



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



Převodní mechanismy senzorů



Dílo podléhá licenci Creative Commons 4.0 Česko
Uveďte původ - Zachovejte licenci

Obsah

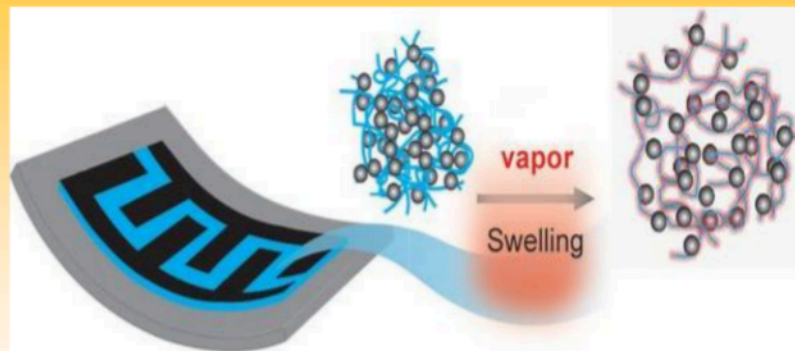
1. Motivace – proč chemirezistory?
2. Uspořádání a systematika senzorů
3. Přehled detekčních mechanismů
4. Materiály citlivých vrstev
 - a. oxidy kovů
 - b. nepolymerní organika
 - c. vodivé polymery
 - d. iontové kapaliny
5. Výhled: studium senzorů v nano- i makro- měřítku
6. Charakteristika uchazeče

Proč chemirezistory?

1) jistá unikátnost **mezi senzory chemických veličin**

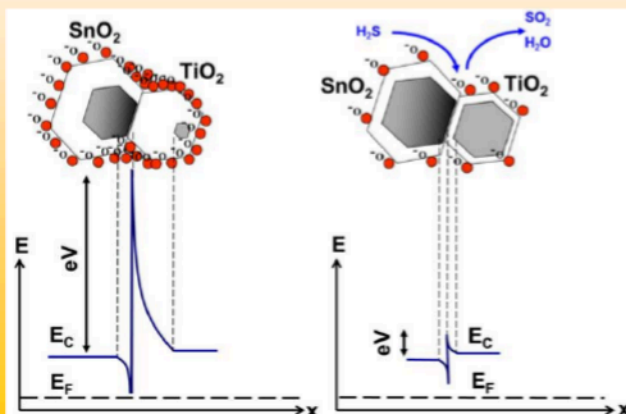


více detekčních mechanismů (i simultánně)



2) renesance jejich tematiky (chemie: organické materiály citlivých vrstev, nanotechnologie: strukturování oxidických vrstev)

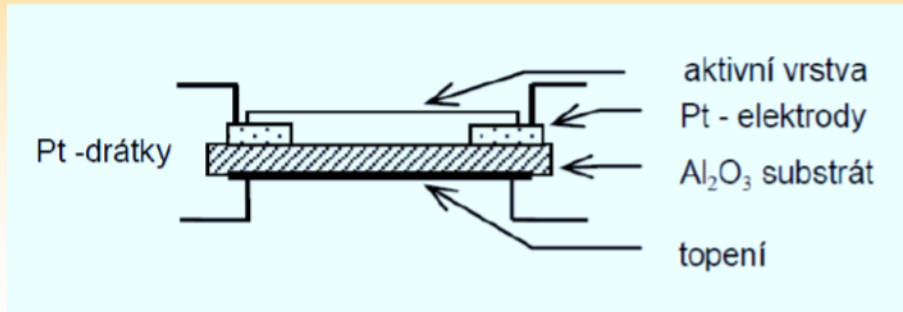
3) připomínají trychtýř: **analyty** mnoha chemických charakteristik vstupují – **vystupuje jen změna el. odporu resp. impedance** – přesto se snažíme získat selektivitu



4) **aktuálně** šance výrazně posunout poznání jejich mechanismů detekce **na molekulární úrovni in situ diagnostikami**

Uspořádání chemirezistoru

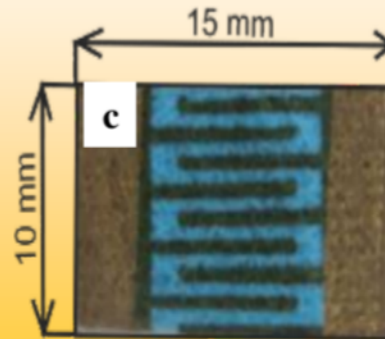
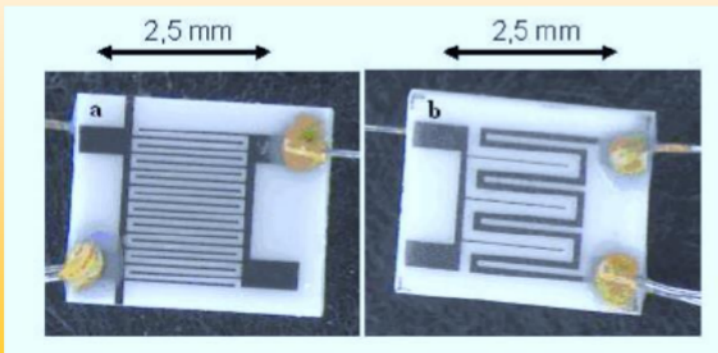
Schéma řezu chemirezistorem:



- substrát z nevodivé keramiky / textilie
- interdigitální elektrody
- aktivní vrstva na bázi oxidů kovů nebo organiky
- tloušťka aktivní vrstvy cca 50 – 500 nm

Skutečná podoba senzoru vyvinutá v naší laboratoři:

- a) keramický - měrné elektrody
- b) keramický - topení
- c) textilní - měrné elektrody



Systematika chemirezistorů



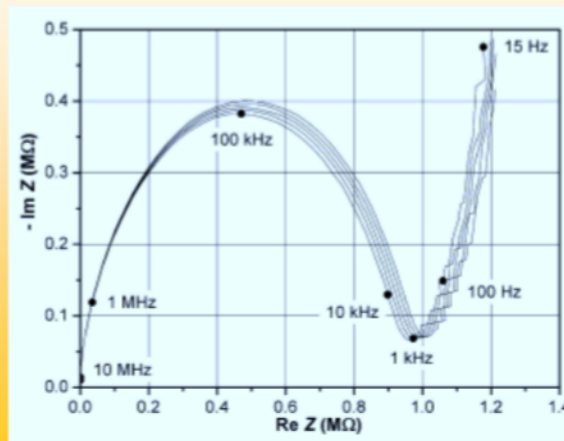
Vstupní veličina: milióny druhů
– většina známých molekul je detekovatelná

+ navíc určení kvality (důkaz)
+ kvantity (stanovení)
+ odlišnosti (klasifikace
mnohasložkových směsí)

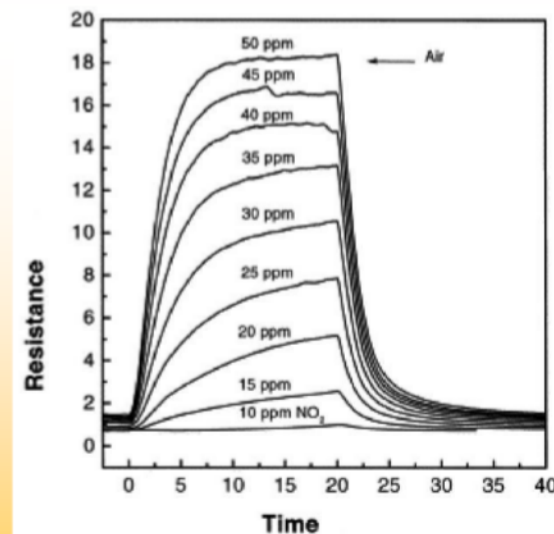


Výstupní veličina:

b) modulační impedance - Nyquist



a) modulační el. odporu



Vrňata M., D. Kopecký, F. Vysloužil, V. Myslík, P. Fitl, O. Ekrt, J. Hofmann, L. Kučera, *Impedance properties of polypyrrolic sensors prepared by MAPLE technology*. Sensors and Actuators B (2009) 137: pp. 88-93.

