

**Západočeská univerzita v Plzni**

**Fakulta elektrotechnická**

Katedra technologií a měření

# **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

Vodivé polymery pro elektronické aplikace

**Plzeň 2012**

**Bc. Libor Dousek**

## **Anotace**

Diplomová práce se zaměřuje na polymery s vodivými vlastnostmi. Teoretická část shrnuje dosavadní poznatky o jejich struktuře, vazbách, principu vodivosti a využití. V praktické části jsou použity vzorky PEDOT:PSS. Měření se zabývá vodivostí tohoto materiálu při různých teplotách a změnami odporu materiálu při stárnutí v podmínkách 80 °C a -18 °C. Aby bylo zamezeno rušivým vlivům, měření probíhalo ve vakuu. Experimentem byla zjištěna nepřímá závislost odporu na teplotě. Dále bylo potvrzeno snižování vodivosti vzorků během stárnutí a snižování rezistivity se zvyšující se koncentrací PEDOTu. Součástí práce je CD obsahující naměřená data a další grafy.

## **Klíčová slova**

Vodivé polymery, PEDOT:PSS, měření vodivosti polymerů ve vakuu, stárnutí polymerů při různých teplotách

## **Abstract**

Conductive materials for electronic applications

Diploma thesis focuses on polymers with conductive properties. The theoretical part summarizes current knowledge about their structure, bonds, the principle of conductivity and their usage. In the practical section are used samples of PEDOT:PSS. Measurement deals with the conductivity of this material at different temperatures. It also copes with changes in resistance of the material during aging under conditions of 80 °C a -18 °C. To avoid interference, measurements were carried out in vacuum. Negative dependence of resistance on temperature was found during the experiment. It was established that the conductivity of the samples was during aging reduced and that resistivity significantly decreases with increasing concentrations of PEDOT in the samples. The thesis includes CD with data and additional charts.

## **Key words**

Conductive polymers, PEDOT:PSS, measuring conductivity of polymers in vacuum, aging of polymers at different temperatures

## **Prohlášení**

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

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

**V Plzni dne .....**

**podpis .....**

## **Poděkování**

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu práce Ing. Janu Řebounovi za vedení a pomoc při přípravě experimentů. Dále děkuji ostatním zaměstnancům katedry, kteří mi byli při měření nápomocni.

**Obsah**

<b>ÚVOD .....</b>	<b>8</b>
<b>1 POLYMERY .....</b>	<b>9</b>
1.1 VAZBY MEZI ATOMY V POLYMERECH .....	9
1.2 POLYMERY S KONJUGOVANOU VAZBOU .....	11
<b>2 VODIVÉ POLYMERY.....</b>	<b>13</b>
2.1 PRINCIP ULOŽENÍ A TRANSPORTU ENERGIE .....	13
2.2 VYBRANÍ ZÁSTUPCI VODIVÝCH POLYMERŮ .....	15
2.2.1 <i>Polyacetylen</i> .....	15
2.2.2 <i>Polyaniliny</i> .....	16
2.2.3 <i>Polypyrrol</i> .....	17
2.2.4 <i>Polythiofeny</i> .....	18
2.3 VYUŽITÍ .....	20
<b>PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>	<b>21</b>
<b>3 ÚVOD K PRAKTICKÉ ČÁSTI.....</b>	<b>21</b>
<b>4 POSTUP PRÁCE .....</b>	<b>22</b>
4.1 PŘÍPRAVA VZORKŮ .....	22
4.2 PODMÍNKY MĚŘENÍ.....	24
4.3 MĚŘENÍ.....	27
<b>5 VÝSTUPY MĚŘENÍ.....</b>	<b>28</b>
5.1 TEPLOTNÍ ZÁVISLOST VOLTAMPÉROVÝCH CHARAKTERISTIK PEDOTU-PSS .....	28
5.2 ZJIŠŤOVÁNÍ DLOUHODOBÉHO VLIVU EXTRÉMNÍCH TEPLOT NA VODIVOST PEDOTU-PSS .....	33
5.2.1 <i>Výsledky vzorků uložených při teplotě -18 °C</i> .....	33
5.2.2 <i>Výsledky vzorků uložených při teplotě 80°C</i> .....	36
<b>6 ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ MĚŘENÍ.....</b>	<b>39</b>
<b>7 ZÁVĚR.....</b>	<b>40</b>
<b>CITOVANÁ LITERATURA .....</b>	<b>41</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>43</b>
<b>SEZNAM GRAFŮ .....</b>	<b>44</b>
<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>45</b>

## Úvod

Plasty a syntetické materiály se v dnešní době vyskytují prakticky všude. Zajímavé jsou souborem vlastností, které se v klasických materiálech neobjevují. Například pevnost a zároveň nízká hmotnost dovolují nahrazení konvenčních materiálů pro výrobu nejrůznějších součástí. V elektrotechnice se plasty využívají pro svoji vysokou elektrickou pevnost a snadnost zpracování. V nedávné době byla prokázána také jejich schopnost vést elektrický proud, což umožňuje nové využití zejména v elektronice.

V diplomové práci se zaměřím právě na polymery s vodivými vlastnostmi. Teoretická část práce shrnuje dosavadní poznatky o jejich struktuře, vazbách a principu vodivosti. Dále jsou představeni hlavní zástupci této skupiny polymerů – polyacetylen, polyanilin, polypyrrol. Následuje kapitola, která hodnotí jejich využití v elektronice.

V praktické části jsem si připravil vlastní vzorky polymeru s názvem PEDOT:PSS a zabýval se jejich vodivostí. Pro měření elektrických vlastností PEDOTu provedu dva experimenty. První má za úkol zjistit chování materiálu při zvyšující se teplotě a druhý se zaměřuje na stárnutí materiálu vystaveného vlivům mrazu a vysoké teploty. Celé měření proběhne na sadě čtyř vzorků o různé koncentraci látky PEDOT:PSS. Sledován bude proud při vzrůstajícím napětí a budou zaznamenány voltampérové charakteristiky. Pro zamezení rušivých atmosférických vlivů budou během měření vzorky uloženy ve vakuové komoře.

Cílem práce je změřit voltampérové charakteristiky vzorků (PEDOT:PSS). Zjistit, jaký vliv má teplota a stáří vzorku na vzájemný vztah napětí a proudu. Dílčí cílem je porovnání vodivosti vzorků vytvořených z jednotlivých koncentrací PEDOTu. Na závěr celkově zhodnotím možnost využití tohoto polymeru v elektronických aplikacích s přihlédnutím ke zjištěným vlastnostem.

## 1 Polymery

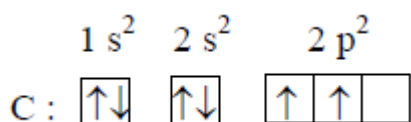
Polymery jsou, jak jejich název napovídá, složené z mnoha jednotlivých částí, které se řetězí za sebou. Jsou to látky, které řadíme mezi organické, to znamená, že jejich základem je uhlík a vodík. Polymery jsou masově využívány především pro svou nízkou hustotu, stabilitu, relativní jednoduchost syntézy a zpracování a tepelnou i elektrickou izolační schopnost.

To se ale změnilo v roce 1970, kdy na Tokijském institutu technologie byl čistou náhodou korejským studentem vytvořen tenký film plastu připomínající hliníkovou folii, který jevil známky elektrické vodivosti. Tento objev byl nakonec připsán učiteli onoho studenta Hidekovi Shirakawovi, který tento fenomén dále studoval a posléze v roce 1977 o něm publikoval první studii. Důkazem převratnosti tohoto objevu je i Nobelova cena za chemii, kterou Shirakawa společně s Alanem MacDiarmidem a Alanem Heegerem (oba z University of California v Santa Barbaře) dostal v roce 2000. Ocenění jim bylo uděleno za objev a vývoj vodivých polymerů. První domněnky vedly k tomu, že by vodivé polymery mohly v budoucnu nahradit kovy v oblasti přenosu elektrické energie. V současné době se polymery využívají spíše pro své polovodivé vlastnosti. [1] [2] [3]

### 1.1 Vazby mezi atomy v polymerech

K pochopení stavby a vlastností vodivých polymerů je nutné pochopení chemických vztahů mezi jednotlivými atomy v polymeru. Jak už bylo řečeno, polymery patří mezi organické látky. Zaměříme se tedy především na organickou chemii.

Hlavním prvkem organické chemie je uhlík. Z jeho elektronové konfigurace (Obr. 1) je vidět, že má dva typy valenčních elektronů  $2s^2$  a  $2p^2$ . S-orbital je obsazen dvěma elektrony a má kulový tvar. Dva elektrony jsou i v orbitalu p. Ten má tvar prostorové osmičky, jejíž laloky jsou identifikovány znaménkem vlnové funkce.

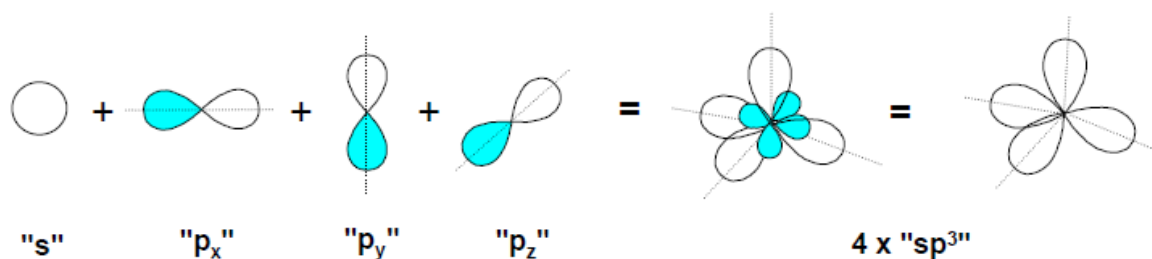


Obr.1: Elektronová konfigurace atomu uhlíku[4]

Vezmeme-li tedy například atom metanu ( $\text{CH}_4$ ), měl by obsahovat dva různé orbitály. Z experimentálních dat však vychází, že všechny vazby v metanu jsou si rovny. Tento



problém vysvětluje teorie hybridizace, která říká, že dva různé, ale energeticky blízké orbitály mohou splynout a vytvořit tak rovnocenné hybridizované orbitály, jejichž počet je stejný jako počet původních orbitalů. Vysvětlení nalezneme v excitaci. Jeden elektron z 2s-orbitalu zvýší svoji energii a přejde na volné místo v 2p-orbitalu. Kombinací jednoho orbitalu v 2s a třech v 2p vzniknou čtyři rovnocenné hybridizované orbitály  $sp^3$ . Obr.2: Vznik  $sp^3$  hybridizovaných atomů okolo atomu uhlíku ukazuje, že všechny orbitály svírají úhel  $109,5^\circ$ , tedy směřují do rohů pravidelného čtyřstěnu.



**Obr.2: Vznik  $sp^3$  hybridizovaných atomů okolo atomu uhlíku[4]**

Vlnově-mechanický výklad chemické vazby říká, že k vazbě dojde, pokud se dva orbitály částečně, nebo úplně překryjí. Z toho vyplývá, že podmínkou je shodné znaménko vlnové funkce. Spojením dvou orbitalů atomů vznikne molekulový orbital, který má nižší energii. Pokud má vzniknout vazba dvojná, nebo trojná vytvoří se u atomu uhlíku tři hybridizované  $sp^2$ , respektive dva  $sp$  a zbylé p-orbitály vytvářejí bočním překryvem dvojnou a trojnou vazbu.

Pevnost vzniklé vazby úměrně závisí na dokonalosti překryvu atomových orbitalů. Díky svému tvaru a uspořádání, jsou proto vazby s hybridizovaným  $sp^3$ -orbitalem pevnější než vazby s p-orbitaly a ty jsou zase pevnější než vazby s s-orbitaly.

K překrytí může dojít dvěma způsoby. První je, že k němu dochází na spojnici mezi dvěma atomovými jádry. Takováto vazba se označuje jako  $\sigma$ -vazba a je to vazba pevná. Druhý způsob je takový, že se orbitály překrývají mimo spojnici jader tedy bočním překryvem. Vzniklá vazba je méně silná a nazývá se  $\pi$ -vazba.

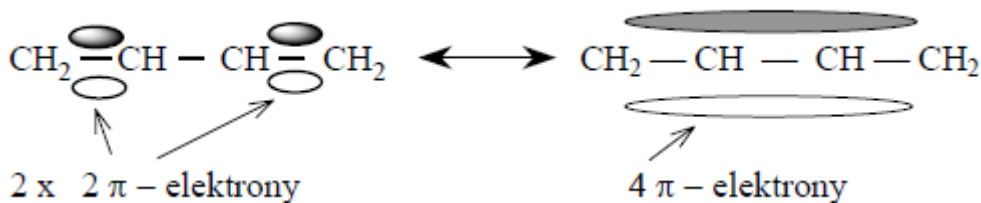
Dvojná vazba je složená z  $\sigma$  i  $\pi$  vazeb. Hybridizované  $sp^2$ -orbitály z obou atomů jsou spojeny  $\sigma$ -vazbou, zatímco p-orbitály jsou vázány bočním překryvem. Větší vzdálenost elektronů v  $\pi$ -vazbě umožňuje jejich velkou pohyblivost. Takové elektrony nazýváme delokalizované. Díky tomu je reaktivita  $\pi$ -vazby mnohem větší v porovnání se  $\sigma$ -vazbou.

