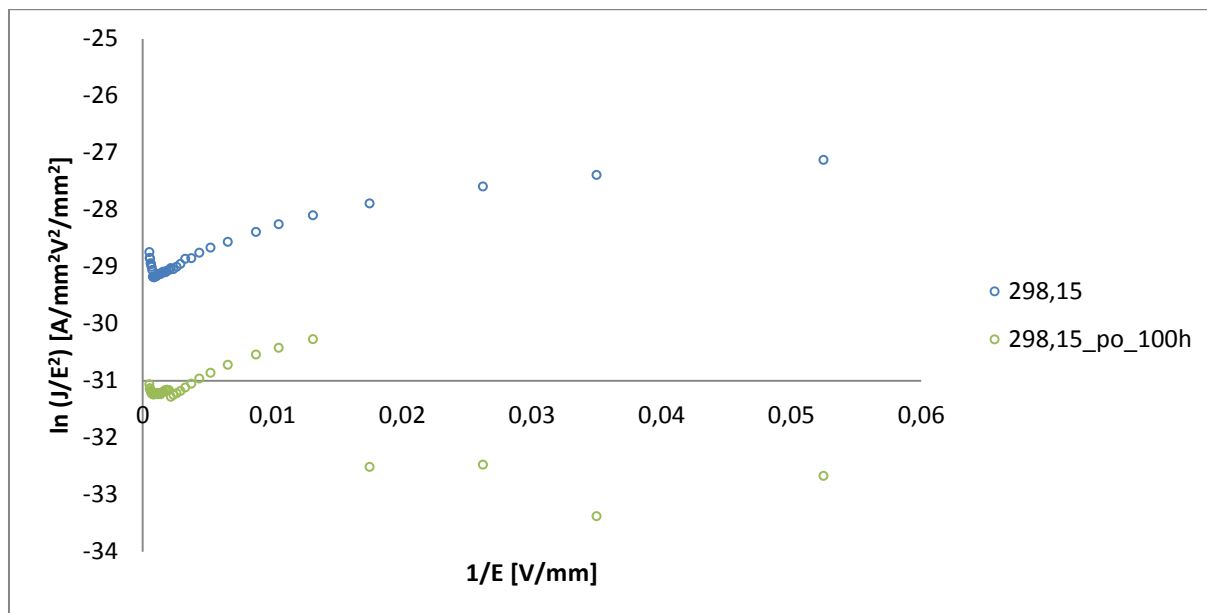
Z těchto koeficientů byla zpětně podle rovnice (4.2) dopočítána relativní permitivita ϵ_r . Její hodnoty jsou uvedeny v tabulce 4.5.

Tab. 4.5 Výsledné koeficienty strmosti

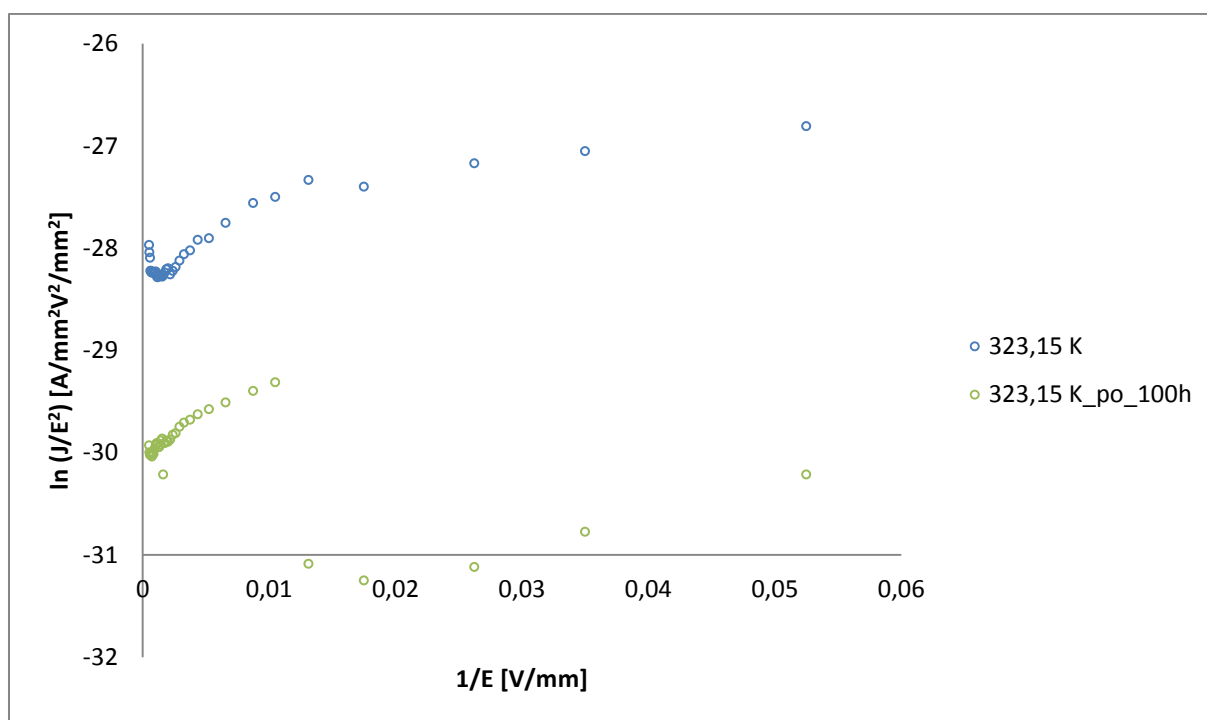
teplota [K]	Označení vzorku	ϵ_r vypočteno zpětně z β_{RS}	
		před žiháním	po žihání
298,15	vzorek 1	$1,62 \cdot 10^{-01}$	$1,62 \cdot 10^{-01}$
	vzorek 2	$2,10 \cdot 10^{-01}$	$2,43 \cdot 10^{-01}$
	vzorek 3	$1,62 \cdot 10^{-01}$	$1,84 \cdot 10^{-01}$
323,15	vzorek 1	$1,38 \cdot 10^{-01}$	$1,57 \cdot 10^{-01}$
	vzorek 2	$1,56 \cdot 10^{-01}$	$2,07 \cdot 10^{-01}$
	vzorek 3	$1,38 \cdot 10^{-01}$	$1,80 \cdot 10^{-01}$
348,15	vzorek 1	$1,36 \cdot 10^{-01}$	$1,36 \cdot 10^{-01}$
	vzorek 2	$1,54 \cdot 10^{-01}$	$3,72 \cdot 10^{-01}$
	vzorek 3	$1,19 \cdot 10^{-01}$	$1,19 \cdot 10^{-01}$

Fyzikálně není pravděpodobné, že by reálná permitivita PANI-EB byla menší, než permitivita vakua. To opět dokazuje, že u pelet převažuje Poole-Frenkelův efekt.

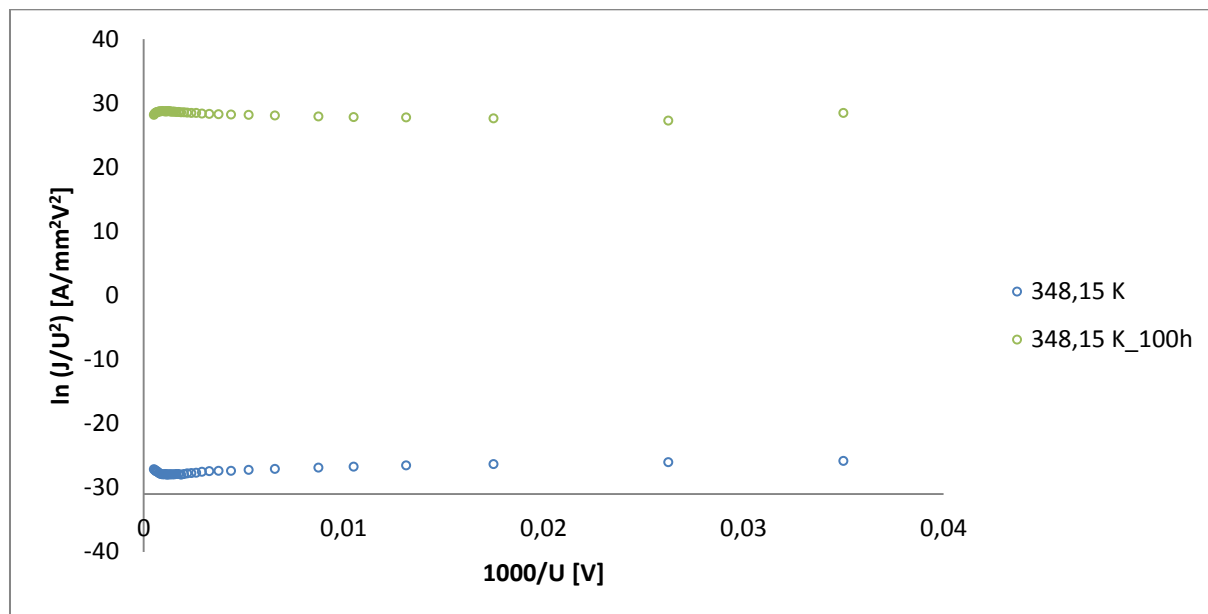
Fowler - Nordheim diagramy



Obr. 4.10 Fowler-Nordheimův diagram pro PANI_EB ve formě pelety před žiháním (modrá) a po 100 h žihání (zelená)



Obr. 4.11 Fowler-Nordheimův diagram pro PANI_EB ve formě pelety před žiháním (modrá) a po 100 h žihání (zelená)