Das S., V. Jayaraman, *SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors*. Progress in Material Science (2014) 66: pp. 112-255.

Vlastnosti analytu → detekční mechanismus → výstupní veličina senzoru

detekovatelná vlastnost molekuly analytu	detekční mechanismus	modulovaná fyzikální charakt. citlivé vrstvy	změna výstupní veličiny chemirezistoru
	(nano-měřítko)	(nano-měřítko)	(makro-měřítko)
redoxní chování (oxidující / redukující) Cl ₂ , O ₃ / R-H, R-CHO	I) výměna elektronů	koncentrace volných elektronů / děr	el. odpor, impedance
permanentní elektrický dipól H ₂ O, R-OH	II) dipól - dipólové interakce	permitivita, pohyblivost proti-iontů	impedance
přítomnost vazby O-H nebo N-H H ₂ O, NH ₃	III) tvorba vodíkového můstku	pohyblivost volných elektronů / děr	el. odpor, impedance
Lewisova bazicita / kyselost NO ₂ , R-NO ₂ / -C=C-	IV) tvorba společných molekulových orbitalů	pohyblivost volných elektronů / děr	el. odpor, impedance
rozpuštěnost v materiálu citlivé vrstvy CO ₂	V) změna vnitřního objemu ve vrstvě	pohyblivost iontů	el. odpor, impedance

Přehled materiálů citlivých vrstev – elektrotransportní vlastnosti

1) **oxidy kovů** – krystalické polovodiče s izotropní e^- a h^+ vodivostí → vodivost limitována koncentrací e^- resp. h^+

SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , TiO_2 , CuO

2) **nepolymerní organika** – molekulární polovodiče s konjugovaným systémem dvojných vazeb → vodivost limitována pohyblivostí e^- resp. h^+

ftalocyaniny, acetyl-acetonáty,.....

3) **vodivé polymery** – směsné vodiče (anizotropní h^+ vodivost v řetězci + izotropní vodivost kompenzačních aniontů A^-) → vodivost limitována pohyblivostí h^+ resp. A^-

polypyrrol, polyanilin, polythiofen,.....

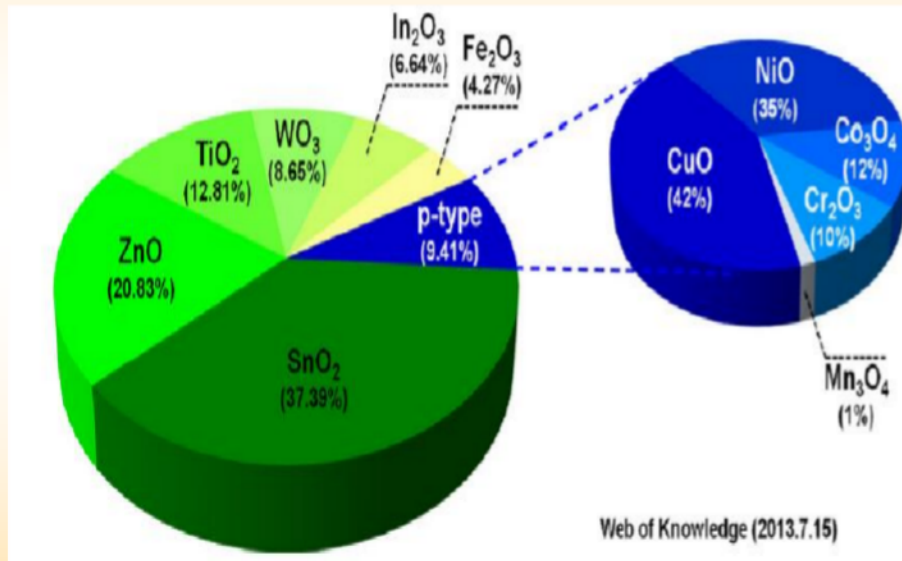
4) **iontové kapaliny** – ryze iontové vodiče s nosiči náboje jednoho znaménka → vodivost limitována pohyblivostí iontů

$[\text{P}_{4,4,4,n}]^+$ poly $[\text{AC3S}]^-$

Oxidy kovů

Charakteristiky:

- historicky nejdéle používané materiály (1962)
- z pohledu elektrotransportních vlastností – „klasické“ polovodiče
- v důsledku výskytu kyslíkových vakancí – přirozená vodivost typu n nebo p



procentuální zastoupení publikací
věnovaných jednotlivým oxidům

Detekční mechanismus: I) výměna elektronů

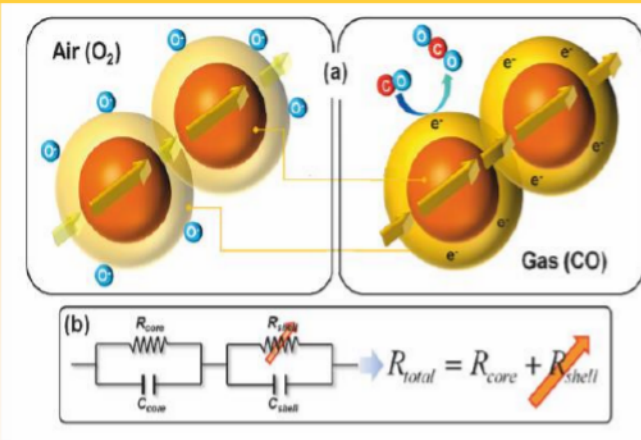
redukující plyn → e⁻ (citlivá vrstva)
H₂, R-H, R-OH
R-CHO, R-O-R
donor elektronů

nebo

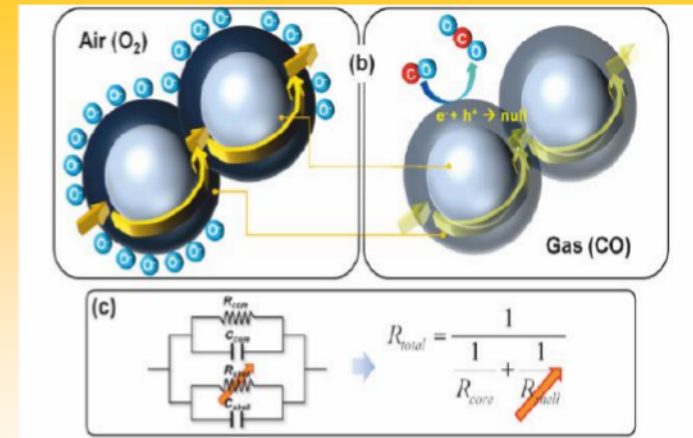
e⁻ (citlivá vrstva) → oxidující plyn
NO₂, O₃, Cl₂
akceptor elektronů

Kim H.J., J.H. Lee, *Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview*. Sensors and Actuators B (2014) 137: pp. 607-627.

