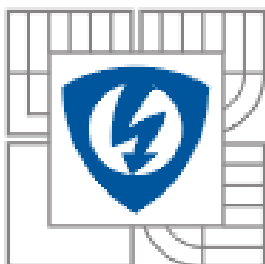




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND  
COMMUNICATION

## ORGANICKÉ POLOVODIČE A SOUČÁSTKY ORGANIC SEMICONDUCTORS AND DEVICES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Martin Kočer

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. Jiří Špinka

BRNO 2011

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Jméno a příjmení: **Martin Kočer**

Studijní program: **EEKR-B Elektrotechnika, elektronika, komunikační a řídicí technika**

Studijní obor: **BMET Mikroelektronika a technologie**

Název tématu: **Organické polovodiče a součástky**

Zadání: **Seznamte se s problematikou organických polovodičů a součástek.  
Zaměřte se na materiál polyanilin. Vytvořte vhodné vzorky a proměřte jejich vlastnosti. Jednotlivé měření vyhodnoťte.**

Termín zadání: **7.2.2011**

Termín odevzdání: **2.6.2011**

## **Bibliografická citace díla:**

KOČER, M. *Organické polovodiče a součástky - bakalářská práce*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 63 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Špínka.

## Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma Organické polovodiče a součástky jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedeného semestrálního projektu dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 2. června 2010

.....

podpis autora

## Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce Ing. Jiřímu Špinkovi za cenné profesionální rady, připomínky a metodické vedení práce. Dále bych chtěl poděkovat rodině za velkou motivaci, která mě provázela celá má studia, za poskytnuté zázemí a podporu.

Děkuji

## **Anotace**

Předložená bakalářská práce se v úvodní části zabývá obecnými vlastnostmi organických polovodičů, jejich strukturou a vlastnostmi vybraných představitelů. Prostřední část je věnována některým způsobům nanášení organických polovodičů a organickým součástkám. Závěrečná praktická část se zabývá výrobou polyanilinových vzorků a jejich analýzou.

## **Klíčová slova**

Organické polovodiče, organické součástky, přenos nosiče náboje, organický monokrystal, vodivé polymery, polyanilin, nanášení tenkých vrstev, OFET, OLED, OPVC.

## **Abstract**

Introduction part of this bachelor's thesis deals about general properties of organic semiconductors, their structure and features of selected representatives. The middle section deals with some methods of application of organic semiconductors and organic devices. The final section deals about practical production of polyaniline samples and their analysis.

## **Keywords**

Organic semiconductors, organic devices, charge carrier transport, organic single-crystal, conductive polymers, polyaniline, thin-film deposition, OFET, OLED, OPVC.

## Obsah

ÚVOD.....	7
<b>1 ZÁKLADNÍ VLASTNOSTI ORGANICKÝCH POLOVODIČŮ.....</b>	<b>8</b>
1.2 ELEKTRICKÁ VODIVOST V MATERIÁLECH ZALOŽENÝCH NA UHLÍKU.....	10
1.3 VODIVOST V ORGANICKÝCH POLOVODIČÍCH .....	11
<b>2 RŮST ORGANICKÉHO MONOKRYSTALU.....</b>	<b>13</b>
<b>3 VODIVÉ POLYMERY.....</b>	<b>15</b>
3.1 KONJUGOVANÉ POLYMERY.....	16
3.2 NĚKTERÍ PŘEDSTAVITELÉ VODIVÝCH POLYMERŮ.....	16
<b>4 VÝROBA SUBSTRÁTŮ A TENKÝCH VRSTEV PRO ORGANICKÉ POLOVODIČE.....</b>	<b>21</b>
4.1 PŘÍPRAVA SUBSTRÁTU.....	22
4.2 NANÁŠENÍ POLOVODIČŮ Z ROZTOKU.....	23
4.2.1 <i>Spin coating</i> .....	23
4.2.2 <i>Dip coating</i> .....	24
4.2.3 <i>Odlévání</i> .....	24
4.2.4 <i>Jehličkový tisk</i> .....	25
4.2.5 <i>Elektropolymerace</i> .....	25
4.2.5.1 <i>Metoda konstantního napětí</i> .....	25
4.2.5.2 <i>Metoda konstantního proudu</i> .....	25
4.2.5.3 <i>Pulzně signální metoda</i> .....	25
4.2.6 <i>Langmuir – Blodgettova technika (LB)</i> .....	26
4.2.7 <i>Layer – by – layer technika (LBL)</i> .....	26
4.3 NANÁŠENÍ ORGANICKÝCH MOLEKUL.....	27
4.3.1 <i>Vakuové termální napařování</i> .....	27
4.3.2 <i>Nanášení kovů</i> .....	27
4.3.3 <i>Vakuové napařování</i> .....	28
4.3.4 <i>PVD napařování</i> .....	28
<b>5 ORGANICKÉ SOUČÁSTKY.....</b>	<b>28</b>
5.1 OFET.....	28
5.1.1 <i>Návrh organického tranzistoru</i> .....	29
5.1.2 <i>Výroba organického tranzistoru</i> .....	30
5.1.3 <i>Přenos nosiče náboje v OFET</i> .....	31
5.2 SVĚTLO EMITUJÍCÍ OFET.....	31
5.3 OLED.....	31
5.4 ORGANICKÉ FOTOVOLTAICKÉ ČLÁNKY.....	33
5.4.1 <i>Jednovrstvé OPVC</i> .....	33
5.4.2 <i>Dvouvrstvé OPVC</i> .....	34
5.4.3 <i>Vybrané materiály pro výrobu OPVC</i> .....	34
<b>6. PRAKTICKÁ ČÁST.....</b>	<b>35</b>
6.1 NÁVRH A VÝROBA SUBSTRÁTŮ.....	36
6.1.1 <i>Výroba motivu na síto</i> .....	36
6.1.2 <i>Průběh nanášení vrstev</i> .....	37
6.1.3 <i>Vzhled deponovaných vrstev</i> .....	38
6.2 AMPÉRVOLTOVÉ CHARAKTERISTIKY.....	38

6.2.1 Skupina vzorků č.1.....	41
6.2.2 Skupina vzorků č.2.....	44
6.2.3 Skupina vzorků č.4.....	47
6.2.4 Skupina vzorků č.5.....	50
6.2.5 Výhodnocení měření.....	54
6.3 TEPLOTNÍ ZÁVISLOST ELEKTRICKÉHO ODPORU VRSTEV.....	56
6.3.1 Skupina vzorků č.1.....	56
6.3.2 Skupina vzorků č.2.....	57
6.3.3 Skupina vzorků č.4.....	58
6.3.4 Skupina vzorků č.5.....	59
6.3.5 Výhodnocení měření.....	60
<b>7 ZÁVĚR.....</b>	<b>61</b>
<b>8 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>62</b>
<b>PŘÍLOHY.....</b>	<b>64</b>

## Úvod

Obecně platí, že organické látky jsou izolanty. Využívají se tedy hojně jako například izolanty vodičů elektrického proudu. Ukázalo se však, že některé organické látky vykazují elektrické vlastnosti. Začalo se tedy uvažovat o jejich použití jako organických polovodičů.

Ačkoli výzkum organických polovodičů probíhá již přes 50 let, až v posledních několika letech dosáhly výsledky takové úrovně, aby se o nich dalo hovořit jako o plnohodnotných polovodičích. Díky jejich přednostem, oproti anorganickým polovodičům, je o ně stále větší zájem. O jejich nasazení se uvažuje hlavně v oblasti spotřební elektroniky. Součástky z organických látek zatím nedokážou nahradit konvenční anorganické součástky ve všech oblastech elektroniky, ale v mnoha aplikacích se vzájemně dobře doplňují.

Organické polovodiče mají řadu výhod. Patří mezi ně hlavně nízká výrobní cena, zpracovatelnost za nízkých teplot, levné a jednoduché metody depozice a možnost nanášení na ohebné substráty. Všechny tyto výhody předurčují organické polovodiče a součástky pro nasazení v levné spotřební elektronice.

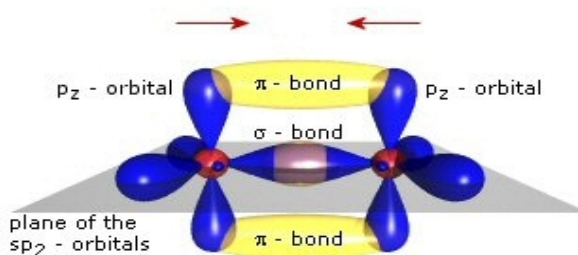
Přes výčet mnoha pozitiv mají organické polovodiče i svá negativa, jako nízká mobilita nosičů náboje a chemická stabilita. Přenos nosičů náboje je značně odlišný od přenosu v anorganických látkách. V současné době právě poměrně nízká pohyblivost brání v jejich masovém užívání v elektronice. Chemická stabilita a schopnost dobře odolávat vnějším vlivům jsou další parametry bránící jejich rozšíření.

Každou chvíli se však objevují zprávy o syntéze nových organických látek vhodných pro polovodiče.



# 1 Základní vlastnosti organických polovodičů

Organické materiály se dají zhruba rozdělit na dvě skupiny. Materiály o nízké molekulární hmotnosti a polymery. Oba materiály obsahují konjugovaný  $\pi$ -elektronový systém, který je tvořen  $p_z$  orbitalem hybridizovaných  $sp^2$  atomů uhlíků v molekule. Názornost vazby je na obrázku 1.

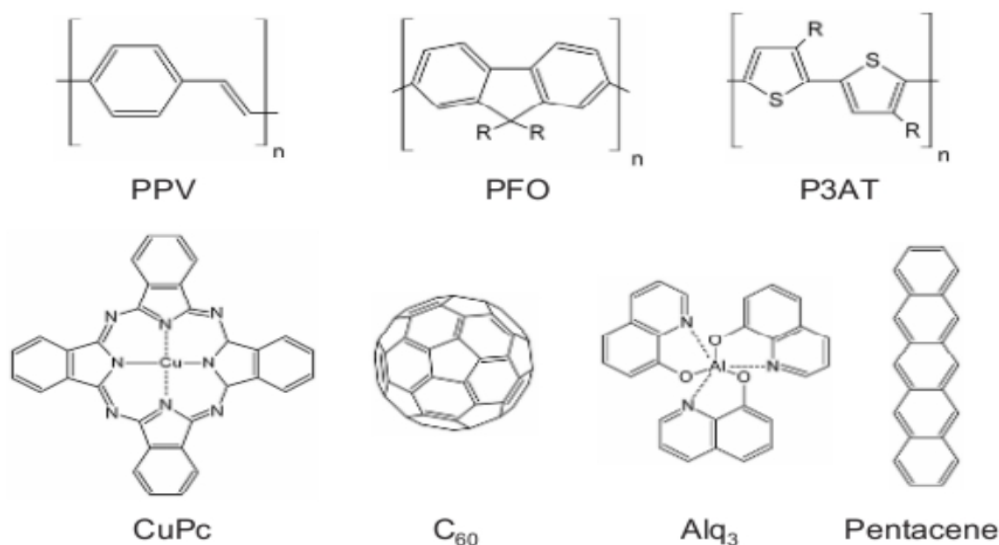


Obr. 1: Zobrazení vazeb dvou  $sp^2$  hybridizovaných uhlíkových atomů. [1]

V porovnání s  $\sigma$ -vazbou, která tvoří základní páteřní vazby v molekulách, jsou  $\pi$ -vazby značně slabší. Z tohoto důvodu dochází k nejnižší elektrické excitaci právě na spojení  $\pi$ -vazeb s energií vazby typicky mezi 1,5 až 3 eV. To vede k světelné absorpci nebo naopak k emisi světla ve viditelném rozsahu spektra. Jak je znázorněno na obrázku 1 pro skupinu polyacenů, vazební energie může být ovlivněna stupněm konjugace v molekule. Chemické úpravy materiálů tak umožňují široké možnosti jak upravit optické vlastnosti organických materiálů. Některé prototypy těchto molekul jsou uvedeny na obrázku 2 [2]

Molecule	Structure	Absorption Maximum
Benzene		255 nm
Naphthalene		315 nm
Anthracene		380 nm
Tetracene		480 nm
Pentacene		580nm

Obr. 2: Molekulová struktura prvních pěti polyacenů s jejich vlnovou délkou absorpčního maxima. [2]



Obr. 3: Molekulová struktura některých typů organických polovodičů: PPV: poly(p-fenylenvinyl), PFO: polyfluoren, P3AT: poly(3-alkylthiofen), Alq<sub>3</sub>: tris(8-hydroxyquinolin)aluminium, fulleren C<sub>60</sub>, CuPc: Cu-phthalocyanin, pentacen. [2]

Povaha vazeb v organických polovodičích se zásadně liší od vazeb v jejich anorganických protějšcích. Molekuly organických krystalů jsou spojeny van der Waalsovými vazbami, což způsobuje podstatně slabší intermolekulární spojení v porovnání s kovalentními vazbami, kterými jsou tvořeny vazby v polovodičích jako Si, Ge, GaAs ap. To má vliv na mechanické a termodynamické vlastnosti jako je snížená tvrdost, nižší bod tání. Mnohem podstatnější je však slabší delokalizace elektrických vlnových funkcí mezi sousedními molekulami, která má přímé důsledky pro optické vlastnosti a přenos nosiče náboje. Situace v polymerech je trochu jiná. V důsledku morfologických úprav polymerního řetězce můžeme mechanické vlastnosti materiálu zlepšit. Nicméně elektrická interakce mezi sousedními řetězci polymeru je také dosti slabá. [2]

Organické polovodiče mají dobře definované spinové stavy, tzv. singlet a triplet. Tyto dva stavy jsou odvozeny z kvantové mechaniky, přesněji z multiplicity. Singletový stav je zodpovědný za fluorescenci a tripletový stav za fosforescenci. Při popisu fosforescence je třeba se seznámit s termínem intersystémové křížení (Intersystem crossing). Intersystémové křížení znamená, že elektron mění svůj spin, poté co byl excitován (vybuzen) fotonem. Po intersystémovém křížení se energie nesníží spontánní emisí jako u fluorescence, ale elektron znovu změní energetický stav a vrátí se do původního stavu za doprovodu vyzáření slabé radiace. Tento jev se nazývá fosforescence. [3]

## 1.2 Elektrická vodivost v materiálech založených na uhlíku

Všechny organické polovodiče jsou látky založené na uhlíku. Atomy uhlíku jsou v nich vázány jednoduchou a dvojnou vazbou. Tím je zajištěna konjugace systému. Konjugovaná povaha vazeb vede k polovodičovým vlastnostem organických materiálů. V atomu uhlíku se nachází čtyři elektrony ve vnějším obalu. Tvoří konfigurace  $1s^2 2s^2 2p^2$  orbitalu. V organických polovodičích dochází k hybridizaci orbitalů s a p do formy  $3sp^2$  orbitalu. Orbitaly mezi sebou svírají úhel  $120^\circ$ . V molekule je vytvořena silná  $\sigma$  vazba. Čtvrtý orbital je  $p_z$  orbital, který je kolmý na rovinu atomů. Přesah tohoto orbitalu vytváří delokalizovanou vazbu tzv.  $\pi$ -orbitalu. Tento orbital je zodpovědný za polovodivou povahu materiálu. [4]

Dalo by se očekávat, že takto nastavený systém se bude chovat jako jednodimenzionální kov, ale právě nesymetrie systému snižuje jeho energii a to dává vzniknout dvěma energetickým hladinám. Jedna se nazývá HOMO – nejvýše obsazený molekulární orbital (high occupied molecular orbit), a druhá je LUMO – nejnižší neobsazený molekulární orbital (low unoccupied molecular orbital). Tyto dva orbitaly jsou od sebe odděleny energetickým pásem. Energie potřebná k překonání tohoto pásu závisí na struktuře materiálu a klesá se vzrůstajícím počtem opakujících se strukturálních jednotek (Pauliho princip). Vazba mezi molekulami je uskutečněna silnou kovalentní vazbou, samotné vazby uplatňující se v molekule jsou však o poznání slabší van der Waalovy vazby. Existuje velké množství organických polovodivých materiálů. Využití těchto materiálů je široké, protože díky možnostem úpravy jejich struktury mohou být upraveny a navrženy přímo pro konkrétní aplikace. [4]

Organické polovodiče by se daly rozdělit přibližně do dvou skupin. První skupinou jsou materiály složené z malých molekul, které se většinou pomocí vakuové depozice vyrábí ve formě tenkých vrstev. Druhou skupinou jsou vodivé polymery. Jejich objev na konci 70. let znamenal průlom v elektronice. Tato nová skupina byla studována hlavně proto, že může být zpracovávána ve formě roztoku. Součástky z těchto materiálů mohou být vyráběny za pokojových teplot, s nízkými náklady na výrobu a výdaji na energii. Mohou se hojně používat pro flexibilní aplikace, pro něž jsou klasické polovodiče příliš drahé nebo příliš křehké. Objev těchto vodivých polymerů vedl k udělení Nobelovy ceny za chemii v roce 2000 pro pány Heegera, MacDiarmanda a Shirakawu.

Zpracování organických polovodičů z roztoku může vést k četnějším poruchám ve vrstvě, což způsobuje nižší pohyblivost nosičů ve vrstvě, než ve vrstvě vytvořené pomocí vakuové depozice. Pohyblivost nosičů náboje může být v jedné osamoceně molekule řádově o hodně větší než pohyblivost ve vrstvě. Tato vlastnost může být polovodiči zlepšena kvalitnějším technologickým zpracováním materiálu, což může vést k větší pohyblivosti. [4]

### 1.3 Vodivost v organických polovodičích

Vodivost v organických polovodičích není stejná jako u klasických vodičů. Ty jsou tvořeny hustou mřížkou z kladných iontů patřičného kovu tzv. kovovou vazbou. Tato vazba je schopna uvolnit valenční elektrony. Uvolněné elektrony se pak volně pohybují mřížkou. Jejich množství a rychlost pohybu závisí na teplotě materiálu. Přiloží-li se k takovému materiálu vnější elektrické pole, směr pohybu volných nosičů náboje se usměrní (driftový pohyb elektronů). [18]

Vodivost uvnitř vodivých polymerů je zcela odlišná. Podobá se spíše elektrické vodivosti nevlastních anorganických polovodičů, jenž je způsobena dopováním příměsí do materiálu. Dopováním může vzrůst elektrická vodivost až o několik řádů. [18]

#### Dopování polymeru

Lze definovat dva typy dopování a to *p-dopování* a *n-dopování*. Typ dopování určuje dominantní nosiče náboje v dopovaném polymeru. Nelze však definovat a určit veškeré částice které se podílejí na vlastním přesunu náboje. Je to proto, že příprava polymerních látek je velice náchylná na kontaminaci. Chemická stabilita po deponování je také variabilní. Tyto faktory ztěžují přípravu vzorků se stejnými vlastnostmi a znemožňují přesný popis pohybu nosiče náboje.[18]

#### • Dopování typu p

Pro p-dopování se používají prvky nebo sloučeniny s vysokou elektronovou afinitou (schopností k sobě poutat valenční elektrony). Tímto připoutáním elektronu ze struktury makromolekuly dojde k vytvoření náboje v podobě kvazičástice – elektron díry.

Mezi dopovací látky patří halogenidy, které se v čisté formě aplikují nejčastěji do materiálů pomocí napařování. Ze sloučenin se používají nejčastěji kyseliny.[18]

#### Dopování typu n

Pro n-dopování se používají naopak látky s nízkou elektronovou afinitou. Schopnost látky k sobě málo poutat valenční elektrony způsobí, že množství valenčních elektronů, které polymer hybridizuje pro své vazby, je menší než jejich celkový počet. V materiálu je tedy více valenčních elektronů než-li potřebuje. [18]

## Různé modely vysvětlující vedení náboje

Obecně se při popisu přenosu nosiče náboje v organických polovodičích dá vycházet z přenosu nosiče náboje v amorfních polovodičích. Hlavním parametrem určujícím vodivost polymeru je početnost lokalizovaného náboje. Jak již bylo nastíněno dříve, polymery se skládají ze stejných monomerů spojených střídavě jednoduchými a dvojnými vazbami. Zvýšením koncentrace dopované látky se zvyšuje počet nositelů náboje, zároveň se však zvyšuje koncentrace defektů. Tyto defekty způsobují výskyt pastí, ve kterých dochází k uvíznutí nosiče náboje. Dochází tím k nerovnoměrnému rozložení potenciálu v objemu materiálu. Pro popis vlnové funkce nosiče náboje tak nemůže být použit Blochův teorém, protože je porušena podmínka periodicity struktury prostředí, ve kterém se náboj pohybuje. Toto defekty narušené prostředí má však na makromolekulární úrovni stále podobnou strukturu, která může být popsána jako amorfně krystalická [18].

Nosič náboje se tedy nepohybuje spojitě. Dochází spíše k tomu, že přechází do různých energetických stavů s systému, k čemuž dochází v okamžiku přesunu nosiče náboje z konce řetězce na začátek druhého. Ostatní přesuny jsou energeticky velice náročné a jejich výskyt je v podstatě zanedbatelný. Četnost uvíznutí náboje v energetických pastích a množství přesunů prakticky predikují elektrickou vodivost daného vodivého polymeru. Polymerní filmy jsou velice dobře tvárné. Vyšlo najevo, že mechanicky orientované polymerní filmy vykazují větší elektrickou vodivost než filmy neorientované. Změna vodivosti je způsobena tím, že polymerní řetězce jsou uspořádány za sebou tak, aby vzdálenost mezi řetězci byla co nejmenší. To vede k nižší energetické náročnosti přesunu nosiče náboje (řekonání izolační bariéry mezi řetězci). V každém systému se dá elektrická vodivost  $\sigma$  obecně definovat jako součin hustoty nosiče náboje  $n$  [ $\text{m}^{-3}$ ], velikosti přenášeného náboje  $e$  a jejich pohyblivosti  $\mu$  [ $\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ]. Pro elektrickou vodivost tedy vychází vztah:

$$\sigma = n * e * \mu , \quad (1.1)$$

kde velikost přenášené energie je vztažena na velikost jednoho elektronu. V tomto vztahu však není zohledněn vliv změny teploty na přesuny [18].

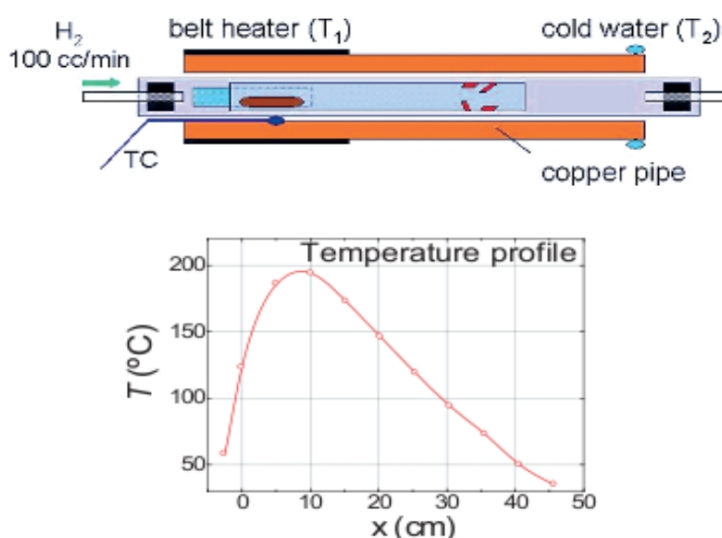
Jedna z teorií zahrnující do problematiky vliv teploty vychází z Mottova zákona.

V originálním názvu: „*Variable range hopping*“. Přenos byl vysvětlován tím, že nosič náboje přeskakuje s proměnlivou délkou skoku. Velikost skoku však nemůže být větší, než je energetická bilance daného nosiče [18].

Další studie jsou založeny na principu tunelování izolačních bariér, nebo vychází z Schengova modelu. Tento model byl použit pro popis pohybu nosičů náboje v poly-transacetyleny, nesoucí název „*fluctuation-induced tunneling*“. Modifikace těchto modelů byla použita A.B. Kaiserem, který tak definoval, že tepelně aktivované nosiče náboje přeskakují tenkou izolační bariéru (mají dostatek energie k překonání). K tomuto jevu dochází zejména při vyšších teplotách. Naopak při teplotách nižších dochází k protunelování (nosič nemá dostatek energie) [18].