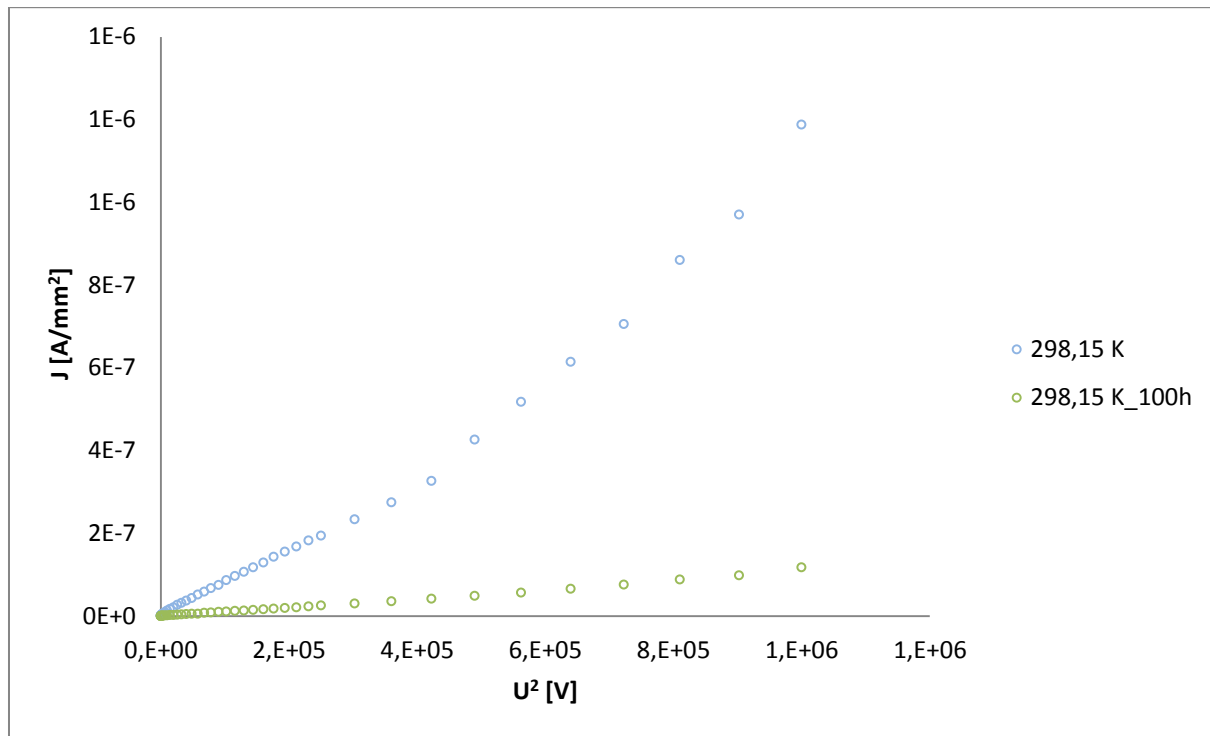
Obr. 4.12 Fowler-Nordheimův diagram pro PANI_EB ve formě pelety před žiháním (modrá) a po 100 h žihání (zelená)

Z Fowler-Nordheimova diagramu můžeme vidět, že se jedná o logaritmickou závislost $\ln(J/E^2)$ v porovnání s $(1/E)$, což vychází z rovnice (3.9).

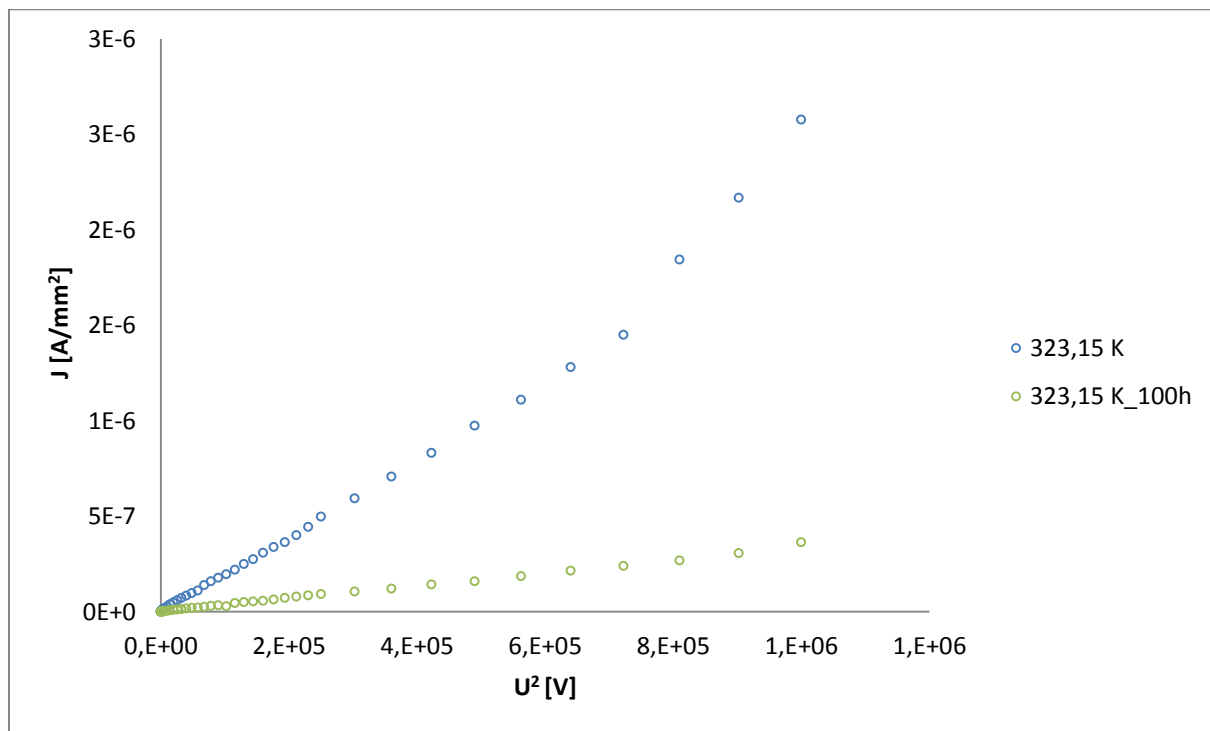
$$J = AE^2 \exp\left(-\frac{B}{E}\right),$$

Podle této rovnice se předpokládá lineární průběh se zápornou směrnici přímky. Z obr. 4.9, 4.10 a 4.11 je patrné, že se nejedná o lineární průběh a směrnice přímky je kladná. Z tohoto faktu lze usuzovat, že se zde Fowler-Nordheimovo tunelování neprojevuje.

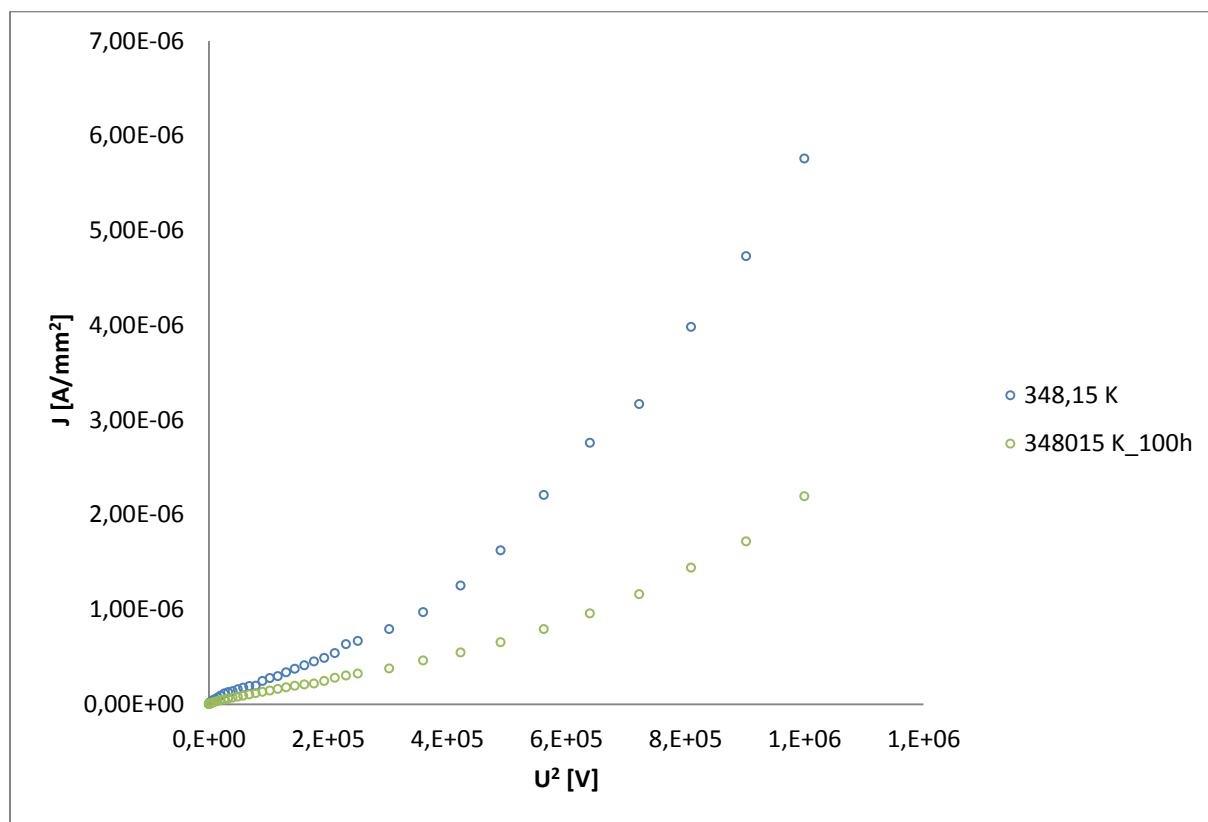
SCLC diagramy



Obr. 4.13 SCLC diagram pro PANI_EB ve formě pelety před žiháním (modrá) a po 100 h žihání (zelená)



Obr. 4.14 SCLC diagram pro PANI_EB ve formě pelety před žiháním (modrá) a po 100 h žihání (zelená)