Oxidy kovů



detekce na polovodiči typu n



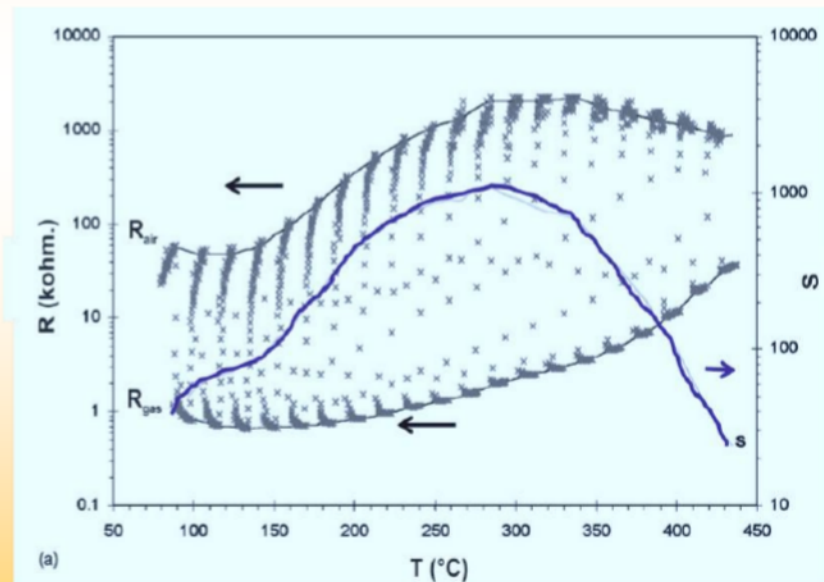
detekce na polovodiči typu p

Kim H.J., J.H. Lee, *Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview.* Sensors and Actuators B (2014) 137: pp. 607-627.

definice stejnosměrné citlivosti:

$$S_{dc}(t_m, c_i) = \frac{R_{air}(t_m)}{R_{gas}(t_m, c_i)}$$

S_{dc} – stejnosměrná citlivost
 R_{air} – odpor senz. na vzduchu
 R_{gas} – odpor senz. v analytu
 t_m – teplota měření
 c_i – koncentrace analytu



↑ odpor R (levá osa) a citlivost S (pravá osa) chemirezistoru SnO_2/Pd při detekci 1000 ppm vodíku ve vzduchu

Myslík V., F. Vysloužil, M. Vršňata, Z. Rozehnal, M. Jelínek, R. Fryček, M. Kovanda, *Phase ac-sensitivity of oxidic and acetylacetic gas sensors.* Sensors and Actuators B (2003) 89: pp. 205-211.

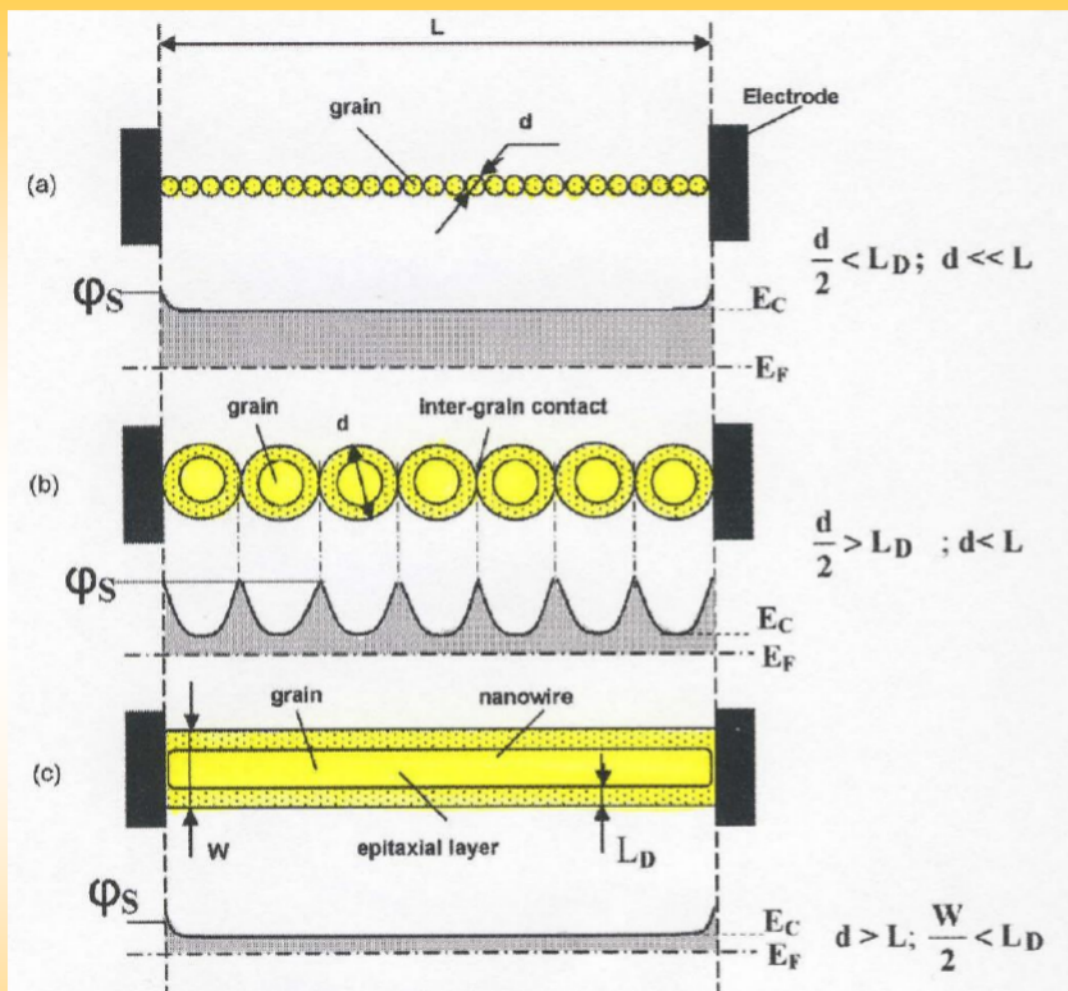
Oxidy kovů + dopanty a katalyzátory

Zvýšení citlivosti a snížení pracovní teploty oxidického chemirezistoru ←
přídavek kompenzačních dopantů (pro SnO_2 typ p) a katalyzátorů (Pd) do
citlivé vrstvy.

citlivá vrstva / základní materiál + dopant + katalyzátor		obsah dopantu			
		0.0 wt. %	0.1 wt. %	1.0 wt. %	10.0 wt. %
$\text{SnO}_2 + \text{NiO}$	S_{dc-m}	8.8	6.9	8.2	7.2
	t_{max}	485 °C	440 °C	430 °C	440 °C
$\text{SnO}_2 + \text{NiO} + \text{Pd}$	S_{dc-m}	1090	2820	250	520
	t_{max}	280 °C	110 °C	110 °C	210 °C
$\text{SnO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	S_{dc-m}	8.8	11.2	13.7	1.8
	t_{max}	485 °C	470 °C	480 °C	340 °C
$\text{SnO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Pd}$	S_{dc-m}	1090	600	130	1130
	t_{max}	280 °C	190 °C	100 °C	105 °C

Maximální citlivost S_{dc} a teplota maximální citlivosti
 t_{max} v závislosti na složení citlivé vrstvy.

Oxidy kovů - nanostrukturování



Debyova délka L_D

$$L_D = \sqrt{\epsilon k T / 2 \pi e^2 N}$$

ϵ – permitivita materiálu
 k – Boltzmannova konstanta
 T – termodynamická teplota
 N – konc. nosičů náboje

Nanostrukturováním lze suplovat roli dopantů i katalyzátorů – záleží ovšem na relaci Debyovy délky a rozměrů materiálu.

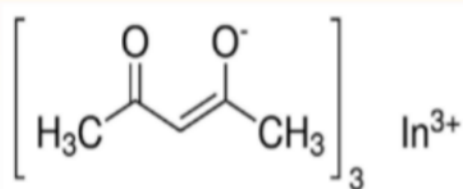
↑ Distribuce elektrického potenciálu v citlivé vrstvě pro: a) nanokrystaly, b) zrna, c) nanodráť
 L – vzdálenost mezi elektrodami, d – průměr objektů

Korotcenkov G., *The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors*. Materials Science and Engineering R (2008) 61: pp. 1-39.