## 2 Růst organického monokrystalu

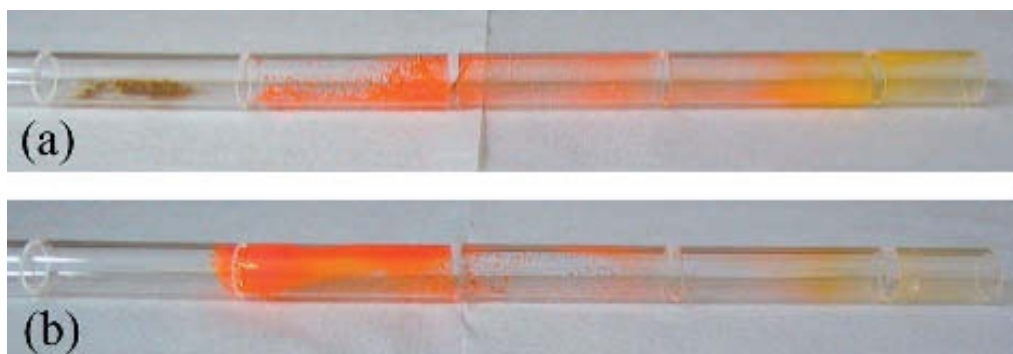
Pro výrobu OFET vzniká monokrystal PVD napařováním. Proces probíhá ve svislých reaktorech, skleněných nebo křemenných trubicích. Výchozí materiál je vložen do reaktoru a zahříván na sublimační teplotu. Páry jsou pak pomocí vybraného plynu unášeny reaktorem a dochází k jejich kondenzaci na jeho studenějším konci. Aby došlo k oddělení větších krystalů, které vznikají v blízkosti výchozího materiálu, od malých krystalů, jež vznikají na konci reaktoru, volí se malý teplotní gradient dva až pět °C/cm. Plyn nesoucí páry musí být velice čistý. Pro součástky z tetracenu se používá argon, pro OFET tranzistory se používá vodík  $H_2$ . Další faktory, které určují výslednou čistotu monokrystalu, jsou čistota reaktoru. Zbytky par a zbytky kyslíku, které nebyly z reaktoru odčerpány před procesem, mohou způsobit poruchy v monokrystalu. Ve většině organických molekul dochází k fotoindukčnímu jevu při reakci s molekulou kyslíku  $O_2$ . Výsledkem těchto reakcí vznikají v materiálu pasti nosiče náboje a snižuje se pohyblivost nosičů. K omezení reakcí pomůže redukce tlaku v reaktoru a to, že proces probíhá v prostorách, kde je světlo filtrováno na danou barvu (světelnými filtry) nebo ve tmě. [5]



Obr. 4: Horní obrázek - organický materiál sublimuje při teplotě  $T_1$ , transportován reaktorem pomocí funkčního plynu a na studeném konci reaktoru krystalizuje. Těžší nečistoty kondenzují v blízkosti výchozího materiálu, lehčí nečistoty u chladnějšího konce reaktoru. Takto se dá výchozí materiál dodatečně vyčistit. Dolní obrázek – teplotní profil reaktoru. [5]

Mezi další faktory ovlivňující růst monokrystalu patří konstantní teplota v sublimační zóně reaktoru, rychlost průtoku plynu a akustické vibrace. Akustické vibrace mají vliv na velikost, tvar a kvalitu krystalů. Pro každý materiál by měl být navržen reaktor s optimálními parametry.

Teplota  $T_1$  musí být v blízkosti sublimačního prahu výchozího materiálu. Dále je důležité, aby byl výchozí materiál po chemické stránce co nejčistší. Není-li tomu tak, je potřeba růst monokrystalu v reaktoru několikrát opakovat.



Obr. 5: Na obrázku je zobrazen růst monokrystalu tetracenu. Původní chemická čistota byla 98%. Na obrázku a) jsou vidět velké těžké nečistoty v levé části reaktoru. Na obrázku b) je vidět, že po zopakování procesu nečistoty zmizely. [2]

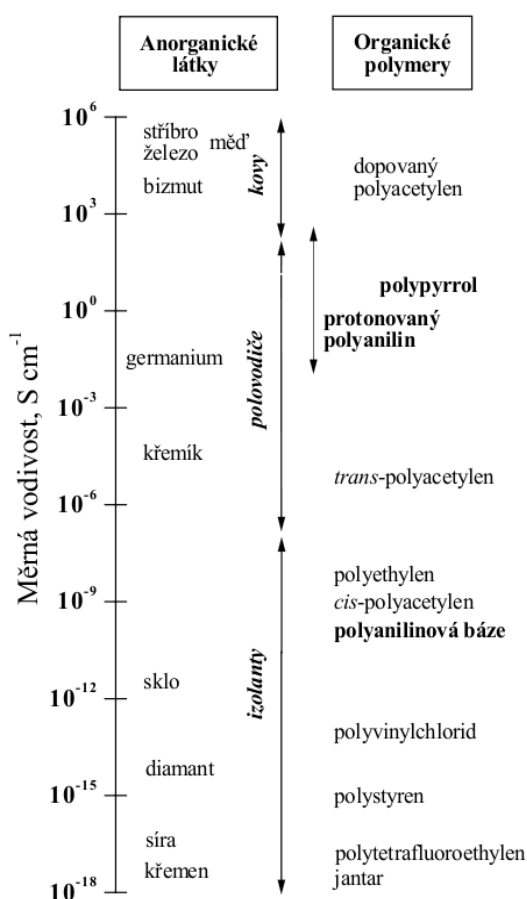
Vzniklé krystaly mají většinou tvar jehliček nebo destiček. Jejich tvar je ovlivněn anizotropními mezimolekulovými reakcemi. Slabé van der Waalsovy síly dávají vzniknout polymorfismu výsledného materiálu. Tvar a velikost krystalů se dají ovlivnit růstovými podmínkami. [5]

### 3 Vodivé polymery

Obecně jsou polymery brány jako izolanty. Dají se snadno zpracovat a mají dobré mechanické vlastnosti. Nacházejí uplatnění jako izolanty vodičů elektrického proudu. Mezi jejich hlavní vlastnosti se řadí nízká hustota. Často se s nimi můžeme setkat v aplikacích, kde je žádána nízká hmotnost materiálu. V nejrůznějších aplikacích se vyskytují polymerové kompozity, což jsou polymery obsahující různá plniva, jež mají díky těmto příměsím odlišné vlastnosti. Vyrábí se tak např. fotocitlivé vrstvy pro laserové tiskárny a piezoelektrické detektory.

#### 3.1 Konjugované polymery

Konjugované polymery vykazují vysokou vlastní vodivost. Vodivost umožňuje pravidelné



Obr. 6: Elektrická vodivost některých anorganických látek a organických polymerů.[7]

střídání jednoduchých a dvojných vazeb, tzv. konjugace, v jejich molekulární struktuře. Nezbytným předpokladem pro elektrickou vodivost, kromě podmínky konjugace, je přítomnost nosičů elektrického náboje, které v konjugovaném řetězci transport umožňují. Nejjednodušším konjugovaným polymerem je polyacetylen. Je-li tenký polyacetylenový film dopován parami jodu, vzroste jeho elektrická vodivost až milionkrát. Z řetězce polyacetylenu je odejmut elektron, následně je přenesen k molekule jodu, která se záporně nabije. Vzniká tak kladný pohyblivý náboj. V anorganické terminologii je tato kvazičástice označována jako díra. Rozdíl mezi dopováním anorganických polovodičů a organických polovodičů je v tom, že u anorganických látek můžeme elektrické vlastnosti materiálu ovlivnit již při stopových koncentracích dopované látky, kdežto u organických polymerů je zapotřebí koncentrací mnohem větších (jednotky až desítky procent).

V organických polovodičích dochází k přenosu náboje pomocí přeskoků mezi jednotlivými řetězci. Tento druh přenosu je méně efektivní než např. přenos v kovech. Přenos je silně závislý na struktuře a uspořádání makromolekul.



## 3.2 Někteří představitelé vodivých polymerů

### A) Anilin

Anilinová čerň je známá již od 19. století. Od roku 1965 se ví, že má elektrické vlastnosti. Její nepříliš definovaná struktura však mezi chemiky a fyziky neuspěla. A tak byla pozornost soustředěna na nejjednodušší model polymeru – polyacetylen. Polyacetylen může nabývat dvou konformací (různé uspořádání molekul jedné sloučeniny). Jedná se o *trans* a *cis* formu. Co se týče elektrické vodivosti, je zajímavější *trans* forma. O polyacetylen, jako vodivý polymer, se začala zajímat řada vědeckých pracovišť a společností, jež se snažily zvýšit elektrickou vodivost různými chemickými postupy. Výsledně má polyacetylen vodivost blízká se vodivostí kovů  $5 \cdot 10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Pro řadu aplikací však není vhodný z důvodů nízké stability na vzduchu. Proto se pozornost opět obrátila na stabilnější polymery jako polypyrrol, polythiofen, polyanilin, polyfenylen a poly(*p*-fenylenvinylen).[7]

Řetězce polyanilinu se skládají ze stovek anilinových stavebních jednotek. Polyanilin je uváděn jako zřejmě nejstarší organický polymer. Jako zelený produkt vznikl při oxidaci anilinu. V roce 1840 byl popsán F. Fritschem, který získal anilin jako vedlejší produkt při studii indiga. Polyanilin dosahuje elektrické vodivosti v řádech jednotek  $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , a je srovnatelný s vodivostí běžných polovodičů. S polyanilinem se můžeme setkat v řadě různých forem. Tyto formy se od sebe liší stupněm oxidace či protonace. Chemickou či elektrochemickou oxidací a redukcí se dají polyanilinu dodat elektrony a tak lze získat formy různých vlastností. Liší se stabilitou, chemickou strukturou, zbarvením a elektrickými vlastnostmi. Při přípravě se dá použít vhodná anorganická či organická kyselina a tím může vzrůst vodivost polyanilinu v rozmezí 8 až 10 řádů. Mechanickým namáháním polyanilinových filmů lze dosáhnout vysoce orientovaného filmu a tím se zvětší elektrická vodivost.[7]

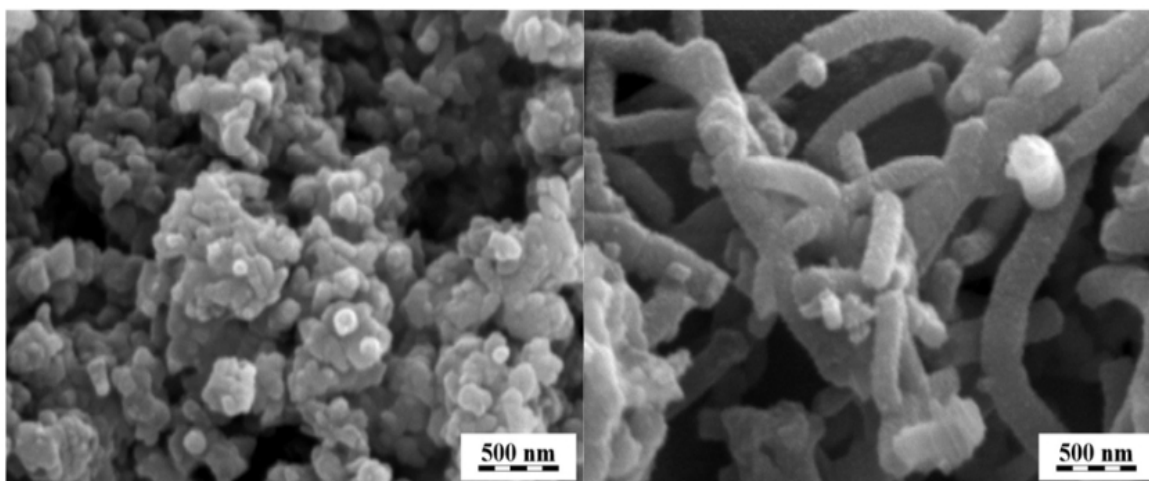
R. Garnier v roce 1994 spolu se svými spolupracovníky vyrobil první tranzistor z polymerů. Demonstrace jeho výhod oproti anorganickým tranzistorům byla prezentována tak, že tranzistor byl ohnut do pravého úhlu a přitom neztratil svou funkčnost. Představa je taková, že podaří-li se v budoucnu konstruovat některé elektronické součástky na úrovni jednotlivých molekul, hustota elektronických prvků na čipu by vzrostla a tím se zvýšila i rychlost operací.[7]

Oproti běžným polymerům jsou vodivé polymery dost obtížně zpracovatelné, běžná rozpouštědla je nerozpouštějí.[7]

Syntetický postup jak polyanilin získat byl popsán v roce 1968 p. Honzlem a spol. Polyanilin se dá připravit poměrně jednoduše. Polyanilin se vyrábí oxidací anilinu, většinou se dobře uplatňuje peroxydvojsíran amonný. Proces probíhá ve vodním prostředí na vzduchu za pokojové teploty, bez potřeby míchání nebo zahřívání. Trvání procesu je v řádech desítek minut. Výsledný produkt se filtrací oddělí od kapaliny a vysuší. Je-li do reakční směsi vložen předmět, jež

je stálý v kyselém prostředí, vytvoří se na něm během procesu tenká vodivá vrstva polyanilinu. Jednoduchá výroba a stabilita způsobují velkou popularitu tohoto polymeru.[7]

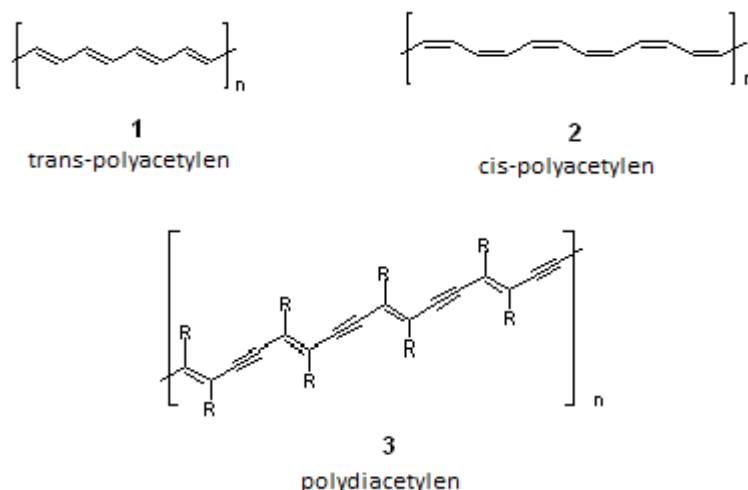
Díky různým stupňům oxidace nebo protonace se polyanilin vyskytuje v řadě různých forem. Různých struktur, stabilit produktu a elektrických vlastností lze dosáhnout dodáváním či odebráním elektronů chemickou nebo elektrochemickou oxidací a redukcí. Na polymeračních podmínkách závisí i morfologická struktura polyanilinu. Standardně se polyanilin vyskytuje ve formě granulek. Chemickým řízením polymerace lze dosáhnout i morfologie polyanilinových nanotrubiček.[7]



Obr. 7: Granulární forma (vlevo), a nanotrubičková forma (vpravo) polyanilinu. [7]

## B) Polyacetylen

Polyacetylen je po konstituční stránce jeden z nejjednodušších polymerů, který po dopování jeví vodivé vlastnosti. Jako nevodivá voskovitá látka byl poprvé připraven v roce 1898. Po objevu katalyzátoru v roce 1953 německým chemikem Karlem Zieglerem vznikly jeho další modifikace. Katalyzátor snižoval energetické požadavky na polymeraci acetyleny a umožňoval polymeraci za normálního tlaku. V 60. letech se začaly objevovat modifikace polyacetyleny s vodivými vlastnostmi. Polyacetylen může nabývat konformačních forem *trans*- (1) a *cis*- (2). Výskyt jednotlivých forem nebo obou na jednou v jednom materiálu závisí na druhu a přípravě polymerace. Forma *trans* (poly-*trans*-acetylen) je z hlediska elektrických vlastností zajímavější než *cis* forma. Některé polyacetylenové deriváty vykazují také elektrickou vodivost (např. polydiacetylen (3)). Vzniklý polymer není příliš stabilní, dochází hlavně k rychlé oxidaci na vzduchu. Polyacetylen je navíc nerozpustný a netavitelný, čímž je omezeno použití tohoto polymeru. [17]



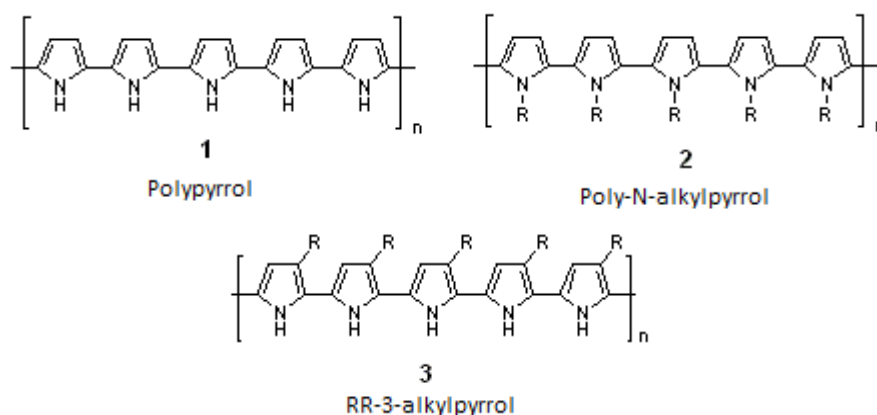
Obr. 8: Formy polyacetylenů a jeho derivát polydiacetylen. [17]

### C) Polypyrrol

Polypyrrol byl poprvé připraven v roce 1916 oxidací pyrrolu peroxidem vodíku. Vzniklá látka se tehdy nazývala pyrrolová čerň. Zájem o polypyrrol vznikl až v okamžiku kdy bylo zjištěno, že polypyrrol se dá připravit elektrochemickou polymerací. První vzniklé vzorky však nevykazovaly dobré elektrické vlastnosti. Až v roce 1979 byly touto cestou vytvořeny první filmy polypyrrolu vykazující vysokou vodivost. K syntéze polypyrrolu dochází v roztoku kyseliny sírové a pyrrolu na platinových elektrodách.[17]

Po připojení elektrod k proudovému nebo napětíovému zdroji dojde ke vzniku polypyrrolového filmu na anodě. Pyrrol polymeruje do lineárního řetězce, avšak vysoká reaktivnost pyrrolových radikálů to znesnadňuje.[17]

Nemodifikovaný polypyrrol je špatně rozpustný a netavitelný. Oproti jiným polymerům vykazuje polypyrrol a jeho deriváty (2,3) dobrou chemickou stabilitu a nízký stupeň elektrické degradace. Tento polymer je často používán v komerčních aplikacích.[17]

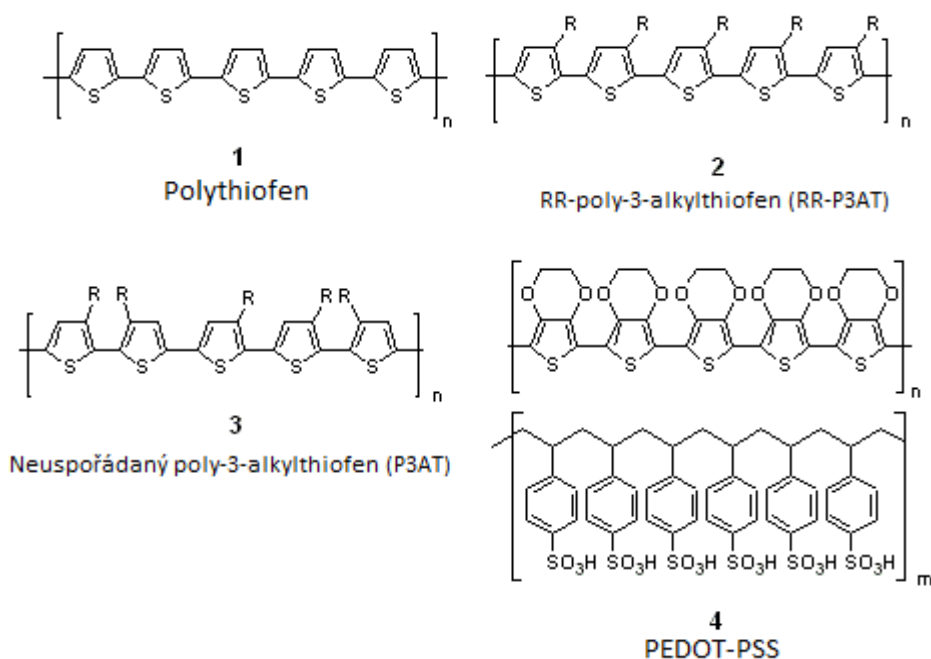


Obr. 9: Polypyrrol a jeho deriváty. [17]

## D) Polythiofen

V 19. století byl při katalytické reformaci koksu na benzen jako doprovodná látka objeven thiofen. První syntéza polythiofenu byla popsána v roce 1883. Začátkem 80. let minulého století začal být zájem o polythiofen jako vodivý polymer. Mírně dopovaný thiofen vykazuje vysokou stabilitu v různých prostředích, ale vykazuje nízkou vodivost. Naopak jeho deriváty vykazují vysokou vodivost za snížení stability. Polythiofen je rozpustný pouze ve směsi arsen trifluoridu a arsen pentafluoridu. Polythiofen může být syntetizován elektrochemickou polymerací thiofenu nebo chemickými metodami. Derivát PEDOT (poly(3,4ethyldioxythiofen)) vytváří opticky transparentní vodivý polymer mající středně velké zakázané pásmo 1,5 eV. PEDOT doznal modifikací různými kompozity pro zlepšení jeho vlastností (PEDOT-PSS, PEDOT-TMA, PEDOT-PF6). Dalším velmi studovaným derivátem je poly-3-hexylthiofen, který má schopnost uspořádání lamelární struktury s hranovou orientací jader thiofenu proti rovině substrátu, čímž se zvyšuje vodivost celého materiálu.[17]

Deriváty polythiofenu se v průmyslu používají převážně jako materiály pro OLED a fotovoltaické články.[17]

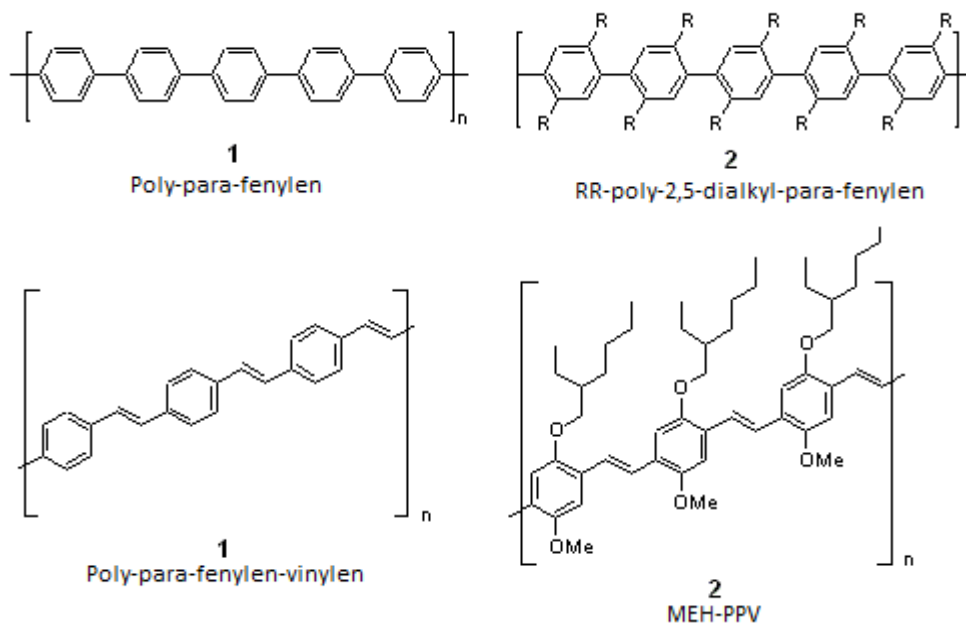


Obr. 10: Polythiofen a jeho deriváty. [17]

## E) Poly-para-fenylen a poly-para-fenylen-vinylen

Poly-para-fenylen získává svou vodivost výhradně až po dopování. Míra vodivosti je přímo úměrná koncentraci a typu dopantu. U těchto polymerů, na rozdíl od většiny ostatních, převládá elektronová vodivost. Příprava je odlišná od předešlých polymerů, jenž se dali vyrobit oxidací

monomeru za vzniku polymeru. Při chemické syntéze dochází k redukční vazebné reakci vhodně zvolených halogenbenzenů. Poly-para-fenylen je označován jako nejstabilnější při vystavení vlivům okolního prostředí. Některé deriváty poly-para-fenyleny jsou schopny luminiscence světla v modrém viditelném spektru. Příbuzný polymer poly-para-fenylen-vinylen má složitější strukturu a dosahuje lepších luminiscenčních i optoelektrických parametrů. Tyto polymery nabízejí své služby pro užití v OLED technologiích.[17]



Obr. 11: Poly-para-fenylen, poly-para-fenylen-vinylen a jejich deriváty. [17]

## 4 Výroba substrátů a tenkých vrstev pro organické polovodiče

Konvenční elektronické součástky jsou vyráběny na křemíkových substrátech (Si wafer). Tenkovrstvé tranzistory (TFT) používají anorganický Si. Tenkovrstvé organické tranzistory řízené polem (OFET) jsou součástky využívající tenkých filmů o tloušťce několik jednotek až desítek nanometrů. Struktury součástek mají převrácenou architekturu. Pro výrobu je vždy jako první vybrán vhodný substrát a nanášení polovodičů je až poslední krok výrobního procesu. Tenkovrstvé organické součástky se dají rozdělit do dvou kategorií. První typ využívá planární strukturu součástek, druhý typ je tvořen sendvičovou strukturou součástek. Planární struktura se hojně využívá pro výrobu OFET tranzistorů, sendvičová struktura se využívá při výrobě OLED diod a organických solárních článků. [9]

Pro výrobu OFET se používá jako dopovaný křemíkový substrát pokrytý vrstvou oxidu křemičitého. Vysoce dopovaný substrát funguje jako Gate elektroda a elektrody Drain a Source jsou nanášeny na izolační vrstvu oxidu křemičitého konvenčními mikrolitografickými technologiemi. Organické diody OLED se oproti tomu vyrábějí na skleněných substrátech. Obecně se dá výroba organických součástek zahrnout do několika kroků [9]:

1. příprava materiálu
2. nanášení kovů
3. vytváření polovodičových vrstev
4. vypalování

### 4.1 Příprava substrátu

Příprava substrátu se dá rozdělit do čtyř kroků:

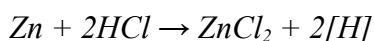
- 1, řezání substrátu
- 2, čištění substrátu
- 3, leptání
- 4, povrchové úpravy substrátu.