Polymery, v nichž se jednoduchá a dvojná vazba pravidelně střídá, se nazývají konjugované. Tyto typy polymerů jsou pro mou práci velmi důležité, neboť základem vodivých polymerů je konjugovaná kostra. [4]

## 1.2 Polymery s konjugovanou vazbou

Jak bylo naznačeno výše, základem vodivých polymerů, stejně jako jiných organických materiálů je kostra, která se skládá ze střídajících se jednoduchých a dvojných vazeb. Takový stav se nazývá konjugovaný  $\pi$ -systém. Tento systém obsahuje energeticky relativně malou elektrickou díru, která umožňuje vznik polovodivých a metalických vlastností.

Nejjednodušším konjugovaným polymerem je buta-1, 3-dien.



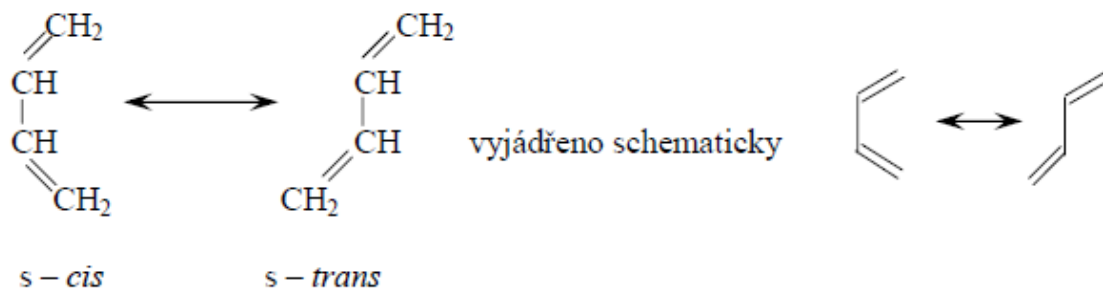
**Obr.3: Rozložení valenčních elektronů v konjugované vazbě[4]**

Jak napovídá Obr.3: Rozložení valenčních elektronů v konjugované vazbě,  $\pi$ -elektrony v konjugované vazbě se delokalizují a rozmísťují se okolo všech atomů uhlíku. Při takovém stavu se jednotlivé vazby vyrovnávají, až všechny vypadají totožně. Výsledný systém je potom ve stabilnějším stavu. [4]

U konjugovaných polymerů se takovéto články mohou spojovat do řady za sebou, potom vznikají lineární konjugované polymery. Jednotlivé články nebo celé další řetězce se mohou k původnímu řetězci také připojit tak, že vznikne komplexní třídimenzionální molekula. Většina dnes využívaných vodivých polymerů takovéto molekuly obsahuje, protože se tím zlepšují mechanické vlastnosti. Jednotlivé součásti řetězce obsahují různé atomy, ale u konjugovaných polymerů jsou základem atomy uhlíku.

V molekulách může docházet k otáčení kolem jednoduché vazby mezi atomy uhlíku. Na základě toho mohou konjugované polymery měnit svou strukturu. Například butadien může měnit svoje rozložení mezi dvěma formami. Jak ukazuje Obr.4: Formy butandienu

cis (vlevo), trans (vpravo), díky otáčivosti okolo vazby mezi druhým a třetím uhlíkem se může objevovat ve formě s-cis nebo s-trans. [4]



Obr.4: Formy butandienu cis (vlevo), trans (vpravo)[4]

## 2 Vodivé polymery

Další kapitola se zaměřuje přímo na polymery s vodivými vlastnostmi, které budou v praktické části dále zkoumány.

### 2.1 Princip uložení a transportu energie

Polymery jako uměle vytvořené materiály známe ne déle než jedno a půl století. Z toho vyplývá, že o nich nevíme tolik jako například o kovech, které jsou využívány tisíce let. To platí i o principu, kterým je vedena elektrická energie. Zatímco u kovů je tento jev jednoduše a důkladně popsán, u polymerů je princip mnohem složitější a ne plně pochopen. [5]

Literatura [6] uvádí, že konjugované vazby jsou energeticky velmi náročné. Aby se snížila energie elektronů, musí dojít k prostorové deformaci řetězce, zvýšení deformační energie. V důsledku toho dojde k rozdělení na zcela zaplněný pás, nezaplněný pás a zakázaný pás uprostřed. Takovýto jev se nazývá Peierlsovo rozštěpení.

Takto popsaný materiál připomíná strukturou energetických páسů intrinsický (nedopovaný) polovodič. Vodivý polymer se z něho stane přidáním elektronového donoru nebo akceptoru. Na rozdíl od dotování křemíkových polovodičů nevznikají elektrony s energií blízkou vodivostnímu pásu v případě donoru, ani s energií blízkou valenčnímu pásu, v případě akceptoru. Elektronovou spinální spektroskopií bylo dokázáno, že množství volných spinů je nižší, než by mělo být. Na začátku dotování množství volných spinů roste s koncentrací dotovaného prvku. Při vyšších koncentracích se množství volných spinů ustálí na maximu. [7]

Polymer může ukládat energii dvěma různými způsoby. Během oxidačního procesu může ztratit elektron z jednoho pásu nebo se může náboj soustředit na jedné části řetězce. Nahromadění náboje způsobuje pokřivení geometrie, které stojí polymer energii. Taková geometrie snižuje ionizační energii polymerového řetězce a zároveň zvyšuje elektronovou afinitu, což ho více přizpůsobuje novým změnám. Tento způsob zvyšuje energii polymeru méně, než kdyby změna probíhala delokalizovaně, proto se objevuje přednostně.

Typické oxidační příměsi jsou jód, chlorid arzenitý, chlorid železitý a  $\text{NOPF}_6$ . Zatímco typickým zástupcem redukční příměsi je naftalen sodný. Základním kritériem pro výběr

příměsi je schopnost oxidovat nebo redukovat polymer, aniž by negativně ovlivnil jeho stabilitu nebo způsobilost k zahájení reakce, která potlačí vodivost polymeru.

Oxidační dotování polypyrrolu funguje následovně. Elektron je odstraněn z p-orbitálu. Tím se uvolní volný radikál a bezspinový pozitivní náboj. Radikál a kationt jsou spolu propojeny skrze lokální rezonanci. Tato kvazičástice se nazývá polaron. Vytvořené zakřivení má vyšší energii než zbytek řetězce. Vytvoření takovýcho úseku je energeticky velmi náročné, a tím je jejich množství omezeno. Vzniká nový lokalizovaný elektrický stav, díra s částečně zaplněnými nižšími orbitaly. Při další oxidaci jsou volné radikály odstraněny a vznikají nové bezspinové deformace. Takový stav se nazývá bipolaron. Bipolaron má nižší energii než polaron, proto při dostatečném dotování mohou dva polarony splynout do bipolaronu. Pro velmi silně dotované polymery mohou horní pásy bipolaronu splynout s vodivostním a valenčním pásem. Vznikají částečně zaplněné pásy, které tvoří vodivost podobnou té v kovech.

V případě, že během dopování vznikly vodivé ostrůvky v jinak izolačním materiálu, náboj se přenáší skrze tyto vysoce vodivá místa. Mezi nimi se může přenášet přeskokem. [8]

Pokud budou jednotlivá vodivá místa daleko od sebe, bude pro celkový odpor materiálu určující schopnost nosiče náboje mezi těmito místy přeskakovat. Princip takového přenosu energie nazýváme přeskoková vodivost s proměnlivou délkou skoku, z anglického *Variable Range Hopping* (VRH). Schopnost přeskoku nosiče náboje a tím pádem i celková vodivost materiálu je v takovém případě silně závislá na teplotě. Tato závislost posloužila jako základ první části praktické části této práce.

Základem pro vysvětlení vodivosti polymerů se stala teorie používaná pro amorfni polovodiče.

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{d+1}} \right] \quad (1)$$

Vzorec 1 ukazuje závislost vodivosti polymerů s VRH na teplotě T, kde  $\sigma_0$  a  $T_0$  jsou parametry a d určuje dimenzi vzorku. Máme-li trojrozměrný vzorek, potom získáme exponent  $\frac{1}{4}$ . Pokud uvažujeme  $d=0$ , náboj se pohybuje pouze podél jednorozměrného molekulárního řetězce a přeskoky se na přenosu nepodílejí.

Experimentálně bylo zjištěno, že exponent je pro řadu polymerních materiálů roven  $1/2$ , přičemž se zkoumaný systém nevyznačoval preferencí transportu v jednom směru. Aby se tato nesrovnalost vyřešila, bylo vypracováno několik teorií, některé započítaly interakci mezi náboji, jiné upravovaly parametr  $T_0$  v závislosti na teplotě. Nejvíce pozornosti se věnuje metodě, která vysvětluje změnu exponentu pomocí přenosu náboje tunelováním mezi dvěma vodivými místy. Z anglického *Charging Energy Limited Tunneling* dostala tato metoda zkratku CELT. Za původce transportu náboje je považován korelovaný přeskok mezi vodivými klastry. Korelovaný přeskok nastává, pokud jeden iont opustí svou polohu a ovlivní tím přeskoky jiných iontů. [5]

Polymer si můžeme představit jako náhodný systém slabě vázaných klastrů, ve kterých se hromadí nositelé náboje. S růstem teploty se klastry exponenciálně zvětšují, protože díky termální aktivaci roste počet nosičů náboje. Pokud chceme určit transportní mechanismus, nestačí nám pouze teplotní závislost, musíme provést další měření závislosti vodivosti na intenzitě elektrického pole, frekvenční a teplotní závislosti permitivity, teplotní závislost magnetické susceptibility, koncentrace nepárových spinů a dalších veličin.[5]

## 2.2 Vybraní zástupci vodivých polymerů

V současnosti je možné vyrobit obrovskou škálu polymerů, které mají vodivé nebo polovodivé schopnosti. V praxi se jich využívá jen zlomek, většinou takové, které mají nějaké speciální vlastnosti. Následující kapitola obsahuje soupis některých zajímavých a důležitých polymerů.

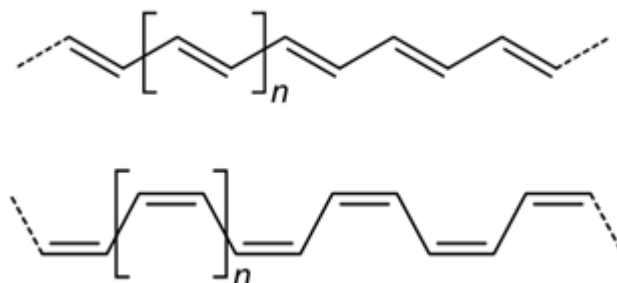
### 2.2.1 Polyacetylen

Polyacetylen je první syntetizovaný polymer, který jevil schopnost vést elektrický proud. Jeho historie sahá do roku 1898, kdy byl poprvé připraven a měl formu voskovité látky. Tak jako většina polymerů není sám o sobě vodivý, jeho vodivost se zvýší teprve přidáním dopantu.

V roce 1974 byl polyacetylen poprvé vytvořen inovativní metodou, která dala výsledné molekule úplně nové vlastnosti.