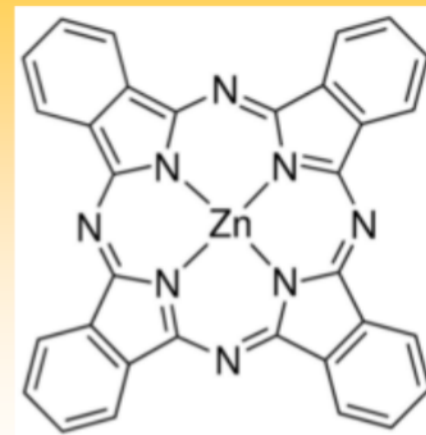
Nepolymerní organika

Charakteristiky:

- komplexy kationtů kovů s organickými ligandy
- v ligandu konjugovaný systém dvojných vazeb
- molekulární vodiče – e^- nebo h^+ se pohybuje po ligandu
- mezi molekulami nutný přeskok nosičů



acetyl-acetonát india



ftalocyanin zinku

Detekční mechanismus:

I) výměna elektronů

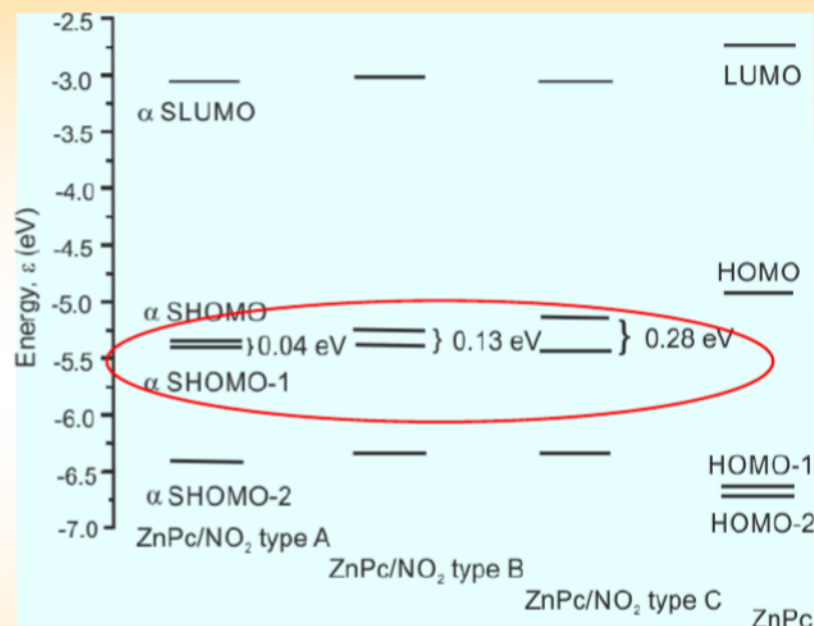
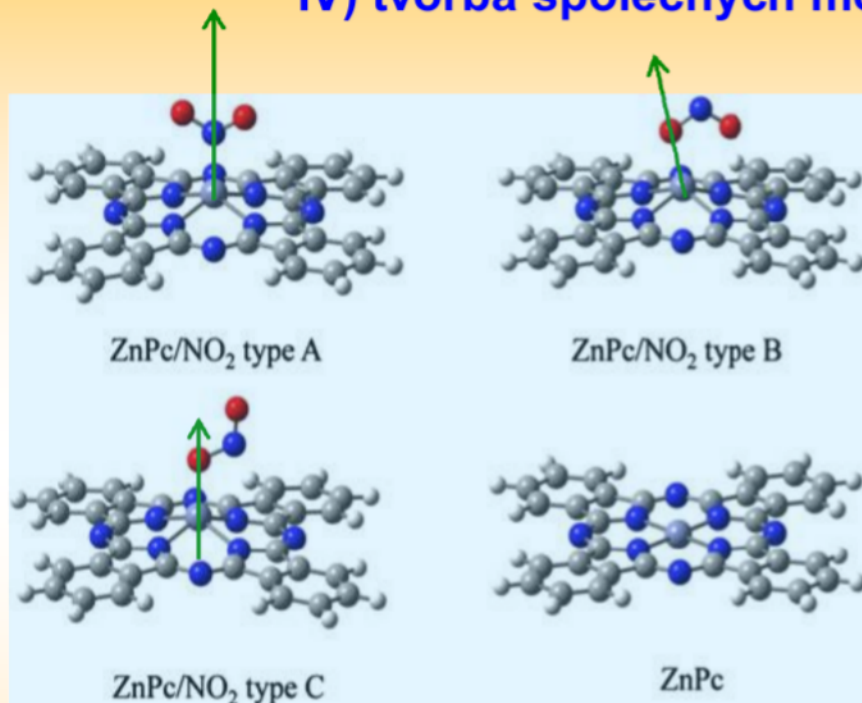
Probíhá podle obecného schématu

$\text{plyn} + \text{ftc} \leftarrow \text{přenos náboje} \rightarrow \text{plyn}^{\pm} + \text{ftc}^{\mp} \leftarrow (\text{de}) \text{lokalizace díry} \rightarrow \text{plyn}^{\pm} + \text{ftc} + h^{\pm}$

Na rozdíl od oxidů se ovšem delokalizace díry nevztahuje na krystal, ale jen na danou molekulu.

Nepolymerní organika

Detekční mechanismus: IV) tvorba společných molekulových orbitalů



prostorové orientace analytu vůči
ZnPc: kyselina $\rightarrow$ báze

pásová struktura odpovídající
jednotlivým orientacím

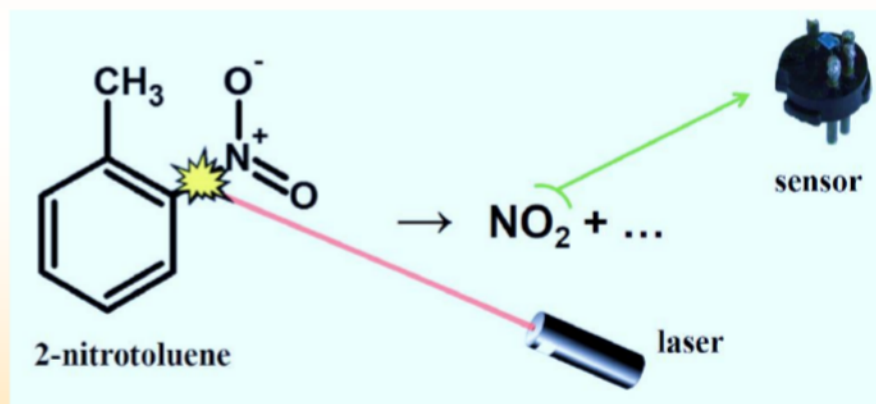
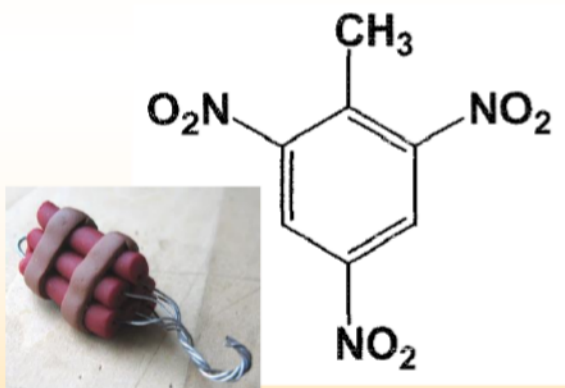
Elektronově deficitní částice (Zn^{2+} Lewisova kyselina) při vazbě s elektronově bohatým analytem (NO_2 Lewisova báze) **vytvoří společný molekulový orbital.**