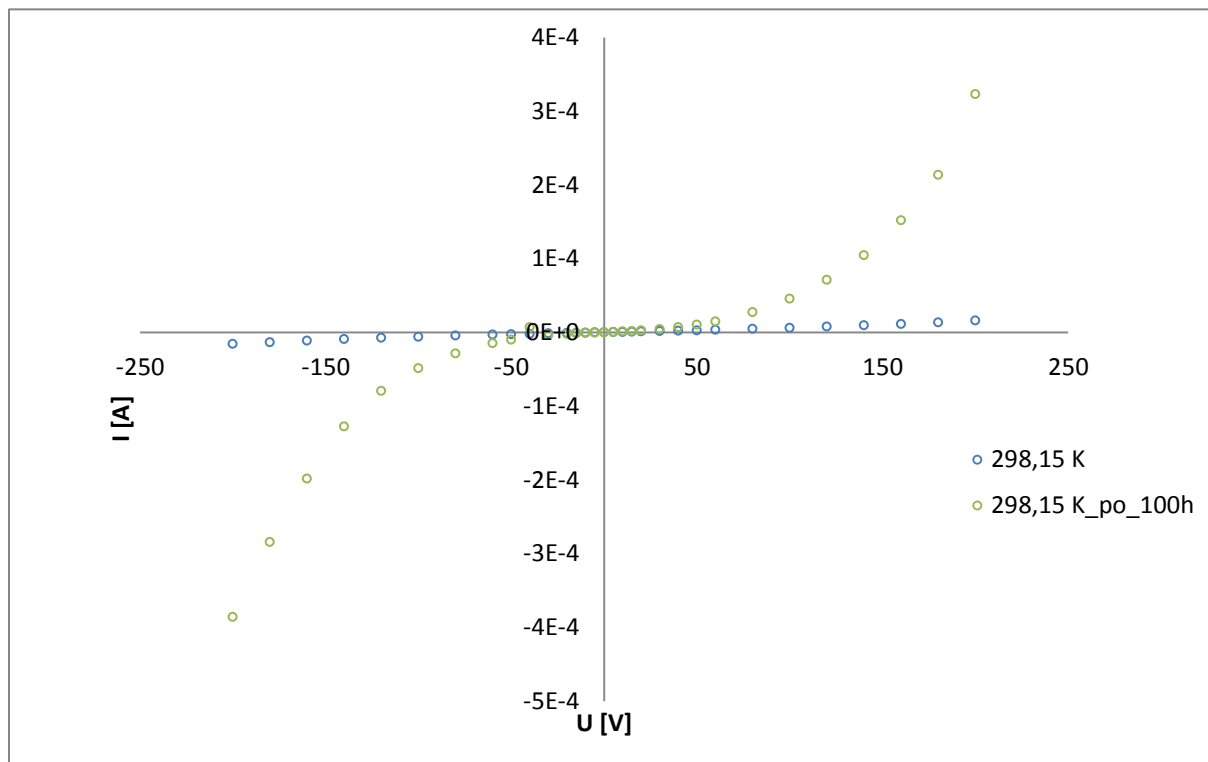
Obr. 4.15 SCLC diagram pro PANI_EB ve formě pelety před žiháním (modrá) a po 100 h žihání (zelená)

Z SCLC diagramu můžeme vidět, že se jedná o závislost proudové hustoty na druhé mocnině napětí, což vychází z rovnice (3.8).

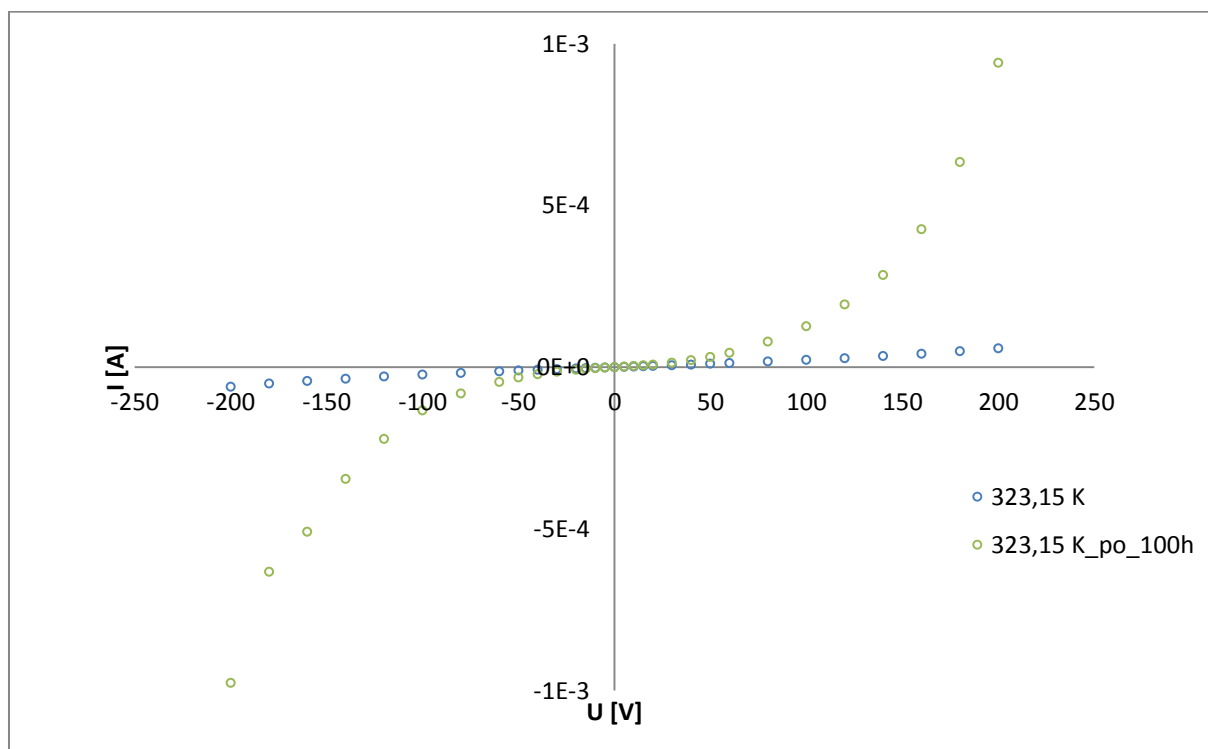
$$J = \frac{9}{8} \mu \epsilon_r \epsilon_0 \frac{U^2}{L^3},$$

Podle této rovnice se předpokládá lineární průběh. Z grafů je vidět, že charakteristika je pro nižší hodnoty intenzity pole do ≈ 114 V/mm (60 V) lineární. Z tohoto faktu lze usuzovat, že se pro nižší hodnoty intenzity je velikost proudu ovlivněna prostorovým nábojem.

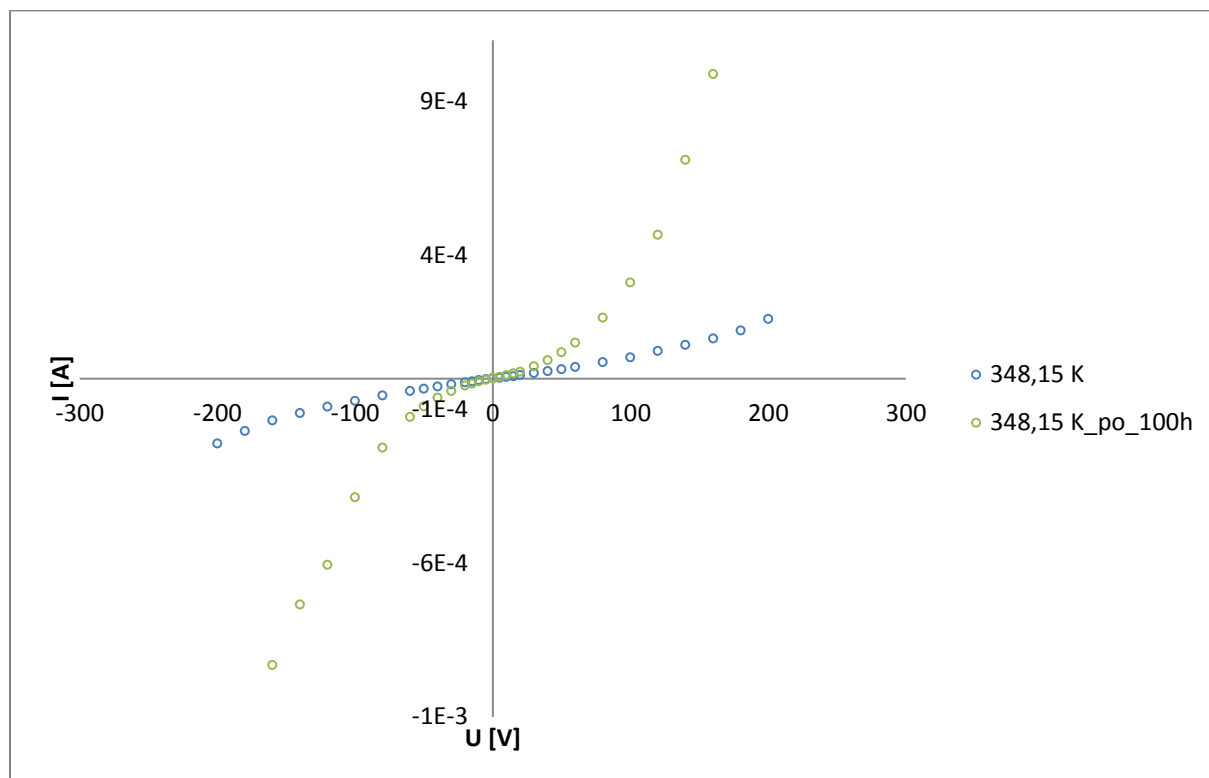
4.3.2 Měření na tenkých vrstvách



Obr. 4.16 V-A charakteristiky pro PANI_EB ve formě tenké vrstvy před žiháním (modrá) a po 100 h žihání (zelená)



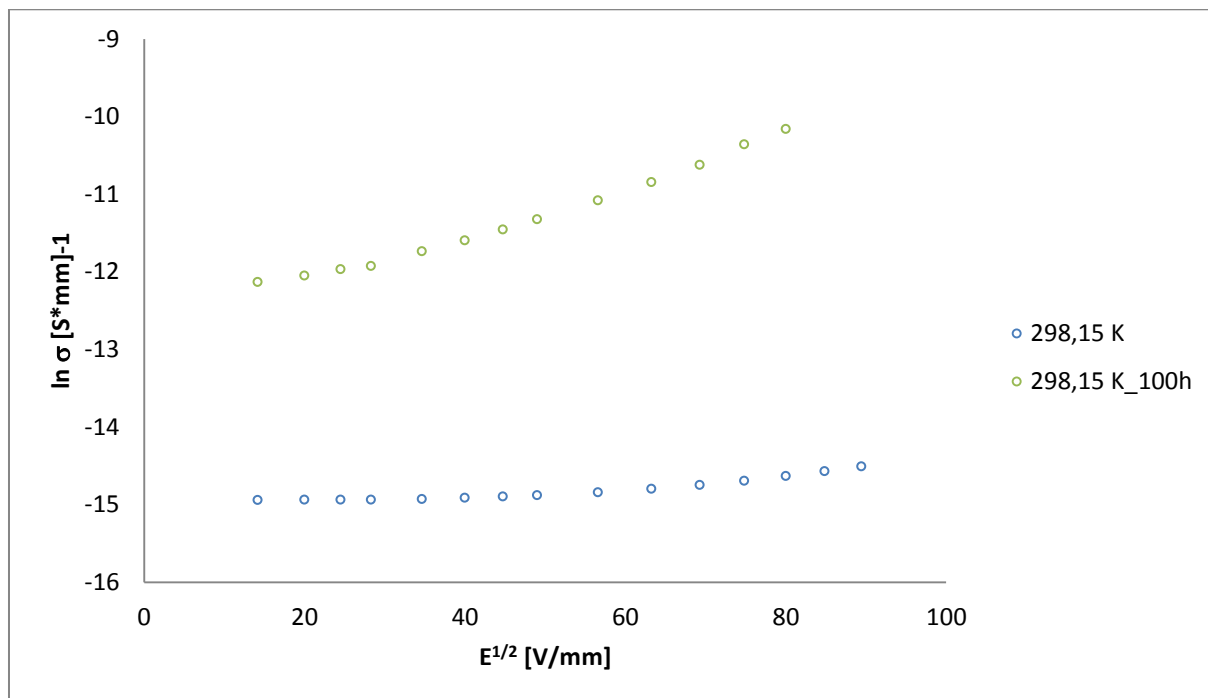
Obr. 4.17 V-A charakteristiky pro PANI_EB ve formě tenké vrstvy před žiháním (modrá) a po 100 h žihání (zelená)