Tento postup vede k vytvoření filmu měděně zbarvené látky, tu nazýváme cis-polyacetylen. Kromě něho existuje také trans-polyacetylen, ten má formu stříbrného

filmu a vzniká při reakci v n-hexadekanu při 150°C. Obě formy se liší také vodivostí, která je u prvního  $10^{-8} - 10^{-7} \text{ S. m}^{-1}$  a druhého  $10^{-3} - 10^{-2} \text{ S. m}^{-1}$ . Obě uspořádání lze vidět na obrázku 5. [9] [10]



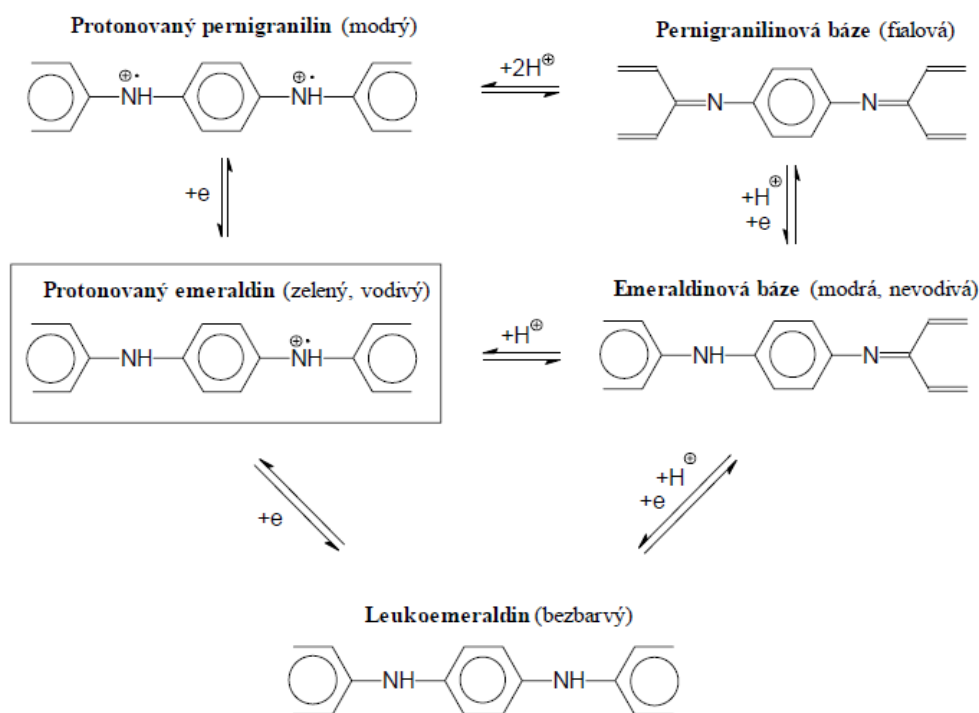
Obr.5: Formy polyacetyleny. Nahoře trans-polyacetylen dole cis-polyacetylen [9]

### 2.2.2 Polyaniliny

Základním stavebním prvkem polyanilinu je anilin. Anilin byl poprvé syntetizován v roce 1826 jako vedlejší produkt práce, která měla rozklíčovat stavbu a umožnit syntetickou výrobu indiga<sup>1</sup>.

Polyanilin je pravděpodobně nejstarším polymerem který byl vůbec vytvořen, stalo se tak při studiu chemických vlastností anilinu. Polyanilin v zelené formě se objevil na místech, kde docházelo k oxidaci. V roce 1862 získal polyanilin tolik žádoucí modrou barvu. Ta se objevila díky alkalizaci, která byla způsobena elektrochemickou oxidací. Protože tehdy nebyl koncept polymerů znám, předpokládalo se, že oxidovaná forma anilinu má uspořádání oktameru. Dnes již víme, že se mohou skládat ze stovek anilinových stavebních jednotek. Polyaniliny se objevují ve třech formách, těmi jsou leukoemeraldin, emeraldin a pernigranilin (obrázek 6). Rozdíl mezi nimi je na první pohled patrný, každý má jiné zbarvení i jiné vlastnosti. Chemicky se od sebe odlišují stupněm oxidace nebo protonace. V elektronice se může využít především vodivá zelená a nevodivá forma. Tyto stavy se mohou vzájemně cyklicky měnit v reakci na změnu Ph v okolí.[11]

<sup>1</sup> Neblednoucí přírodní barvivo využívané například pro výrobu džinsů

**Obr.6: Formy anilinu [11]**

Ani struktura polyanilinu není konformní. Pokud polymerizace probíhá za běžných podmínek, získáme granulární morfologii. Pokud ji provedeme ve vodě nebo například slabém roztoku kyseliny octové získáme v produktu podstatný podíl polyanilinových nanotrubeček. Ty mají průměr mezi 100 a 200 nm a délku řádově v mikrometrech. Materiál obsahující takové struktury dosahuje zcela nových vlastností.[11]

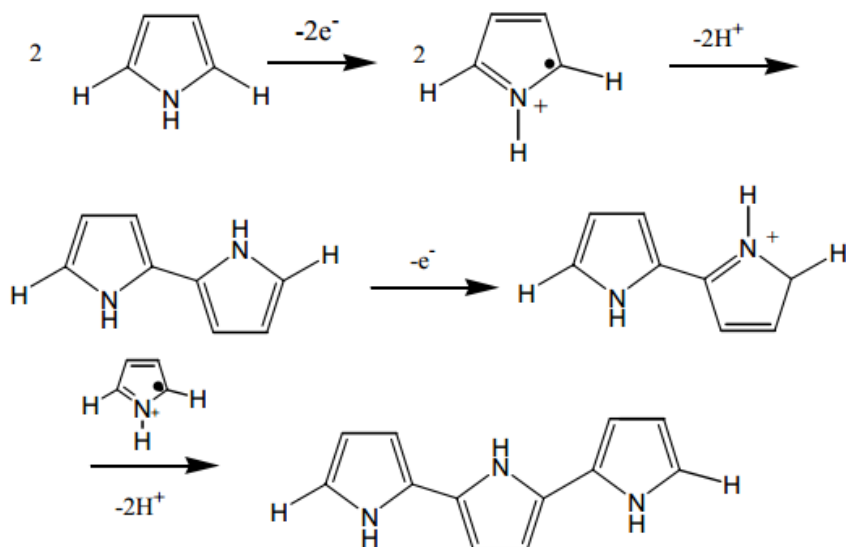
### 2.2.3 Polypyrrol

Poprvé byla oxidace pyrrolu popsána v roce 1887. V roce 1916 byla publikována studie, která říká, že oxidací pyrrolu roztokem peroxidu vodíku v kyselém prostředí vzniká polymerní struktura. Touto reakcí vznikla amorfni látka, která byla nazvána pyrrolová čern.

Polypyrrol je možné připravit nejenom chemickou cestou, jak bylo naznačeno výše, ale také elektrochemickou cestou, viz obrázek 7. Elektrochemicky se polypyrrol připravoval z roztoku monomeru v acetonitrilu nebo propylenkarbonátu s malým obsahem vody za přítomnosti dopantu, např. tetramethylamonium tetrafluoroborátu. Na platinové elektrodě vznikl film, jehož měrná vodivost dosahovala až  $100 \text{ S.cm}^{-1}$ . Pro



přípravu většího množství polypyrrolu se používá chemická polymerizace, která jako oxidační činitel používá chlorid železitý. [12]



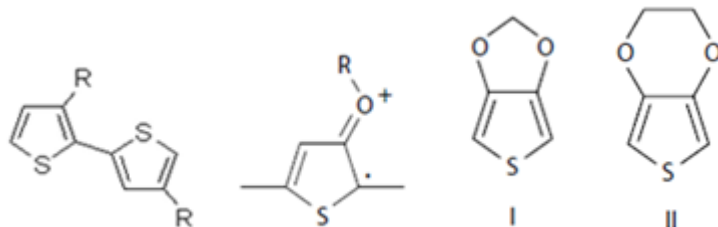
Obr.7: Oxidační polymerizace pyrrolu[12]

Kostra polypyrrolu je tvořena cyklickými strukturami spojenými jednoduchou vazbou. V takovém stavu není umožněn přenos elektrické energie. Látka se stává vodivou až po oxidaci. Během té dochází ke změně vazeb a vznikají polarony a bipolarony. Vodivý polypyrrol byl poprvé vytvořen v roce 1979.

#### 2.2.4 Polythiofeny

Poprvé se dostaly polythiofeny do středu vědecké pozornosti v 80. letech minulého století. V té době se pracovalo především s poly(3-alkyl-thiophenem), hlavně díky tomu, že některé jeho vzorky dosahovaly v dopovaném stavu na tehdejší dobu mezi polymery až neuvěřitelné vodivosti. Jeho velkou nevýhodou, stejně jako všech polythiofenů, je nestálost vysoce vodivé formy a to hlavně v podmínkách vysoké vzdušné vlhkosti. Větší stability bylo dosaženo přidáním kyslíku. To vedlo k další delokalizaci nosičů náboje, a tím i k větší stabilitě. Tímto způsobem došlo ke značnému zlepšení vlastností materiálu, ale skutečný přelom nastal, až když byl do látky přidán další kyslík. Tímto postupem vznikla sloučenina, která obsahovala dvojitý prstenec. Vniklá látka slibovala vynikající vlastnosti, ale to jen do chvíle, kdy se zjistilo, že se nespojuje do polymerů. Teprve prodloužením vrchního prstence se vše podařilo. Látka

nazývaná 3,4-ethylenedioxythiophen (zkráceně EDOT) ochotně polymerizovala a ve výsledném stavu (PEDOT) vykazovala potřebnou vodivost i stabilitu.



**Obr.8: Vývoj monomerů thiofenů. Zleva 3-alkyl-thiophen, alkoxy-thiophen, dioxolane- thiophen a ethylenedioxythiophene (EDOT) [13]**

Aby mohl být PEDOT použit jako antistatická vrstva, byl spojen s polystyrenesulfonovou kyselinou (PSS). Tímto byla vytvořena sloučenina nazývaná PEDOT:PSS. Tato látka je pro tuto práci klíčová, protože je použita v praktické části.

Vlastnosti, kvůli kterým je PEDOT:PSS využíván a které ho odlišují od ostatních vodivých polymerů, jsou vysoká měrná vodivost (literatura uvádí  $\sigma > 100 \text{ S/cm}$ ) a optická transparentnost. Velmi významná je i jeho mechanická ohebnost. [13]

## 2.3 Využití

V současné době je největší množství vodivých polymerů spotřebováno pro výrobu kondenzátorů s pevným elektrolytem. Hlavním důvodem výměny tradičních elektrolytů za vodivé polymery je snížení vnitřního odporu elektrolytu. V historii se využívaly polypyrroly i polyaniliny, ale nakonec se jako nejlepší ukázal PEDOT. A to díky své stabilitě, snadnosti výroby, ale také kvůli tomu, že není toxický.

Vodivé polymery se často uplatňují díky své průhlednosti. Často se používají jako elektrody v solárních článcích, plochých obrazovkách, dotykových panelech nebo sklech, které mají chránit před elektromagnetickým zářením či únikem tepla.

Vodivé polymery se mohou také používat jako neviditelná antistatická vrstva. Tato vrstva se přidává do zařízení, kde dochází k nechtěnému nahromadění statického náboje. Ten může způsobit zanášení zařízení prachem, který je nábojem přitahovaný nebo dokonce poškození při vzniku výboje. Aby se těmto jevům zabránilo, je nutné řízeně náboj z daného místa odvádět.[13]

V posledních letech je velmi aktuální využití vodivých polymerů v OLED<sup>2</sup> displejích například u mobilních telefonů, televizí a jiných zobrazovacích panelů. Jejich hlavní výhody jsou přesné podání barev, široký pozorovací úhel, vysoký kontrast a pro mobilní aplikace tolik důležitý nízký příkon.

Jak už bylo naznačeno v předchozí kapitole, ve většině aplikací se pro své vlastnosti využívá především PEDOT a často ve spojení s PSS. Mezi hlavní výrobce v tomto odvětví patří společnosti AGFA a H.C. Starck. Oba tyto výrobci prodávají PEDOT:PSS v různých obměnách pod vlastními názvy, Agfa ho nazývá Orgacon™ a H.C. Starck Clevios™. [14] [15]

---

<sup>2</sup> OLED – LED diody vytvořené za použití organických materiálů (Organic Light Emitting Diode)

## Praktická část

### 3 Úvod k praktické části

V praktické části jsem se zabýval voltampérovými charakteristikami vybraných vodivých polymerů. Pro měření byl zvolen PEDOT-PSS. Pro měření má tento materiál výhody, mezi které patří to, že je snadno připravitelný a jeho mechanické vlastnosti ho činí dostatečně odolným při manipulaci. Tyto a další mechanické, elektrické a optické vlastnosti dávají PEDOTům veliký potenciál pro využití do budoucna.

Základem práce je měření voltampérových charakteristik vybraných materiálů. Nejdříve byla zjišťována závislost elektrických parametrů PEDOTů na rostoucí teplotě. Toto měření se provádí proto, aby se zjistily změny vlastností materiálu během krátkodobého zvýšení teploty, například vlivem poruchy, nebo proto, abychom věděli, jak se budou měnit parametry a vlastnosti součástek nebo obvodů, které budou PEDOT obsahovat.

Druhá část měření se zaměřovala na dlouhodobé stárnutí PEDOTů. Zde jsem si vzal za úkol posoudit změny ve vodivosti materiálu, který byl dlouhodobě vystaven extrémním teplotám. Teploty byly nastaveny tak, aby nedošlo ke zničení struktury organické látky, ale aby měly signifikantní vliv na jeho vlastnosti. Pro určení tepelné degradace vzorku byla dána teplota 80 °C a pro měření vlivu mrazu teplota -18 °C.