Nepolymerní organika – detekce taggantů výbušnin

mechanismem IV) lze detekovat ~ 100 ppb NO_2 při vysoké selektivitě monitorování životního prostředí

Významná aplikace zkoumaná v naší laboratoři:

nepřímá detekce R-NO_2 – tedy povinných značkovačů výbušnin → R-NO_2 se fotolyticky rozloží na NO_2 → ten se dále detekuje



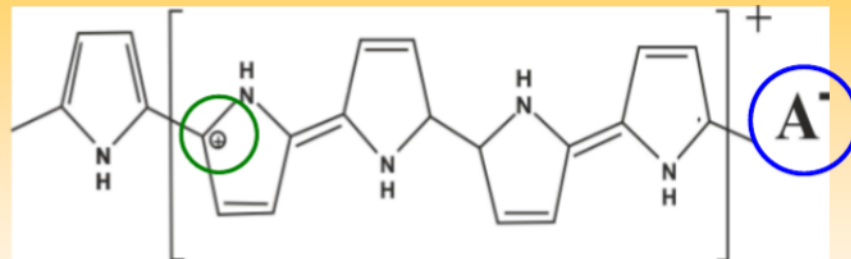
TNT – výbušnina
nedetekovatelná chemirez. –
nízká tenze par

nepřímá detekce taggantů: 2-nitrotoluenu
(de facto NO_2) na ftalocyaninovém senzoru

Vodivé polymery

Charakteristiky:

- 1-D anizotropní pohyblivost h^+ v řetězci
- izotropní pohyblivost kompenzačních aniontů A^-
- vlivem analytu se moduluje jedna nebo druhá charakteristika



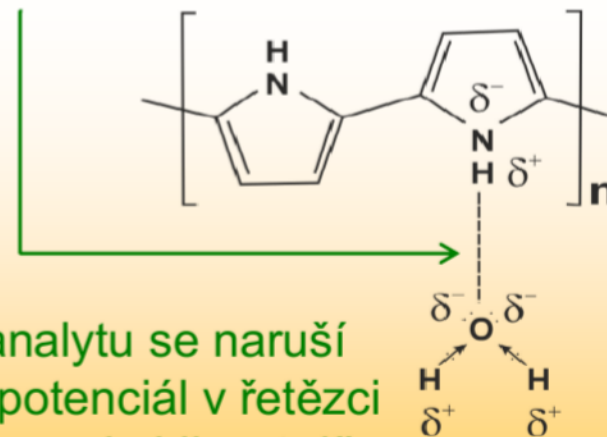
polypyrrol (PPy)

Detekční mechanismus II) dipól- dipólové interakce

v důsledku sorbce analytů s
permanentním dipólem
→ materiál se polarizuje
→ roste jeho relativní permitivita ϵ_r
→ roste pohyblivost iontů

$$\mu_{ion} \sim \exp\left(-\frac{\Delta w_i}{2\epsilon_r kT}\right)$$

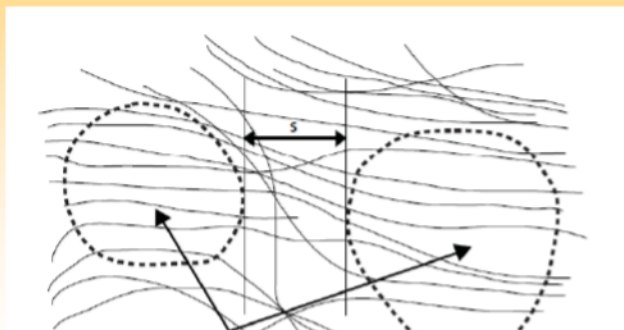
Detekční mechanismus III) tvorba vodíkového můstku



sorbci analytu se naruší
period. potenciál v řetězci
→ klesne pohyblivost děr



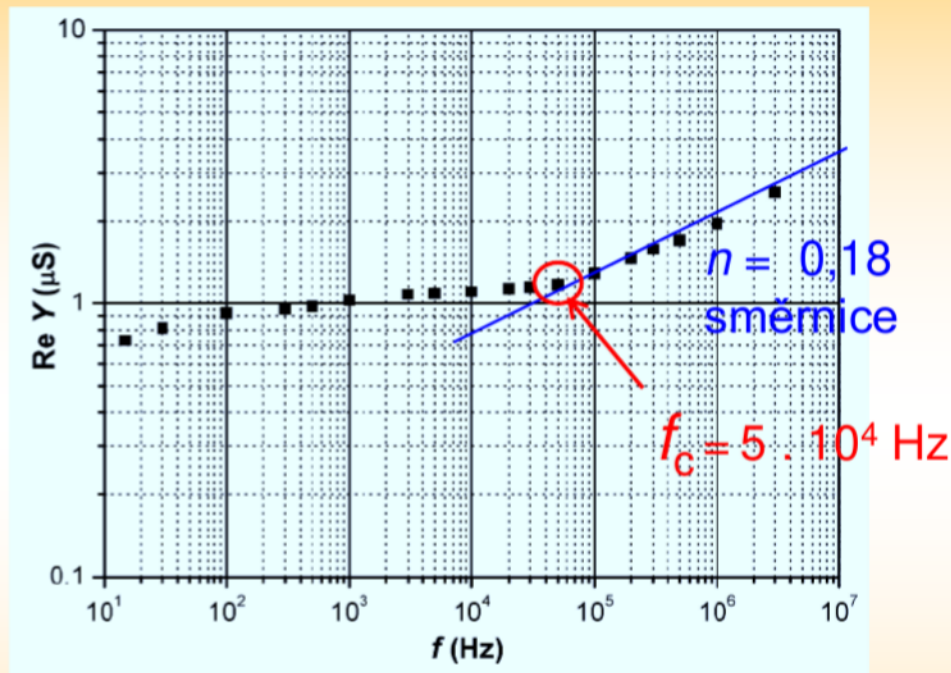
Vodivé polymery – rozlišení detekčních mechanismů



U málo uspořádaných polymerů
(viz nahoře) lze posoudit:

stupeň fragmentace řetězce $\leftarrow f_c$
převládající mechanismus
transportu náboje $\leftarrow n$

Jelikož je $n \ll 1$, převládá
mechanismus II) **dipól- dipólové
interakce.**

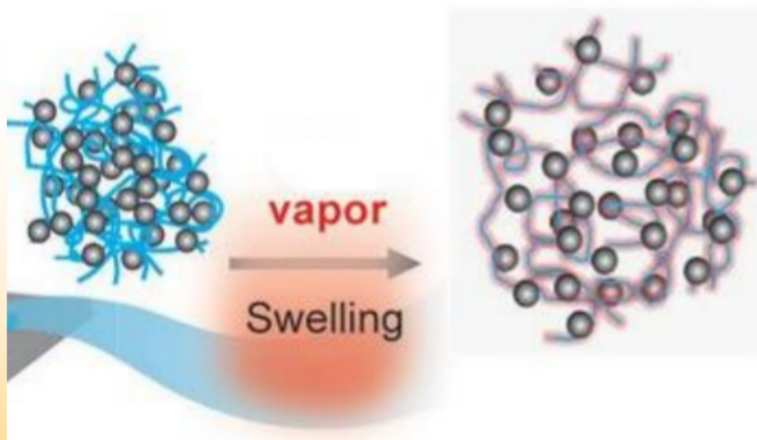


Reálná část komplexní admittance
chemirezistoru vs. frekvence
měřicího signálu. Vyznačena přechodová
frekvence f_c a směrnice vysokofrekvenční
části n .