Substrát, sklo nebo Si wafer se řezou na požadované rozměry pomocí diamantu. Obvykle se velikosti substrátů pohybují od jednoho do tří cm<sup>2</sup>. Velikost závisí především na typu zařízení. Krok řezání je dost kritický, protože při řezání Si waferů se může poškodit vrstva oxidu na povrchu, což může výsledně vést ke zničení celého OFET tranzistoru. [9]

Další fáze zahrnuje čištění substrátu. Substráty jsou čištěny od anorganických nečistot, které

lpí na povrchu pomocí ultrazvukové lázně. Substrát se následně vyčistí izo-propanolem a acetonem ponořením do lázně po dobu deseti minut.

Následuje leptání. Leptání se provádí jen v případě nanesené ITO (indium cín oxid, jeden z nejvíce rozšířených transparentních vodivých oxidů) vrstvy na skleněných substrátech. Mezi hlavní přednosti ITO patří dobrá vodivost a optická průhlednost. Na substrát se litografickou technikou nanese maska. Samotné leptání se provádí pomocí zředěného roztoku kyseliny chlorovodíkové HCl. Do roztoku je postupně přidáván zinek Zn. Zinek a kyselina chlorovodíková spolu vzájemně reagují, dochází k chemické reakci [9]:



Chemickou reakcí vzniká téměř okamžitě vodík, který leptá příslušná místa na substrátu.

Úprava povrchu leptáním do značné míry určuje stupeň plynulosti a rovinnosti organické tenké vrstvy na skleněných nebo Si substrátech. Cílem úpravy je dosáhnout, aby povrch substrátu byl hydrofobní a ne hydrofilní, jak je u substrátů obvyklé. Tím se zaručí dobrá přilnavost mezi molekulami polovodičů a substrátem. Skleněné a Si substráty vykazují hydrofilní charakter, existuje však hodně organických materiálů, které jsou hydrofobní povahy. Úprava má velký význam při výrobě OFET tranzistorů, kde na plynulém přechodu mezi polovodičem a izolační vrstvou závisí výkon součástky. [9]

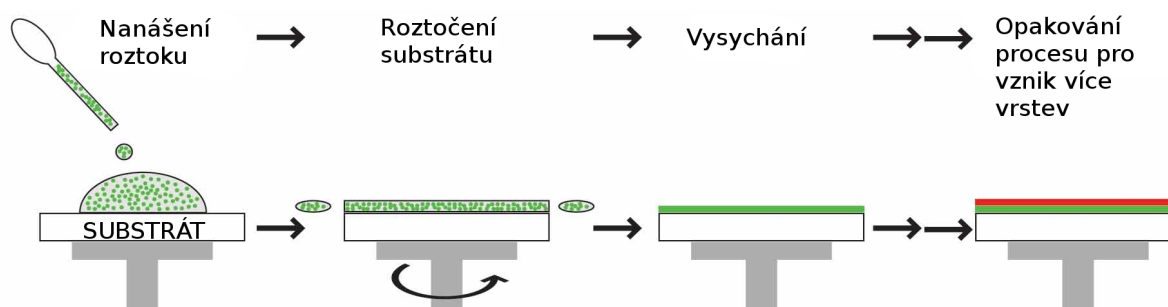
## 4.2 Nanášení polovodičů z roztoku

Většina OFET tranzistorů vzniká na Si substrátu. Nanášení polovodičů je rozhodující krok při jejich zhotovení. V závislosti na povaze polovodičového materiálu (polymery nebo malé molekuly) se používají různé techniky nanášení. Polymery se nanášejí pouze technikami zpracování roztoků. Malé molekuly mohou být nanášeny „mokrou“ nebo „suchou“ cestou. Mokrý způsob spočívá v nanášení materiálů z roztoku, suchá cesta využívá nanášení materiálu napařováním nebo naprašováním. Největší pohyblivost nosičů v OFET byla zjištěna u tranzistorů vyrobených suchou cestou, jako je technika napařování.[9]

Vodivé polymery velkých molekulárních hmotností v sobě obsahují dlouhý alkylový řetězec, který je extrémně reaktivní a umožňuje tak snadnou rozpustnost polymeru v běžných organických rozpouštědlech. [9]

### 4.2.1 Spin coating

Spin coating je jeden z nejelegantnějších způsobů jak realizovat kvalitní tenkovrstvé organické filmy. Princip metody je znázorněn na obrázku.



Obr. 12: Princip nanášení tenké vrstvy metodou Spin coating. [10]

Nejdříve je na substrát nanesen pipetou roztok. Poté dochází k roztočení podstavce, na kterém je substrát upevněn. Tím dojde k rovnoměrnému rozlití roztoku po substrátu. Za konstantních otáček pak následuje vysychání roztoku. Tato technika umožňuje vznik kvalitních homogenních vrstev s dobrým řízením tloušťky. Důležitým požadavkem pro použití této techniky je dobrá rozpustnost polymerů. V případě, že polymer není rozpustný v organických rozpouštědlech, musí se zvolit alternativní postup. Nevýhodou metody je fakt, že takto vzniklé vrstvy jsou amorfni, což je způsobeno vysokou rychlostí rotace molekul během procesu. Rotace zabraňuje molekulám aby se uspořádaly do energeticky nejvýhodnějších pozic. [9]

#### 4.2.2 Dip coating

Dip coating je technika, kdy je tenká vrstva vytvořena ponořením substrátu do lázně obsahující nanášený materiál, následným vyjmutím substrátu z lázně a jeho okapáním. Spolu se spin coatingem je to nejrozšířenější metoda nanášení tenkých organických vrstev. Dip coating se dá rozdělit do tří kroků. Prvním je ponoření substrátu do roztoku konstantní rychlostí. Druhým je časová prodleva, kdy substrát zůstává nehybně ponořen v nádobě s lázní, aby nanášený materiál dobře přilnul k povrchu. Třetím je vyjmutí substrátu z lázně, opět při konstantní rychlosti. Vrstvy vytvořené touto metodou vynikají svou morfologickou strukturou, což je způsobeno tím, že mikrokristaly rostou na substrátu samovolně a vhodně se vůči sobě orientují. OFET tranzistory vyrobené tímto způsobem mají pohyblivost nosičů náboje několikrát řádově vyšší, než OFET vytvořené pomocí spin coatingu. [9]

#### 4.2.3 Odlévání

Při odlévání je roztok nalit do formy, která obsahuje dutiny požadovaných tvarů a poté se nechá ztuhnout. Odlévání spočívá v tom, že se roztok rozlije na rovný povrch a nechá se samovolně odpařit při pokojové teplotě nebo za kontrolovaných podmínek v klimatických boxech.



Vzhledem k pomalému odpařování rozpouštědel trvá výroba vrstvy poměrně dlouho. Vytvořené vrstvy jsou morfologicky velice dobře uspořádané. Hlavní výhodou metody je snadné zpracování. Nevýhodou je, že pro výrobu vrstvy je zapotřebí větší množství materiálu, kvůli odpařování až desetkrát více než je požadováno pro spin coating. Ve výsledku je vrstva tlustá několik mikrometrů, čímž je použití metody omezeno. [9]

#### 4.2.4 Jehličkový tisk

Metoda je vhodná pro nanášení vodivých polymerů na neohebné i ohebné substráty. Lze ji použít pro vytváření elektroluminiscenčních obrazovek nebo organických tranzistorů. K tisku se využívá jehliček o průměru 10 – 200  $\mu\text{m}$ . Nanesená vrstva je ve formě drobných oddělených kapek, které přiléhají na povrch. Jehličkový tisk má oproti jiným způsobům nanášení organických polovodičů jisté výhody. Lze tisknout různé tvary, vzniká méně odpadních materiálů, možnost nanášet na flexibilní substráty, lze nanášet při pokojové teplotě. Jde o rychlou a levnou techniku. [9]

#### 4.2.5 Elektropolymerace

Elektrochemická polymerace je jednou z předních technik pro syntézu vodivých polymerů. Hlavní předností této metody je přímý vznik polymeru ve formě tenké vrstvy. Technika spočívá v rozpouštění monomeru v roztoku, ve kterém je ponořena pomocná elektroda spolu se substrátem. Elektrochemická polymerace může být použita jen na vodivých substrátech. Po připojení externího napětí na elektrody začne roztokem protékat proud a na elektrodách se začne vytvářet tenká organická vrstva. Tloušťku vrstvy lze ovlivnit množstvím protékajícího náboje. Takto vytvořený polymer je ve své zoxidované formě a musí být proto elektrochemicky ošetřen, aby se stal vodivým.

##### 4.2.5.1 Metoda konstantního napětí

Metoda spočívá v udržování konstantního napětí mezi pomocnou elektrodou a substrátem. Tloušťka vzniklé vrstvy je pak úměrná době, po kterou je substrát ponořen v roztoku a velikosti napětí. Tloušťka nezávisí na vzdálenosti mezi elektrodou a substrátem. [9]

##### 4.2.5.2 Metoda konstantního proudu

Mezi elektrodou a substrátem je udržován konstantní proud. Proces funguje pro hodnoty

proudů 2 až 4 mA. Vzniklá vrstva je hrubá a nerovnoměrná. Metoda pro tvorbu vrstev tudíž není vhodná. Lze ji ovlivnit jen v malém rozsahu proudů a vzniklé vrstvy nejsou kvalitní.

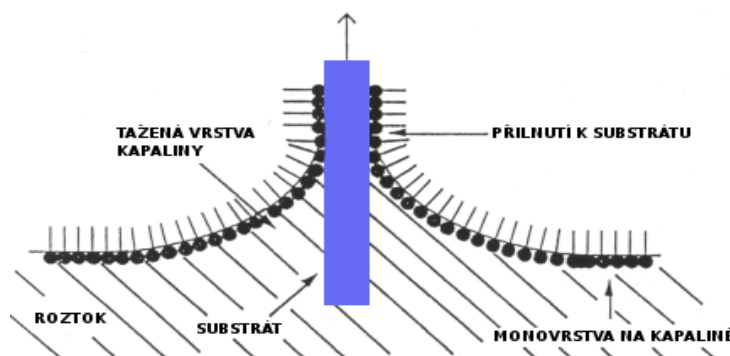
#### 4.2.5.3 Pulzně signální metoda

Místo stejnosměrného zdroje je na elektrodu a substrát připojen generátor obdélníkových pulzů umožňující změnu amplitudy, frekvence, délky pulzů, periodou a střední hodnotou. Všemi těmito parametry a dobou po kterou je substrát ponořen v roztoku, lze ovlivnit kvalitu a tloušťku vrstvy. Vzniklé vrstvy jsou kvalitní, ale závislé na mnoha parametrech a to činí metodu značně komplikovanou. [9]

#### 4.2.6 Langmuir – Blodgettova technika (LB)

Langmuir – Blodgettova technika je vhodná pro vytváření vrstev z polymerů. Technika využívá dvě metody nanášení vrstev. Přímou depozici nebo depozici monomeru a následující polymeraci na povrchu substrátu. Metodou lze vytvořit ultra tenké vrstvy, pro vznik větších tloušťek lze proces opakovat. [12]

Metoda spočívá v nanášení tenké Langmuirovy monovrstvy vytvořené na hladině vody nebo vodního roztoku. Vrstva je tenká jako jedna molekula. Nanášení se provádí postupným vnořováním

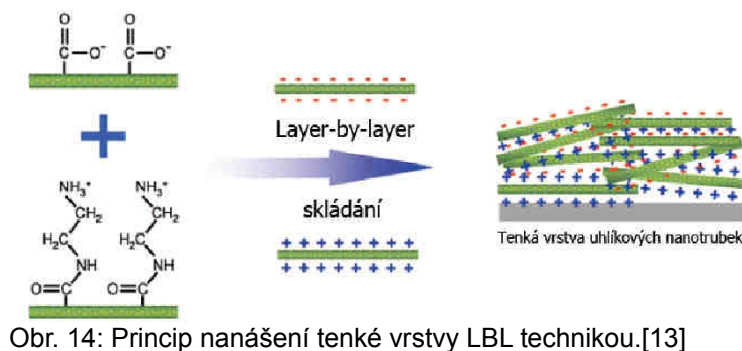


Obr. 13: Princip vzniku tenké monovrstvy na substrátu LB technikou. [12]

a vnořováním substrátu z roztoku. Vzniká tak vysoce orientovaná vrstva. Aby byl proces nanášení vrstvy úspěšný, musí se při vnořování a vnořování dodržet konstantní povrchový tlak roztoku. Pro hydrofilní substráty se první vrstva vytvoří vnořením substrátu z roztoku, pro hydrofobní substráty se naopak vytvoří vnořením substrátu do roztoku. Na obr. 11 je znázorněn princip depozice na substrát. [12]

### 4.2.7 Layer – by – layer technika (LBL)

LBL technika spočívá v opakovaném vnořování a vynořování substrátu do aniontického a kationtického polymerního roztoku. Vzniká tak tenká vrstva skládající se ze dvou střídavých polymerických elektrolytů. Tloušťka závisí na počtu opakování procesu. [13]



### 4.3 Nanášení organických molekul

Organické molekuly o nízké hmotnosti byly studovány pro svou potenciální použitelnost jako polovodiče v tenkých vrstvách organických tranzistorů. Pohyblivost nosičů náboje je v nich v současnosti větší než ve vodivých polymerech. Zpracování ve formě roztoku není pro tento druh materiálu použitelný. Ačkoli, jsou-li v jejich struktuře obsaženy alkyly, stávají se rozpustnými. K rozpustnosti ale dochází na úkor výsledné morfologie a tím ke snížení pohyblivosti nosičů náboje. Nejvyšší pohyblivost nosiče náboje do roku 2009 byla zjištěna v pentacenu. Další perspektivní materiály jsou oligomery thiophenu, finylen-vinylen a cooper phthalocyanine (CuPC). [9]

#### 4.3.1 Vakuové termální napařování

Malé molekuly organických polovodičů jsou nanášeny napařováním. Tato technika není vhodná pro vodivé polymery, protože při vysokých teplotách, za kterých napařování probíhá, dochází k lámání polymerů. Proces probíhá ve vakuové komoře. Organický materiál je umístěn do kovové misky, která je zahřívána např. elektronovým paprskem. Substrát je umístěn pár centimetrů nad miskou. Vlivem odpaření a následné kondenzace dochází k ulpívání odpařovaného materiálu na povrchu chladnějšího substrátu. Mezi hlavní výhody vakuového napařování patří dobré ovládání tloušťky vrstvy a skutečnost, že kvalitních vrstev lze dosáhnout řízením rychlosti depozice a teplotou substrátu. Nedostatkem, na rozdíl od levného způsobu výroby vrstev z roztoků, je nutnost vlastnit náročné technické vybavení. [9]

### 4.3.2 Nanášení kovů

Kovy se nanášejí především za účelem vytvoření kontaktů. Volba použitých kovů se liší v závislosti na typu součástky a na tom jaké hladiny HOMO a LUMO daný organický polovodič má. Jednou z metod nanášení je PVD. [9]

### 4.3.3 Vakuové naprašování

Vakuový proces, během kterého jsou z terče, umístěného ve vakuové komoře odstraňovány částičky materiálu a ty pak ulpívají ve formě tenkých vrstev na substrátu, který je umístěn v blízkosti terče. Bombardováním terče iontovým paprskem dochází k odprašování materiálu z terče. Náráz iontů na terč způsobí uvolnění atomů z terče a ty ulpívají na substrátu. Naprašování je vhodná metoda pro lakování substrátů a různých vrstev elektricky vodivých nebo nevodivých materiálů. [9]

### 4.3.4 PVD napařování

PVD (Physical Vapor Deposition ) je technika nanášení tenkých vrstev vlivem kondenzace par na různé povrchy, např. Si substráty. Metoda zahrnuje čistě fyzikální procesy, např. vysokou teplotu odpařování ve vakuu. Vznikají tak tenčí vrstvy a jejich tloušťka je lépe říditelná. Dobrých výsledků dosahuje hlavně při nanášení kovů pro kontakty OFET i OLED součástek. [9]

## 5 Organické součástky

### 5.1 OFET

OFET (Organic Field-Effect Transistor), jedná se o plem řízený tranzistor, který jako vodivý kanál používá organické polovodiče. Vyrábí se například vakuovým napařováním malých molekul. Důvodem pro výzkum těchto tranzistorů byly nízké cenové náklady a to, že se mohou uplatnit v široké oblasti elektronických zařízení. Vyrábějí se v různých tvarech a strukturách. Nejčastější je struktura, kdy je řídicí hradlo Gate tranzistoru umístěno vespod struktury, na něm je nanesena vrstva vhodného izolantu a na této vrstvě jsou umístěna hradla Source a Drain. Jedná se strukturu velice podobnou tranzistorům TFT (Thin-Film Transistor). Jako dielektrikum se dá využít

materiál PMMA (polymethyl-metakrylát). [14]

Při výrobě organických tranzistorů se uplatňují hlavně aromatické látky, které ve své struktuře obsahují konjugovaný  $\pi$ -elektronový systém. Dále se uplatňují i malé molekuly jako rubren tetracen, pentacen a celá řada polymerů (např. P3HT - poly (3-Hexylthiophene), TCNQ - Tetracyanoquinodimethane, PPV - poly(*p*-phenylene vinylene)). Stále se objevují nové syntetické a testované materiály. [14]

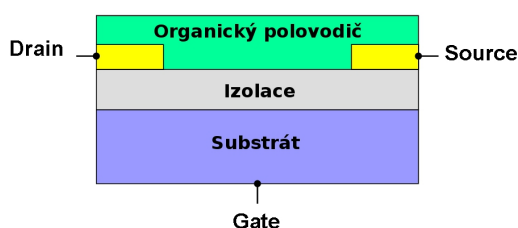
Tranzistory, v nichž je jako aktivní látka použit rubren, vykazují zatím nejvyšší pohyblivost nosičů náboje  $20\text{--}40\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ . Další populární materiál je pentacen, který je znám a používá se již od roku 1980, avšak pohyblivost nosičů je v tomto materiálu desetkrát nižší než v rubrenu a tak z hlediska perspektivy nemá slibnou budoucnost. Zásadní problém pentacenu, stejně jako mnohých dalších organických polovodičů, je jeho rychlá oxidace na vzduchu. Při této oxidaci vzniká pentacenchinon. Necháme-li však pentacen záměrně před jeho použitím předzoxidovat, tak vzniklý pentacenchinon se dá dobře využít jako izolant pro hradla.. Tato oxidace pentacenu je podobná oxidaci křemíku Si na oxid křemičitý  $\text{SiO}_2$ , který lze v organických tranzistorech použít jako substrát. [14]

Řídící napětí organických tranzistorů se liší podle materiálu použitého pro jejich aktivní části a závisí také na způsobu technologického zpracování (pravděpodobně hraje důležitou roli hlavně vyšší teplota při zpracování). [14]

Většina tranzistorů je založena na vodivosti typu P. Vodivost typu N nebyla dosud řádně studována a tak tranzistory s touto vodivostí nedosahují takových výsledků jako tranzistory typu P. V tranzistorech typu N je pohyblivost elektronů menší než  $2\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ . [14]

### 5.1.1 Návrh organického tranzistoru

Organický tranzistor se skládá ze tří základních komponent. Je to Source, Drain a Gate.

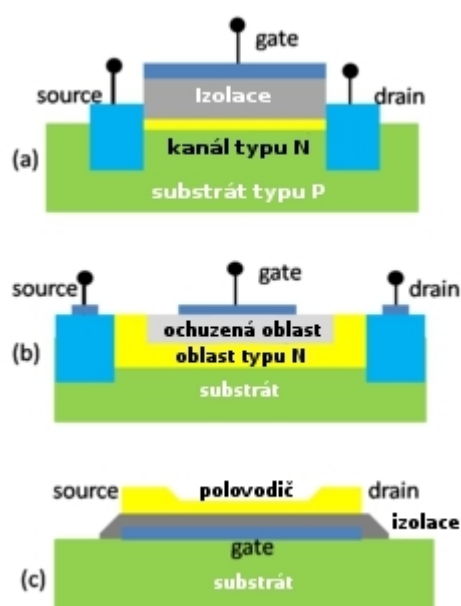


Obr. 15: Struktura OFET. [14]

Mezi elektrodami Source a Drain dochází v tranzistoru ke vzniku vodivého kanálu. Směr toku nosičů je od elektrody Source směrem k elektrodě Drain. Na vytvoření vodivého kanálu je použit organický materiál a tento materiál se stává vodivým po přiložení řídicího napětí. [14]

Uplatňují se tři základní struktury tranzistorů OFET.

Jedná se o MISFET, MESFET, a TFT. Tyto tři základní struktury jsou uvedeny na obr. 4. Na obrázku 5. je základní struktura OFET tranzistoru. [14]



Obr. 16: Základní struktury FET tranzistorů: (a) MISFET; (b) MESFET; (c) TFT.

tenkou vrstvou polovodiče. Tato část struktury je následně oddělena izolantem, na jehož spodní části je vytvořena elektroda Gate. Po přiložení kladného řídicího napětí se začnou vytvářet na rozhraní elektrony a vzniká tak vysoce vodivý kanál. Tato TFT architektura se s vývojem vodivých polymerů dobře ujala. [14]

Zájem o organické tranzistory v posledním desetiletí značně stoupl. Výkony některých organických tranzistorů mohou konkurovat amorfním TFT tranzistorům na bázi křemíku s pohyblivostí nosičů  $0,5^{-1} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ . V současné době se pohyblivost v organických TFT pohybuje okolo  $5 \text{ (cm}^2/\text{V}\cdot\text{s)}$  v případě vakuově deponovaných malých molekul a  $0,6 \text{ (cm}^2/\text{V}\cdot\text{s)}$  v případě využití polymerů vytvářených z roztoku. Velký zájem o využití organických tranzistorů je hlavně pro průmyslové aplikace, které jsou z nějakých důvodů neslučitelné s použitím tranzistorů na bázi křemíku nebo jiných anorganických technologií. Jednou z technologických zajímavostí organických tranzistorů je to, že všechny jeho vrstvy mohou být vytvořeny za pokojové teploty. Jde v podstatě o nízko nákladové technologické metody, založené na zpracování materiálu z roztoků, či speciálních tiskařských metod, což je dělá cenově dostupnými. [14]

### 5.1.2 Výroba organického tranzistoru

Jako substrát pro OFET se nejčastěji používá oxid křemíku  $\text{SiO}_2$ . Aktivní vrstva je obvykle vytvořena přímo na substrátu buď pomocí napařování, rozléváním roztoku nebo elektrostatickou

#### MISFET

Metal Insulator Semiconductor Field-Effect Transistor – obecný název pro tranzistor s izolovanou řídicí elektrodou. Tyto tranzistory jsou v elektronice široce rozšířeny. Ve struktuře jsou elektrody Source a Drain spojeny polovodičem a brána je od kanálu oddělena vrstvou izolantu. [14]

#### MESFET

Metal semiconductor Field-Effect Transistor – v tomto tranzistoru je řídicí elektroda Gate tvořena závěrně polarizovaným přechodem kov-polovodič. [14]

#### TFT

Thin-Film Transistor – transistor vytvořený ve formě tenkých vrstev. U TFT struktury jsou elektrody Source a Drain vytvořeny přímo na vodivém kanálu, který je tvořen

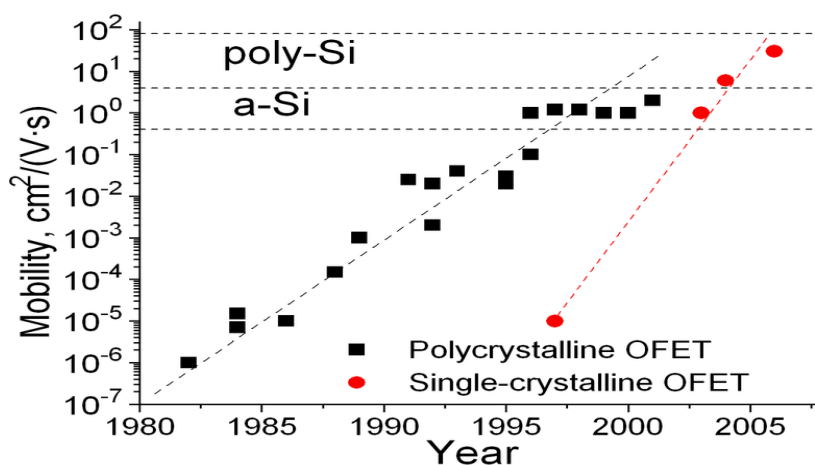
laminací. První dvě uvedené technologie jsou jednodušší na výrobu, ale takto vyrobené součástky dosahují velmi nízkých výkonů. Metod jak zpracovat aktivní vrstvu z roztoku je celá řada jako např. dip – coating, spin – coating, speciální tiskařské metody připomínající inkoustový tisk.