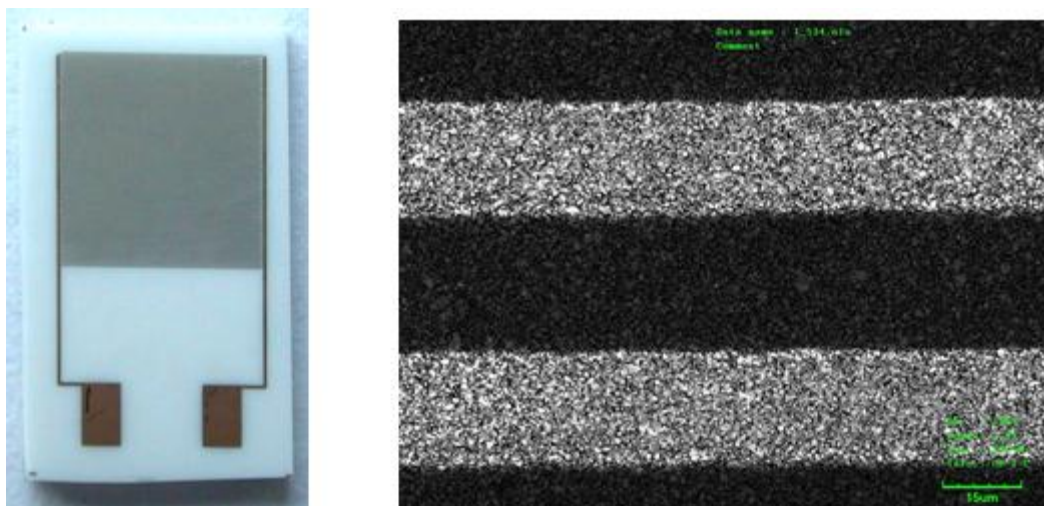
Podmínky měření jsem zvolil tak, aby z nich bylo možné určit vlastnosti vodivých polymerů bez rušení atmosférickými vlivy. Měření jsem proto prováděl ve vakuu a při kontrolované teplotě. Práci jsem si rozdělil na tři fáze: výroba vzorků, měření voltampérových charakteristik pro zvyšující se teplotu a měření stárnutí ve dvou různých prostředích.

## 4 Postup práce

### 4.1 Příprava vzorků

Pro praktickou část diplomové práce byly vybrány vzorky roztoků PEDOT:PSS v pěti různých koncentracích: 1:20, 1:10, 2:10, 3:10 a 5:10. Vodivý polymer PEDOT:PSS byl vybrán vzhledem k možnostem jeho široké použitelnosti v elektronických aplikacích. Jeho přednostmi je snadná depozice, dobrá filmotvornost a přilnavost k substrátu, mechanická odolnost a především dobré elektrické vlastnosti. Tyto roztoky jsou koupené již připravené od společnosti COC Rybitví.

Dalším krokem bylo zvolení substrátu, na který se budou polymery deponovat. Pro depozici organických sensorových vrstev byl použit substrát s elektrodovým systémem BI2. Jedná se o leštěný 96 % korundový substrát tloušťky 0,64 mm s rozměry 9 x 6 mm. Na substrátu je pomocí metody lift-off naprášena dvojice zlatých interdigitálních elektrod. Jako adhezni mezivrstva je použit NiCr a Ni. Šířka elektrod je 25  $\mu\text{m}$ , šířka mezery 25  $\mu\text{m}$ . Tloušťka elektrod je 0,4  $\mu\text{m}$ . Aktivní plocha interdigitálních elektrod je 4,1 x 4,1 mm. Na obrázku 8 lze vidět substráty zvětšené pod mikroskopem Olympus. Ještě než se substrát použil, musel být každý kus proměřen, jestli elektrody nejsou přerušené nebo naopak zkratované. Tyto vady automaticky vylučují substrát z jakéhokoliv elektrického měření.



Obr. 9: Detail substrátu (vlevo). Zvětšenina zlaté elektrody (vpravo)

Před použitím bylo nutno substrát očistit od veškerých nečistot a mastnoty. K mytí byl použit 50% roztok izopropylalkoholu<sup>3</sup> a demineralizované vody. Pro dokonalé očištění povrchu byly substráty ponořeny do roztoku a nechány v ultrazvukové myčce po dobu 2 min. Aby se na očištěné substráty polymer přichytil, bylo nutno zvýšit jeho smáčivost. To jsem provedl pomocí roztoku detergentu a demineralizované vody. Tímto roztokem jsem substráty potřel a následně opět opláchl demineralizovanou vodou. Protože se PEDOT musí nanášet na perfektně suchou plochu, bylo nutno ji před deponováním vysušit, k tomu jsem použil horkovzdušnou trysku, kterou jsem substrát ofukoval vzduchem o teplotě 80 °C po dobu 2 minut.

Když je substrát řádně očištěný a vysušený, může se přistoupit k depozici. Každý vzorek substrátu jsem postupně umístil na odstředivku kontakty směrem ven. To proto, aby se na okraji mezi elektrodami vytvořila silnější vrstva než uprostřed. Na straně u kontaktů tento přebytek materiálu nevadí, protože vzdálenost mezi sběrnými elektrodami je mnohonásobně větší než vzdálenost mezi prstovými elektrodami.

K nanesení PEDOTu jsem použil skleněnou tyčinku, kterou jsem do roztoku namočil a potom jsem nechal odkápnout kapku na substrát. Aby byla vytvořena souvislá vrstva, bylo nutné kapku lehce rozetřít po celé ploše elektrod. Během tohoto kroku, stejně jako při předchozích, nesmí dojít k poškození struktury tištěných elektrod, jinak by došlo k znehodnocení vzorku. Odstředivka se zapne potom, co je plocha elektrod pokryta. Při rychlosti  $3 \cdot 10^3$  otáček za minutu se PEDOT rovnoměrně rozprostře po ploše a přebytečné množství je odstředivou silou odstraněno mimo substrát. Doba depozice při rychlosti  $3 \cdot 10^3$  ot./min byla 2 sekundy, což je dostatečný čas pro to, aby se na substrátu vytvořila souvislá vrstva PEDOTu-PSS a zároveň došlo k odpaření rozpouštědla z nanesené vrstvy. Na první pohled bylo vidět, že různé koncentrace tvoří různou tloušťku vrstvy. Především byla viditelná výraznější modrá barva u vzorku 5:10. Kvůli drsnosti povrchu kondurového substrátu, nebylo možno změřit tloušťku vrstev. Proto jsem každý roztok dodatečně deponoval také na sklo.

---

<sup>3</sup> Izopropylalkohol ( $C_3H_8O$ ) bývá také označován jako 2-propanol, isopropanol nebo zkratkou IPA. Je to nejjednodušší příklad sekundárního alkoholu, kde je alkoholový uhlík vázán se dvěma dalšími uhlíky. Je izomerem propanolu. Izopropylalkohol je bezbarvá a silně zápachující kapalina, která se používá jako rozpouštědlo a k čištění mimo jiné i elektrických kontaktů. [18]

Z každého roztoku byly vytvořeny tři vzorky, z toho jeden byl použit na měření teplotní závislosti a dva na zjišťování dlouhodobého vlivu extrémních teplot.

Předtím, než bylo možné přistoupit k měření, musel jsem zjistit, jestli jsou u všech vzorků elektrody a hlavně mezery mezi nimi pokryty souvislou vrstvou vodivého polymeru. Kontrola probíhala vizuální posouzením kvality při čtyř- až osminásobném zvětšení pomocí mikroskopu. Při kontrole jsem zjistil, že dva vzorky jsou nevyhovující a musejí být z měření vyřazeny a deponovány znovu. Tabulka 1 zaznamenává vytvořené vzorky a jejich použití.

Označení vzorku	Koncentrace	Použití
1:20 - 1	1:20	Vyřazen z měření
1:20 - 2	1:20	Vyřazen z měření
1:20 - 3	1:20	Vyřazen z měření
1:10 - 1	1:10	Měření teplotní závislosti odporu
1:10 - 2	1:10	Měření stárnutí v mrazu (-18 °C)
1:10 - 3	1:10	Měření stárnutí v teple (80 °C)
2:10 - 1	2:10	Měření teplotní závislosti odporu
2:10 - 2	2:10	Měření stárnutí v mrazu (-18 °C)
2:10 - 3	2:10	Měření stárnutí v teple (80 °C)
3:10 - 1	3:10	Měření teplotní závislosti odporu
3:10 - 2	3:10	Měření stárnutí v mrazu (-18 °C)
3:10 - 3	3:10	Měření stárnutí v teple (80 °C)
5:10 - 1	5:10	Měření teplotní závislosti odporu
5:10 - 2	5:10	Měření stárnutí v mrazu (-18 °C)
5:10 - 3	5:10	Měření stárnutí v teple (80 °C)

**Tabulka 1: Seznam vytvořených vzorků**

## 4.2 Podmínky měření

Jelikož jsou vodivé polymerní materiály v současnosti středem zájmu mnoha výzkumných týmů nejenom na univerzitách po celém světě, ale také v soukromých firmách, bylo velmi těžké vybrat podmínky pro měření, které by byly zajímavé a ne všeobecně používané. Po dohodě s vedoucím práce jsem se rozhodl pro měření ve vakuu.

Vakuum je obecný pojem, který se používá pro poměrně široké rozmezí stavů. Dokonalé vakuum je fyzikální stav, v němž není přítomna žádná částice, a to hmoty ani záření. Můžeme tedy říci, že jde o část prostoru, který neobsahuje nic. Takový stav je

pouze teoretický a ve skutečnosti se nikdy neobjevuje. Dokonce i ve vesmírném prostoru dosahuje hustota částic přibližně jednoho atomu na  $m^3$ .

Jako spotřebitelé se běžně setkáváme s potravinami označovanými jako „balené ve vakuu“, zde jde většinou o tlak vyšší než  $10^4 \text{ Pa}^4$ , to znamená, že by měly být označovány spíše za „balené v podtlaku“.  $10^4 \text{ Pa}$  je totiž hranice pro hrubé vakuum, které najdeme například ve výbojkách a zářivkách. Jako jemné vakuum se označují tlaky v rozmezí  $10^2$  a  $10^{-1} \text{ Pa}$ . Tyto tlaky se využívají například v rentgenových výbojkách. Pokud snížíme tlak ještě více, dostaneme vysoké vakuum. To zabírá tlaky od  $10^{-1}$  do  $10^{-5} \text{ Pa}$ . Následuje ultravysoké vakuum do  $10^{-10} \text{ Pa}$  a extrémně vysoké nad  $10^{-10} \text{ Pa}$ . [16]

Za použití dostupného vybavení je v laboratořích katedry možné v uzavřeném prostoru snížit tlak na hodnotu  $10^{-4} \text{ mbar}$ . To odpovídá hodnotě  $10^{-2} \text{ Pa}$ , tedy vysokému vakuu. Taková hodnota je hodnota pro pokus dostačující, protože počet molekul na  $\text{cm}^2$  je při tomto tlaku menší než  $10^{13}$ , což je milionkrát méně než za běžných podmínek.

Měření vzorků probíhalo ve vakuové komoře. Vakuová komora se používá k navozování podmínek vakua, v tomto případě vysokého vakua. Ke snižování tlaku docházelo ve dvou krocích, nejprve membránová pumpa od společnosti Vacuubrand snížila tlak na 10 mbar. Při této hodnotě se začala roztáčet turbomolekulární pumpa<sup>5</sup> značky Pfeiffer, která dále snižovala tlak až na požadovanou hodnotu. Celý proces trvá několik minut, protože turbomolekulární pumpa se roztáčí pomalu, aby nedošlo k poškození jejích lopatek. Tlak v komoře jsem sledoval za pomoci vakuové měřky a ovládacího přístroje dodávaného společně s turbomolekulární pumpou. Průměrná hodnota tlaku se během měření pohybovala okolo hodnoty  $4 \cdot 10^{-4}$  milibarů, tedy v oblasti vysokého vakua. Kvůli nutnosti otvírání a zavírání komory nebylo možno dosáhnout stejného tlaku při všech měřeních, ale tlak se vždy pohyboval v rozmezí  $4,5 \cdot 10^{-4}$  až  $2,5 \cdot 10^{-4}$  milibarů. Inicializaci odsávání vzduchu, stejně jako nastavení teploty jsem prováděl pomocí ovládacího panelu sestaveného na katedře.

<sup>4</sup> Běžný atmosférický tlak na hladině moře se pohybuje okolo  $1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .

<sup>5</sup> Turbomolekulární pumpa je druh vakuové pumpy, která pracuje na principu zvyšování kinetické energie atomů plynů. Zařízení se většinou skládá z několika za sebou řazených rotorů s lopatkami. V každém části pumpy je jiný tlak plynů. Lopatky, které jsou první v řadě, narážejí na atomy plynů a odrážejí je směrem dál od místa, ve kterém chceme vakuum vytvořit. Aby byl dosažen potřebný výsledek, musí se pumpa otáčet velmi vysokou rychlostí (20 000 až 90 000 otáček/min). Takovéto otáčky kladou obrovský nárok na ložiska, proto bývají rotory usazené v magnetickém poli. [19]



Pro měření voltampérových charakteristik bylo potřeba nastavit přesnou teplotu, a to nejen na podkladové ploše, ale také teplotu samotného měřeného vzorku polymeru. Jelikož při daném tlaku není převod tepla z okolí dostatečný, musel se vzorek vyhřívat zespodu. K docílení dobrého přestupu tepla je nutné, aby dotyková plocha byla co největší. Při omezené velikosti vzorku je nutné docílit perfektního přilnutí k ohřívané (chlazené) ploše. Jedině tak je možné přesně regulovat teplotu měřeného PEDOTu.