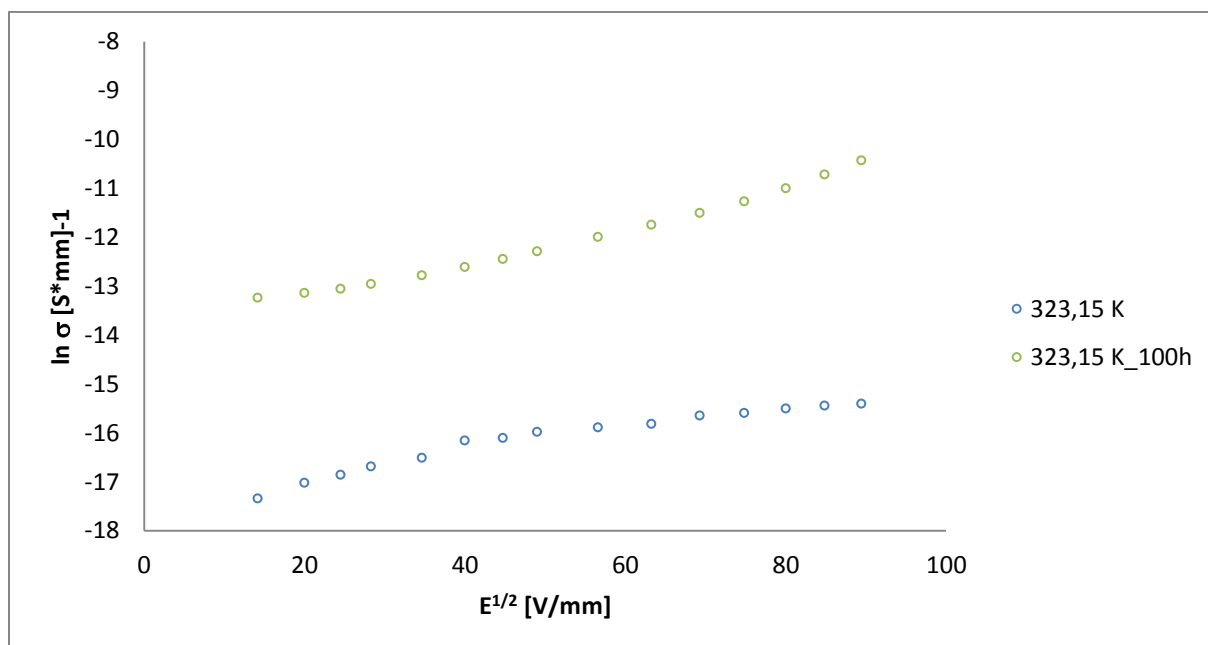
Obr. 4.18 V-A charakteristiky pro PANI_EB ve formě tenké vrstvy před žíháním (modrá) a po 100 h žíhání (zelená)

Stejně jako v u měření na peletách je z obr. 4.17, 4.18 a 4.19 je patrné, že volt-ampérové charakteristiky jsou opět v I. a III. kvadrantu symetrické. Tato skutečnost byla stejně jako v případě pelet ověřena porovnáním hodnot. Vzhledem k tomuto faktu budou dále interpretovány a pro výpočty použity pouze hodnoty z I. kvadrantu.

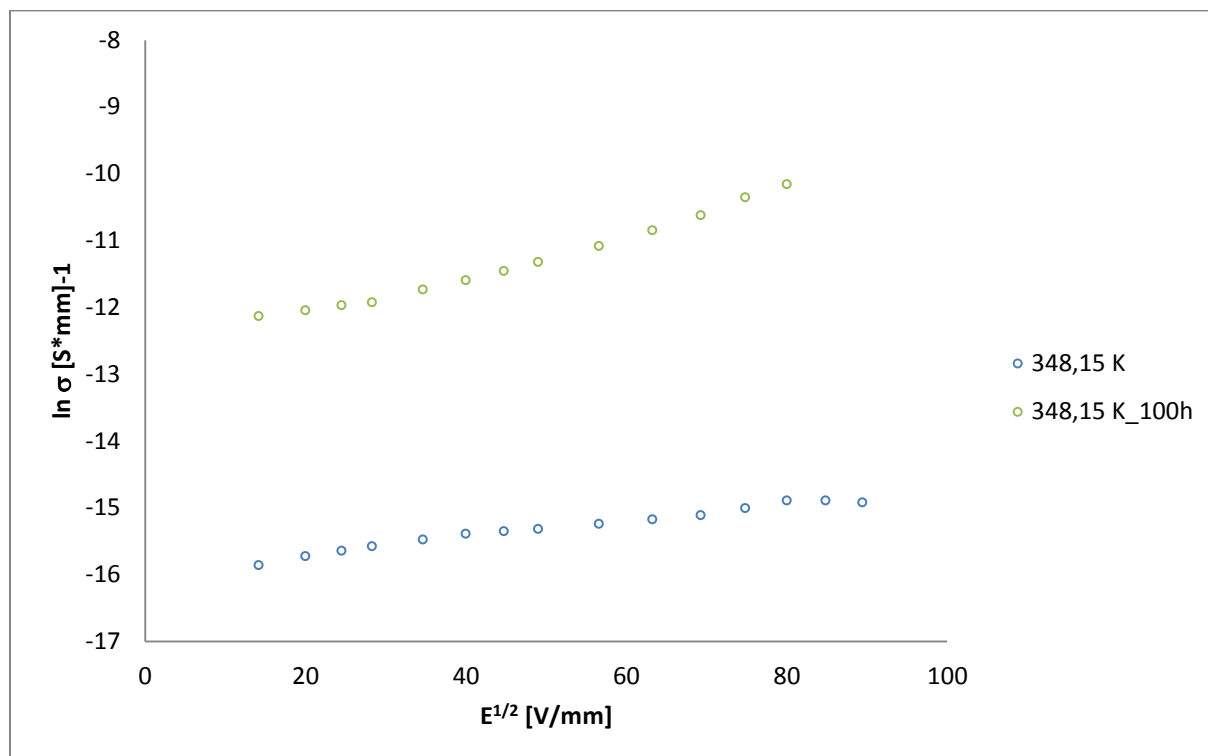
Opět byly vytvořeny grafy pro Pool-Frenkelův a Schottkyho efekt. A také grafy pro Fowler-Nordheimovo tunelování a grafy pro proudy omezené prostorovým nábojem. Z tohoto důvodu byla z naměřených hodnot vypočítaná měrná elektrická vodivost a proudová hustota a jejich hodnoty přirozeného logaritmu. Dále jsou zde uvedeny grafy pro teploty 298,15 K, 323,15 K a 348,15 K a v závislosti na teplotním žíhání.

Poole – Frenkelovy diagramy

Obr. 4.19 Pool-Frenkelův diagram pro PANI_EB ve formě tenké vrstvy před žiháním (modrá) a po 100 h žihání (zelená)



Obr. 4.20 Pool-Frenkelův diagram pro PANI_EB ve formě tenké vrstvy před žiháním (modrá) a po 100 h žihání (zelená)



Obr. 4.21 Pool-Frenkelův diagram pro PANI_EB ve formě tenké vrstvy před žiháním (modrá) a po 100 h žihání (zelená)

Stejně jako v předchozím případě, můžeme z Poole-Frenkelova diagramu vidět, že se jedná o logaritmickou závislost vodivosti na odmocnině z intenzity, což vychází z rovnice (3.7).

$$\ln\left(\frac{J_{PF}}{E}\right) = \frac{\beta_{PF}}{2kT} \sqrt{E} + \left[\ln\sigma_0 - \frac{q\Phi}{2kT}\right],$$

Jak již bylo zmíněno výše, Poole-Frenkelův mechanismus je objemově omezen tzv. (bulk-limited). Z toho lze usuzovat, že se bude u tenkých vrstev projevovat méně.

Z Poole-Frenkelova diagramu můžeme vidět, že se tento předpoklad potvrdil, protože se vodivost změnila na celém rozsahu o jeden řád.

Z grafů je také patrné, že se vodivost polyanilinu při aplikaci v tenkých vrstvách zvyšuje vlivem teplotního žihání, protože zde vlivem teplotního žihání dochází k strukturálním změnám. Z těchto grafů byly vypočítány strmostní koeficienty β . Ty jsou uvedeny v tabulce 4.7.

Tab. 4.7 Výsledné koeficienty β

teplota [K]	Označení vzorku	experimentálně ověřený β		Teoretický β_{sr}	Teoretický β_{pf}
		před žiháním	po žihání		
298,15	vzorek 1	$0,23 \cdot 10^{-22}$	$1,25 \cdot 10^{-22}$	$4,73 \cdot 10^{-22}$	$9,46 \cdot 10^{-22}$
	vzorek 2	$3,7 \cdot 10^{-22}$	$5,76 \cdot 10^{-22}$		
	vzorek 3	$0,23 \cdot 10^{-22}$	$1,15 \cdot 10^{-22}$		
323,15	vzorek 1	$1,08 \cdot 10^{-22}$	$1,65 \cdot 10^{-22}$		
	vzorek 2	$0,99 \cdot 10^{-22}$	$4,29 \cdot 10^{-22}$		
	vzorek 3	$0,28 \cdot 10^{-22}$	$1,01 \cdot 10^{-22}$		
348,15	vzorek 1	$0,60 \cdot 10^{-22}$	$1,46 \cdot 10^{-22}$		
	vzorek 2	$1,08 \cdot 10^{-22}$	$4,83 \cdot 10^{-22}$		
	vzorek 3	$0,60 \cdot 10^{-22}$	$1,05 \cdot 10^{-22}$		

Z Tab. 4.7 je patrné, že téměř všechny experimentálně zjištěné koeficienty příliš neodpovídají, ale přesto jsou blíže hodnotě teoretického koeficientu strmosti pro Schottkyho efekt.