Elektrostatická laminace je metoda založena na mechanickém oddělování tenkých monokrystalických vrstev a jejich umístění na substrát, což vede k vytvoření kvalitnějších struktur. Tato metoda je však mnohem zdlouhavější. [14]

### 5.1.3 Přenos nosiče náboje v OFET

Nejdůležitějším parametrem organických tranzistorů je pohyblivost nosičů náboje. Vývoj pohyblivosti během několika let je uveden na obrázku 15 – viz graf. Jsou na něm vyznačeny hodnoty, vztahující se na jeden polykrystalický a jeden monokrystalický organický tranzistor. Vodorovné čáry označují pro srovnání hodnoty jejich konkurentů z anorganických materiálů.

Z grafu lze vyčíst, že pohyblivost v polykrystalických OFET tranzistorech je srovnatelná s pohyblivostí v amorfním křemíku. Tranzistory založené na rubrenu s pohyblivostí 20-40  $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  se tak vyrovnají nejlepším anorganickým tranzistorům. [14]



Obr. 17: Vývoj pohyblivosti nosičů náboje v letech 1980 až 2005. [14]

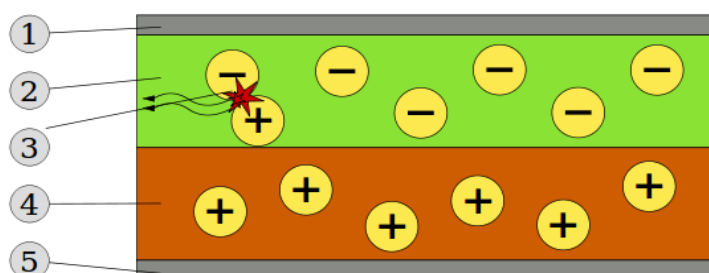
## 5.2 Světlo emitující OFET

Polovodičové vlastnosti organických látek se dají využít při výrobě světlo emitujících součástek. V roce 2003 se německé skupině vědců podařilo sestrojít první světlo emitující polem řízený tranzistor (OLET). Ve struktuře pro výrobu elektrod Source a Drain použili zlato a pro

výrobu aktivní vrstvy byla použita tenká vrstva polykrystalického tetracenu. V zařízení se uplatňují oba nosiče náboje, jak díry tak i elektrony. Injekce nosičů náboje ze zlatých kontaktů do vrstvy tetracenu vede k jeho elektroluminiscenci. [14]

### 5.3 OLED

Organické LED diody se v současné době vyskytují v mnoha různých tvarech. Nejčastěji je v její struktuře jedna organická vrstva vložena mezi dvě elektrody. Dalším typem OLED je jednovrstvá struktura. Vícevrstvé OLED struktury jsou také známy, nicméně každá přidaná vrstva do struktury zvyšuje náklady na výrobu součástky. Z důvodů snadného zpracování jsou proto jednovrstvé OLED upřednostňovány před vícevrstvámi kvůli jejich relativně jednoduché struktuře. V jedné vrstvě zařízení musí organický materiál plnit všechny tři funkce. Funkci přenosu děr, přenosu elektronů a emisi fotonů. Injekční poměr děr z anody do energetické hladiny HOMO a elektronů z katody do energetické hladiny LUMO by měl být přibližně roven. Jinak přebytek jednoho nosiče náboje bude organickou vrstvou procházet bez toho aniž by došlo k rekombinaci. Tím se zvyšuje proud ve vnějším obvodu, ale nedojde k emisi světla. V průběhu osmdesátých let 20. století společnost Kodak docílila technologického průlomu v použití dvou vrstev organických materiálů. Tato struktura je uvedena na obrázku 6.



Obr. 18: Struktura dvouvrstvé OLED: 1. katoda, 2. emisní vrstva, 3. emise záření, 4. vodivá vrstva, 5. anoda. [15]

Vznikla tak „sendvičová“ struktura OLED. V této struktuře je vybrán jeden organický materiál, který sousedí s anodou, pro dobrou injekci děr a jejich transport. Zatímco druhý materiál, jenž sousedí s katodou, umožňuje dobrý přenos a injekci elektronů. Ke světelné emisi může dojít z obou dvou materiálů. Na rozhraní těchto dvou organických materiálů může docházet k dalším dvěma vedlejšími jevům. Prvním je, že energetická hladina může způsobovat zbrždění elektronů vstupujících do děrové vrstvy a naopak. Tímto zařízením ztrácí svou účinnost a efektivitu. Druhým jevem pak je, že vlivem vysoké hustoty nosiče náboje na každé straně organického rozhraní, to je děr v děrové vrstvě (HTL – hole transport layer) a elektronů v elektronové vrstvě (ETL – electron transport layer), dochází s největší pravděpodobností k rekombinaci v blízkosti rozhraní organických materiálů daleko od kovových elektrod. Přesná povaha rekombinace a emise závisí na



energii elektronů, děr a excitonů v každém materiálu. Vedle dvouvrstvých struktur jsou používány i třívrstvé struktury, kde přidaná vrstva slouží jako emisní materiál. U této vrstvy nezáleží na jejich transportních vlastnostech. [9]

Vnější kvantová účinnost (quantum efficiency — QE vyjadřuje kolik procent elektronů se vlivem rekombinace přemění na fotony) součástky je dána vztahem 5.1 [9]:

$$\eta_{ext} = R_e \gamma \eta_s \Phi_f. \quad (5.1)$$

Kde  $R_e$  je koeficient extrakce světla,  $\gamma$  vyrovnaný poměr nábojů,  $\eta_s$  je zlomek singletních excitonů a  $\Phi_f$  je kvantová účinnost fluorescence.

Množství získaného světla závisí na počtu použitých organických vrstev, kterými světlo prochází. Každá organická vrstva se chová jako optické médium, na rozhraní vrstev se část světla ztratí v podobě rozptylu nebo odrazu. Aby bylo zabráněno ztrátě efektivity součástky, využívá se mnoho inovativních metod jako např. konstrukce vrstvy jako optické mřížky. K emisi světla přispívají singletové excitony. Poměr singletových a tripletových excitonů v takto nastaveném systému je 1:3. Celková vnější kvantová účinnost je do značné míry omezena počtem singletových excitonů. Moderní přístupy však již dokážou využít energii tripletových excitonů a to vede ke stoprocentnímu využití excitonů a zvýšení účinnosti. Jedním z takovýchto přístupů je použití vhodných fosforescentních barviv. Účinnost fosforescence závisí na energii excitonů vycházejících ze zářivé nebo nezářivé rekombinace. Z hlediska konstrukčního návrhu je mnohem podstatnější energetická účinnost  $\eta_p$ , která je definována jako poměr emitovaného optického výkonu a řídicího elektrického napětí. Tento poměr prezentuje vztah (5.2) [9]:

$$\eta_p = \frac{\eta_{ext} h \nu}{eV} \quad (5.2)$$

Kde  $h\nu$  označuje energii emitovaného fotonu,  $e$  je jednotkový náboj elektronu,  $V$  označuje napětí přivedené na svorky OLED. Aby byla energetická účinnost co největší, je nutné, aby přivedené napětí na svorky bylo co nejmenší, ale aby bylo zároveň dostatečné ke vzniku proudu a emise světla. [9]

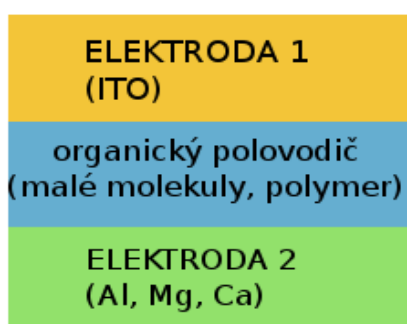
## 5.4 Organické fotovoltaické články

OPVC – organic photovoltaic cells – solární články, které využívají organickou elektroniku pro absorpci světla a přenos nosičů náboje. Pro přeměnu viditelného světla na elektrické veličiny se využívá organická polovodičová dioda. Některé OPVC mohou na elektrické veličiny převádět i IR nebo UV záření. Absorbují-li organický materiál foton, dojde v něm k excitovanému stavu. Tento

stav nastane buď v jednotlivých molekulách nebo v určité části polymerního řetězce. Excitony jsou v OPVC rozštěpeny na elektron – děrové páry. [16]

### 5.4.1 Jednovrstvé OPVC

Jde o nejjednodušší formu OPVC. Struktura článku je sendvičová, kdy je organický materiál umístěn mezi dvěma elektrodami. Jako materiál pro první elektrodu se používá ITO (Indium Tin Oxide), jenž má velkou výstupní práci a je opticky transparentní. Pro druhou elektrodu se používají materiály s nízkou výstupní prací jako např. hliník – Al, hořčík – Mg, vápník – Ca. [16]



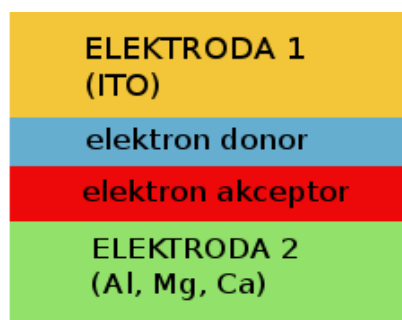
Obr. 19: Struktura jednovrstvého OPVC. [15]

Po absorpci světla organickou vrstvou dojde k excitaci elektronů do HOMO hladiny. Díry zůstávají v LUMO hladině. Potenciál vytvořený rozdílnými výstupními pracemi elektrod napomáhá rozštěpení excitonů. Elektrony jsou pak přitahovány ke kladné diodě a díry k negativní elektrodě. Tímto procesem tak dochází k rozdílu potenciálů na elektrodách, jež je možno využít pro práci. Využívání elektrického pole k

rozdělení excitonů není moc efektivní. Články založené na heteropřechodu (heteropřechod – spojení amorfního a krystalického materiálu) jsou účinnější. Kvantová účinnost jednovrstvých OPVC je malá ( $\mu < 1\%$ ), účinnost přeměny na napětí je  $\mu < 0,1\%$ . Je to způsobeno tím, že elektrické pole vzniklé mezi elektrodami je nedostatečné k rozdělení excitonů. Dochází k rekombinaci elektronů a děr dříve než se dostanou k elektrodě. Z těchto důvodů byly navrženy vícevrstvé OPVC. [16]

### 5.4.2 Dvouvrstvé OPVC

U těchto článků jsou mezi elektrodami umístěny dvě rozdílné organické vrstvy. Materiály

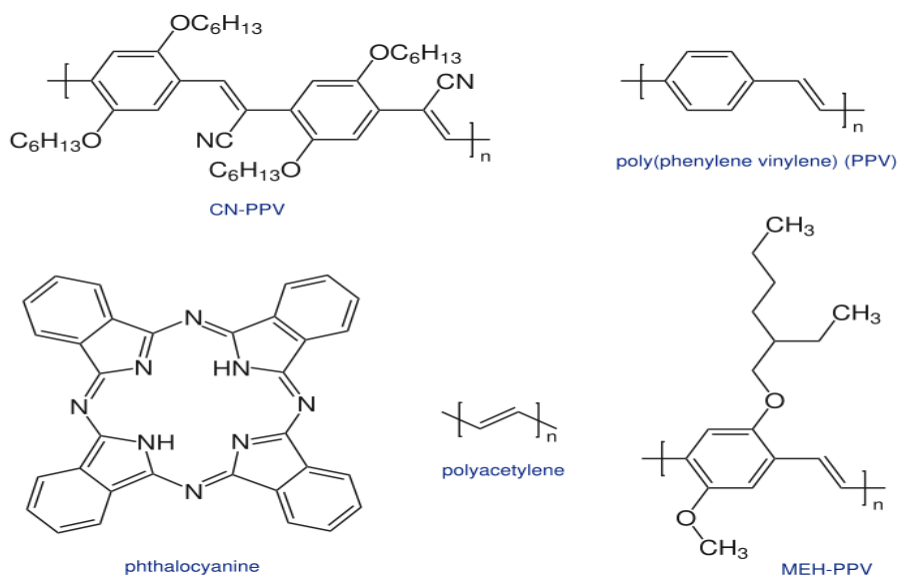


Obr. 20: Struktura vícevrstvého OPVC. [16]

použité na vrstvy se volí tak, aby se od sebe vrstvy dostatečně odlišovaly elektronovou afinitou a ionizační energií. V důsledku toho vzniká mezi elektrodami dosti silné elektrické pole pro rozštěpení úrovní excitonů. Vrstva s vyšší elektronovou afinitou a ionizační energií je elektronový akceptor, druhá vrstva slouží jako elektronový donor. Vzniká tak planární donorově – akceptorová heteropřechodová struktura. [16]

### 5.4.3 Vybrané materiály pro výrobu OPVC

Materiály použité jako elektron–donor a elektron–akceptor u dvouvrstevných OPVC jsou v tomto případě smíchány dohromady a vytvářejí polymer. Většina generovaných excitonů tak snadněji dosáhne heteropřechodu a tím dochází k jejich účinnému rozdělení. Elektrony se pohybují skrze vrstvu k akceptorovým doménám a posléze ke kladné elektrodě, díry jsou naopak přitahovány k záporné elektrodě. Mezi elektrodami tak dochází k vytvoření rozdílu elektrického potenciálu. [16]



Obr. 21: Organické materiály používané pro výrobu OPVC. [16]

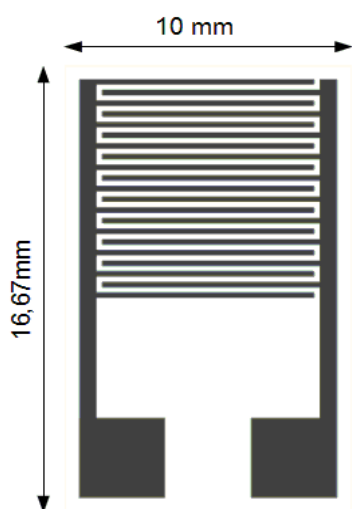
## 6. Praktická část

Cílem praktické části je vytvoření vrstev polyanilinu dopovaných kyselinou sírovou ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) na interdigitální substráty pomocí elektrochemické polymerace. Záměrem je vytvořit dostatečné množství vzorků se stejnými nebo podobnými parametry. Současně však budou vzorky rozděleny do několika skupin, lišících se od sebe dobou polymerace  $t_p$ , tudíž i tloušťkou vrstvy. U vzniklých vzorků budou zkoumány vlastnosti vrstev. Pro nanesení polyanilinu na substrát byla zvolena metoda elektrochemické polymerace konstantním napětím.

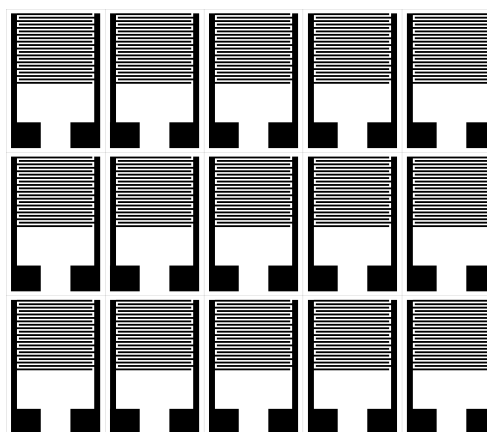
### 6.1 Návrh a výroba substrátů

Pro experiment byl zvolen interdigitální motiv elektrod (obr. 22 a 23). Mezi elektrodami byla vytvořena polyanilinová vrstva. Jako nosná podložka byla zvolena destička z korundové keramiky ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Pro materiál elektrod byla zvolena platina. Oba materiály byly vybrány s ohledem na jejich chemickou stabilitu v kyselém prostředí.

Elektrody na keramice byly realizovány jako tlustovrstvé. Pro nanesení elektrod byla použita sítotisková metoda. Nejdříve bylo nutno navrhnout filmovou předlohu. Ta byla vytvořena ve freewarové verzi programu Eagle Layout. Návrh byl optimalizován pro keramickou destičku o rozměrech 50x50 mm. Destička byla rozdělena na 15 menších dílů. Jeden substrát měl rozměry 16,67x10 mm viz. obrázek 22. Šířka hřebínků i mezery je 200 $\mu\text{m}$ . Délka hřebínku je 7,6mm, délka celého motivu mezi hřebínky je 160,2mm.



Obr. 22: Jeden substrát s vyznačením rozměrů.



Obr. 23: Rozložení na substrátu o rozměrech 50x50mm.

### 6.1.1 Výroba motivu na síto

Na kovové síto napnuté v rámečku bylo potřeba vytvořit sítotiskový motiv fotolitografickou metodou:

1. Síto bylo očištěno isopropylalkoholem a opláchnuto pod tekoucí vodou. Poté na něj bylo nanášeno změkčovadlo po dobu cca 1,5 minuty. Síto se opět opláchno pod tekoucí vodou. Poté již bylo potřeba se sítem manipulovat v temné komoře.
2. Síto bylo ponořeno do nádoby s vodou a opatrně vytaženo tak, aby voda zůstala mezi oky síta.
3. Z role světlocitlivého filmu chráněného fólií byl vystřižen čtverec o něco málo větší než velikost keramické nosné podložky. Světlocitlivá fólie byla namočena ve vodě a poté přiložena do středu síta.
4. Válečkem pak byla fólie jemně vtlačena do síta.
5. Po oschnutí síta byla ochranná fólie sloupnuta.
6. Na místo, kde ulpěl světlocitlivý film, byla přiložena filmová předloha. Předloha byla přiložena tiskem dolů, aby nedošlo k podsvícení motivu.
7. Poté bylo síto osvětleno UV lampou ve vzdálenosti 10 cm od síta po dobu 7 minut. Vyvolání motivu probíhalo v nádobě s vodou rychlými krouživými pohyby jemným štětcem.
8. Pomocí poloautomatické sítotiskové aparatury byla nanášena platinová vrstva. Platinový motiv byl vytvrzen výpalem v peci.
9. Destička se substráty byla nařezána na jednotlivé díly.

### 6.1.2 Průběh nanášení vrstev

Před samotným nanášením byly všechny potřebné pomůcky důkladně opláchnuty v deionizované vodě, aby byl vyloučen vliv nečistot. Elektrolyt se skládal z 0,2M anilinu a 1M kyseliny sírové. Použití kyseliny sírové dalo vzniknout vrstvám typu P. Postup byl následující: do 10ml deionizované vody byl přidán pomocí pipety anilin. Anilin se ve vodě nerozpustil, vznikla vodní disperze. Aby došlo k lepšímu rozptýlení anilinu, byla nádobka v ruce řádně protřepána. Roztok kyseliny sírové byl připraven obdobným způsobem, tedy do 10ml deionizované vody bylo přidáno 1M kyseliny. Obsahy obou nádob byly posléze slity do jedné pracovní nádoby. Při smísení obou obsahů došlo k vysrážení bílé hmoty, což byla reakce rozptýleného anilinu na kyselinu sírovou. Po protřepání a promíchání se sraženiny zcela rozpustily.

Anoda i katoda byly do elektrolytu umístěny tak, aby byl ponořen pouze interdigitální motiv. Jako katoda velice dobře posloužily substráty s vadným (vyzkratovaným) motivem. Elektrody byly

umístěny ve vzdálenosti cca 15 mm od sebe. Po připojení konstantního napětí 1,25V byla viditelná okamžitá reakce na anodě, kde se začal ihned vytvářet polyanilin. Elektrody změnila barvu z platinově stříbrné nejdříve na žlutozelenou a během krátkého okamžiku na tmavě zelenou barvu. S rostoucím časem bylo vidět jak se polyanilin vytváří i mezi motivem interdigitálních elektrod.

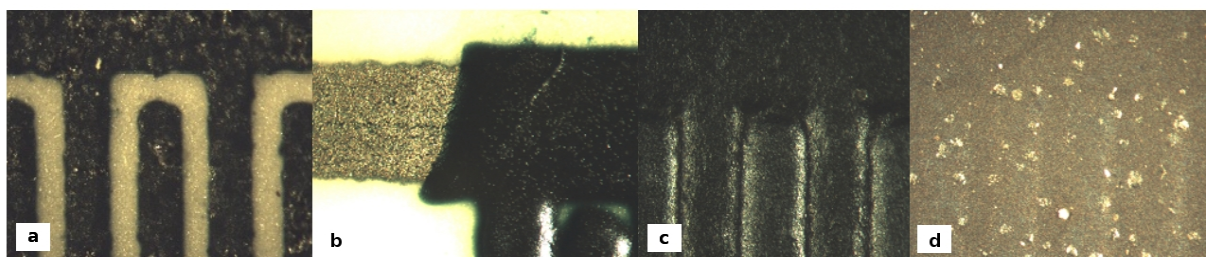
Jednotlivé vzorky byly rozděleny do čtyř skupin po pěti kusech. Každá skupina se od sebe lišila dobou, po kterou byly v roztoku elektrolytu vzorky ponořeny ( $t_p$ ), tedy tloušťkou vrstvy. Skupiny byly označeny pořadovým číslem 1 až 5. Jednotlivé vzorky ve skupině byly označeny písmeny A až E. Téměř na všech vzorcích došlo k vytvoření celistvé vrstvy polyanilinu. Po vyjmutí vzorků z elektrolytu následovalo jejich opláchnutí v deionizované vodě. U většiny vzorků došlo oplachem k odplavení ještě nepřichyceného polyanilinu ze substrátu. Posléze se vzorky nechaly usušit při pokojové teplotě po dobu 72 hodin. Po této době byly vzorky na pohled suché a dalo se s nimi manipulovat. Rozdílné časy polymerace jsou uvedeny v tabulce 1.