Mezi vzorky a plochu, která měla regulovatelnou teplotu, jsem nanesl teplovodivou pastu, čímž bylo zajištěno, že vzorek ve vakuu dosáhne požadované teploty. Přesnost nastavení teploty byla již dříve experimentálně určena na  $\pm 0,5$  °C.

K nastavení teploty se použil Peltierův článek. Ten pracuje na základě Peltierova jevu, který říká, že při průchodu proudu rozhraním dvou různých vodičů se jedna ze styčných ploch ohřívá a jedna ochlazuje. Je to velmi rychlý a jednoduchý způsob řízení teploty. Na druhou stranu je účinnost takového způsobu tepelné regulace velmi nízká. [17]

### 4.3 Měření

Před měřením byly vzorky připojeny k elektrodám a dále přes vakuové průchodky ven z měřicí komory k měřicímu přístroji. Nastavování napětí a odečítání hodnot proudu probíhalo pomocí femtoampérmetru od společnosti Keithely. Ten byl připojen k počítači, na kterém běžel software dodávaný k měřicímu přístroji. Nastavení přístroje jsem provedl tak, aby postupně zvyšoval napětí od 0 do 2 voltů a během té doby udělal 21 měření. Krok, po kterém byl odečítán proud, byl 0,1 V. Odečet se prováděl vždy 700 ms po nastavení napětí, aby se zamezilo vlivů přechodných jevů na měření. Během jednoho kroku se vždy provedly tři odečty proudů a zaznamenaly se časové úseky, ve kterých byla data zjištěna. Poté se zvýšilo napětí o 0,1 V a měření se opakovalo. Celé měření se provádělo třikrát, aby se eliminovala chyba měření.

Během prvního připojení bylo zjištěno, že vzorky vytvořené z roztoku o koncentraci 1:20 mají pro měření příliš vysoký odpor. Změřená data u těchto vzorků byla na hranici rozsahu měřicího přístroje. Aby bylo zamezeno zkreslení výsledků, byly tyto vzorky z měření vyloučeny.

Měření teplotní závislosti voltampérových charakteristik bylo naplánováno od 0 °C do 100 °C s krokem 10 °C. Bohužel se pomocí Peltierova článku nepodařilo dosáhnout 0 °C, proto jsem s měřením začal při 5 °C, pokračoval na 10 °C a další kroky už byly podle plánu po 10 °C. Po zahřátí vzorku a ustálení teploty na požadované hodnotě byl zapnut program, který automaticky provedl výše popsany cyklus měření.

Měření vodivosti vzorků, které prošly stárnutím při 80 °C respektive při -18 °C, se provádělo za stálé teploty 20 °C. Nastavení programu bylo stejné.

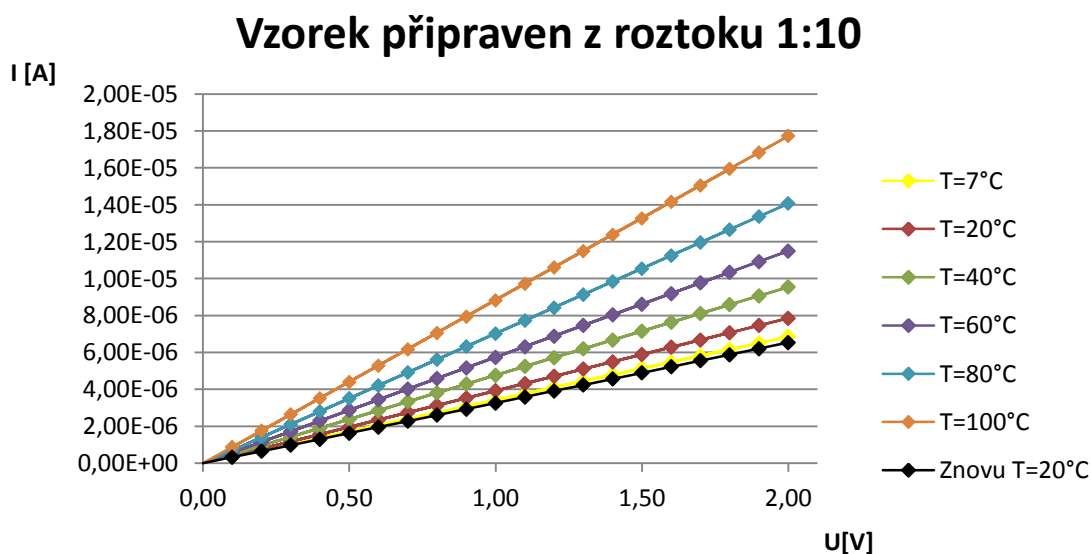
## 5 Výstupy měření

### 5.1 Teplotní závislost voltampérových charakteristik PEDOTU-PSS

Z prvního experimentu jsem získal pro každou teplotu tabulku, která obsahovala tři opakovaná měření, každé se třemi naměřenými hodnotami proudu a napětí. Abych mohl s daty dále pracovat, musel jsem množství dat vybrat pouze některé hodnoty, abych získal pro každé napětí právě jednu hodnotu proudu.

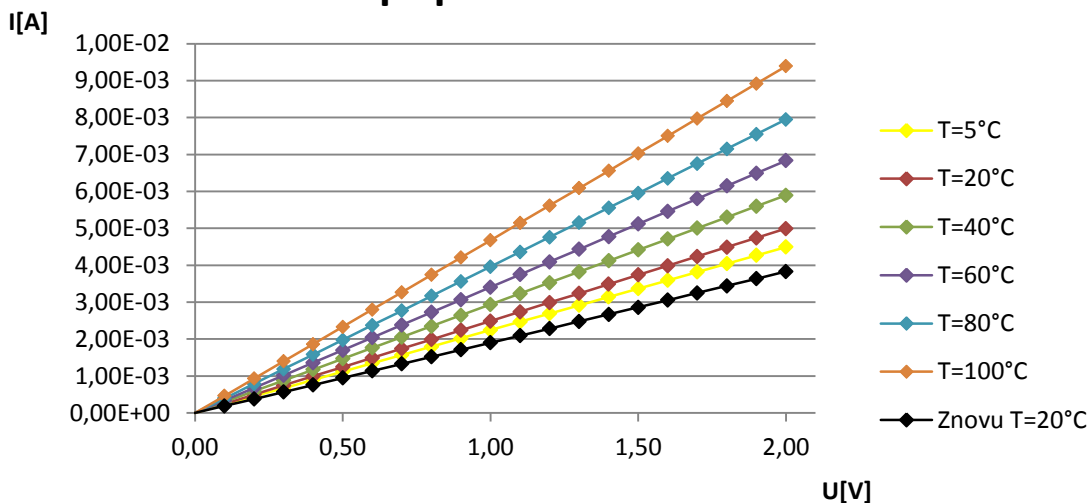
Po prostudování dat jsem zjistil, že napětí je ve všech případech nastaveno velmi přesně. Z toho jsem usoudil, že je možné všech devět hodnot (3·3) proudu přiřadit k jedinému napětí. Dále jsem si spočetl směrodatnou odchylku ze všech devíti hodnot proudu, která se pohybovala řádově v hodnotách  $10^{-6}$  A. To je velmi nízké číslo, a proto má smysl velikosti proudu nahradit jejich aritmetickým průměrem. Nyní tedy pracuji s 21 hodnotami napětí (nastavené při každé teplotě) a 21 hodnotami proudu náležícími k danému napětí.

Z těchto hodnot jsem vytvořil voltampérové charakteristiky pro každý vzorek, při každé teplotě. Výsledek ke každému vzorku jsem shrnul v grafech, ze kterých jsem pro větší přehlednost v diplomové práci vykreslil pouze každou druhou teplotu. Následující grafy znázorňují pouze dva ze čtyř vzorků, zbylé dva jsou přiloženy na CD.



**Graf 1:** Voltampérové charakteristiky vzorku připraveného z roztoku 1:10. Jednotlivé křivky představují charakteristiky při zvyšující se teplotě. Charakteristika "Znovu T=20°C" byla změřena jako poslední po ochlazení vzorku ze 100°C.

## Vzorek připraven z roztoku 5:10

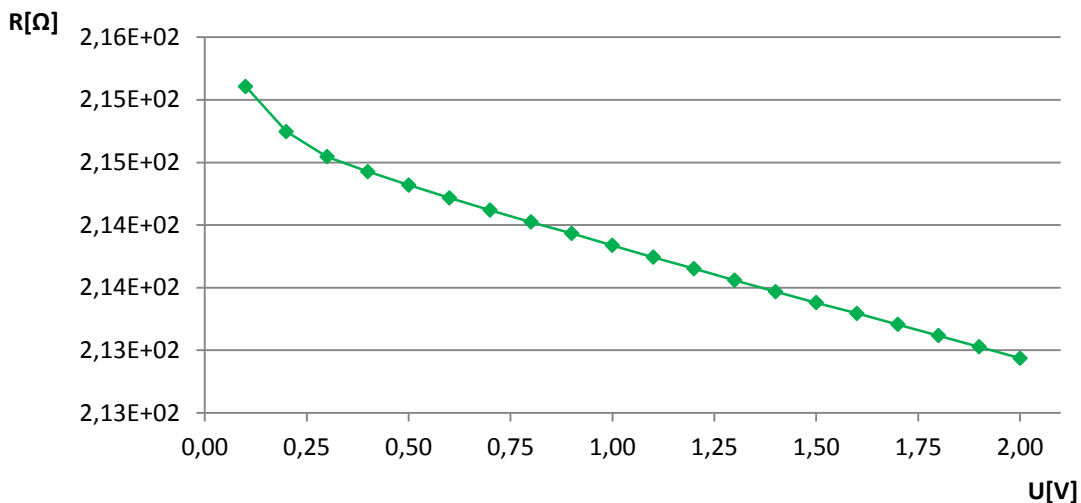


**Graf 2:** Voltampérové charakteristiky vzorku připraveného z roztoku 5:10. Jednotlivé křivky představují charakteristiky při zvyšující se teplotě. Charakteristika "Znovu T=20°C" byla změřena jako poslední po ochlazení vzorku ze 100°C.

Na obou grafech (1, 2) zobrazených výše jsou vidět zdánlivě lineární voltampérové charakteristiky, ze kterých se dá říci, že s rostoucí teplotou se vodivost vzorku zvyšuje. To by mohlo znamenat, že je výhodné polymery využívat v aplikacích, kde se dosahuje vysokých teplot. Na polymery má ale vysoká teplota silné degradační účinky. Kvůli vysoké teplotě se během času také snižuje vodivost. To můžeme pozorovat na poslední charakteristice („znovu T=20 °C“). Ta byla změřena za stejných podmínek jako původní dvacetistupňová charakteristika, ale potom co proběhl celý cyklus zvýšení a snížení teploty. Snížení strmosti křivky, tedy i vodivosti, je znatelné především u vzorku vytvořeného z roztoku 5:10 (Graf 2).

Jak již bylo naznačeno, voltampérové charakteristiky jsou lineární pouze zdánlivě. Pokud se podíváme na podíly napětí a proudu blíže, zjistíme, nejenom že není konstantní, ale že má klesající tendenci. V grafu 3 můžeme tento klesající trend pozorovat. Změna odporu v celém rozmezí měření je menší než 0.1%, to ale neznamená, že při dalším zvyšování napětí by tento trend neovlivnil měření mnohem více.

### Vzorek vytvořený z roztoku 5:10 při 100°C

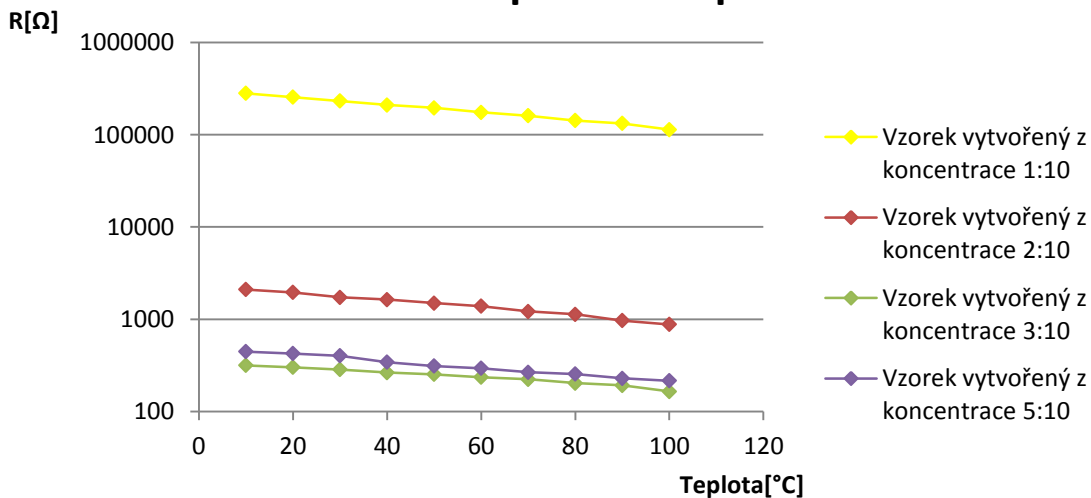


Graf 3: Závislost odporu vzorku na přiloženém napětí

V daném měřicím rozsahu je tato změna zanedbatelná, proto lze pro další práci nahradit odpor daného vzorku při každé teplotě aritmetickým průměrem všech zjištěných odporů.