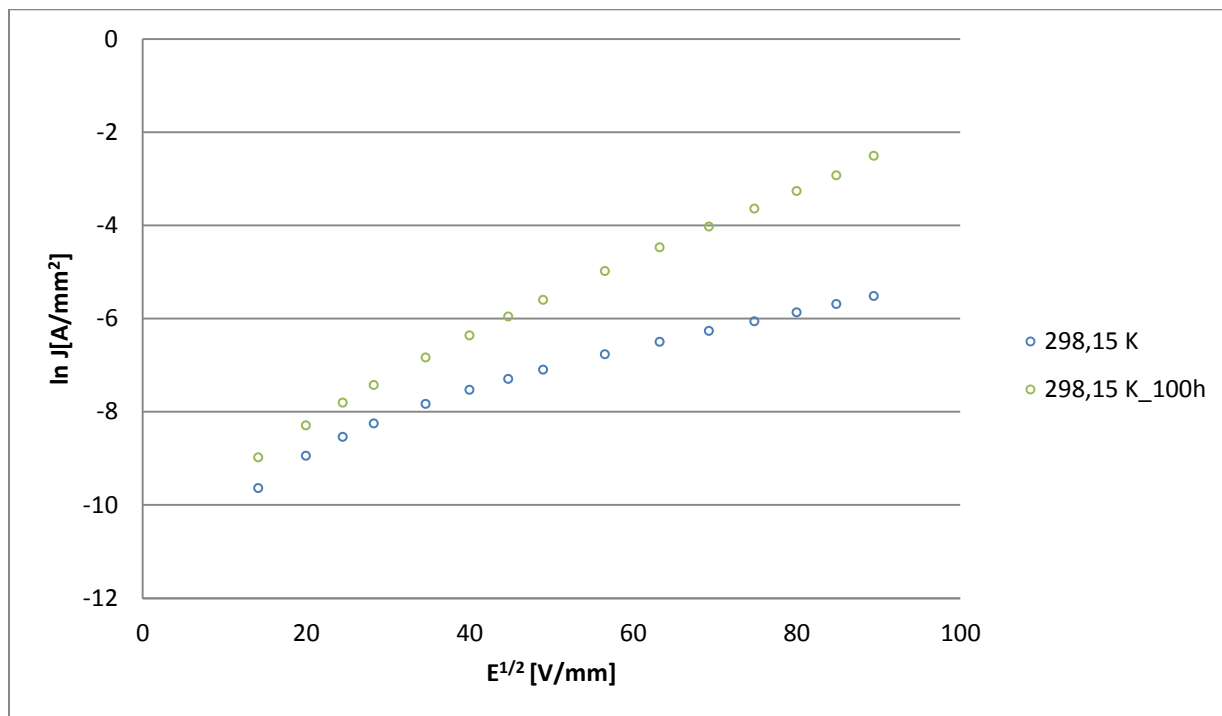
Z těchto koeficientů byla zpětně podle rovnice (4.2) dopočítána relativní permitivita ϵ_r . Její hodnoty jsou uvedeny v tabulce 4.8.

Tab. 4.8 Relativní permitivity

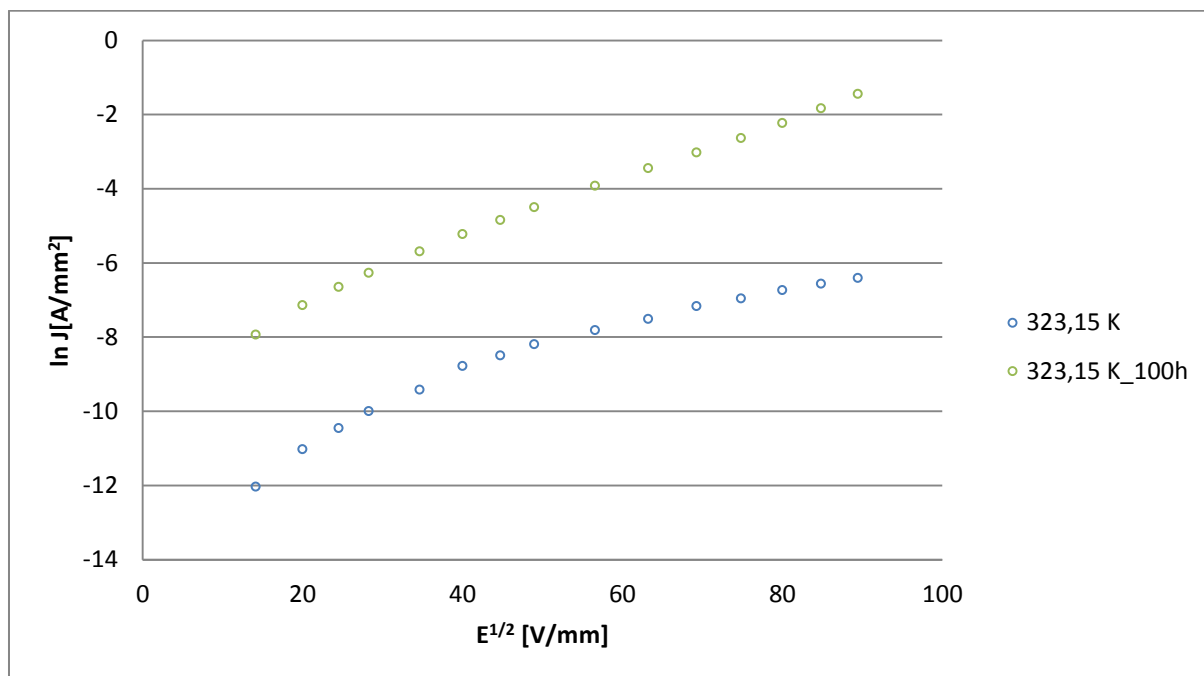
teplota [K]	Označení vzorku	ϵ_r vypočteno zpětně z β_{PF}	
		před žiháním	po žihání
298,15	vzorek 1	11136,64	375,43
	vzorek 2	43,11	17,81
	vzorek 3	10749,31	445,46
323,15	vzorek 1	503,47	215,99
	vzorek 2	597,83	32,12
	vzorek 3	7258,24	576,95
348,15	vzorek 1	1639,25	275,33
	vzorek 2	505,94	25,25
	vzorek 3	1639,25	529,20

Fyzikálně není pravděpodobné, že by reálná permitivita PANI-EB dosahovala tak vysokých hodnot. To opět dokazuje, že u pelet převažuje Poole-Frenkelův efekt.

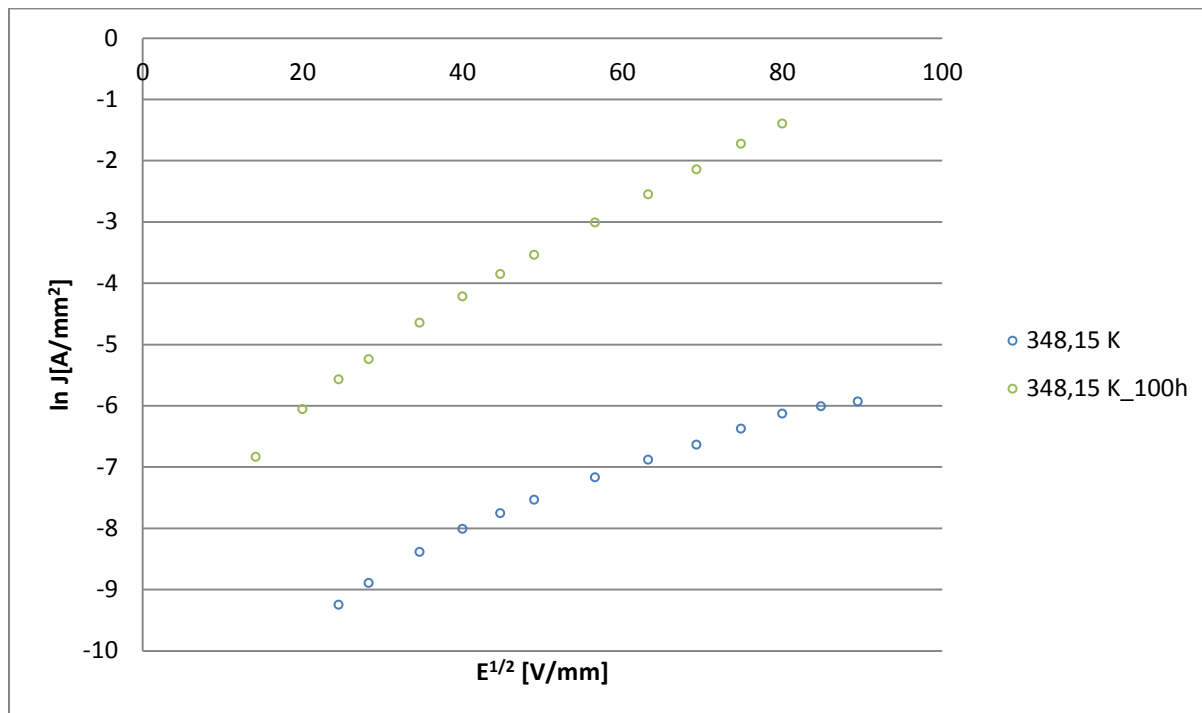
Schottkyho diagramy



Obr. 4.22 Schottkyho diagram pro PANI_EB ve formě tenké vrstvy před žiháním (modrá) a po 100 h žihání (zelená)



Obr. 4.23 Schottkyho diagram pro PANI_EB ve formě tenké vrstvy před žiháním (modrá) a po 100 h žihání (zelená)



Obr. 4.24 Schottkyho diagram pro PANI_EB ve formě tenké vrstvy před žíháním (modrá) a po 100 h žíhání (zelená)

Stejně jako v předchozím případě, můžeme ze Schottkyho diagramu vidět, že se jedná o logaritmickou závislost proudové hustoty na odmocnině z intenzity, což vychází z rovnice (3.4).

$$\ln(J_s) = \frac{\beta}{kT} \sqrt{E} + \left[\ln(A^*T^2) - \frac{q\Phi_s}{kT} \right],$$

Její lineární průběh značí existenci Schottkyho efektu. Vzhledem k téměř lineárnímu chování před teplotním žíháním a lineárnímu chování po 100 hodinách žíhání, lze usuzovat o existenci Schottkyho efektu.