**Tabulka 1:**

Skupina vzorků	1.	2.	3.	4.	5.
$t_p$ (s)	60	90	45	55	120

### 6.1.3 Vzhled deponovaných vrstev

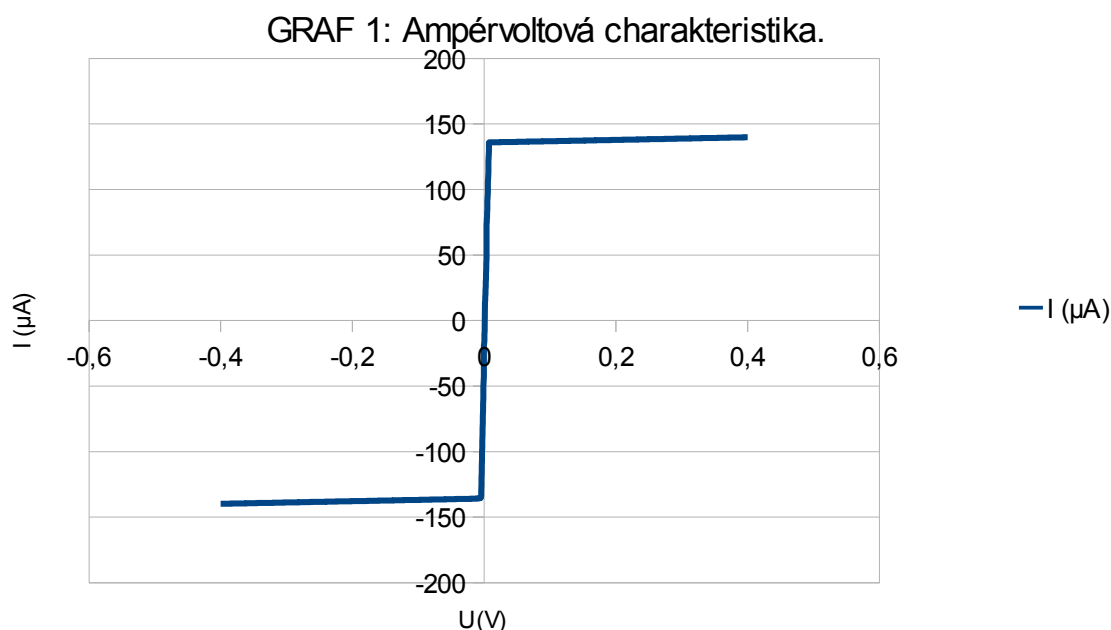
U skupiny vzorků č. 3, s nejkratším časem polymerace ( $t_p = 45$ s), došlo k vytvoření polyanilinové vrstvy pouze na platinovém motivu (obr.24a). Z toho lze odvodit, že čas polymerace byl krátký, tudíž nedošlo k vytvoření vrstvy mezi hřebínky elektrod. U zbylých skupin došlo k vytvoření celistvé vrstvy. Některé vrstvy vykazovaly po usušení větší lesk bez ohledu na dobu polymerace. K uchycování polyanilinu na povrch keramiky docházelo i v okrajových místech substrátu, což lze připisovat pórovité struktuře korundové keramiky (obr.24b). I přes opatrnou manipulaci se vzorky se nepodařilo zabránit jejich částečné kontaminaci a to především prachovými částicemi. Ke kontaminaci docházelo hlavně v době ihned po polymeraci, kdy byly vzorky mokré a nečistoty na jejich povrch snadno ulpívaly (obr.24d). U vzorků s kratší  $t_p$  byla pod mikroskopem jasně zřetelná interdigitální struktura (obr.24c), naopak u vzorků s delší  $t_p$  byla struktura prakticky nerozpoznatelná (obr.24d).



Obr. 24: Snímky polyanilinových vrstev pořízené mikroskopem při zvětšení 90x.

## 6.2 Ampérvoltové charakteristiky

Ampérvoltová charakteristika, jakožto závislost proudu procházejícího součástkou na přivedeném napětí, je jednou ze základních měřících metod pro určení elektrických vlastností materiálů. Měření ampérvoltových charakteristik probíhalo na přístroji Keithley 4200 SCS (obr. 25) za pokojové teploty. Z měření byla vyřazena skupina vzorků č.3, protože u těchto vzorků nedošlo k vytvoření celistvé polyanilinové vrstvy. Původním záměrem bylo připojit měřící wolframové sondy na čtvercové platinové vývody elektrod. Při tomto způsobu zapojení byl naměřen nelineární průběh charakteristiky viz graf 1.



A-V charakteristika naměřená na čtvercových platinových vývodech (rozsah -0,4V až 0,4V).

Průběh je symetrický kolem nuly. Není však lineární jak by se u vodivého polymeru dalo očekávat. Již při nepatrném přiloženém napětí dochází ke skokovému nárůstu proudu vrstvou a to jak pro kladné tak záporné hodnoty. Se zvětšujícím se napětím dochází jen k nepatrnému nárůstu proudu a vrstva se tak chová jako odpor. Došel jsem k závěru, že polyanilinová vrstva spolu s platinou vytvořila ohmický kontakt.

Při dalších měřeních byly wolframové hroty sondy přiloženy přímo na vrstvu polyanilinu v mezeře mezi hřebínky. Vzdálenost mezi sondami byla 2mm. Rozsah přiloženého napětí byl zvolen od -20V do 20V. Jednotlivé vzorky vykazovaly podobné vlastnosti až na vzorky označené 1D, 2D, 2B, C4 a 5D. Ty byly z grafického zpracování vynechány, protože měly námi použitou metodou neměřitelný odpor. Z naměřených hodnot byly sestrojeny příslušné grafy. Z grafů byly určeny následující parametry: „difuzní napětí“  $U_D$ , maximální závěrné napětí  $U_Z$ , zbytkový proud  $I_Z$ , maximální proud v propustném směru  $I_P$  a dynamický odpor  $R_D$ . Vypočtené a graficky zjištěné hodnoty jsou uvedeny do tabulky k příslušnému měření.

**Propustný směr:**

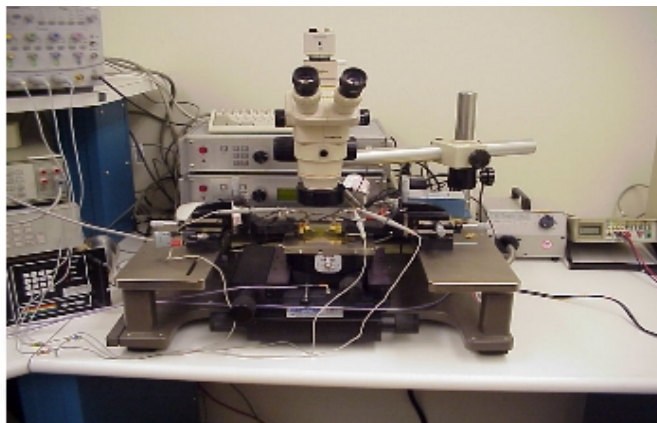
V propustném směru vzorky vrstev vykazovaly, až do hodnoty  $I_P$  (viz. graf 2), exponenciální nárůst proudu na přiloženém napětí. Od hodnoty  $I_P$  se průběh změnil na lineární a vrstva se začala chovat jako odpor. Průběhy byly pro každý vzorek opakovaně proměřeny v různých místech na substrátu, vždy se stejným výsledkem, čímž byla vyloučena chyba špatného připojení sond k vrstvě. Do grafů propustných směrů byly vyznačeny lineární části průběhů z nichž byl určen vždy  $R_D$ . Pro výpočet dynamického odporu byl použit následující vztah:

$$R_D = \frac{\Delta U}{\Delta I} = \frac{U_2 - U_1}{I_2 - I_1} ; (\Omega). \quad (6.1)$$

**Závěrný směr:**

V závěrném směru vrstvami protékal jen malý závěrný proud  $I_Z$ . Od určité hodnoty napětí  $U_Z$  došlo k jeho určitému nárůstu viz graf č.2.

Pro názornost jsou nejdříve uvedeny grafy celých průběhů ampérvoltových charakteristik, dále pak separované propustné a závěrné směry.

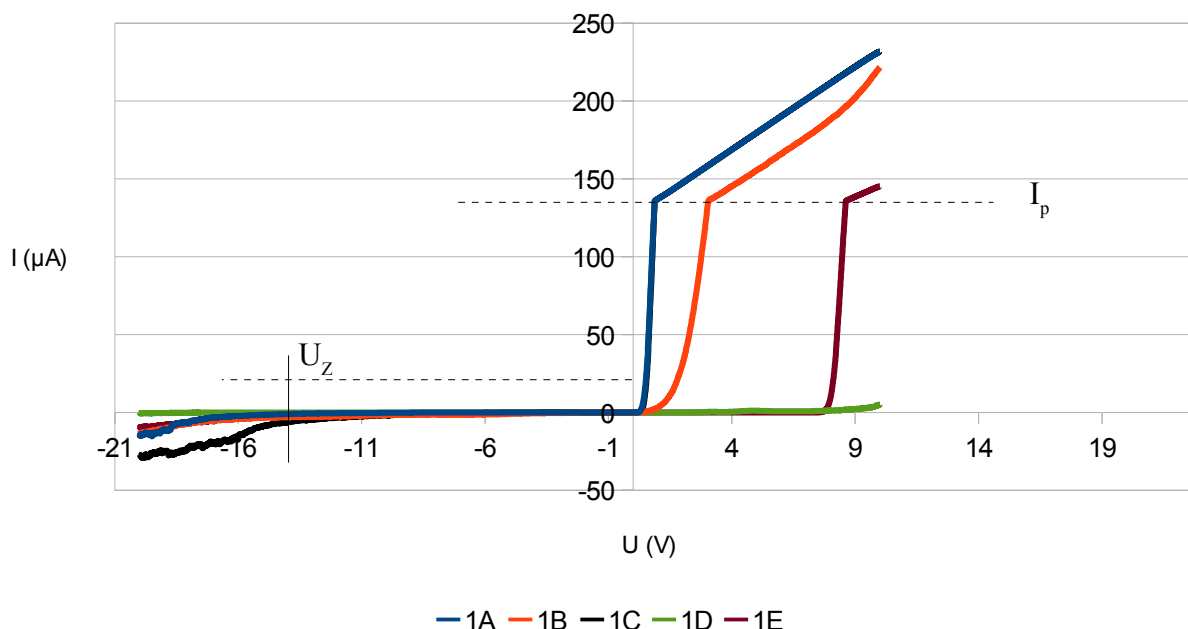


Obr. 25: Vlevo - měřící stanice Keithley 4200 SCS. Vpravo - systém měřících sond. Obrázky jsou pouze ilustrativní.



## 6.2.1 Skupina vzorků č.1.

GRAF 2: Ampérovoltové charakteristiky vzorků skupiny č.1.

Tabulka č.2: Jednotlivé hodnoty napětí a proudu pro výpočet  $R_D$  – skupina vzorků č.1.

	$U_2$ (V)	$U_1$ (V)	$I_2$ (A)	$I_1$ (A)	$R_D$ ( $\Omega$ )
1A	8,5700E-01	5,2750E-01	1,3063E-04	2,2835E-05	3062,0
1B	2,6595E+00	2,2855E+00	8,8034E-05	5,1003E-05	10099,6
1C	8,5700E-01	5,2750E-01	1,3063E-04	2,2835E-05	3056,8
1E	8,4980E+00	8,1830E+00	1,0689E-04	3,1880E-05	4199,3

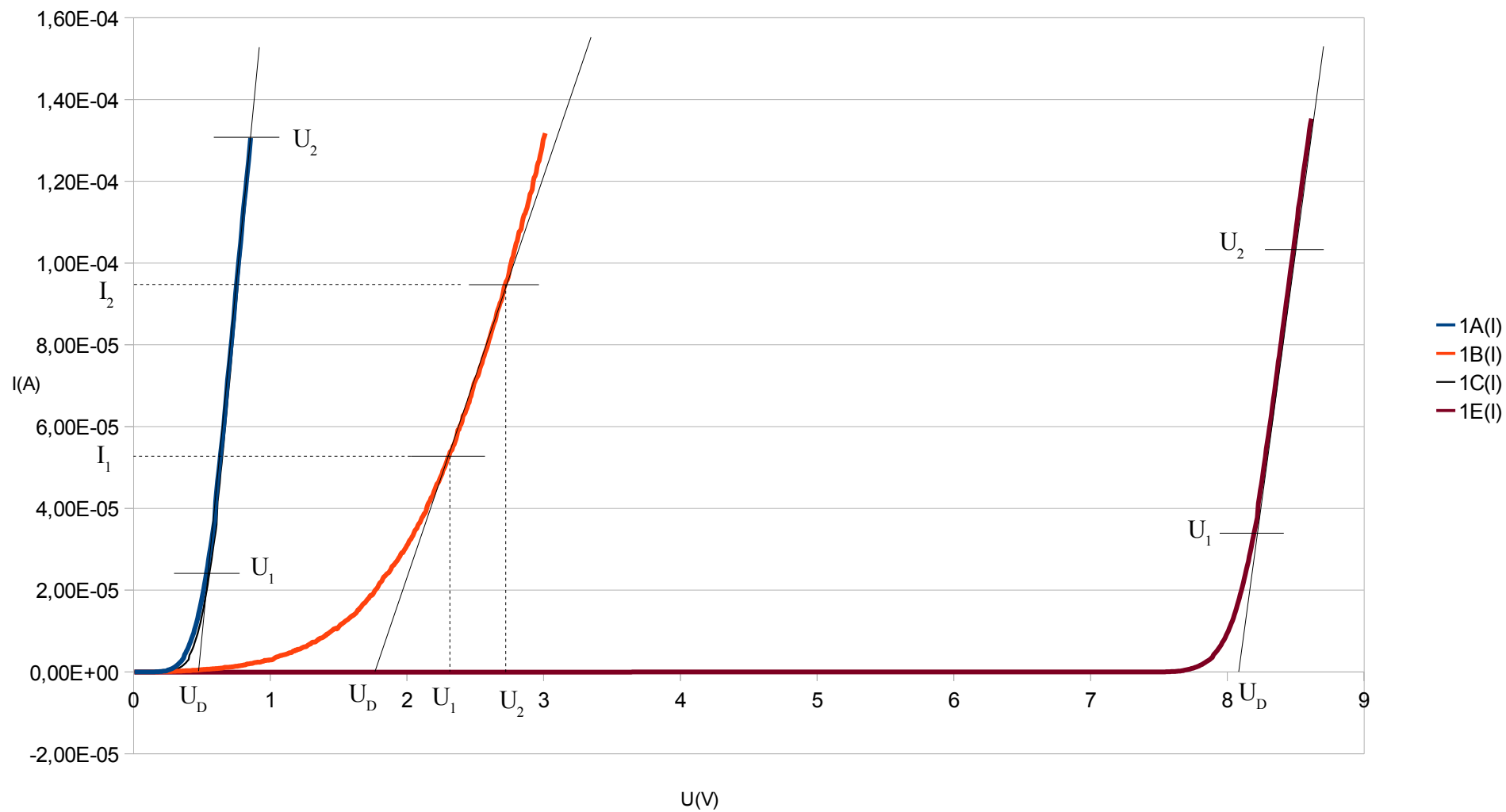
Vzorový výpočet dynamického odporu 1A:

$$R_D = \frac{\Delta U_2}{\Delta I_2} = \frac{U_2 - U_1}{I_2 - I_1} = \frac{0,857 - 0,527}{1,306 \cdot 10^{-4} - 2,283 \cdot 10^{-5}} = \underline{3062 \Omega}$$

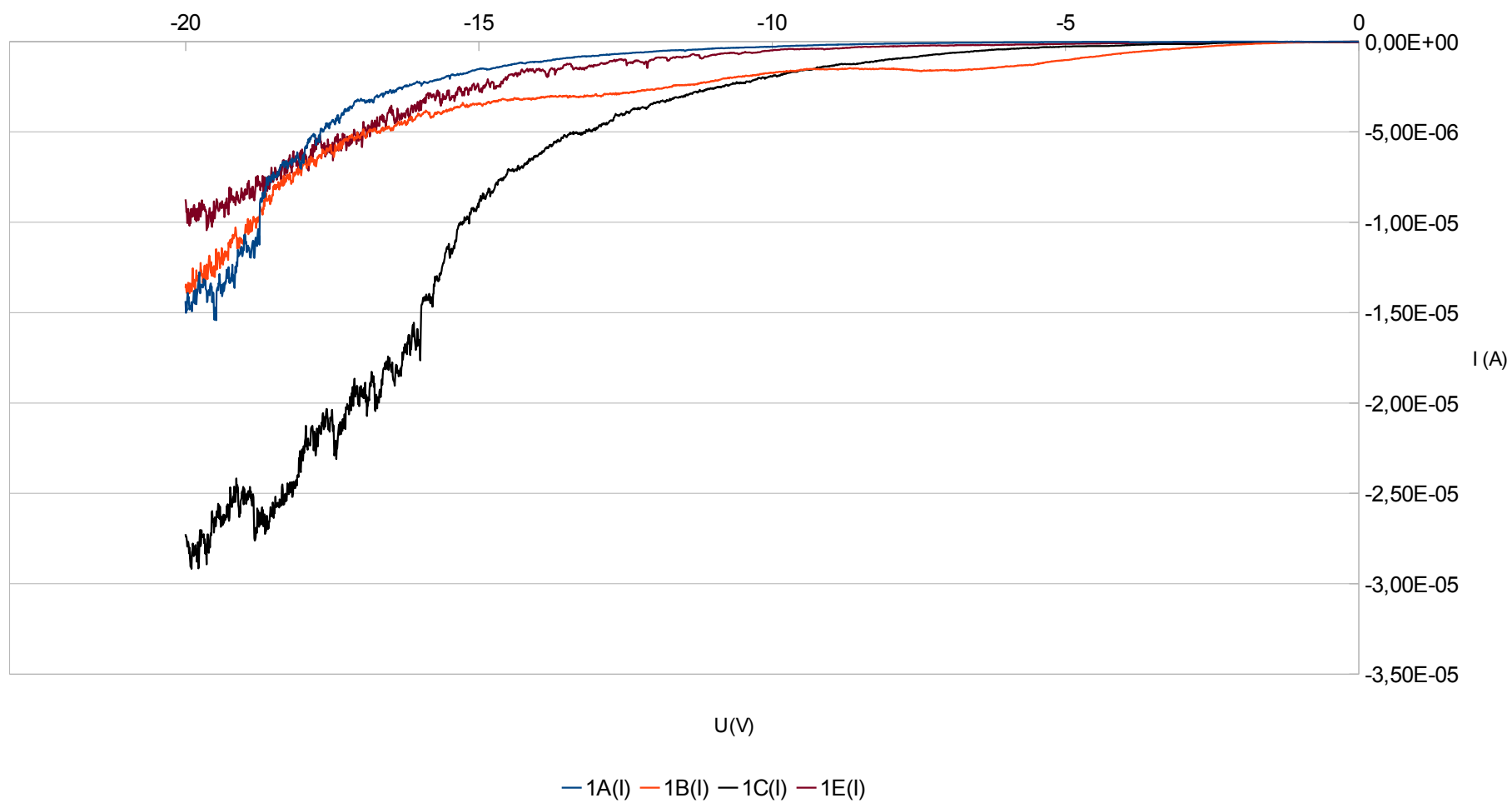
Tabulka č.3: Graficky určené hodnoty  $U_D$ ,  $I_p$ ,  $U_z$  a  $I_z$ .

	$U_D$ (V)	$I_p$ ( $\mu$ A)	$U_z$ (V)	$I_z$ ( $\mu$ A)
1A	0,45	133,4	-17,0	-1,66
1B	1,80	133,4	-16,0	-3,17
1C	0,45	133,4	-12,3	-2,99
1E	8,10	133,4	-14,0	-1,79

GRAF 3: Ampérvoltové charakteristiky vzorků skupiny č.1 - propustný směr.

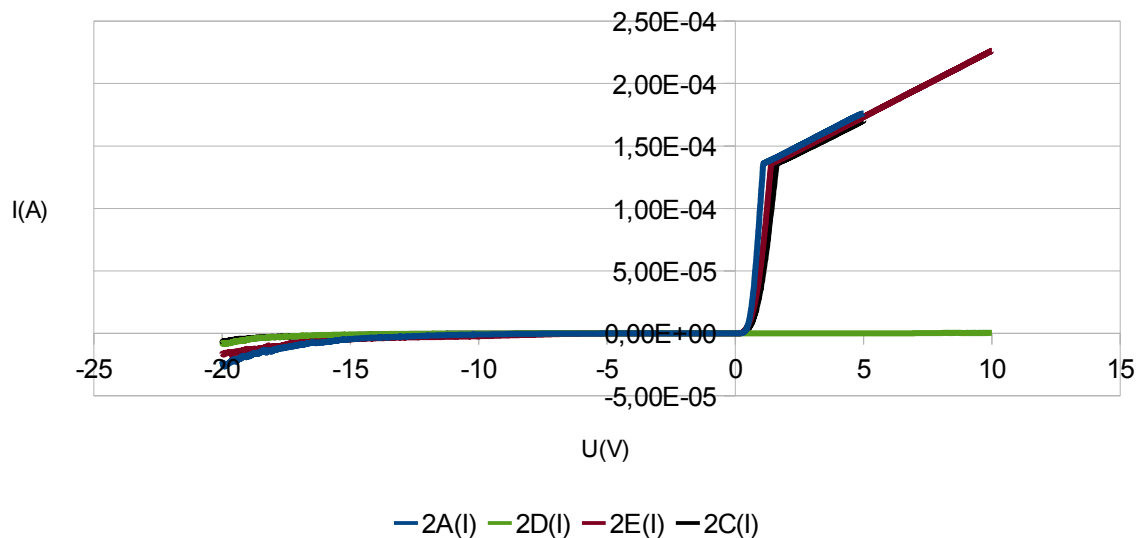


GRAF 4: Ampérvoltové charakteristiky vzorků skupiny č.1 - závěrný směr.



## 6.2.2 Skupina vzorků č.2.

GRAF 5: Voltampérové charakteristiky vzorků skupiny č.2.

Tabulka č.4 Jednotlivé hodnoty napětí a proudů pro výpočet  $R_D$  skupina vzorků č.2.

	$U_2$ (V)	$U_1$ (V)	$I_2$ (A)	$I_1$ (A)	$R_D$ ( $\Omega$ )
2A	1,0865E+00	7,8150E-01	1,3545E-04	5,1069E-05	3610,4
2C	1,2525E+00	1,1540E+00	1,0397E-04	5,8166E-05	2150,3
2E	1,5995E+00	9,6700E-01	1,2328E-04	5,0092E-05	8641,8

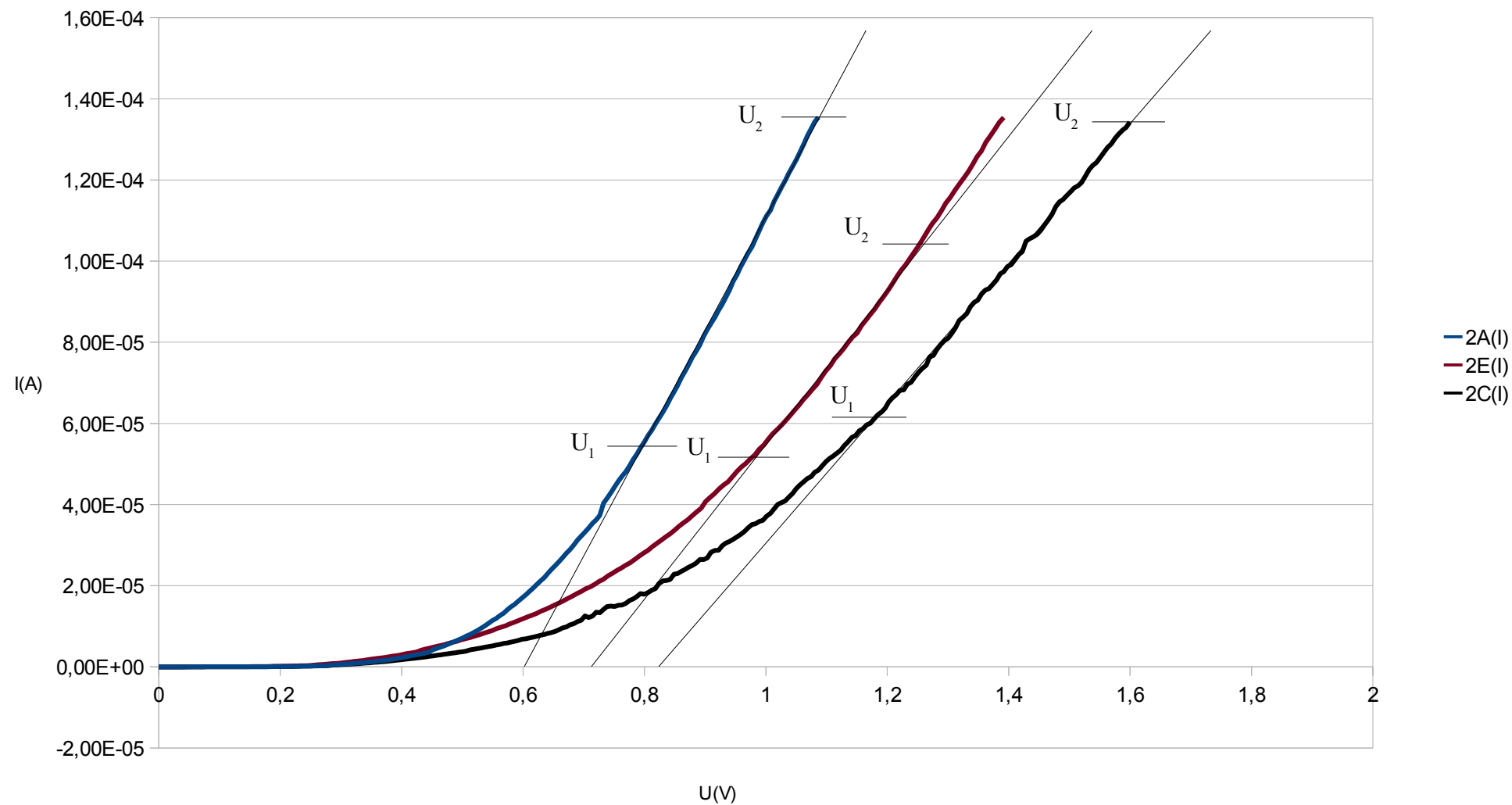
Vzorový výpočet dynamického odporu 1A:

$$R_D = \frac{\Delta U_2}{\Delta I_2} = \frac{U_2 - U_1}{I_2 - I_1} = \frac{1,086 - 0,7815}{1,354 \cdot 10^{-4} - 5,106 \cdot 10^{-5}} = 3610 \Omega$$