Pokud řekneme, že je vodivost jednotlivých vzorků při dané teplotě konstantní, je dalším logickým krokem porovnání změny odporu každého vzorku s měnící se teplotou. V následujícím grafu (4) jsou proto zobrazeny křivky popisující vývoj odporu s rostoucí teplotou.

### Závislost odporu na teplotě



Graf 4: Závislost odporu jednotlivých vzorků na teplotě

Z grafu 4 můžeme znovu vidět, že odpor s rostoucí teplotou klesá. Takového chování se podobá NTC termistoru. Základní rovnicí, která tento jev popisuje je vztah pro teplotní součinitel odporu

$$\text{TKR} = \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT} \quad (2)$$

Teplotní součinitel odporu pro vzorky o různých koncentracích ukazuje tabulka 2.

Koncentrace	TKR
1:10	-0,00663 K <sup>-1</sup>
2:10	-0,00647 K <sup>-1</sup>
3:10	-0,00532 K <sup>-1</sup>
5:10	-0,00574 K <sup>-1</sup>

**Tabulka 2: Velikosti TKR pro jednotlivé koncentrace PEDOTů**

Zvyšování vodivosti v tomto případě nemusí být závislé pouze na teplotě, ale také na době strávené ve vakuu. Literatura [13] totiž uvádí, že vodivost PEDOTů lze zvýšit odpařením vody. K tomu dochází kombinací účinků vakua a vysoké teploty.

Výsledky, které z tohoto porovnání vyšly, jsou velmi zajímavé. Je zde jasná tendence zvyšování odporu se zvyšující se koncentrací. Jedinou výjimkou je koncentrace 3:10, respektive 5:10, vzorky s touto koncentrací mají velmi podobnou vodivost a jsou navzájem prohozené.

Vysvětlení tohoto jevu jsem hledal ve vztahu pro výpočet odporu vodiče. Odpor můžeme vypočítat podle následujícího vzorce.

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} \quad (3)$$

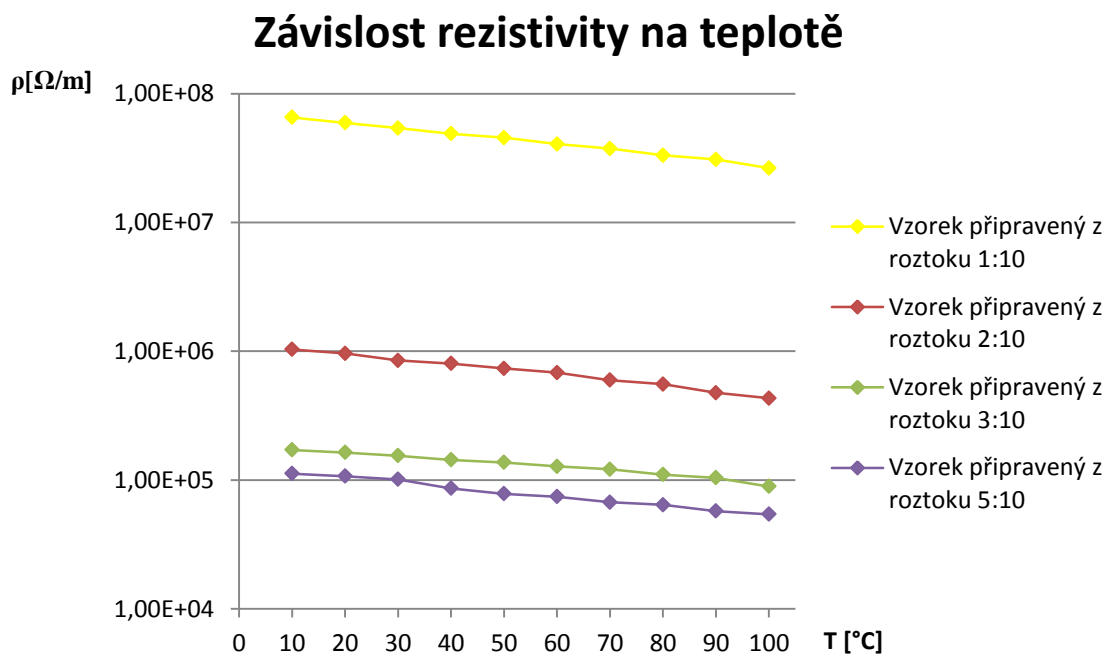
Kde  $\rho$  je měrný elektrický odpor (rezistivita materiálu),  $l$  je v našem případě součet vzdáleností elektrod a  $S$  je obsah průřezu vodivé látky. Vzdálenost mezi elektrodami je u všech vzorků stejná, stejně tomu je i s jejich délkou. Jediná proměnná je zde tedy tloušťka nanosené vrstvy. Tu bohužel není možné změřit přímo na substrátu, na kterém je nanesena. Proto musel být deponovaný pro každou koncentraci nový vzorek na skleněnou destičku. Tyto vzorky byly změřeny pomocí laserového konfokálního mikroskopu LEXT OLS 3000 při zvětšení 2400x. Výsledky jsou zobrazené v tabulce 3.

Koncentrace	Tloušťka vrstvy
5:10	0,250 $\mu\text{m}$
3:10	0,116 $\mu\text{m}$
2:10	0,128 $\mu\text{m}$
1:10	0,270 $\mu\text{m}$

**Tabulka 3: Tloušťky tenkých vrstev polymerů deponovaných na skle**

Tloušťka vrstvy vytvořené z roztoku o koncentraci 3:10 je menší, než polovina z vrstvy 5:10. Naopak vrstva vytvořená z roztoku o koncentraci 1:10, která měla při měření odpor k ostatním nepoměrně vyšší, tvoří nejtlustější vrstvu.

Pro lepší pochopení zjištěných hodnot byl vytvořen graf 5. Do tohoto grafu byl zobrazen vývoj měrného odporu, který byl získán výpočtem z upravené rovnice 3.



**Graf 5: Závislost rezistivity na teplotě**

Na grafu 5 je vidět, že s klesající koncentrací se měrný odpor vzorků zvyšoval. Vysvětlení nekonzistence v naměřených datech tedy bylo touto teorií vysvětleno. Problém nastal v nestejném nanesení všech vzorků. Měření je tím pádem zkresleno a odpor musí být přepočítán na rezistivitu. Po tomto přepočtu můžeme pozorovat, že pro vodivost vzorků je koncentrace roztoku zásadní.

## **5.2 Zjišťování dlouhodobého vlivu extrémních teplot na vodivost PEDOTU-PSS**

Ve druhé části experimentu jsem se zaměřil na stárnutí PEDOTů při vysoké teplotě a naopak při teplotě hluboko pod bodem mrazu. Pro měření jsem vyčlenil dva vzorky od každé koncentrace. Abych vyloučil vliv atmosférické vlhkosti a jiných vlivů na měření, prováděl jsem měření opět ve vakuové komoře. Stárnutí vzorků probíhalo za běžného tlaku. Čtyři vzorky byly umístěny do pece se stálou teplotou 80 °C. Druhá sada vzorků byla umístěna do běžného mrazáku, kde se podle předešlých měření teplota pohybuje od -20 °C do -16 °C. Za průměrnou teplotu je zde možno považovat -18 °C.

U vzorků byly před teplotním namáháním změřeny voltampérové charakteristiky ve vakuu při teplotě 20 °C. Potom byly vzorky uloženy do pece, respektive mrazáku a nechány stárnout při dané teplotě po dobu jednoho týdne. Následně byly vzorky vyjmuty, znovu změřeny při 20 °C a opět uloženy. Celý proces trval 3 týdny, během kterých byly vzorky změřeny čtyřikrát (počítáno s měřením před prvním uložením).

Výsledná data obsahovala osm tabulek z každého týdne. Stejně jako v předešlém experimentu každá tabulka obsahovala devět hodnot napětí a k němu přiřazený proud. Data byla zpracována stejným způsobem, jaký byl popsán výše. Tím byla získána pro každý vzorek v každém týdnu jedna voltampérová charakteristika.

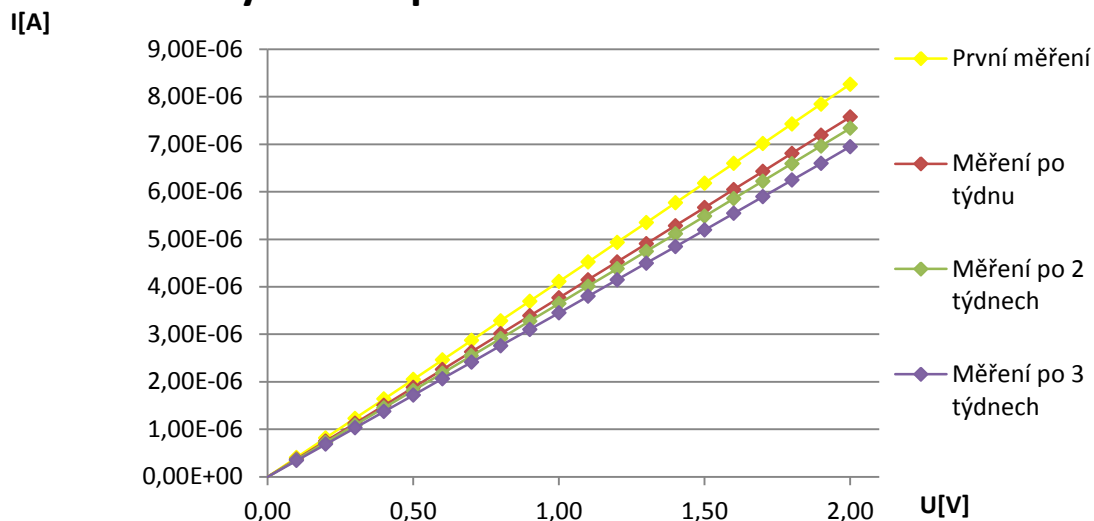
### **5.2.1 Výsledky vzorků uložených při teplotě -18 °C**

Vzorky byly uloženy v mrazáku po dobu 3 týdnů. Kvůli měření byly jednou týdně vyjmuty a následně temperovány na 20 °C. Při této teplotě byly ve vakuu změřeny závislosti proudu na napětí. Z naměřených dat byly vypracovány pro každý vzorek grafy, které ukazují, jak se voltampérové charakteristiky v čase vyvíjely. V práci jsou uvedeny pouze grafy vzorku 1:10, ostatní jsou součástí přílohy.

Graf 6 ukazuje, jak se měnil sklon voltampérové charakteristiky během času. Graf potvrzuje předpoklad, že během stárnutí PEDOT-PSS snižuje svoji vodivost. Přesný vývoj odporu je naznačen v grafu 7.



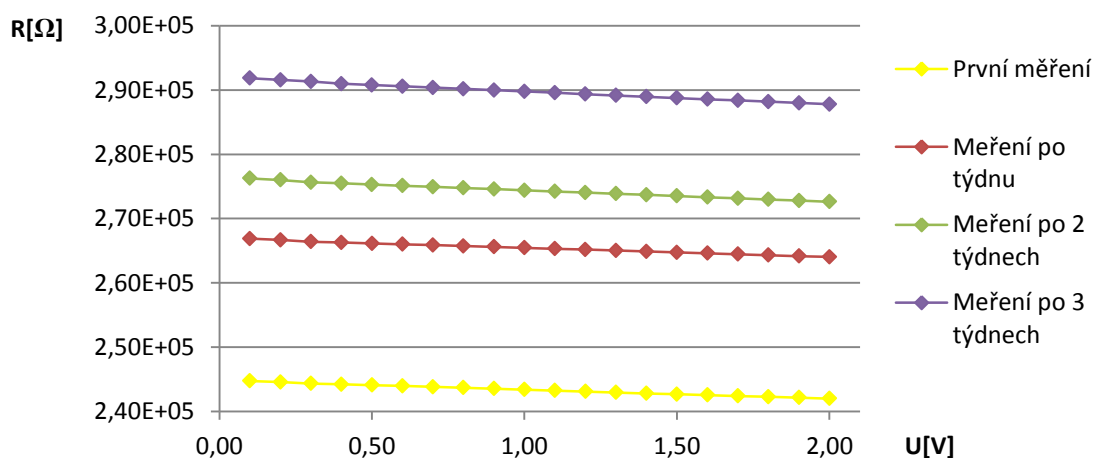
## Změny voltampérové char. během stárnutí



**Graf 6:** Voltampérové charakteristiky vzorku připraveného z roztoku 1:10, který procházel stárnutím při -18°C. Každá křivka znázorňuje měření v jednom týdnu.