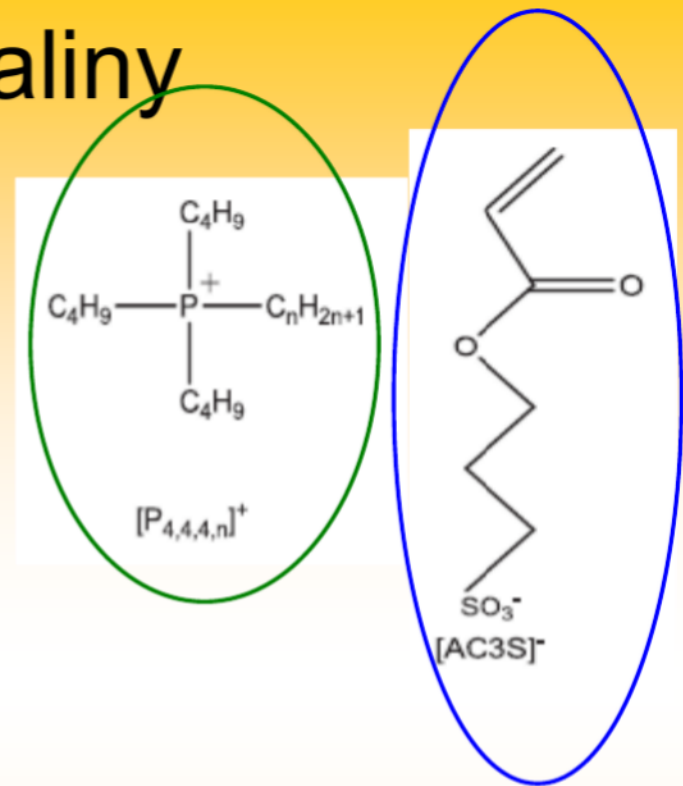
Iontové kapaliny

Charakteristiky:

- čistě iontové vodiče s **pohyblivým kationtem** a **fixním aniontem** (nebo naopak)
- **pohyblivost iontů řízena velikostí vnitřního objemu** – ten se **změní sorbcí analytu**
- pro detekci CO₂ na chemirezistorech nezastupitelné



Detekční mechanismus V) změna vnitřního objemu ve vrstvě



struktura iontové kapaliny
používané v našich senzorech:
pohyblivý kationt a fixní aniont
 $[P_{4,4,4,n}]^+ [AC3S]^-$
 tedy mono-alkyl tri-butyl
 fosfoniová sůl polysulfonové
 kyseliny

Výhled: komplexní studium souvislostí mezi nano- a makro- měřítkem



Prozkoumání souvislostí mezi ději na lokální úrovni molekul a parametry chemirezistoru jako elektronické součástky.

→ mj. na základě získaného grantu GAČR č. 17- 13427S: *Detekční mechanismy na chemirezistorech s citlivou vrstvou na bázi nanostrukturovaných oxidů* – spolupráce s FzÚ Na Slovance (Dr. Lančok) a MFF UK (prof. Matolín)

Výhled: studium v lokálním měřítku

Zkoumaný parametr	Diagnostické metody
úhrnný povrch citlivé vrstvy	BET (Brunnauer Emmet Teller)
sorpční kapacita povrchu	TDS (Thermal Desorption Spectroscopy)
morfologie	SEM, AFM, HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy)
3-D mapa prvkového složení	FIB (Focused Ion Beam) + EDX (Energy Dispersive X-ray analysis)
3-D mapa el. vodivosti	EBIC (Electron Beam Induced Current)
in-situ vazba molekuly na vrstvu	NAP-XPS (Near-Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy)

Výhled: studium v makro-měřítku a syntéza

Zkoumaný parametr	Diagnostické metody
citlivost senzoru	měření el. odporu
selektivita	podíl citlivostí pro různé analyty
mez detekce	podíl amplitud <i>odezvy</i> / <i>šumu</i>
fázová citlivost senzoru	impedanční spektroskopie
podoba Nyquistova diagramu	impedanční spektroskopie
náhradní obvod senzoru	impedanční spektroskopie

Souvislost nano- a mikro- např:

$$S_{dc} = \frac{\Gamma_t k_{eth} \sigma_0 C_g \Phi}{n_0} + 1$$

Γ_t – konstanta systému (čas)

K_{eth} – rychlostní konstanta povrchové reakce

σ_0 – koncentrace sorpčních míst na povrchu

C_g – koncentrace analytu

Φ – velikost povrchu / objemu citlivé vrstvy

n_0 – koncentrace nosičů náboje ve vrstvě

Tato přednáška vznikla za podpory



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



Dílo podléhá licenci Creative Commons 4.0 Česko
Uveďte původ - Zachovejte licenci



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



Využití nanostruktur v citlivých vrstvách senzorů

Kvantová mechanika - Schrödingerova rovnice

Tunelový jev a kvantové uvěznění

Pásový diagram pevné látky a jeho závislost na struktuře materiálu

Elektrofyzikální vlastnosti tenkých vrstev a nanoobjektů

Aplikace:

Molekulární vodiče v citlivých vrstvách senzorů

Molekulární diody v citlivých vrstvách senzorů



Dílo podléhá licenci Creative Commons 4.0 Česko
Uveďte původ - Zachovejte licenci

Kvantová mechanika

Fyzikální jevy, které pozorujeme v nanoměřítku, nemohou být popsány klasickou fyzikou. K jejich popisu se musí využít kvantová mechanika. V kvantově-mechanickém přístupu se uplatňuje mj. částicově-vlnový dualismus: každou částici hmoty můžeme chápat současně jako klubko doprovodných vln.

System je v kvantové mechanice popsán speciální diferenciální rovnicí, která se označuje jako Schrödingerova rovnice (dva tvary uvedené dole).

$$\hat{H} \psi(x) = E \psi(x)$$

$\hat{H}$ - Hamiltonián (operátor úhrnné energie)

$\psi(x)$ - vlnová funkce- je řešením SCHR

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + E_p \right) \psi = E \psi$$

E - tzv. vlastní hodnoty energie - jediné přípustné hodnoty, kterých může energie nabývat

Kvantová mechanika

Stav částice je pak reprezentován tzv. vlnovou funkcí $\psi(x)$.

Výraz $|\psi(x)|^2$ má význam hustoty pravděpodobnosti nalezení částice v daném místě.

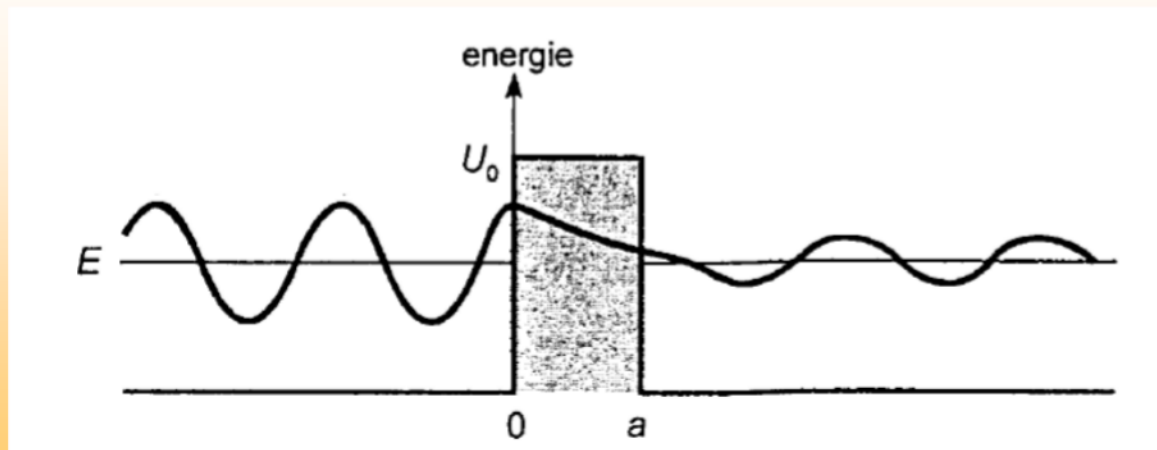
Poznámka:

Zásadní rozdíl oproti klasické mechanice spočívá v tom, že energie částice je kvantovaná (její hodnota se nemůže měnit spojitě, ale nabývá pouze určitých dovolených hodnot). Soubor přípustných hodnot energie se nazývá energetické spektrum.