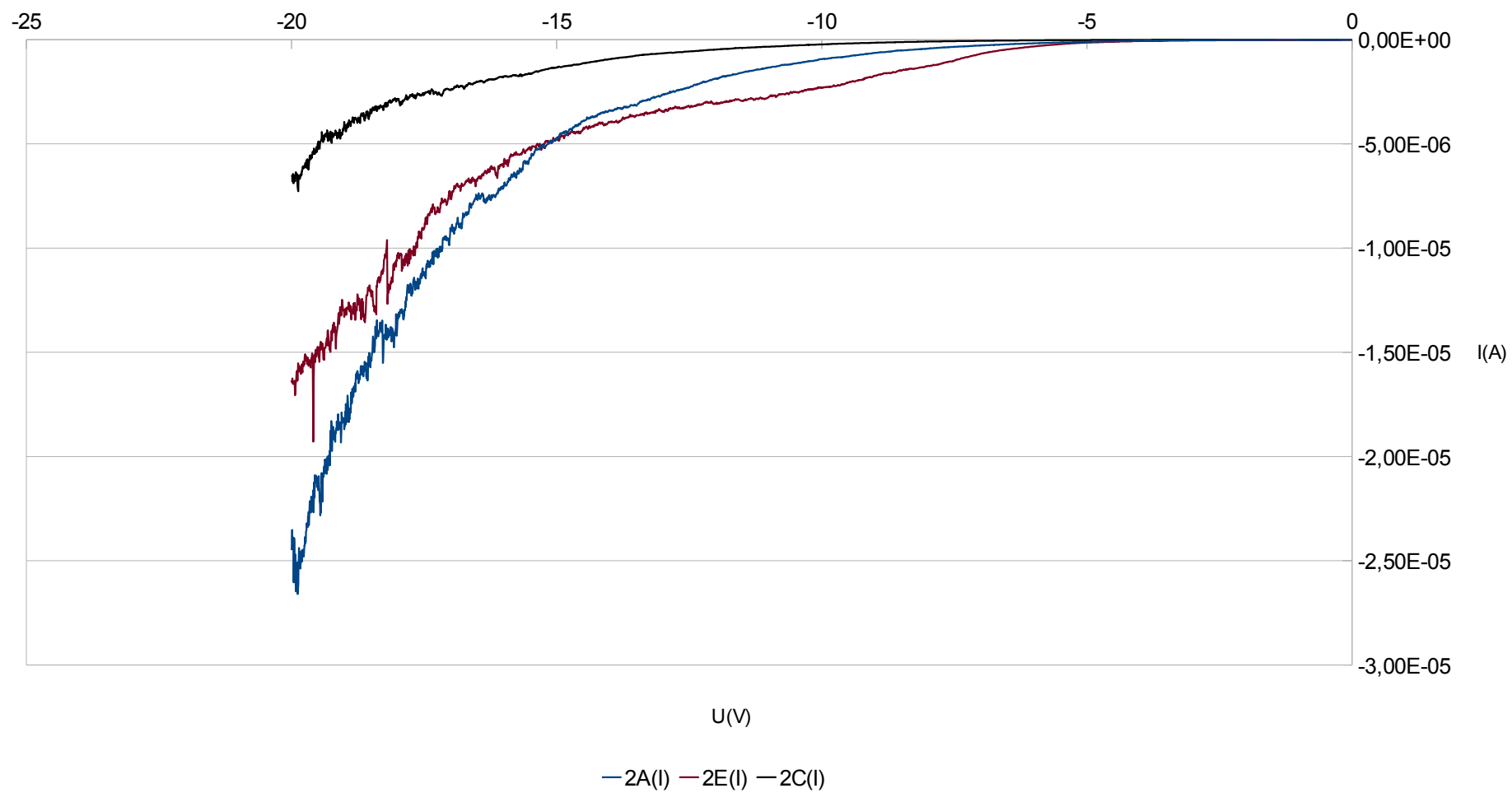
Tabulka č.5: Graficky určené hodnoty  $U_D$ ,  $I_p$ ,  $U_Z$  a  $I_Z$ .

	$U_D$ (V)	$I_p$ ( $\mu$ A)	$U_Z$ (V)	$I_Z$ ( $\mu$ A)
2A	0,60	135,0	-16,0	-1,16
2C	0,82	135,0	-20,0	-0,74
2E	0,70	135,0	-17,5	-0,88

GRAF 6: Ampérvoltové charakteristiky vzorků skupiny č.2 - propustný směr.

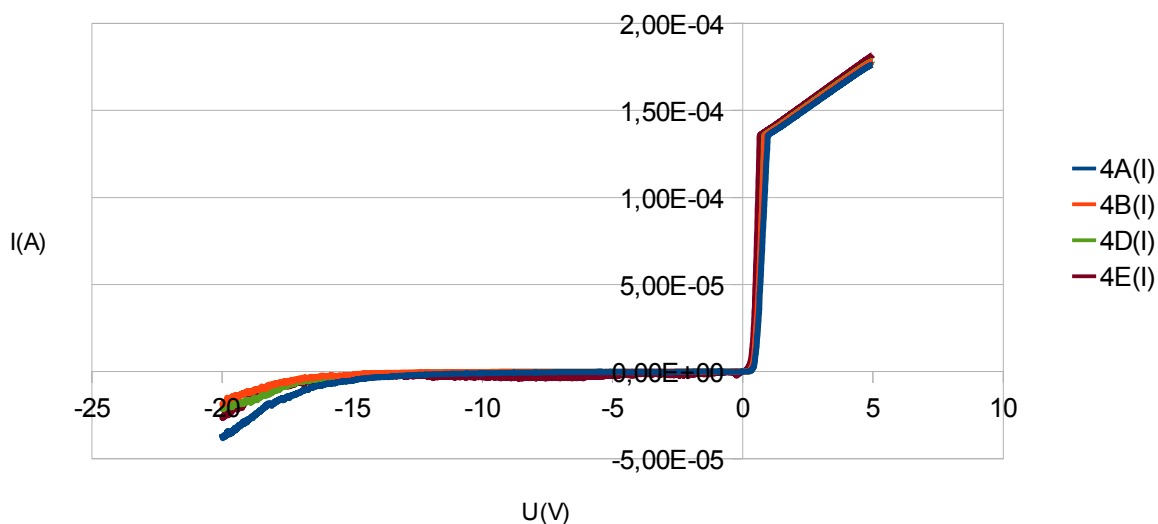


GRAF 7: Ampérvoltové charakteristiky vzorků skupiny č.2 - závěrný směr.



## 6.2.3 Skupina vzorků č.4.

GRAF 8: Ampérvoltové charakteristiky vzorků skupiny č.4.

Tabulka č.6 Jednotlivé hodnoty napětí a proudu pro výpočet  $R_D$ – skupina vzorků č.4.

	$U_2$ (V)	$U_1$ (V)	$I_2$ (A)	$I_1$ (A)	$R_D$ ( $\Omega$ )
4A	9,1600E-01	6,8400E-01	1,2335E-04	5,3540E-05	3325,6
4B	8,4250E-01	6,2900E-01	1,3305E-04	5,3859E-05	2696,1
4D	7,7550E-01	6,7150E-01	1,1385E-04	6,1775E-05	1997,2
4E	6,1650E-01	4,9450E-01	1,1628E-04	5,2658E-05	1917,5

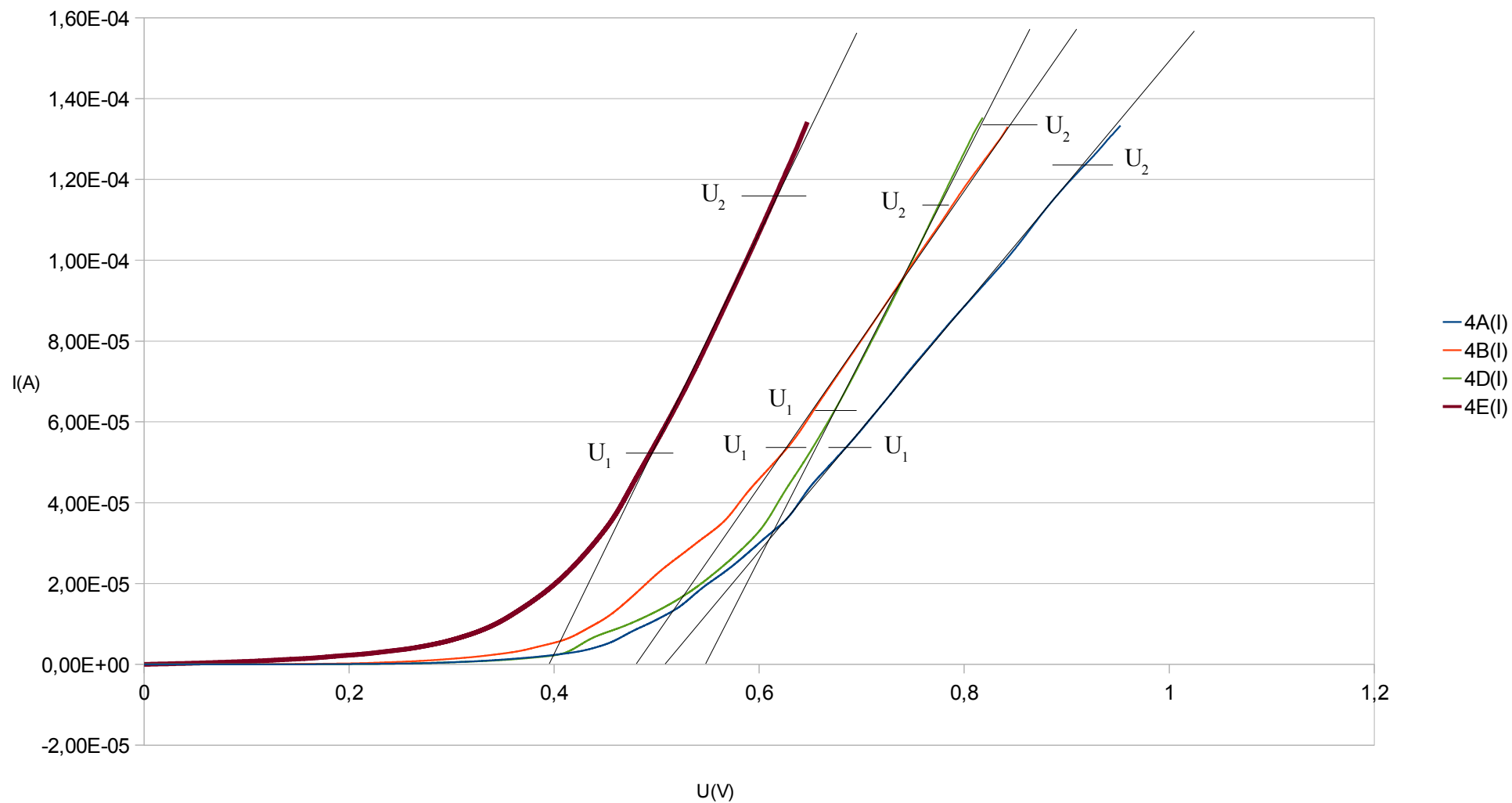
Vzorový výpočet dynamického odporu 1A:

$$R_D = \frac{\Delta U_2}{\Delta I_2} = \frac{U_2 - U_1}{I_2 - I_1} = \frac{0,916 - 0,684}{1,233 \cdot 10^{-4} - 5,354 \cdot 10^{-5}} = \underline{3325 \Omega}$$

Tabulka č.7: Graficky určené hodnoty  $U_D$ ,  $I_p$ ,  $U_z$  a  $I_z$ .

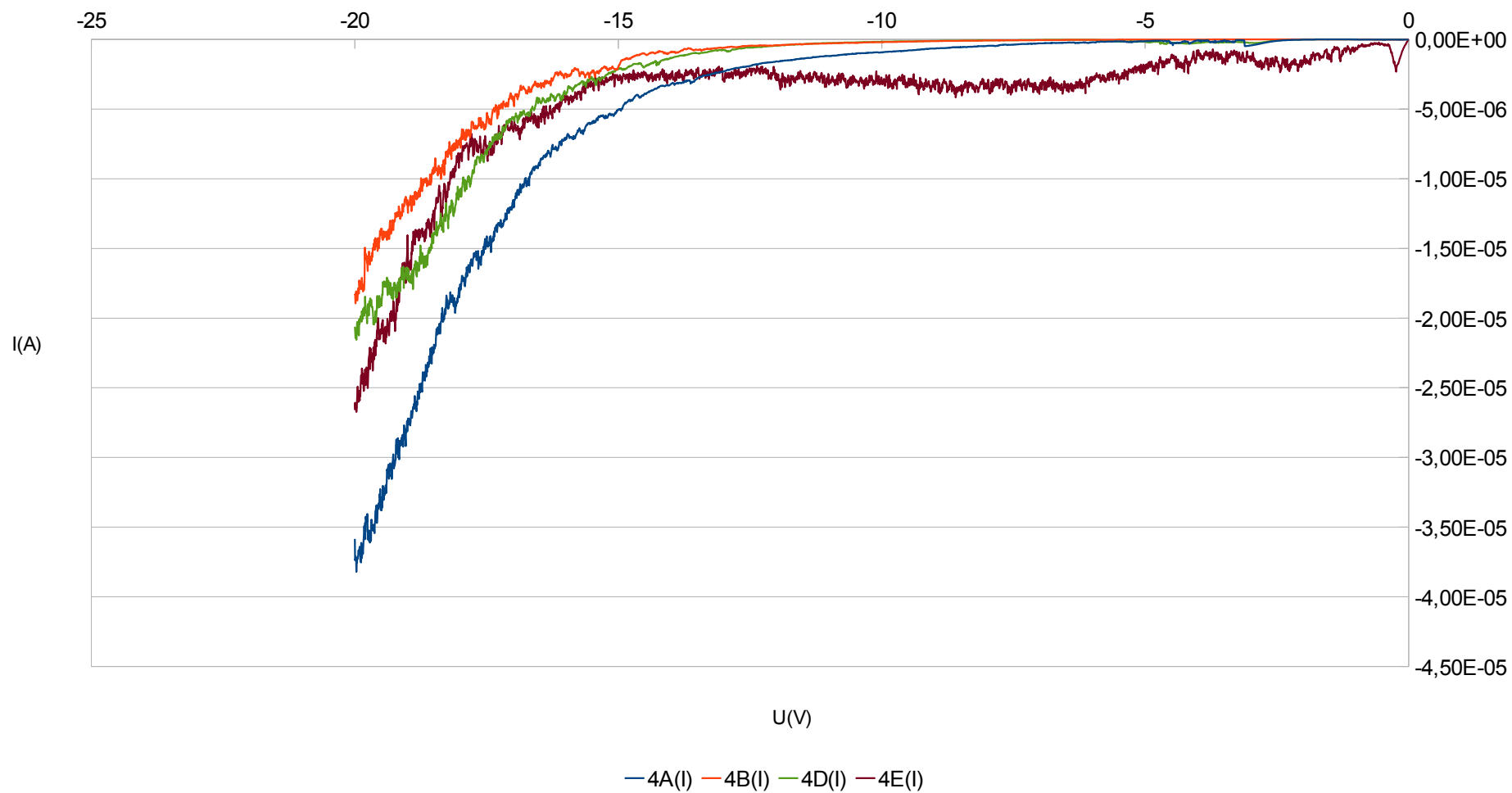
	$U_D$ (V)	$I_p$ ( $\mu$ A)	$U_z$ (V)	$I_z$ ( $\mu$ A)
4A	0,50	134,2	-14,8	-1
4B	0,49	134,2	-15,0	-0,43
4D	0,55	134,2	-15,0	-0,58
4E	0,40	134,2	-15,0	-3,56

GRAF 9: Ampérvoltové charakteristiky vzorků skupiny č.4 - propustný směr.



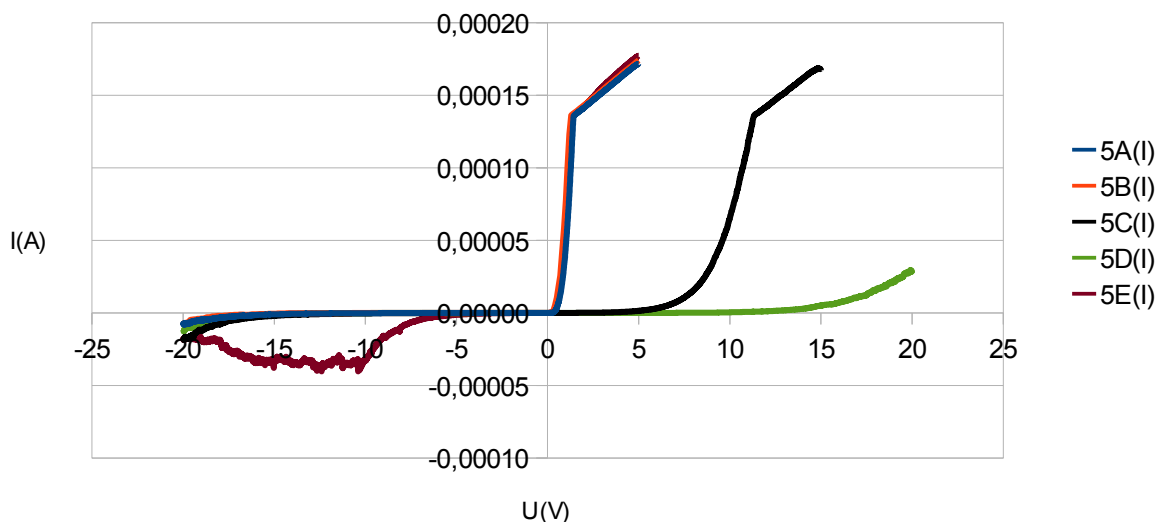


GRAF 10: Ampérovoltové charakteristiky vzorků skupiny č.4 - závěrný směr.



## 6.2.4 Skupina vzorků č.5.

GRAF 11: Ampérvoltové charakteristiky vzorků skupiny č.5.

Tabulka č.8 Jednotlivé hodnoty napětí a proudu pro výpočet  $R_D$ – skupina vzorků č.5.

	$U_2$ (V)	$U_1$ (V)	$I_2$ (A)	$I_1$ (A)	$R_D$ ( $\Omega$ )
5A	1,3250E+00	1,1050E+00	1,1262E-04	6,3543E-05	4484,3
5B	1,2000E+00	9,0000E-01	1,2315E-04	5,8341E-05	4628,9
5C	1,0872E+01	9,8120E+00	1,0894E-04	5,7602E-05	20646,6
5E	1,2820E+00	1,0255E+00	1,1173E-04	5,6825E-05	4671,5

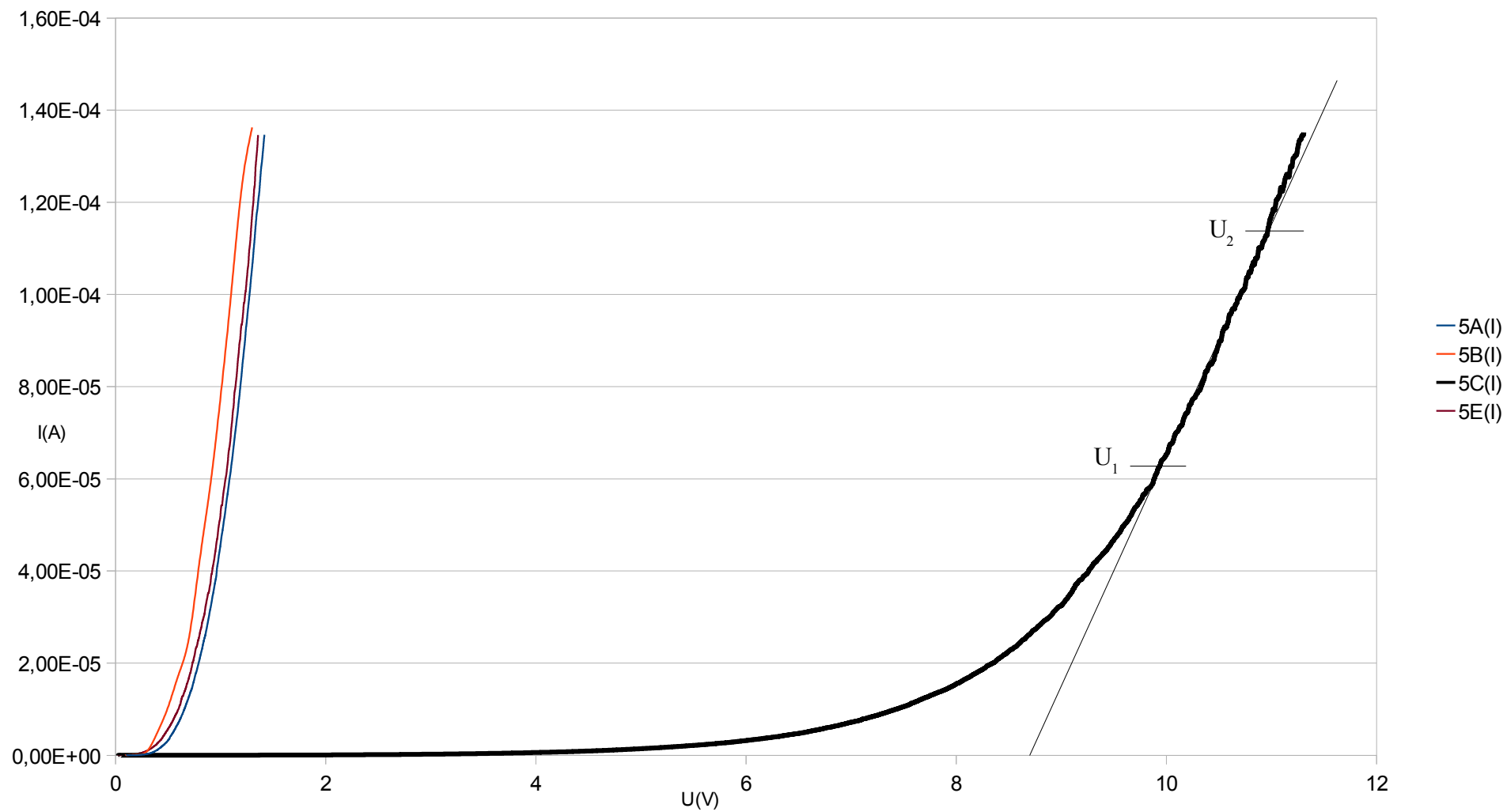
Vzorový výpočet dynamického odporu 1A:

$$R_D = \frac{\Delta U_2}{\Delta I_2} = \frac{U_2 - U_1}{I_2 - I_1} = \frac{1,325 - 1,105}{1,126 \cdot 10^{-4} - 6,354 \cdot 10^{-5}} = 4484 \Omega$$

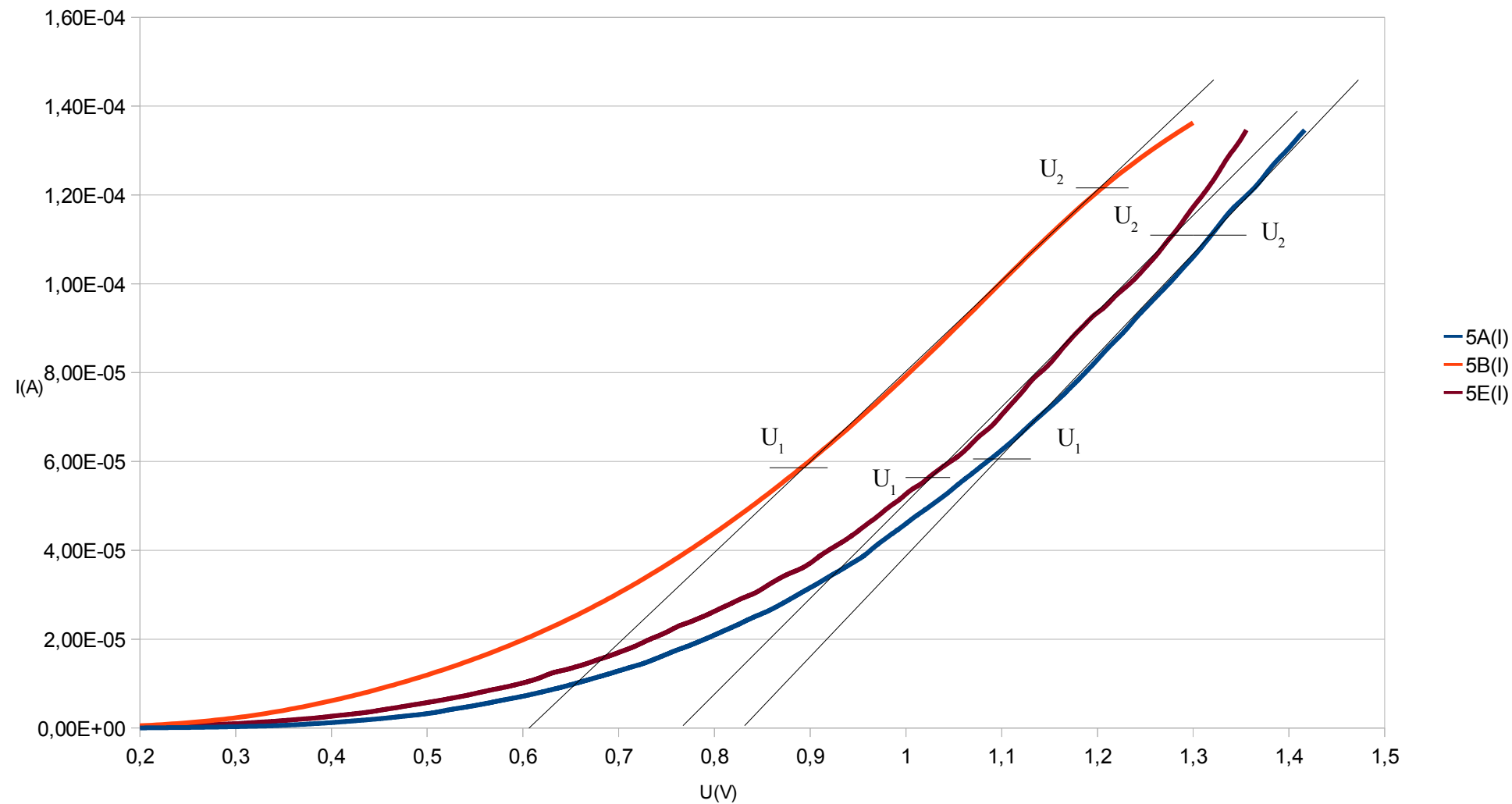
Tabulka č.9: Graficky určené hodnoty  $U_D$ ,  $I_P$ ,  $U_Z$  a  $I_Z$ .