V grafu 7 je vidět, že k nejvyššímu poklesu vodivosti došlo během prvního týdne. Během té doby se odpor snížil o 8,16%. Další týden byla změna mnohem menší, ale poslední týden se opět zvětšila. Z měření proto vyplývá, že stárnutí (snížování vodivosti) PEDOTů je jev, který se nedá plně předpokládat. Víme, že odpor se bude dále snižovat, ale z dostupných dat nelze odhadnout, jak rapidní tento postup bude v následujících týdnech.

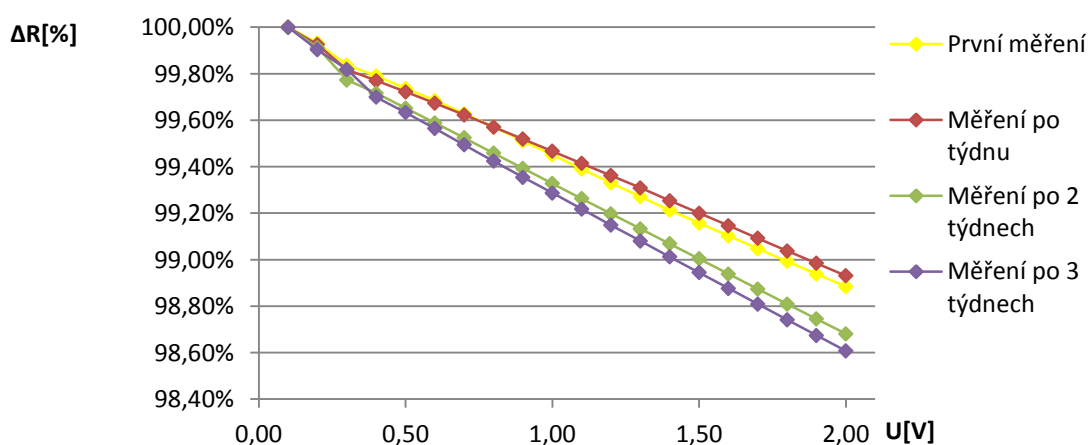
## Vývoj hodnoty odporu v závislosti na napětí



**Graf 7:** Vývoj hodnoty odporu v závislosti na napětí v průběhu třech týdnů

Při bližším prozkoumání křivek můžeme zjistit, že každá má jiný sklon. To znamená, že rozdíl mezi maximální a minimální hodnotou je ve všech případech jiný. Pro experiment by to znamenalo, že stárnutí nemá vliv na jen na hodnotu odporu, ale také na to, jak se odpor mění se zvyšujícím se napětím. Pro zvýraznění tohoto jevu byl vypracován graf 8. Ten se zaměřuje na závislost změny odporu na napětí. Každá křivka potom ukazuje vývoj při jiném stupni degradace. Za 100% je určena hodnota odporu každého vzorku při napětí 0,1 V.

### Vývoj odporu v závislosti na napětí a stáří vzorku



**Graf 8:** Vývoj změny odporu v závislosti na napětí v průběhu třech týdnů. Hodnota 100% byla nastavena na úrovni odporu při napětí 0,1V

Z grafu 8 je vidět, že se předchozí domněnka potvrdila a že tepelné stárnutí skutečně ovlivňuje závislost odporu na napětí. Pro vyšší napětí je proto vliv degradace vyšší než pro napětí nižší. To je významný poznatek, se kterým je nutno počítat vždy, když bude PEDOT-PSS používán.

Pro úplnost je zde přidána tabulka 4, která zobrazuje průměrné odpory a také procentuálně udává zvýšení odporu vzorku za dobu stárnutí. Červená pole jsou data, která jsou viditelně špatně změřená. Po jejich odstranění lze vidět, že pouze ve sledovaném vzorku se odpor významně zvýšil. Ostatní vzorky svůj odpor nezvýšily, nebo dokonce mírně snížily.

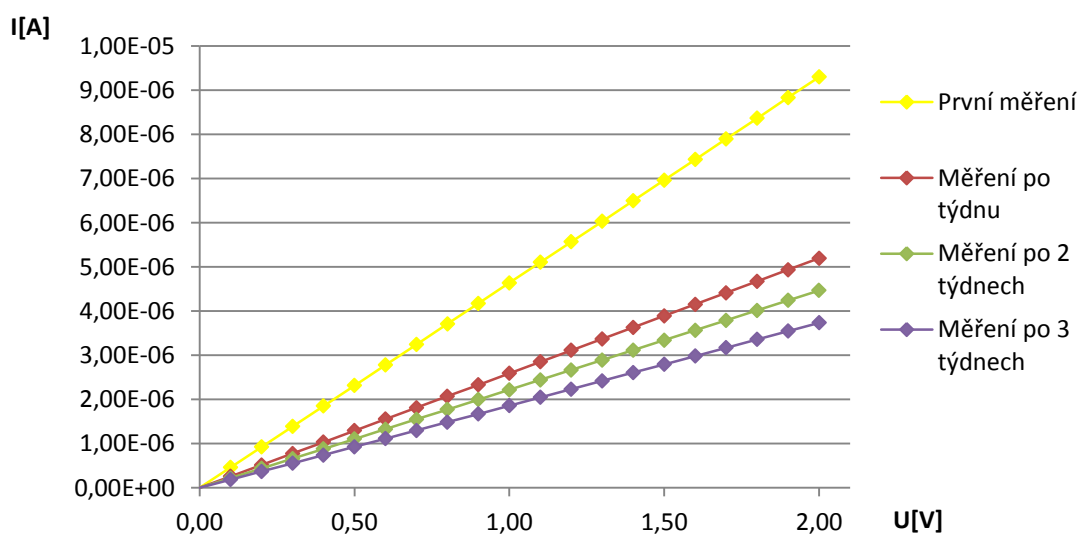
-18 °C				
	1:10	2:10	3:10	5:10
první měření	243320,53Ω	418,65 Ω	572,44 Ω	783272,97 Ω
po týdnu	265381,66 Ω	1834,73 Ω	975482,60 Ω	216,05 Ω
po dvou týdnech	274332,45 Ω	1676,86 Ω	549,94 Ω	189,15 Ω
po třech týdnech	289700,01 Ω	1775,74 Ω	573,81 Ω	189,49 Ω
procentuální změna odporu	119%	97%	100%	88%

Tabulka 4: Změna odporu jednotlivých vzorků za dobu stárnutí v teplotě -18 °C

### 5.2.2 Výsledky vzorků uložených při teplotě 80°C

Stejně jako vzorky z mrazáku, také vzorky, které podléhaly stárnutí vysokou teplotou, byly z pece vyjmuty pouze jednou týdně za účelem měření. Následně byly zchlazeny na 20°C a měřeny ve vakuu stejně jako všechny ostatní vzorky. Z jejich měření vyšla stejná sada dat, jaká byla popsána v předešlé kapitole. Jejich zpracování bylo provedeno analogicky.

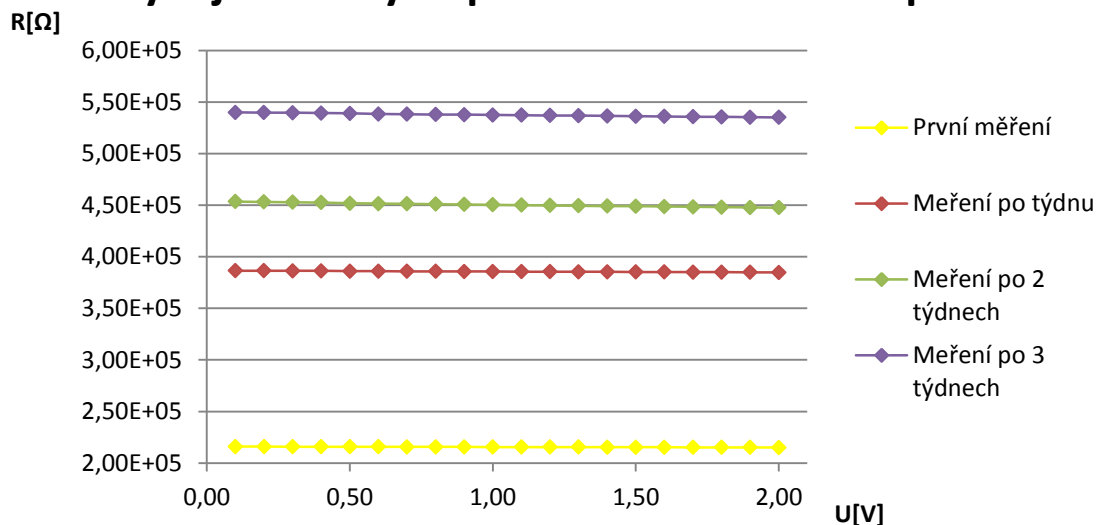
#### Změny voltampérové charakteristiky během stárnutí



Graf 9: Voltampérové charakteristiky vzorku připraveného z roztoku 1:10, který procházel stárnutím při 80°C. Každá křivka znázorňuje měření v jednom týdnu.

Graf 9 je analogický s grafem 6, to znamená, že zobrazuje voltampérové charakteristiky změřené v jednotlivých týdnech. Je zde vidět, že největší změna ve směrnicí křivky je mezi prvním a druhým měřením, to také potvrzuje graf odporů (Graf 10).

## Vývoj hodnoty odporu v závislosti na napětí

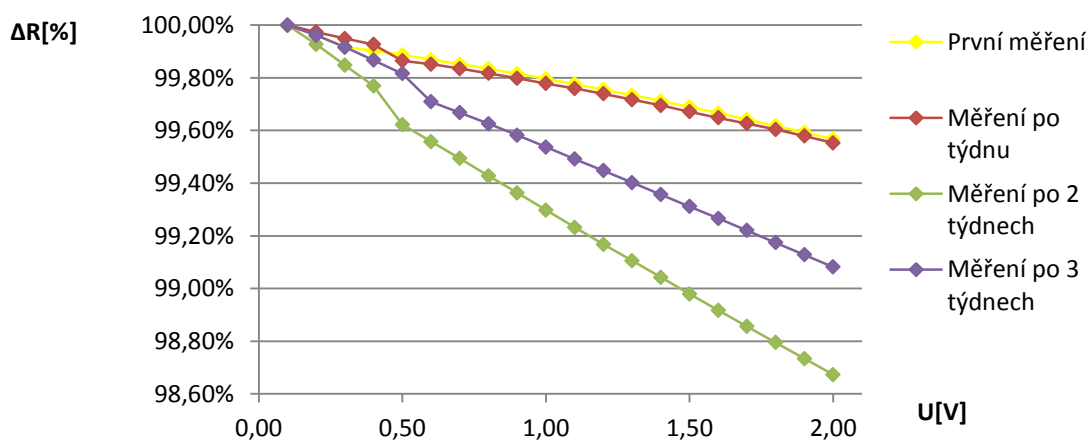


**Graf 10:** Vývoj hodnoty odporu v závislosti na napětí u vzorku stárnučního při teplotě 80°C v průběhu třech týdnů

Z grafu 10 můžeme vidět, že odpor je v tomto případě mnohem méně závislý na napětí, než tomu bylo u vzorku, který byl použit k měření vlivu mrazu.

Jak už bylo řečeno, největší změna vodivosti proběhla během prvního týdne. Druhý týden je zřetelně menší a třetí znovu větší. Zajímavé je, že tento trend je stejný u velkého počtu vzorků, u těch uložených v peci i v mrazáku.

## Vývoj odporu v závislosti na napětí a stáří vzorku



**Graf 11:** Vývoj změny odporu v závislosti na napětí v průběhu třech týdnů. Hodnota 100% byla nastavena na úrovni odporu při napětí 0,1V

Stejně jako u předešlého měření, i zde je zajímavý graf změny závislosti odporu na napětí. Z porovnání grafu 8 a 11 lze říci, že během stárnutí za teploty 80°C se tato závislost mění mnohem rychleji než v mrazu.