Z grafů byly opět vypočítány strmostní koeficienty β , které vypočítáme ze směrnice lineární části přímek. Hodnoty jsou uvedené v tabulce 4.9.

Stejně jako se v případě Poole–Frenkelova diagramu zvyšovala vodivost, zde se zvyšuje proudová hustota v závislosti na teplotním žíhání.

Jak je patrné, průběhy se opět liší v absolutních hodnotách, ale směrnice jsou opět velice podobné. Z těchto grafů byly vypočítány koeficienty β , které jsou uvedeny v Tab. 4.9.

Tab. 4.9 Výsledné koeficienty strmosti

teplota [K]	Označení vzorku	experimentálně ověřený β		Teoretický β_{sr}	Teoretický β_{pf}
		před žiháním	po žihání		
298,15	vzorek 1	$2,06 \cdot 10^{-22}$	$3,19 \cdot 10^{-22}$	$4,730 \cdot 10^{-22}$	$9,46 \cdot 10^{-22}$
	vzorek 2	$2,07 \cdot 10^{-22}$	$3,48 \cdot 10^{-22}$		
	vzorek 3	$2,45 \cdot 10^{-22}$	$3,38 \cdot 10^{-21}$		
323,15	vzorek 1	$5,19 \cdot 10^{-22}$	$3,36 \cdot 10^{-21}$		
	vzorek 2	$2,13 \cdot 10^{-22}$	$3,80 \cdot 10^{-22}$		
	vzorek 3	$2,23 \cdot 10^{-22}$	$3,82 \cdot 10^{-22}$		
348,15	vzorek 1	$5,74 \cdot 10^{-22}$	$3,80 \cdot 10^{-22}$		
	vzorek 2	$5,74 \cdot 10^{-22}$	$4,58 \cdot 10^{-22}$		
	vzorek 3	$5,74 \cdot 10^{-22}$	$4,58 \cdot 10^{-22}$		

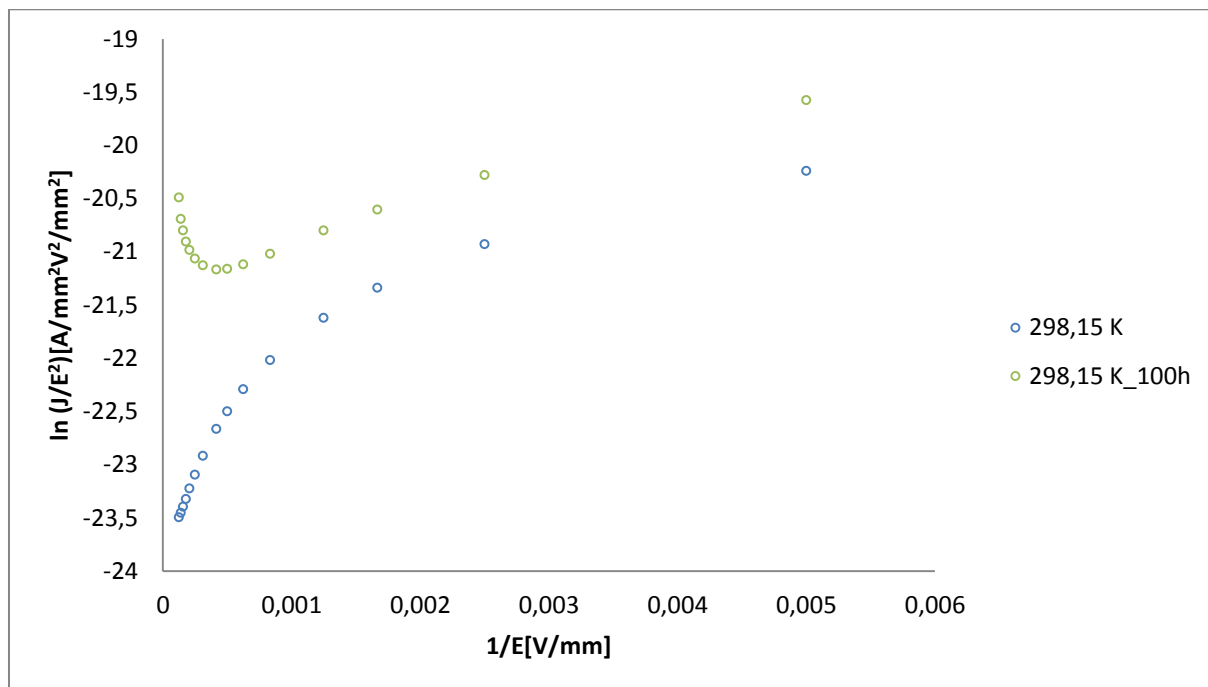
Z Tab. 4.9 je zřejmé, že experimentálně zjištěné koeficienty jsou blíže k hodnotě teoretického koeficientu strmosti pro Schottkyho efekt.

Z těchto koeficientů byla zpětně dopočítána relativní permitivita ϵ_r . Její hodnoty jsou uvedeny v tabulce 4.10.

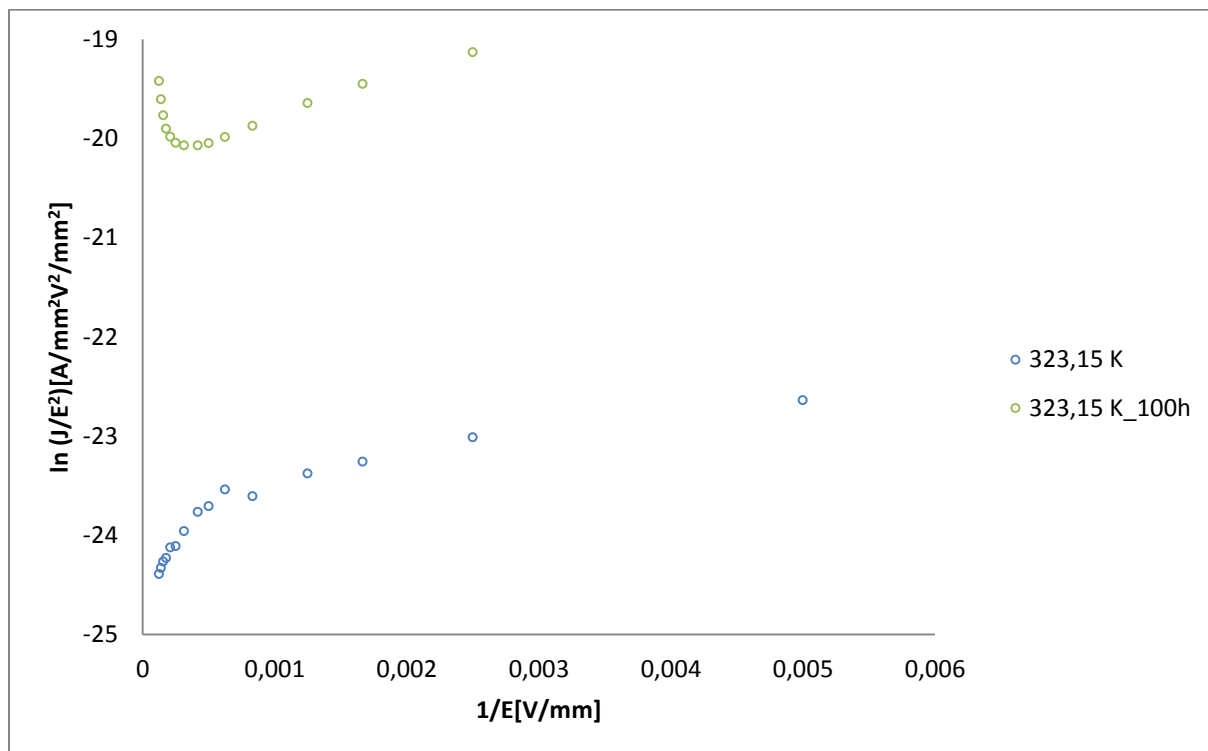
Tab. 4.10 Výsledné koeficienty strmosti

teplota [K]	Označení vzorku	ϵ_r vypočteno zpětně z β_{RS}	
		před žiháním	po žihání
298,15	vzorek 1	34,92	14,53
	vzorek 2	34,50	12,14
	vzorek 3	24,57	0,12
323,15	vzorek 1	5,49	0,13
	vzorek 2	32,66	10,19
	vzorek 3	29,72	10,09
348,15	vzorek 1	4,49	10,20
	vzorek 2	4,49	7,03
	vzorek 3	4,49	7,03

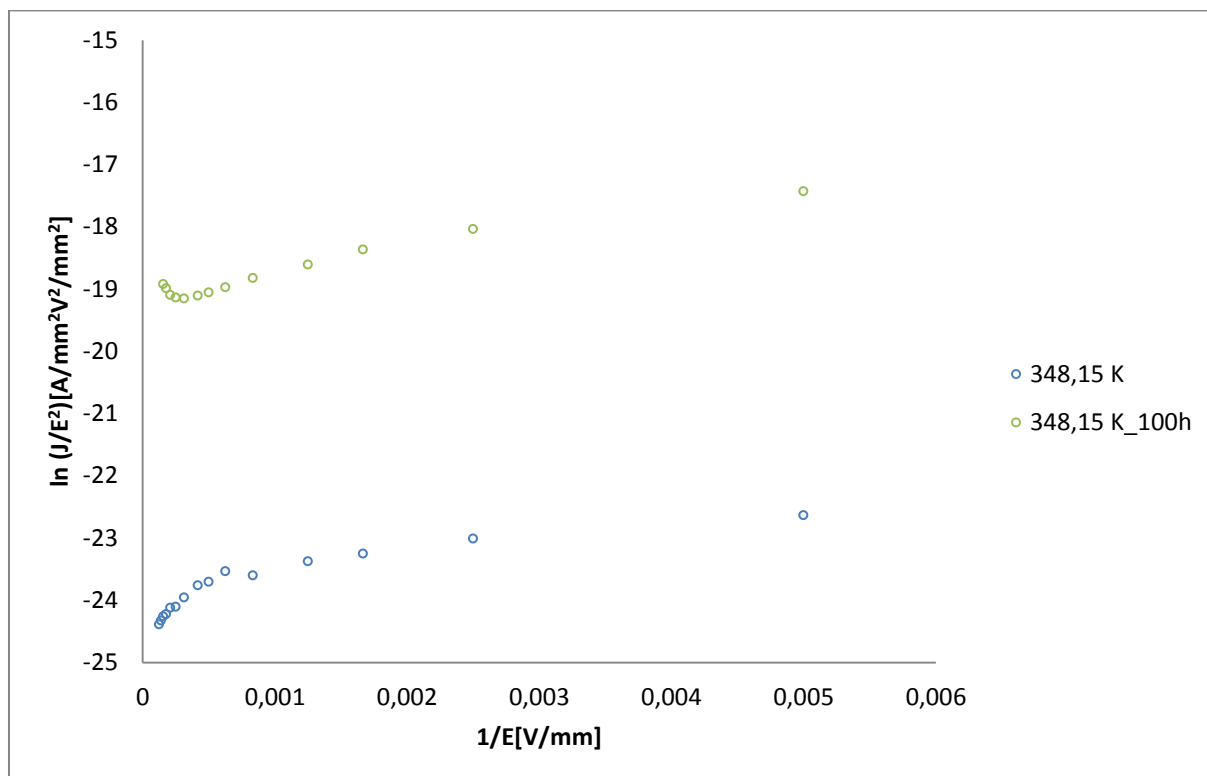
Fowler – Nordheimovy diagamy



Obr. 4.25 Fowler-Nordheimův diagram pro PANI_EB ve formě tenké vrstvy před žiháním (modrá) a po 100 h žihání (zelená)