Kvantové jevy v nanoměřítku

V nanoměřítku se setkáváme se dvěma typicky kvantově mechanickými jevy, které nemají analogii v makrosvětě: (i) **tunelování** a (ii) **quantum confinement** (kvantové uvěznění).

(i) **tunelování** - pokud se částice o úhrnné energii E s vyznačenou vlnovou funkcí nachází vlevo od potenciálové bariéry o výšce U_0 a šířce a (viz obrázek) a zároveň platí $E < U_0$, pak podle klasické fyziky částice bariérou nikdy neprosteoupí.



Potenciálová bariéra
konečné výšky a
tunelový jev

Kvantové jevy v nanoměřítu

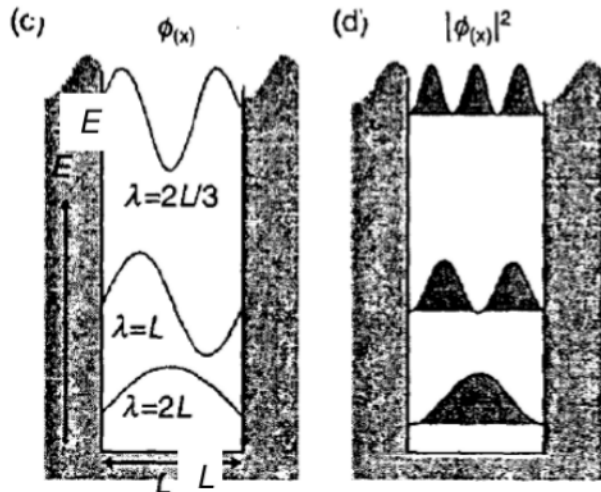
(i) **tunelování** - kvantově mechanické řešení dává nenulovou pravděpodobnost, že částice projde bariérou do pravé části. Průběh vlnové funkce prostupující bariérou je schematicky znázorněn na předcházejícím obrázku.

Pravděpodobnost protunelování částice klesá v oblasti bariéry exponenciálně s hloubkou prostupu. Pravděpodobnost tunelového jevu závisí jednak na poměru E/U_0 a jednak na šířce bariéry a .

(ii) **quantum confinement (kvantové uvěznění)** - pokud je částice uzavřena v potenciálové jámě o šířce L (nebo obecně v jakémkoli potenciálovém poli),

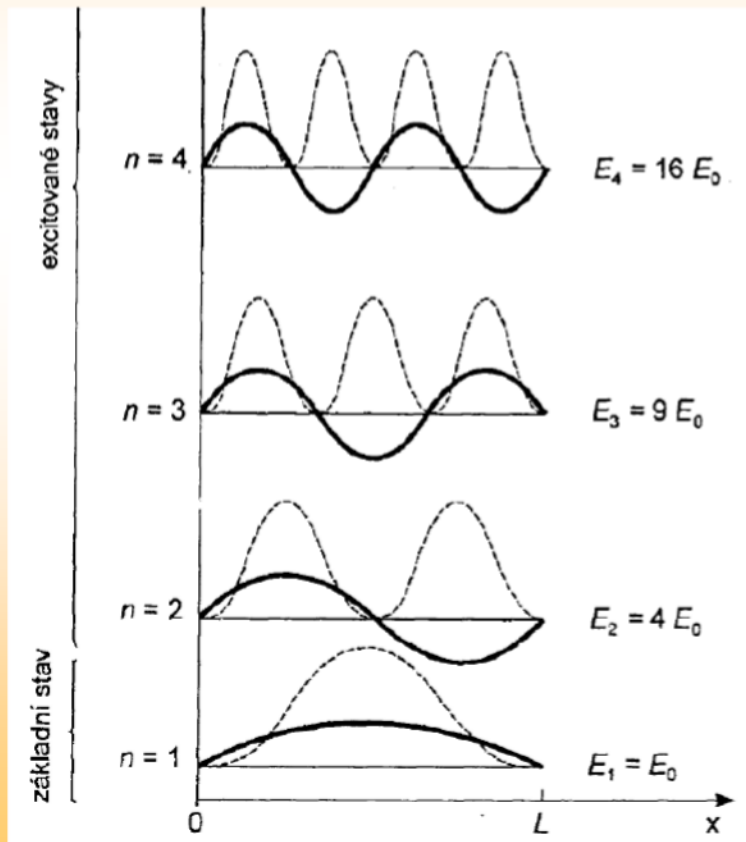
potom její vlnová funkce může mít jen určitou podobu; na hranách jámy je totiž pravděpodobnost výskytu nulová.

Částice v jednorozměrné potenciálové jámě - přípustné podoby vlnových funkcí (vlevo) a hustot pravděpodobností výskytu částice (vpravo).



Kvantové jevy v nanoměřítu

- (ii) quantum confinement (kvantové uvěznění) - přípustný je jen takový průběh vlnové funkce, aby se do potenciálové jámy umístil celočíselný počet půlvln (viz obrázky) - tomu odpovídají pouze určité přípustné hodnoty energie částice.

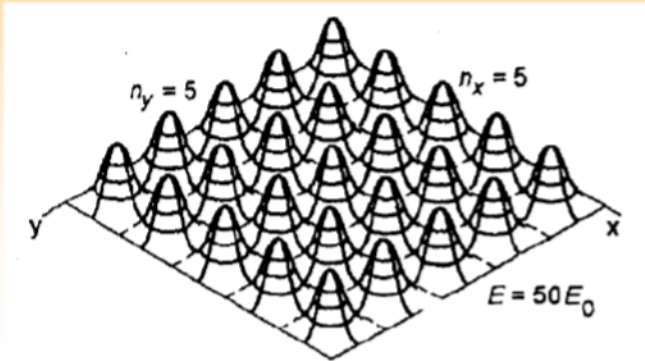


Obrázek - počet půlvln odpovídá kvantovému číslu n , které nabývá hodnot $n = 1, 2, 3, \dots$. Přípustné hodnoty energie jsou úměrné n^2 .



Je zřejmé, že pokud je částice volná (odpovídá situaci, kdy $L \rightarrow \infty$), pak její vlnová funkce není nijak omezená a také kvantování energie vymizí.

Kvantové jevy v nanoměřítku



Potenciálovou jámu můžeme zobecnit na dva nebo více rozměrů (viz obrázek) - kvantování energie se se pak projeví v těch prostorových rozměrech, kde je jáma definovaná.

Při výrobě elektronických součástek pak můžeme připravovat struktury, u kterých se kvantové jevy výrazně projeví pouze v určitých rozměrech: kvantová tečka, kvantový drát apod.

Pásový diagram pevné látky

Je to vyznačení přípustných hodnot energie elektronu v pevné látce v závislosti na prostorové souřadnici.