	$U_D$ (V)	$I_P$ ( $\mu$ A)	$U_Z$ (V)	$I_Z$ ( $\mu$ A)
5A	0,83	136,5	-16,0	-0,14
5B	0,60	136,5	-16,0	-0,1
5C	8,35	136,5	-16,0	-0,35
5E	0,78	136,5	-5,0	-0,78

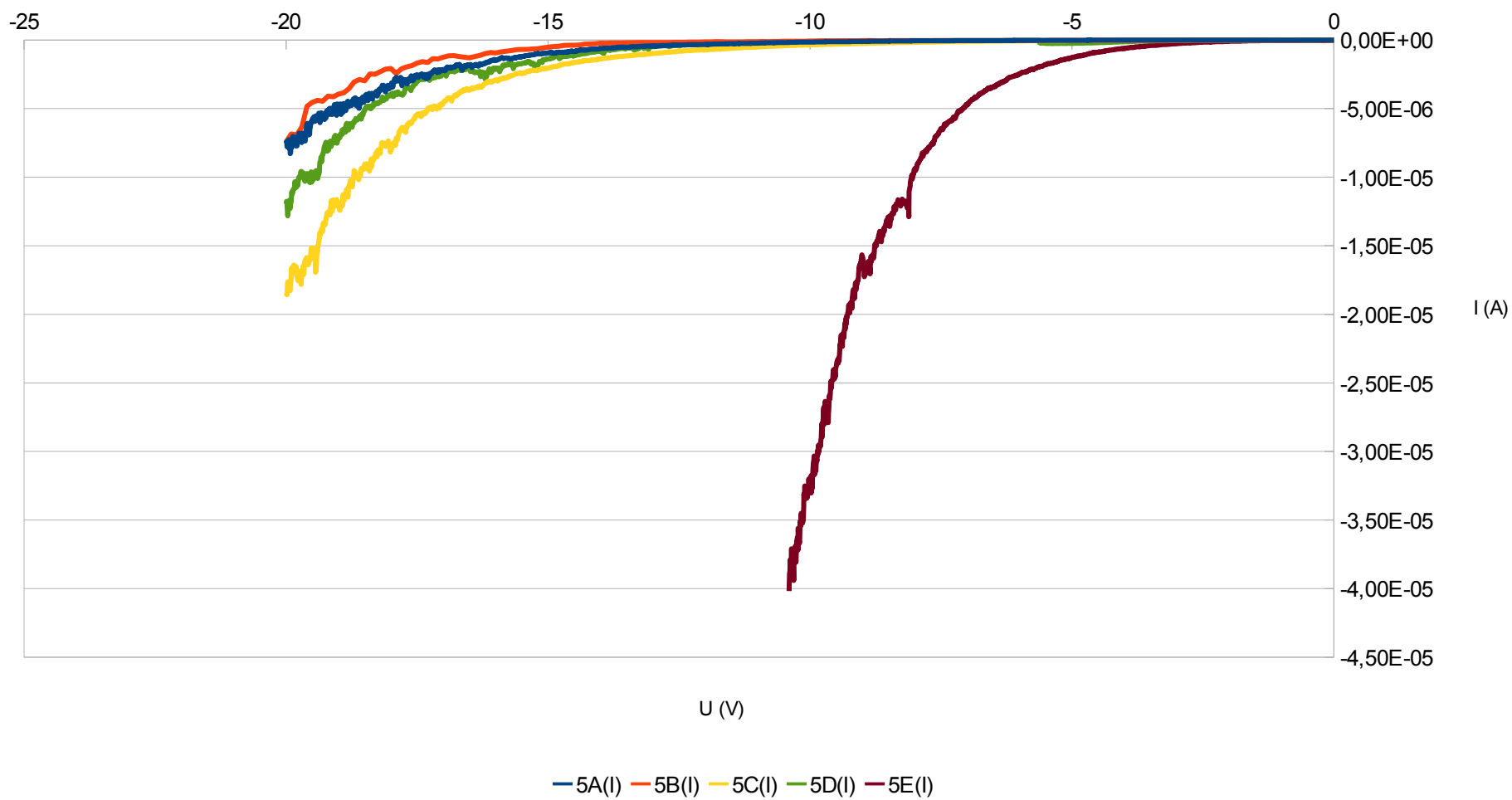
GRAF 12: Ampérvoltové charakteristiky vzorků skupiny č.5 - propustný směr.



GRAF 13: Voltampérové charakteristiky vzorků skupiny č.5 - propustný směr.



GRAF 14: Ampérovoltové charakteristiky vzorků skupiny č.5 - závěrný směr.



## 6.2.5 Vyhodnocení měření

Přístroj Keithley 4200 SCS naměřené hodnoty ukládal do formátu Microsoft Excel.

Z důvodu velké obsáhlosti naměřených dat jsou tato data přiložena na kompaktním disku.

Z naměřených hodnot a z nich sestrojených grafů vyplývá, že vytvořené vrstvy mají určité usměrňovací vlastnosti. Hodnoty proudu v propustném směru byly řádově v desetinách mA. Většího nárůstu proudu by se dalo dle mého názoru dosáhnout zlepšením vytváření polymerní vrstvy tj. použitím vyšší koncentrace kyseliny sírové v průběhu výroby vzorků. Vzhledem k metodě měření charakterizují průběhy kontakt kov-polovodič (wolfram-polyanilin). Z měření jsem usoudil, že reprodukovatelnost výroby vrstev při zachování stejných nebo podobných vlastností je značně obtížná. V každé skupině se vyskytovaly vzorky, které se svými vlastnostmi výrazně lišily od ostatních. Vzorky 1D, 2D a 5D vykazovaly takové charakteristiky, že musely být z hodnocení vyřazeny. Nejhorších výsledků dosáhly vzorky 1D, 2D a 5D. Jejich odpor byl vysoký, z tohoto důvodu jsem nestanovil  $R_D$ .

Ve skupině č.1 se svými vlastnostmi navzájem minimálně lišily vzorky 1A, 1C. Ve skupině č.2 to byly vzorky 2A, 2E, 2C. Ve skupině č.4 vzorky 4A, 4B, 4D, 4E a ve skupině č.5 vzorky 5A, 5B, 5E. Průběhy ampérových charakteristik vzorků 1B, 1E a 5C vykazují taktéž usměrňovací vlastnosti, ale jednotlivé průběhy se od předchozích liší. Došlo u nich k posunu „difuzního napětí“  $U_D$  ve směru osy x k vyšším hodnotám a to až o jednotky voltů. Přehled  $U_D$  je uveden v tabulce 9.

Tabulka č.10: Přehled difuzního napětí  $U_D$ .

	1A	1C	2A	2C	2E	4A	4B	4D	4E	5A	5B	5E		1B	1E	5C
$U_D$ (V)	0,45	0,45	0,60	0,82	0,70	0,50	0,49	0,55	0,40	0,83	0,60	0,78		1,80	8,10	8,35

Dynamický odpor byl učen graficko – početní metodou. Ke každé charakteristice byla sestrojena úsečka tak, aby procházela její lineární částí. Pro tuto lineární část byly zjištěny hodnoty  $U_2$ ,  $U_1$ ,  $I_2$  a  $I_1$ . Postup je znázorněn na grafu č.3. K výpočtu dynamického odporu byl použit vztah 1.5. Hodnoty dynamického odporu byly od 2k $\Omega$  do 20k $\Omega$ . Celkový přehled hodnot je uveden v tabulce 10.

Tabulka č.11: Přehled dynamického odporu  $R_D$ .

	1A	1B	1C	1E	2A	2C	2E	4A	4B	4D	4E	5A	5B	5C	5E
$R_D$ (k $\Omega$ )	3,00	10,00	3,00	4,20	3,60	2,10	8,60	3,30	2,60	2,00	2,00	4,50	4,60	20,00	4,70

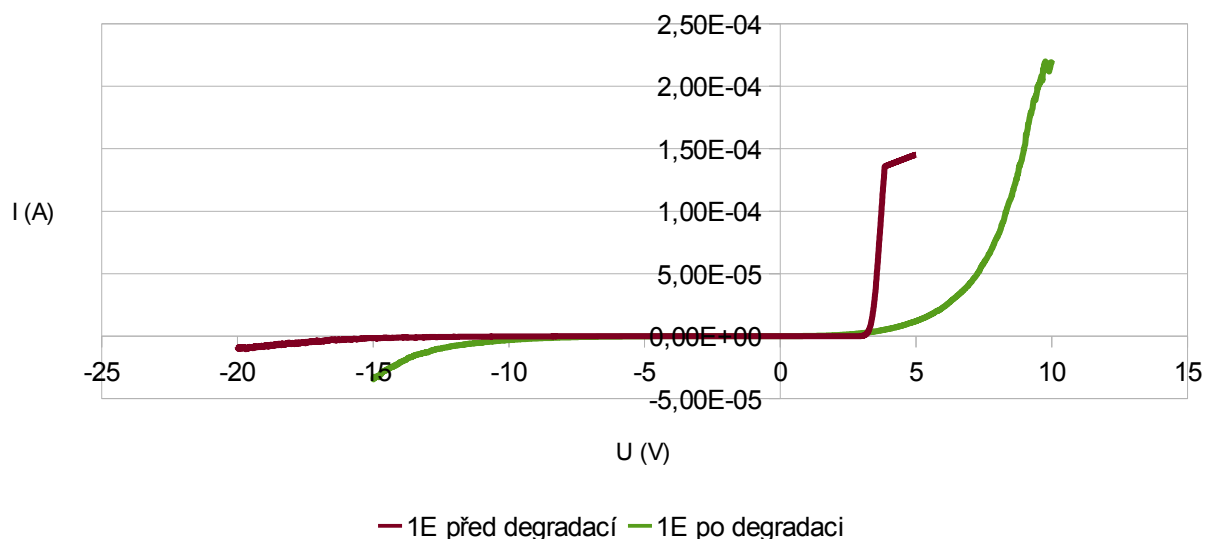
V závěrném směru protéká vrstvou jen malý proud. Průrazné napětí  $U_z$  se liší vzorek od vzorku. Převážně se pohybuje mezi 13V a 17V. Nepravidelnost průběhu charakteristik v závěrném směru je s největší pravděpodobností způsobena nedokonalostí kontaktu kov-polovodič. Může také souviset s případnými strukturálními poruchami polyanilinové vrstvy.

## Stárnutí vrstev

Dva týdny po měření ampérvoltových charakteristik bylo provedeno kontrolní měření za účelem ověřit vlastnosti polyanilinových vrstev a zjistit případnou degradaci vytvořených struktur.

Vrstvy si z větší části zachovaly polovodivé vlastnosti. Vzorek 1E vykazoval oproti prvnímu měření vyšší hodnotu protékajícího proudu viz graf 15. U zbylých vzorků byly hodnoty protékajících proudů menší. Zároveň došlo k posunu „difuzního napětí“ k vyšším hodnotám. Tyto změny vypovídají o stárnutí vrstev. Na toto stárnutí mohlo mít vliv několik faktorů. Vzorky byly umístěny v laboratoři v Petriho miskách. Toto pouzdro chránilo vzorky především proti prachu. Na degradaci materiálu mohlo mít vliv prostředí, osvětlení i třeba špatná stabilita polyanilinové vrstvy na vzduchu. Grafy s ampérvoltovými charakteristikami po degradaci jsou k nahlédnutí v příloze.

GRAF 15: Ukázka degradace vzorku 1E.



### 6.3 Teplotní závislost elektrického odporu vrstev

Teplotní součinitel elektrického odporu je fyzikální veličina, pomocí které můžeme určit, zda zkoumaný materiál patří do skupiny vodičů (kladný součinitel odporu) nebo polovodičů (záporný součinitel odporu).

Závislost elektrického odporu polyanilinových vrstev na zvyšující se teplotě byla nejdříve měřena klasickou čtyřbodovou hrotovou metodou. Nepodařilo se však naměřit reprodukovatelné hodnoty, proto bylo od této metody odstoupeno. Závislosti byly tudíž změřeny pomocí regulovatelného topného tělesa, RLCG metru GW-INSTEK GDM-8246 a termočládku. Sondy RLCG metru byly přikládány na čtvercové platinové vývody na substrátu. Nastavení přesné teploty bylo poněkud obtížné, protože topné těleso se ovládalo přímo napětím a nikoliv termostatem. Mezi každým měřením byla prodleva 10 minut pro ustálení teploty a prohřátí celého vzorku. Závislosti byly proměřeny od 30°C do 85 °C po kroku 10°C. Vyšší teploty nebyly proměřeny z důvodu případného poškození vrstev. Z naměřených hodnoty byly sestrojeny příslušné grafy a vypočten teplotní součinitel. Teplotní součinitel elektrického odporu vrstev byl určen ze vztahu:

$$R_2 = R_1 \cdot [1 + \alpha \cdot (t_2 - t_1)] \quad (6.2)$$

po úpravě tedy:

$$\alpha = \frac{R_2 - R_1}{R_1 \cdot (t_2 - t_1)} = \frac{\Delta R}{R_1 \cdot \Delta t} \quad (6.3)$$

#### 6.3.1 Skupina vzorků č.1.

Tabulka č.12: Naměřené hodnoty.

t (°C)	T (K)	1A(Ω)	1B(Ω)	1C(Ω)	1E(Ω)
30	303	5,43	2,87	2,89	3,6
40	313	4,53	2,26	2,6	3,07
55	328	4,58	2,26	2,86	3,17
72	345	4,58	2,54	3,17	3,37
85	358	4,58	2,66	3,37	3,17

Tabulka č.13: Vypočtené hodnoty teplotního součinitele pro teploty 303K a 313K.

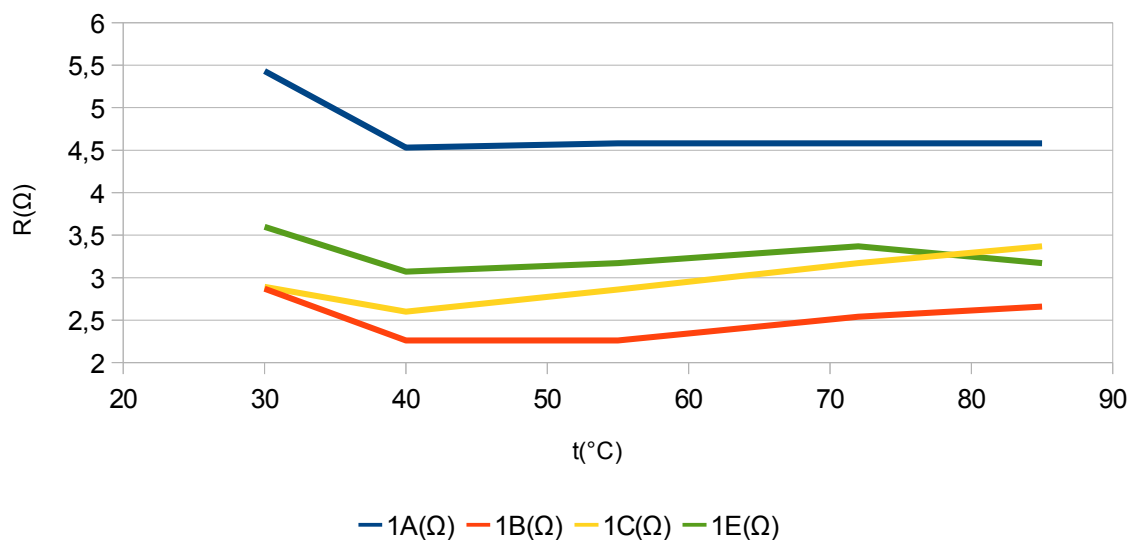
	$\alpha$ (K <sup>-1</sup> )
1A	-0,0166
1B	-0,0213
1C	-0,0100
1E	-0,0147

Vzorový výpočet teplotního součinitele pro vzorek 1A (303K až 313K):

$$\alpha = \frac{R_2 - R_1}{R_1 \cdot (t_2 - t_1)} = \frac{4,53 - 5,43}{5,43 \cdot (313 - 303)} = \underline{\underline{-0,0166 \text{ K}^{-1}}}$$



GRAF 16: Závislost elektrického odporu na teplotě - SKUPINA 1.



### 6.3.2 Skupina vzorků č.2.

Tabulka č.14: Naměřené hodnoty.

t (°C)	T (K)	2A(Ω)	2B(Ω)	2C(Ω)	2D(Ω)	2E(Ω)
30	303	2,45	5,75	3,63	5,33	2,63
40	313	1,87	5,18	3,28	4,68	1,96
55	328	1,86	5,68	2,84	4,83	2,16
72	345	2,22	6,2	2,56	4,27	2,26
85	358	2,36	5,99	2,66	4,47	2,36

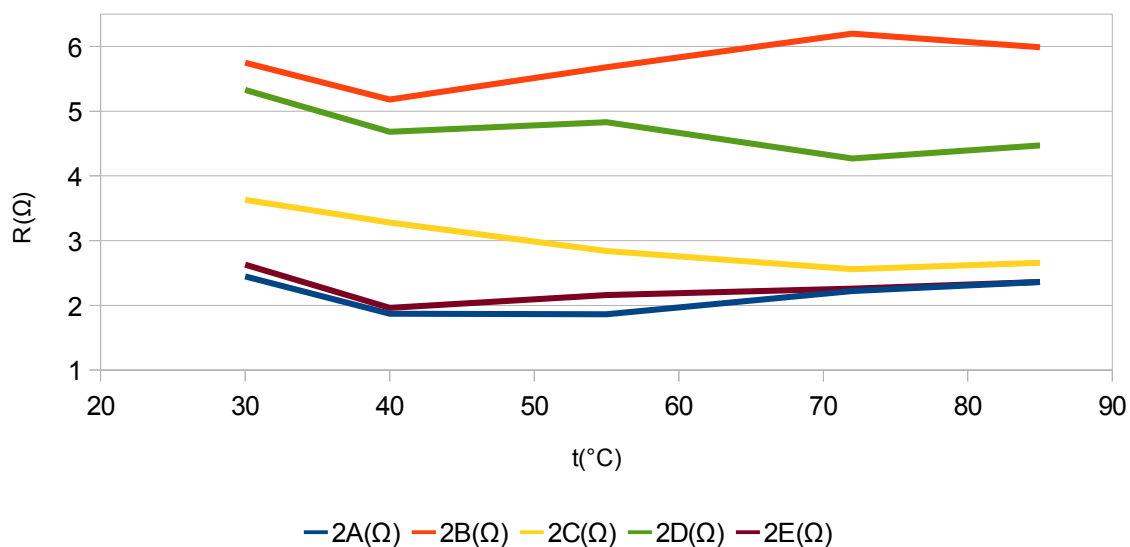
Tabulka č.15: Vypočtené hodnoty teplotního součinitele pro teploty 303K a 313K.

	$\alpha$ (K <sup>-1</sup> )
2A	-0,0237
2B	-0,0099
2C	-0,0096
2D	-0,0122
2E	-0,0255

Vzorový výpočet teplotního součinitele pro vzorek 2A (303K až 313K):

$$\alpha = \frac{R_2 - R_1}{R_1 \cdot (t_2 - t_1)} = \frac{1,87 - 2,45}{2,45 \cdot (313 - 303)} = \underline{\underline{-0,0237 \text{ K}^{-1}}}$$

GRAF 17: Závislost elektrického odporu na teplotě - SKUPINA 2.



### 6.3.3 Skupina vzorků č.4.

Tabulka č.16: Naměřené hodnoty.

t (°C)	T (K)	4A (Ω)	4B (Ω)	4C (Ω)	4D (Ω)	4E (Ω)
30	303	11,13	2,93	2,85	3,01	3,15
40	313	11,02	2,36	2,26	2,36	2,76
55	328	11,83	2,46	2,46	2,66	2,86
72	345	12,36	2,36	2,66	2,56	3,13
85	358	12,63	2,56	2,86	3,07	3,11

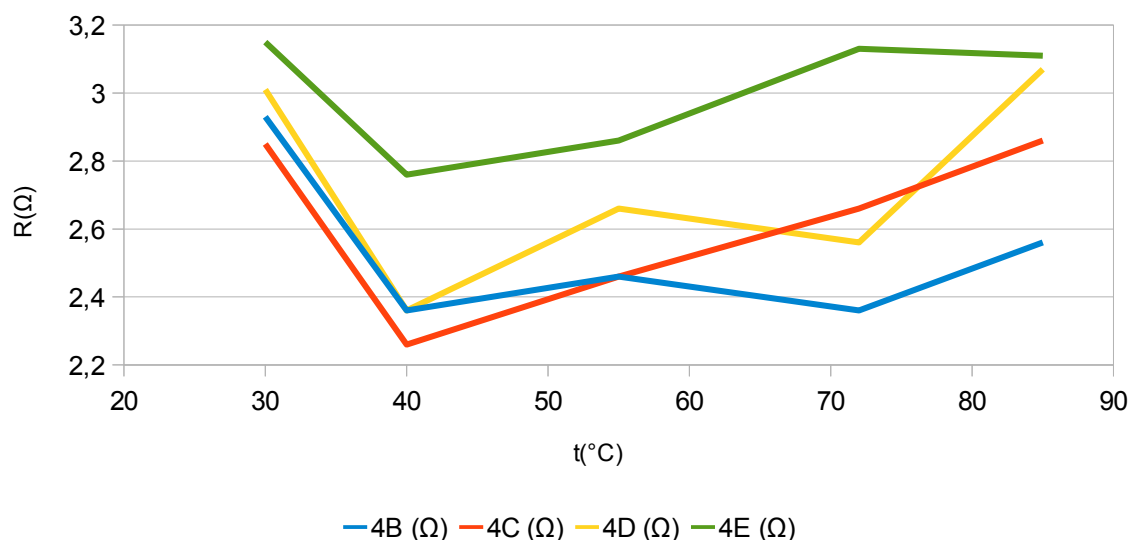
Tabulka č.17: Vypočtené hodnoty teplotního součinitele pro teploty 303K a 313K.

	$\alpha$ (K <sup>-1</sup> )
4A	-0,0010
4B	-0,0195
4C	-0,0207
4D	-0,0216
4E	-0,0124

Vzorový výpočet teplotního součinitele pro vzorek 4A (303K až 313K):

$$\alpha = \frac{R_2 - R_1}{R_1 \cdot (t_2 - t_1)} = \frac{11,02 - 11,13}{11,13 \cdot (313 - 303)} = \underline{\underline{-0,0010 \text{ K}^{-1}}}$$

GRAF 18: Závislost elektrického odporu na teplotě - SKUPINA 4.