Obr. 4.25 Fowler-Nordheimův diagram pro PANI_EB ve formě tenké vrstvy před žiháním (modrá) a po 100 h žihání (zelená)



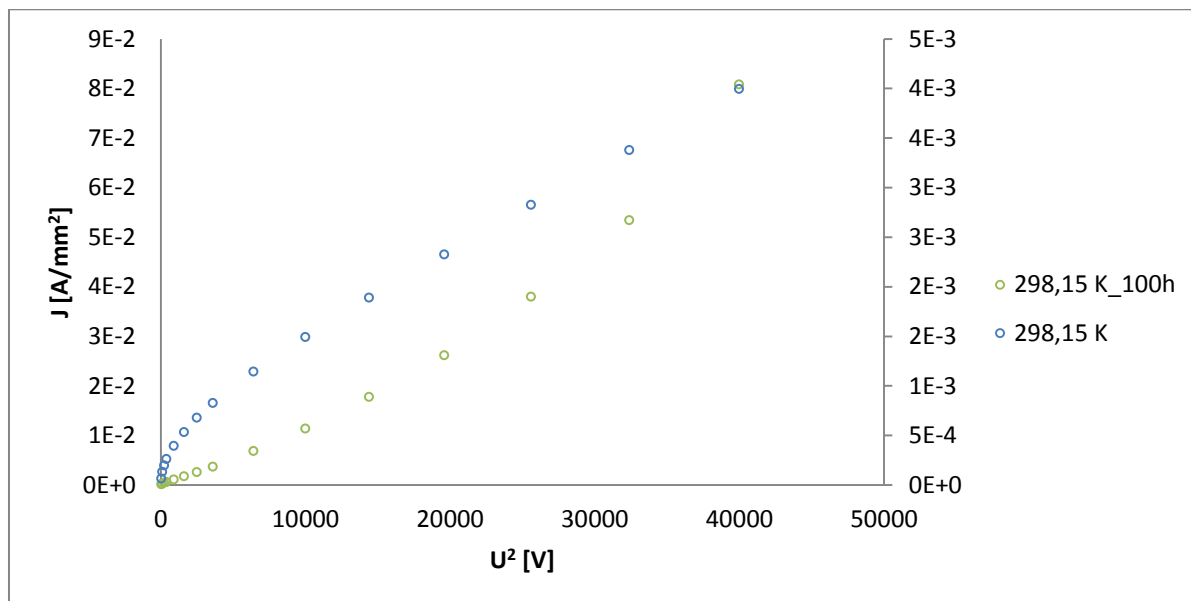
Obr. 4.25 Fowler-Nordheimův diagram pro PANI_EB ve formě tenké vrstvy před žiháním (modrá) a po 100 h žihání (zelená)

Stejně jako v předchozím případě, můžeme z Fowler-Nordheimova diagramu vidět, že se jedná o logaritmickou závislost $\ln(J/E^2)$ v porovnání s $(1/E)$, což vychází z rovnice (3.9).

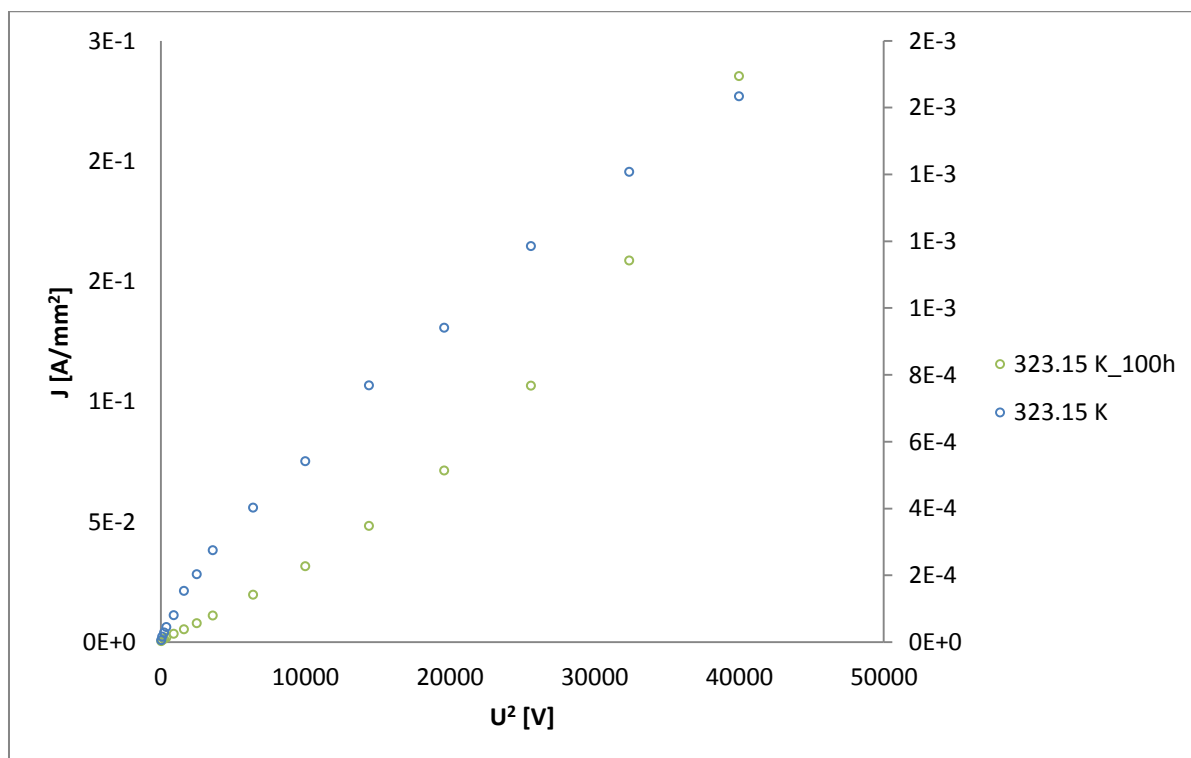
$$J = AE^2 \exp\left(-\frac{B}{E}\right),$$

Podle této rovnice se předpokládá lineární průběh se zápornou směrnici přímky. Z je vidět, že se nejedná o lineární průběh a směrnice přímky je kladná. Z tohoto faktu lze usuzovat, že se zde Fowler-Nordheimovo tunelování neprojevuje.

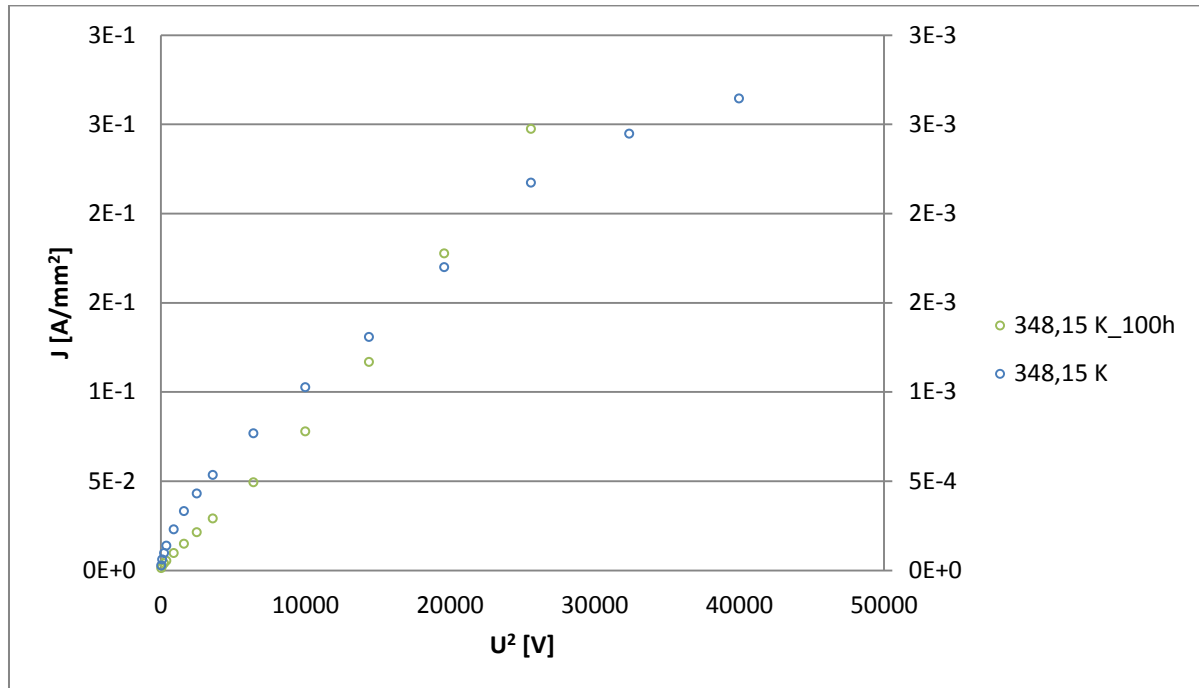
SCLC diagramy



Obr. 4.26 SCLC diagram pro PANI_EB ve formě tenké vrstvy před žiháním (modrá) a po 100 h žihání (zelená)



Obr. 4.27 SCLC diagram pro PANI_EB ve formě tenké vrstvy před žiháním (modrá) a po 100 h žihání (zelená)



Obr. 4.28 SCLC diagram pro PANI_EB ve formě tenké vrstvy před žiháním (modrá) a po 100 h žihání (zelená)

Z SCLC diagramu můžeme vidět, že se jedná o závislost proudové hustoty na druhé mocnině napětí, což vychází z rovnice (3.8).

$$J = \frac{9}{8} \mu \epsilon_r \epsilon_0 \frac{U^2}{L^3},$$

Podle této rovnice se předpokládá lineární průběh. Z grafů je vidět, že charakteristika je pro nízké hodnoty intenzity elektrického pole lineární. Z tohoto faktu lze usuzovat, že se pro nízké hodnoty intenzity elektrického pole projevují proudy omezené prostorovým nábojem.