80 °C				
	1:10	2:10	3:10	5:10
první měření	307299,01 Ω	1956,10 Ω	2123,47 Ω	239,40 Ω
po týdnu	402642,95 Ω	3053,58 Ω	780,04 Ω	967097,34 Ω
po dvou týdnech	463269,05 Ω	3777,75 Ω	1039,47 Ω	680,81 Ω
po třech týdnech	542910,28 Ω	4634,96 Ω	1371,38 Ω	849,30 Ω
procentuální změna odporu	177%	237%	65%	355%

**Tabulka 5: Změna odporu jednotlivých vzorků za dobu stárnutí v teplotě 80 °C**

Tabulka 5 ukazuje, že ke zvýšení odporu došlo u všech vzorků mimo koncentrace 3:10. Při podrobném prostudování je vidět, že zde se trendu vymyká pouze první hodnota. Lze tedy říci, že měření obsahuje chybu a odpor by měl být nižší. Červeně je označena hodnota, která se svou velikostí odlišuje od všech ostatních. Je jasné, že tato hodnota je nesprávně změřena.

Zhoršování elektrických vlastností PEDOTu během stárnutí ve vysoké teplotě je způsobeno změnami v chemické stavbě molekul. Především k němu dochází kvůli oxidaci vzorků atmosférickým kyslíkem. Narušují se thiofenové prstence a přetváří se jednotlivé monomery do nevodivých stavů.

## 6 Zhodnocení výsledků měření

Výsledky měření dokázaly teoretické předpoklady o chování PEDOTů, zároveň se v nich ale objevily i zajímavé a v literatuře neuváděné skutečnosti.

Základní a předem anticipovaný fakt je nepřímá závislost rezistivity na koncentraci PEDOTu v roztoku, ze kterého byly vzorky připraveny. Bylo překvapivé, že odpor vzorků tomuto pravidlu neodpovídal. Po bližším prostudování bylo zjištěno, že je to způsobeno rozdílnými tloušťkami vrstev vzorků o různých koncentracích.

Také bylo objeveno, že PEDOT:PSS vykazuje vlastnosti NTC termistoru. To znamená, že při zvyšující se teplotě se jeho odpor snižoval. Byly vypočteny teplotní součinitele odporu, které se pro všechny vzorky pohybovaly od  $-0,007\text{K}^{-1}$  do  $-0,005\text{K}^{-1}$ . Z jejich velikosti nebyla zjištěná žádná úměrnost ke koncentraci vzorku ani tloušťce vrstvy.

Druhá část měření ukázala, že stárnutí PEDOTů v mrazu mělo negativní vliv na vodivost u vzorku s koncentrací 1:10, ale ostatní vzorky vodivost nesnížily, nebo ji dokonce zvýšily. Tento jev je nutné dále studovat. Pro vzorky uložené při teplotě  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  se stárnutí projevilo velmi výrazně. Nejvíce odpor klesl u vzorku vytvořeného z koncentrace 5:10. V tomto případě se odpor za tři týdny zvýšil na 355% původní hodnoty.

Zajímavým objevem bylo zjištění vlivu stárnutí na závislost odporu na napětí. U sledovaných vzorků bylo od počátku možné vidět pokles odporu se zvyšujícím se napětím. Během prvního měření odpor klesl o méně než 0,5%. Po třech týdnech se tato změna zvětšila na 1,3%.

## 7 Závěr

Vodivé polymery jsou materiály vytvořené v několika posledních desetiletích. V práci byly shrnuty poznatky o jejich struktuře, vazbách a principu vodivosti. V kapitole 2.2. byli uvedeni hlavní zástupci této skupiny polymerů a jejich specifické vlastnosti. Poslední kapitola teoretické části pojednávala o využití polymerů v elektronice.

Pro praktickou část byl použit polymer nazývaný PEDOT:PSS. Vybrán byl především proto, že díky svým vlastnostem (vysoká vodivost, optické vlastnosti, jednoduchá výroba) patří mezi nejvyužívanější vodivé polymery vůbec. PEDOT byl deponován v pěti různých koncentracích: 1:20, 1:10, 2:10, 3:10 a 5:10. Během práce bylo zjištěno, že koncentrace 1:20 se pro měření kvůli vysokému odporu vzorků nehodí.

Měření se skládalo ze dvou experimentů. První měl za úkol zjistit změny ve voltampérových charakteristikách vzorku, který byl postupně ohříván. Druhé měření sledovalo změny vodivosti materiálu, ke kterým docházelo v průběhu stárnutí vzorku při teplotách  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Během prvního měření bylo prokázáno, že vrstva PEDOTu se chová jako NTC termistor. To znamená, že odpor s rostoucí teplotou klesá. Dalším poznatkem také bylo to, že odpor vzorku nebyl při stejné teplotě konstantní, nýbrž se s rostoucím napětím neustále snižoval. Z měření vyšlo zajímavé zjištění, že neplatí úměra mezi koncentrací vodivé látky (PEDOT:PSS) a odporu materiálu.

Pro účely druhého měření byla část vzorků uložena v peci a část v mrazáku po dobu tří týdnů. Voltampérové charakteristiky byly zjišťovány s týdenním intervalem. Naměřená data ukazují, že během stárnutí v teple i v mrazu vzorky ztrácely svoji vodivost (zvyšoval se jejich odpor). U vzorků, které byly podrobeny namáhání vysokou teplotou, se tento jev ukázal mnohem výrazněji. Nečekaným výsledkem měření byl fakt, že stárnutí ovlivňuje nejenom absolutní velikost odporu, ale dokonce i jeho závislost na napětí. Čím byl vzorek déle namáhán, tím se pokles odporu s rostoucím napětím zrychloval.

Provedené experimenty nemají přímý efekt na praktické využití PEDOTů, ale přinášejí nové poznatky, na které je možno navázat v dalším zkoumání a které mohou tvořit základ pro následující vědecké práce.

## Citovaná literatura

- [1] Wolf, R. (1987, Feb 15). Charged with potential: A new plastic is studied. Philadelphia Inquirer, pp. E.1. Retrieved from <http://search.proquest.com/docview/293909702?accountid=14965>
- [2] Podhajny, R. M. (2003). What can conductive organic polymers do? Paper, Film and Foil Converter, 77(9), 24-24. Retrieved from <http://search.proquest.com/docview/211406423?accountid=14965>
- [3] Katedra makromolekulární fyziky [online]. 30.6.2011 [cit. 2012-03-03]. Dostupné z: [http://kmf.troja.mff.cuni.cz/vyzkum/index.php?id=conductive\\_polymers](http://kmf.troja.mff.cuni.cz/vyzkum/index.php?id=conductive_polymers)
- [4] SCHEJBALOVÁ, Hana. Úvod do studia organické chemie [online]. Praha, 2005 [cit. 2012-04-09]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/uoch/cz/studium/bakalar/organika/Velebudice/>
- [5] PROKEŠ, Jan; STEJSKAL, Jaroslav; OMASTKOVÁ, Mária. Polyanilin a polypyrrol – dva představitelé vodivých polymerů. Chemické listy. 2001, 95, s. s. 484 - 92. Dostupný také z WWW: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/archiv/2001/08-PDF/484-492.pdf>
- [6] FARCHIONI, R a Giuseppe GROSSO. Organic electronic materials: conjugated polymers and low molecular weight organic solids. New York: Springer, c2001, 448 s. Springer series in materials science, v. 41. ISBN 3-540-66721-0.
- [7] KATEDRA MAKROMOLEKULÁRNÍ FYZIKY, Praha. Vodivé polymery a polovodiče [online]. [cit. 2012-05-08]. Dostupné z: <http://kmf.troja.mff.cuni.cz/okno/vyzkum.php?idv=9>
- [8] RAMAKRISHNAN, S. Conducting Polymers: From a Laboratory Curiosity to the Market Place. Resonance. 1997, s. 48-58..
- [9] PAVLÍČEK, David. Vodivé a Polovodivé polymery [online]. Ostravská univerzita v Ostravě, 2008 [cit. 2012-04-09]. Dostupné z: [katedry.osu.cz/kch/zch/souch/polymery.ppt](http://katedry.osu.cz/kch/zch/souch/polymery.ppt).
- [10] ČERMÁK, Michal. Stárnutí vodivých polymerů. Plzeň, 2010. Bakalářská práce.



- Západočeská univerzita. Vedoucí práce Tomáš Džugan.
- [11] STEJSKAL, Jaroslav. Polyanilin: vodivý polymer. [online]. s. 10 [cit. 2012-05-08].  
Dostupné z: <http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/16.pdf>
- [12] SAVILLE, Paul. Polypyrrole: Formation and Use. [online]. [cit. 2012-05-08].  
Dostupné z: <http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ada436284>
- [13] ELSCHNER, Andreas. PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer. Boca Raton, FL: CRC Press, c2011, 355 s. ISBN 14-200-6911-X.
- [14] Speciality Products. AGFA-GEVAERT GROUP. [online]. [cit. 2012-05-08].  
Dostupné z: [www.AGFA.com](http://www.AGFA.com)
- [15] HERAEUS. Conductive polymers [online]. [cit. 2012-05-08]. Dostupné z:  
<http://clevios.com>
- [16] Vakuum. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2012-04-28]. Dostupné z:  
<http://cs.wikipedia.org/wiki/Vakuum>
- [17] Peltierův článek. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2012-04-28]. Dostupné z:  
[http://cs.wikipedia.org/wiki/Peltier%C5%AFv\\_%C4%8DI%C3%A1nek](http://cs.wikipedia.org/wiki/Peltier%C5%AFv_%C4%8DI%C3%A1nek)
- [18] Isopropylalkohol. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2012-04-28]. Dostupné z:  
<http://cs.wikipedia.org/wiki/Isopropylalkohol>
- [19] Turbomolecular pump. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2012-04-28]. Dostupné z:  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Turbomolecular\\_pump](http://en.wikipedia.org/wiki/Turbomolecular_pump)

## Seznam obrázků

Obr.1: Elektronová konfigurace atomu uhlíku[4].....	9
Obr.2: Vznik $sp^3$ hybridizovaných atomů okolo atomu uhlíku[4] .....	10
Obr.3: Rozložení valenčních elektronů v konjugované vazbě[4].....	11
Obr.4: Formy butadienu cis (vlevo), trans (vpravo)[4] .....	12
Obr.5: Formy polyacetyleny. Nahoře trans-polyacetylen dole cis-polyacetylen [9].....	16
Obr.6: Formy anilinu [11].....	17
Obr.7: Oxidační polymerizace pyrrolu[12] .....	18
Obr.8: Vývoj monomerů thiofenů. Zleva 3-alkyl-thiophen, alkoxy-thiophen, dioxolane-thiophen a ethylenedioxythiophene (EDOT) [13] .....	19
Obr.9: Detail substrátu (vlevo). Zvětšenina zlaté elektrody (vpravo) .....	22

## Seznam grafů

Graf 1: Voltampérové charakteristiky vzorku připraveného z roztoku 1:10. Jednotlivé křivky představují charakteristiky při zvyšující se teplotě. Charakteristika "Znovu $T=20^{\circ}\text{C}$ " byla změřena jako poslední po ochlazení vzorku ze $100^{\circ}\text{C}$ .....	28
Graf 2: Voltamperové charakteristiky vzorku připraveného z roztoku 5:10. Jednotlivé křivky představují charakteristiky při zvyšující se teplotě. Charakteristika "Znovu $T=20^{\circ}\text{C}$ " byla změřena jako poslední po ochlazení vzorku ze $100^{\circ}\text{C}$ .....	29
Graf 3: Závislost odporu vzorku na přiloženém napětí .....	30
Graf 4: Závislost odporu jednotlivých vzorků na teplotě .....	30
Graf 5: Závislost rezistivity na teplotě.....	32
Graf 6: Voltampérové charakteristiky vzorku připraveného z roztoku 1:10, který procházel stárnutím při $-18^{\circ}\text{C}$ . Každá křivka znázorňuje měření v jednom týdnu.....	34
Graf 7: Vývoj hodnoty odporu v závislosti na napětí v průběhu třech týdnů.....	34
Graf 8: Vývoj změny odporu v závislosti na napětí v průběhu třech týdnů. Hodnota 100% byla nastavena na úrovni odporu při napětí 0,1V .....	35
Graf 9: Voltampérové charakteristiky vzorku připraveného z roztoku 1:10, který procházel stárnutím při $80^{\circ}\text{C}$ . Každá křivka znázorňuje měření v jednom týdnu. ....	36
Graf 10: Vývoj hodnoty odporu v závislosti na napětí u vzorku stárnoucího při teplotě $80^{\circ}\text{C}$ v průběhu třech týdnů .....	37
Graf 11: Vývoj změny odporu v závislosti na napětí v průběhu třech týdnů. Hodnota 100% byla nastavena na úrovni odporu při napětí 0,1V .....	37

## Seznam tabulek

Tabulka 1: Seznam vytvořených vzorků .....	24
Tabulka 2: Velikosti TKR pro jednotlivé koncentrace PEDOTů .....	31
Tabulka 3: Tloušťky tenkých vrstev polymerů deponovaných na skle .....	32
Tabulka 4: Změna odporu jednotlivých vzorků za dobu stárnutí v teplotě -18 °C.....	36
Tabulka 5: Změna odporu jednotlivých vzorků za dobu stárnutí v teplotě 80 °C.....	38