### 6.3.4 Skupina vzorků č.5.

Tabulka č.18: Naměřené hodnoty.

T (°C)	T (K)	5A (Ω)	5B (Ω)	5C (Ω)	5D (Ω)	5E (Ω)
30	303	2,23	3,66	2,57	3,75	2,25
40	313	1,76	2,98	1,96	3,37	1,76
55	328	1,76	3,13	2,06	3,07	1,76
72	345	1,86	3,17	2,12	3,07	1,86
85	358	1,96	3,32	2,26	3,07	1,92

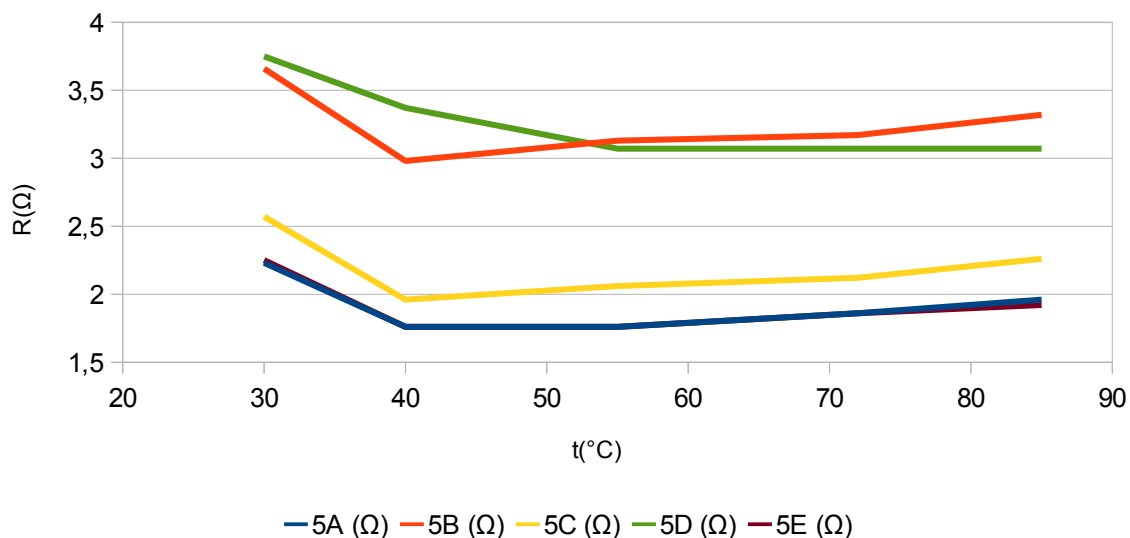
Tabulka č.19: Vypočtené hodnoty teplotního součinitele pro teploty 303K a 313K.

	$\alpha$ (K <sup>-1</sup> )
5A	-0,0211
5B	-0,0186
5C	-0,0237
5D	-0,0101
5E	-0,0218

Vzorový výpočet teplotního součinitele pro vzorek 5A (303K až 313K):

$$\alpha = \frac{R_2 - R_1}{R_1 \cdot (t_2 - t_1)} = \frac{1,76 - 2,23}{2,23 \cdot (313 - 303)} = \underline{\underline{-0,0211 \text{ K}^{-1}}}$$

GRAF 19: Závislost odporu na teplotě - SKUPINA 5.



### 6.3.5 Vyhodnocení měření

Z naměřených hodnot vyplývají polovodivé vlastnosti polyanilinových vrstev. V rozmezí teplot 30°C a 40°C nabývá teplotní koeficient elektrického odporu záporných hodnot (odpor vrstev klesá). S ohřátím nad 40°C docházelo k nárůstu elektrického odporu vzorků. Při těchto vyšších teplotách mohlo dojít k jinému mechanismu vodivosti, i změnám polyanilinových vrstev vlivem teploty. Domnívám se, že při těchto teplotách docházelo k odpařování dopantu z polymeru. Přehled hodnot teplotních součinitelů je uveden v tabulkách 20 a 21.

Tabulka č.20: Vypočtené hodnoty teplotního součinitele pro vzorky 1A až 2E.

	1A	1B	1C	1E	2A	2B	2C	2D	2E
$\alpha$ (K <sup>-1</sup> )	-0,017	-0,021	-0,010	0,015	-0,024	-0,010	-0,010	-0,012	-0,025

Tabulka č.21: Vypočtené hodnoty teplotního součinitele pro vzorky 1A až 2E.

	4A	4B	4C	4D	4E	5A	5B	5C	5D	5E
$\alpha$ (K <sup>-1</sup> )	-0,001	-0,019	-0,021	-0,022	-0,012	-0,021	-0,019	-0,024	-0,010	-0,022

## 7 Závěr

Cílem práce bylo osvojení teoretických a praktických znalostí z oblasti organických polovodičů. Bylo vytvořeno celkem 20 vzorků polyanilinových vrstev. Vrstvy byly vytvořeny na substrátu z korundové keramiky, na níž byl vytvořen interdigitální platinový motiv.

Z výsledků praktické části můžeme říci, že polyanilin je poměrně snadno vyrobiteľný materiál, avšak na jeho elektrickou stabilitu bude mít vliv zejména na typ přípravy a množství dopantu, kterým je polyanilin obohacený. U vyrobených polyanilinových vzorků byly proměřeny ampérvoltové charakteristiky a byla určena teplotní závislost elektrického odporu. Obě tato měření prokázala polovodivé vlastnosti polyanilinových vrstev.

Naměřené ampérvoltové charakteristiky měly v propustném směru exponenciální charakter. Zkoumáním ampérvoltových charakteristik polyanilinových vrstev však nebylo prokázáno, že by doba polymerace a z ní plynoucí tloušťka vrstev, měli vliv na elektrické vlastnosti vzorků. Použitá nejdelší doba polymerace byla 2 minuty. Není ale vyloučeno, že při vyšších dobách polymerace by došlo ke změně elektrických vlastností.

Kontrolní měření ampérvoltových charakteristik bylo provedeno dva týdny po prvním měření. Měřením se potvrdila předpokládaná degradace polyanilinu doprovázená změnou vodivosti polyanilinových vrstev. Tato změna se projevila nižšími hodnotami protékajícího proudu vrstvou v závislosti na přiloženém napětí. Z toho plyne, že vrstvy měly tudíž vyšší odpor. Na degradaci mohlo mít vliv zejména běžné laboratorní prostředí, ve kterém byly vzorky během jednotlivých měření uchovány. Degradaci by šlo zřejmě zabránit vhodnou volbou pasivace polymeru.

Měřením teplotní závislosti elektrického odporu se taktéž potvrdily polovodivé vlastnosti vytvořených polyanilinových vrstev. Vypočtené hodnoty teplotního koeficientu elektrického odporu nabývaly záporných hodnot.

Pro celkové zhodnocení je poměrně obtížné vyvozovat jednotné závěry pouze z použitých měřících metod. Proto bych pro další zkoumání tohoto materiálu doporučil další metody určení vlastností jako je například FTIR analýza.

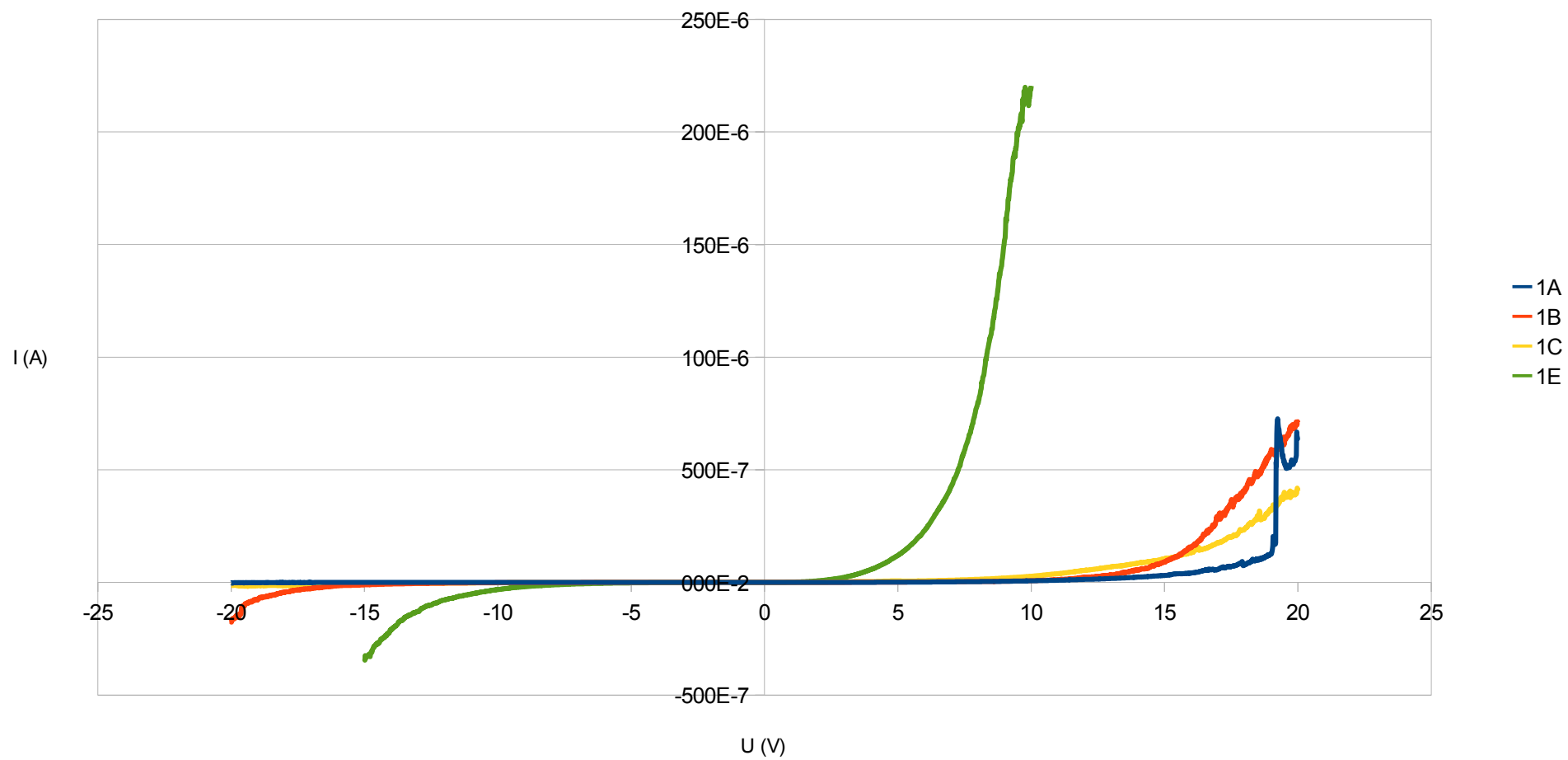
## 8 Seznam použité literatury

- [1] *Organic semiconductor world* [online]. 2010 [cit. 2010-12-11]. What are organic semiconductors. Dostupné z WWW:  
<[http://www.iapp.de/orgworld/?Basics:What\\_are\\_organic\\_semiconductors](http://www.iapp.de/orgworld/?Basics:What_are_organic_semiconductors)>
- [2] BRÜTTING, Wolfgang. *Physics of Organic Semiconductors*. WILEY-VCH, 2005. [cit. 2010-10-28] Dostupné z WWW:  
<[http://www.goodreads.com/book/show/1409152.Physics\\_of\\_Organic\\_Semiconductors](http://www.goodreads.com/book/show/1409152.Physics_of_Organic_Semiconductors) >
- [3] OHRT, Christian; PREUSSE, Thomas. *Organic semiconductors*. University of Kiel, Germany. Dostupné z WWW:  
<[www.tf.unikiel.de/matwis/amat/matwissem\\_en/kap\\_6/illustr/ohrt\\_preusse\\_paper\\_ws\\_08\\_1.pdf](http://www.tf.unikiel.de/matwis/amat/matwissem_en/kap_6/illustr/ohrt_preusse_paper_ws_08_1.pdf)>
- [4] HAUFF, Elizabeth. *Field effect investigations of charge carrier transport in organic semiconductors*. Faculty of Mathematics and Science. Oldenburg University, Germany, 2005. Disertační práce.
- [5] de BOER, R.W.I.; GERSHENSON, M.E.; MORPURGO, A.F.; PODZOROV, V. *Organic Single-Crystal Field-Effect Transistors*, 2004. s. 2 – 4. Dostupné z WWW:  
<[www.physics.rutgers.edu/~podzorov/Phys\\_Stat\\_Sol\\_a\\_201\\_1302\(2004\).pdf](http://www.physics.rutgers.edu/~podzorov/Phys_Stat_Sol_a_201_1302(2004).pdf)>
- [6] PROKEŠ, JAN; NEŠPUREK, STANISLAV; STEJSKAL, JAROSLAV. *Vodivé polymery : Inteligentní materiály pro nové století*, VESMÍR 80, 2001.
- [7] STEJSKAL, JAROSLAV. *Polyanilin: vodivý polymer*, 2007. Dostupné z WWW:  
<<http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/16.pdf>>
- [8] Wikipedie: Otevřená encyklopedie: *Pentacene* [online]. [cit. 2010-11-3]. Dostupný z WWW:  
<<http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Pentacene&oldid=429825293>>
- [9] SINGH, Vipul. *Optoelectronic Study of Interface and Its Related Effects in Organic Electronic Devices*. Faculty of the Biological Functions and Engineering, Institute of Technology, Wakamatsu, Japan. Dostupné z WWW:  
<[http://ds.lib.kyutech.ac.jp/dspace/bitstream/10228/2551/1/D61\\_sei\\_k\\_104\\_Thesis.pdf](http://ds.lib.kyutech.ac.jp/dspace/bitstream/10228/2551/1/D61_sei_k_104_Thesis.pdf)>
- [10] PAUL SHERRER INSTITUTE [online]. *Spin coating, 2006*. [cit. 2010-12-11]. Dostupné z WWW: <[http://materials.web.psi.ch/Research/Thin\\_Films/Methods/Spin.htm](http://materials.web.psi.ch/Research/Thin_Films/Methods/Spin.htm)>
- [11] ZIGLER, Martin. *Senzory na bázi organických látek, Fakulta elektrotechnická, Západočeská univerzita v Plzni, 2010*. s. 21 – 25.
- [12] *Langmuir and Langmuir-Blodgett Films: WHAT and HOW?*. KSV INSTRUMENTS LTD, 2004 [cit. 2010-12-11]. Dostupné z WWW: <<http://www.ksvinc.com/LB.htm>>
- [13] *Layer-by-Layer Assembly of All Carbon Nanotube Ultrathin Films for Electrochemical Applications*. JACS articles [online]. 12/23/2008, [cit. 2010-11-28]. Dostupné z WWW:  
<[http://web.mit.edu/eel/htms/papers/jacs\\_lee.pdf](http://web.mit.edu/eel/htms/papers/jacs_lee.pdf)>.

- [14] Wikipedie: Otevřená encyklopedie: *Organic field-effect transistor* [online]. [cit.2010-12-4]. Dostupné z WWW: <[http://en.wikipedia.org/wiki/Organic\\_field-effect\\_transistor](http://en.wikipedia.org/wiki/Organic_field-effect_transistor)>
- [15] Wikipedie: Otevřená encyklopedie: *Organic light-emitting diode* [online]. [cit. 2010-12-4]. Dostupné z WWW: <<http://en.wikipedia.org/wiki/OLED>>
- [16] Wikipedie: Otevřená encyklopedie: *Organic solar cell* [online]. c2011 [cit. 2010-12-15]. Dostupné z WWW: <[http://en.wikipedia.org/wiki/Organic\\_solar\\_cell](http://en.wikipedia.org/wiki/Organic_solar_cell)>
- [17] *Organic Electronic Chemicals, LLC* [online]. 2008 [cit. 2010-12-03]. Conducting polymers. Dostupné z WWW: <<http://www.oe-chemicals.com/dictionaryM-Z.html>>.
- [18] ČERMÁK, Michal. *Stárnutí vodivých polymerů*. Plzeň : ZČU, 2010. 53 s. Bakalářská práce. Západočeská univerzita, FEL, KET. Vedoucí diplomové práce Tomáš Džugan.
- [19] GOTTWALD, T. *Pojiva pro elektrody superkondenzátorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008. 56 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [20] ČEŠKA, M. *Transport elektrického náboje v organických neuspořádaných materiálech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 39 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
- [21] TEBICH, I. *Organické polovodiče*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 45 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Jaroslav Boušek, CSc.
- [22] OVESNÝ, K. *Studium optoelektrických a elektrooptických vlastností organických polovodičů – bakalářská práce*. Brno, 2009. 47 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Jaroslav Boušek, CSc. FEKT VUT v Brně

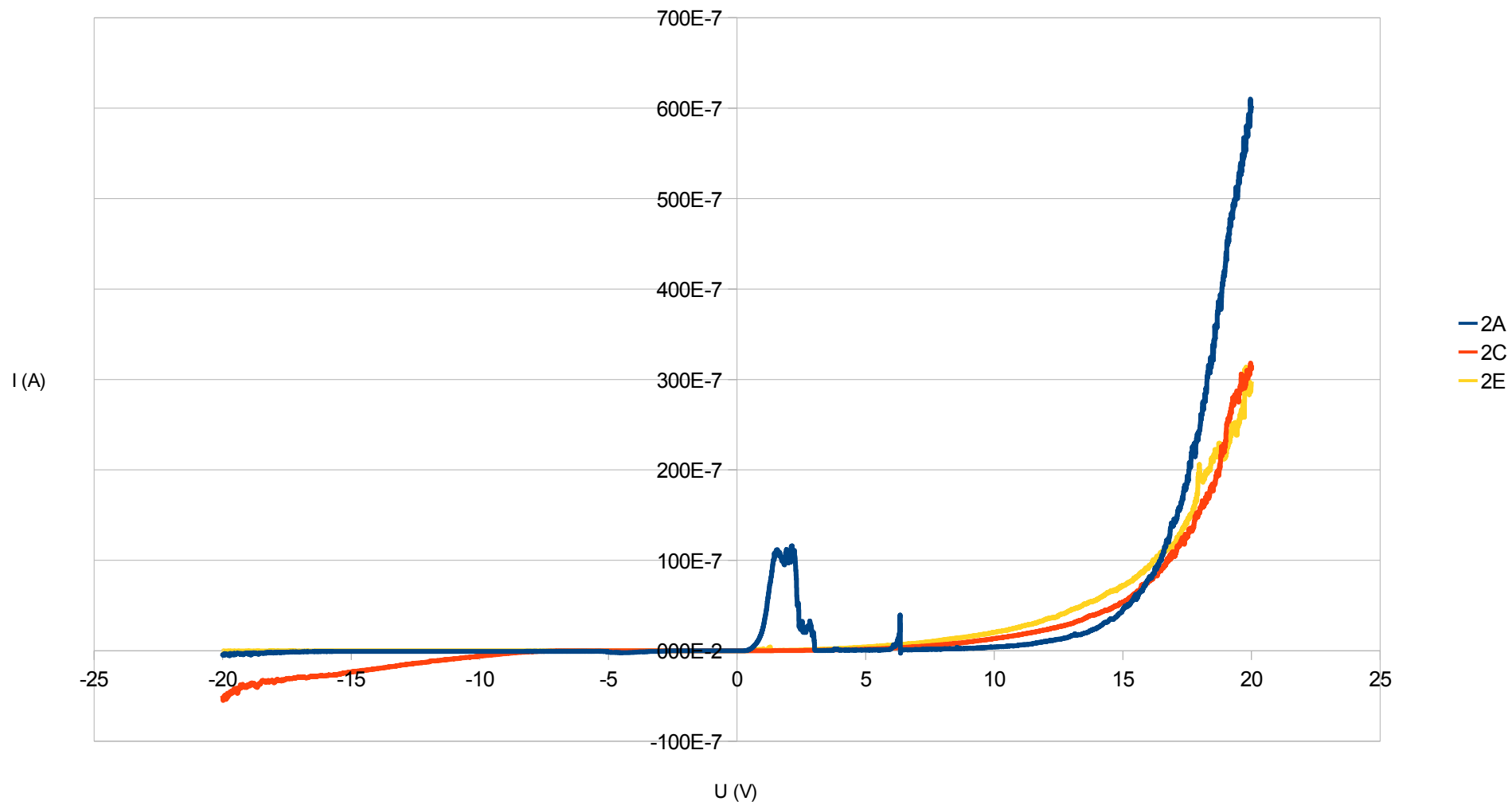
## Přílohy

Graf degradace vzorků - skupina č.1.

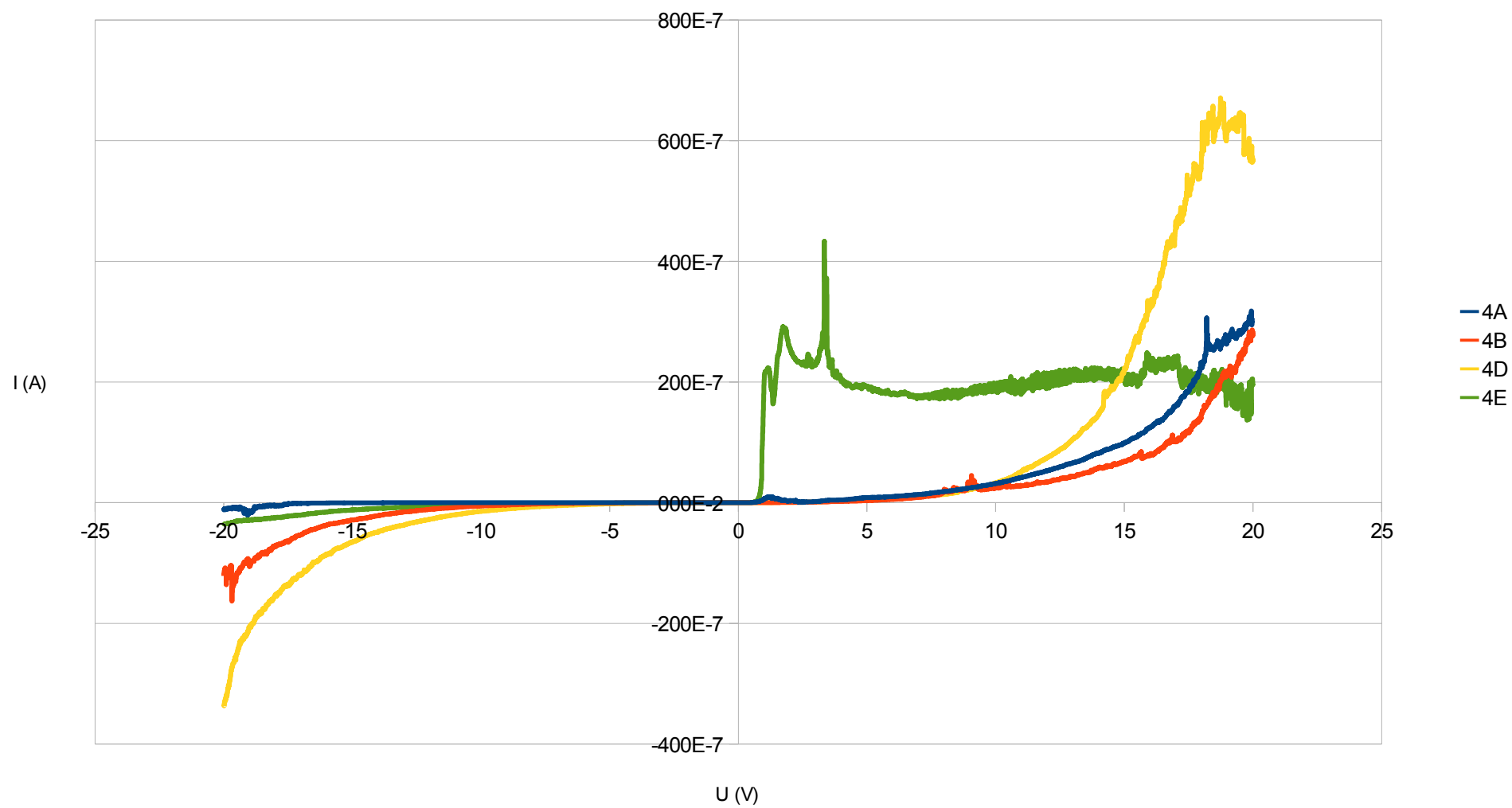




Graf degradace vzorků - skupina č.2.



Graf degradace vzorků - skupina č.4.



Graf degradace vzorků - skupina č.5.