5 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo zkoumat chování nevodivé formy polyanilinu - emeraldinové báze v silných elektrických polích. Polyanilin byl připraven standartním způsobem, který popisuje RNDr. Stejskal, CSc pomocí oxidační polymerace 0,2M anilinu hydrochloridu peroxydvojsíranem amonným. Pro samotné měření byly zhotoveny vzorky jednak ve formě pelet a dále ve formě tenkých vrstev, které byly naneseny na interdigitální substrát metodou „drop coating“.

Na všech vzorcích byly proměřeny V-A charakteristiky, z nichž bylo možno stanovit hodnoty proudové hustoty a elektrické vodivosti. Na základě těchto hodnot bylo možno podrobněji prozkoumat mechanismy transportu náboje v této struktuře. Tato skutečnost byla prověřena na třech vzorcích pelet a třech vzorcích tenkých vrstev. Měření bylo provedeno v rozsahu -1000 V až +1000 V pro pelety a -200 V až +200 V pro tenké vrstvy. Mezi těmito mechanismy převažují Poole-Frenkelův a Schottkyho mechanismus.

Z teoretického rozboru problematiky bylo zjištěno, že Poole-Frenkelův efekt je tzv. „bulk limited“ a je tedy omezen objemem materiálu. Z tohoto faktu se dalo předpokládat, že se tento jev bude projevovat spíše u pelet, z důvodu většího objemu materiálu. Naproti tomu převládání Schottkyho mechanismu se dalo předpokládat u tenkých vrstev. Tento fakt byl ověřen ještě výpočtem strmostního koeficientu β .

U vzorků pelet vykazují jak Schottkyho, tak i Poole-Frenkelova závislost lineární závislost, což naznačuje výskyt obou vodivostních mechanismů. Na základě výpočtu koeficientu β bylo potvrzeno, že hodnoty těchto koeficientů jsou blíže koeficientům pro Poole-Frenkelův efekt.

U vzorků tenkých vrstev se potvrdil předpoklad dominance Schottkyho efektu nad Poole-Frenkelovým efektem, když se vodivost těchto vzorků pohybovala v rámci jednoho řádu. Oproti tomu změna hodnot proudové hustoty byla mnohem markantnější a to v rozsahu čtyř až šesti řádů, z čehož se nechalo usuzovat na převahu Schottkyho efektu, což bylo opět ověřeno výpočtem koeficientů strmosti β . Vodivost i proudová hustota v závislosti na teplotním žhání roste.

Práce ukázala, že i když je polyanilin považován za izolant, za určitých podmínek umožňuje transport elektrického náboje. Závislost proudové hustoty na intenzitě elektrického pole je nelineární. Toto nelineární nalezne využití v oblasti polovodivých ochran kabelů při potlačení přechodových jevů a v oblasti polovodivých ochran vinutí elektrických strojů při snížení namáhání izolací.

6 LITERATURA

- [1] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. [online]. [cit. 2012-08-15]. Dostupný z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pages-img/>. ISBN 80-7080-617-6.
- [2] Vodivý polymer. In Wikipedia : the free encyclopedia [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2012-11-19]. Dostupný z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/w/index.php?oldid=6695986>>.
- [3] PROKEŠ, J.; STEJSKAL, J.; OMASTOVÁ, M. POLYANILIN A POLYPYRROL - DVA PŘEDSTAVITELÉ VODIVÝCH POLYMERŮ. *Chemické listy* 95. 2001, 1, s. 484 - 492.
- [4] Prokopová, I.: Makromolekulární chemie [online]. Verze 1.0. Praha : VŠCHT Praha, 2007 [cit. 2012-12-12]. P. 001. Dostupné z www: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-662-3/pages-img/028.html>. ISBN 978-80-7080-662-3
- [5] PFLEGER, J. Polymerní nanostruktury v optoelektronice. Výuková přednáška pro učitele středních škol o využití polymerů v optoelektronice - fyzikální principy, příklady aplikací. 2006, 1, s. 127-138. Dostupný také z WWW: <<http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/12.pdf>>
- [6] STEJSKAL, J. Otevřená věda [online]. 2009 [cit. 2012-10-22]. Polyanilin: vodivý polymer. Dostupný z WWW: <<http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/16.pdf>>.
- [7] VIK, R. Využití vodivých polymerů v silnoproudé elektrotechnice [online]. [cit. 2012-10-21]. Dostupný z WWW: <<http://ketsrv.fel.zcu.cz:12100/diagnostika/images/stories/Sbornik/sbornik09.pdf>>.
- [8] VIK, R. Vliv elektrického pole na vodivost nedopovaného polyanilinu. [online]. [cit. 2013-1-21]. Dostupný z WWW: <<https://otik.uk.zcu.cz/bitstream/11025/552/1/r3c3c3.pdf>>.
- [9] FAHLMAN M., JASTY S., EPSTEIN A. J., *Synthetic Metals*. Pittsburgh : Elsevier, 1997., CORROSION PROTECTION OF IRON/STEEL BZ EMERALDINE BASE POLYANILINE: AN X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY STUDY s. 1323-1326. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677997802561>>

- [10] STENGER-SMITH, J. D., Progress in Polymer Science. Pittsburgh : Elsevier, 1998., INTRINSICALLY ELECTRICALLY CONDUCTING POLYMERS. SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND THEIR APPLICATIONS s. 57-79. Dostupné z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670097000245>>
- [11] CECCHETTOA. L., Corrosion Science. Pittsburgh : Elsevier, 2007., EMERALDINEBASE AS CORROSION PROTECTIVE LAYER ON ALUMINIUM ALLOY AA5182, EFFECT OF THE SURFACE MICROSTRUCTURE s. 818-829. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X06002198>>
- [12] WANG H. L., MACDIARMID A. G., GEBIER D. D., EPSTEIN A. J., Synthetic Metals. Pittsburgh : Elsevier, 1996., APPLICATION OF POLYANILINE (EMERALDINE BASE, EB) IN POLYMER LIGHT-EMITTING DEVICES s. 33-37. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0379677995035696>>
- [13] BORMASHENKO E., et al., Synthetic Metals. Pittsburgh : Elsevier, 2004., UNFARED OPTICS APPLICATIONS OF THIN POLYANILINE EMERALDINE BASE FILMS s. 49-52. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037967790201322X>>
- [14] HUSÁK, M., ČVUT-FEL: Senzorové systémy, přednáška Senzory chemických veličin. Dostupné z WWW: <<http://www.micro.feld.cvut.cz/home/X34SES/prednasky/09%20Chemicke%20senzory.pdf>>
- [15] AYAD MOHAMAD M., Sensors and Actuators B: Chemical. Pittsburgh : Elsevier, 2008., QUARTZ CRYSTAL MICROBALANCE SENSOR COATED WITH POLYANILINE EMERALDINE BASE FOR DETERMINATION OF CHLORINATED ALIPHATIC HYDROCARBONS s. 887-894. Dostupný z www: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400508004498>>
- [16] Wikipedie: Otevřená encyklopedie: Atomový orbital [online]. c2013 [cit. 2013-02-04]. Dostupný z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Atomov%C3%BD_orbital>
- [17] Wikipedie: Otevřená encyklopedie: Chemická vazba [online]. c2013 [cit. 2013-02-04]. Dostupný z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Chemick%C3%A1_vazba>
- [18] Wikipedie: Otevřená encyklopedie: Schrödingerova rovnice [online]. c2012 [cit. 2013-02-05]. Dostupný z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Schr%C3%B6dingerova_rovnice>

- [19] Wikipedia contributors. Conjugated system [online]. Wikipedia, The Free Encyclopedia; 2012 [cit. 2013-02-06]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Conjugated_system>
- [20] ŠVORČÍK, V. Polymery. In: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze [online]. [cit. 2013-02-06]. Dostupné z: <<http://www.vscht.cz/ipl/osobni/svorcik/Polymery.pdf>>
- [21] PRATT, C. Conducting polymers. [online]. 1996 [cit. 2013-02-07]. Dostupné z: <<http://www.ims.vanderbilt.edu/mse150/wittig10/cpoly.pdf>>
- [22] PELČÁK J.: Transport elektrického náboje v tantalovém kondenzátoru. Doktorská práce VUT Brno 2011. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/11965/Disertacni-prace_FINAL_PELCAK.pdf?sequence=2>
- [23] Keithley Series 6517A electrometer: User's manual. 2013. Dostupné z: <<http://laboratore.uefeec.vutbr.cz/?id=merici-pristroje&str=8&device=30>>
- [24] NISHARA BEGUM A., DHACHANAMOORTHY N., RAJA SARAVANAN M. E., JAYAMURUGAN P., MANOHARAN D., PONNUSWAMY V., Optik - International Journal for Light and Electron Optics, February 2013., Influence of annealing effects on polyaniline for good microstructural modifications. 238-242. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030402611007601>>
- [25] SEOK KIM, CHUNG JAE, Synthetic Metals. South Korea, 1998., Annealing effect on the electrochemical property of polyaniline complexed with various acids s. 127-133. Dostupný z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677998001210>>
- [26] BURGHATE, D. K., DESHMUKH, S. H., LAXMI, J.: Electrical conduction of succinic acid doped glycine pellet. 2004 Dostupné z: WWW: <[http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/9601/1/IJPAP%2042\(7\)%20533-538.pdf](http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/9601/1/IJPAP%2042(7)%20533-538.pdf)>
- [27] NAZEER, P. K., SHEEBA, A. J., THAMILSELVAN, M. MANGALARAJ, D. NARAYANDASS, J. Y.: Space-charge limited conduction in polyaniline films. 2004 Dostupné z: WWW: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pi.1459/pdf>>