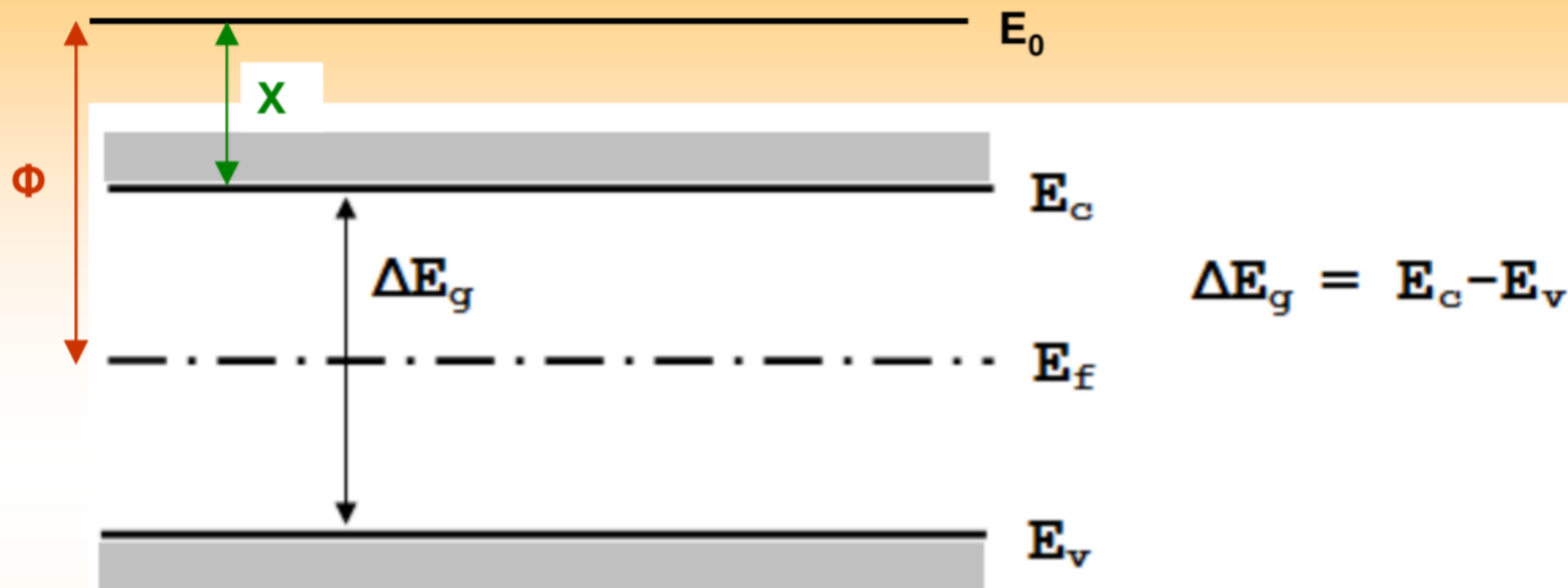
Existence a podoba pásového diagramu vyplývá kvantové mechaniky.

U izolovaných atomů jsou přípustné hodnoty energie diskrétní hladiny (to plyne z řešení Schrödingerovy rovnice pro elektron v atomu).

V krystalické pevné látce s kovalentní vazbou mezi jednotlivými atomy dojde k překryvu vlnových funkcí valenčních elektronů, a tím místo diskrétních energetických hladin vzniknou intervaly přípustných energií - energetické pásy.

Zpravidla vyznačujeme pás (=interval) energií valenčních elektronů, zakázaný pás a vodivostní pás. Energie elektronu roste v pásovém diagramu směrem vzhůru, energie díry směrem dolů.

Pásový diagram pevné látky



E_0 - energetická úroveň vakua

E_C - dolní hrana vodivostního pásu

E_F - Fermiho mez

E_V - horní hrana valenčního pásu

Φ - termodynamická výstupní práce

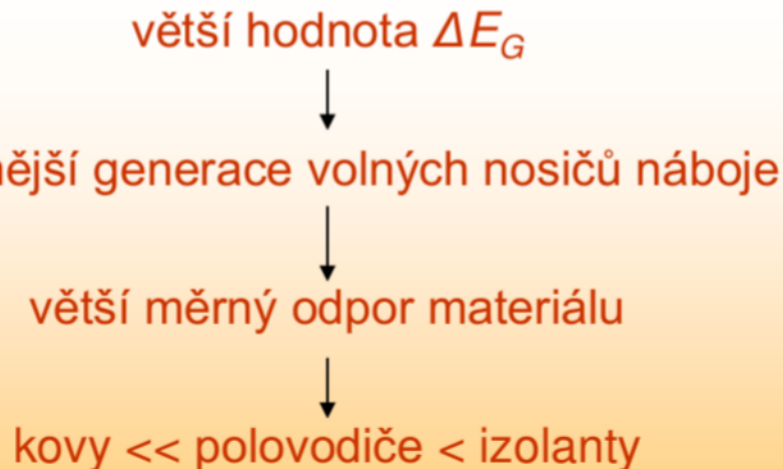
X - elektronová afinita

ΔE_g - pás zakázaných energií

Důsledky podoby pásového diagramu

Podoba pásového diagramu je naprosto určující pro **elektrické** i **optické vlastnosti materiálu**. Z ní lze odvodit, jak snadno se budou v látce generovat volné nosiče náboje, jaká bude podoba emisního a absorpčního spektra.

Elektrické vlastnosti - k elektrické vodivosti látky přispívají pouze elektrony ve vodivostním pásu, resp. díry ve valenčním pásu. K tomu, aby došlo k generaci páru elektron-díra, musíme dodat energii ΔE_G odpovídající šířce zakázaného pásu.



Důsledky podoby pásového diagramu

Optické vlastnosti - ze spektra elektromagnetického vlnění bude materiál absorbovat pouze takové vlnové délky, které jsou schopné vyvolat excitaci elektronu přes zakázaný pás; budou to tedy fotony, pro které platí:

$$hc / \lambda \geq \Delta E_G$$

kde h - Planckova konstanta

c - rychlost světla ve vakuu

λ - vlnová délka záření

Na levé straně nerovnice je energie fotonu o vlnové délce λ ; **nejdelší vlnová délka, která ještě je schopná excitovat elektron ($\lambda_{\max}$), se označuje jako absorpční hrana daného materiálu - pro delší vlnové délky je materiál zpravidla průhledný.**

Z toho důvodu je průhledná většina izolantů (diamant, sklo), pouze některé polovodiče, ale žádný z kovů.

Pásový diagram nanostrukturovaných materiálů

Z uplatnění jevu **quantum confinement** plyne, že u nanostrukturovaného materiálu je podoba pásového diagramu (a tedy jeho elektrické a optické vlastnosti) ovlivněna nejen chemickým složením, ale i morfologií (tj. velikostí a tvarem) stavebních částic.

Vlastnosti nanostrukturovaného materiálu se mohou dramaticky lišit od vlastností objemového materiálu (bulku).

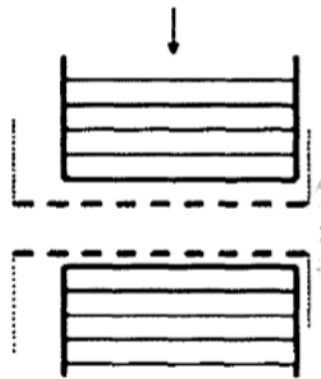


Geometrie nanostrukturovaných materiálů: 2-D kvantová jáma (vězní elektrony v 1 rozměru), kvantový drát (vězní ve 2 rozměrech), kvantová tečka (vězní ve 3 rozměrech). Uvedené struktury mohou být zabudované v "makroskopické" součástce.

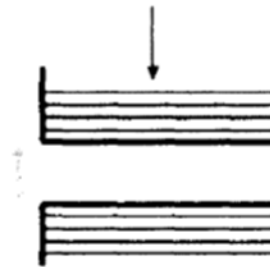


Pásový diagram nanostrukturovaných materiálů

Pokud je alespoň jeden rozměr nanostrukturovaného materiálu (viz také předchozí snímek) menší než cca 10 - 20 nm, projeví se to rozšířením zakázaného pásu - tj. nárůstem ΔE_G . Obecně platí, že všechny existující energetické hladiny se navzájem vzdálí.



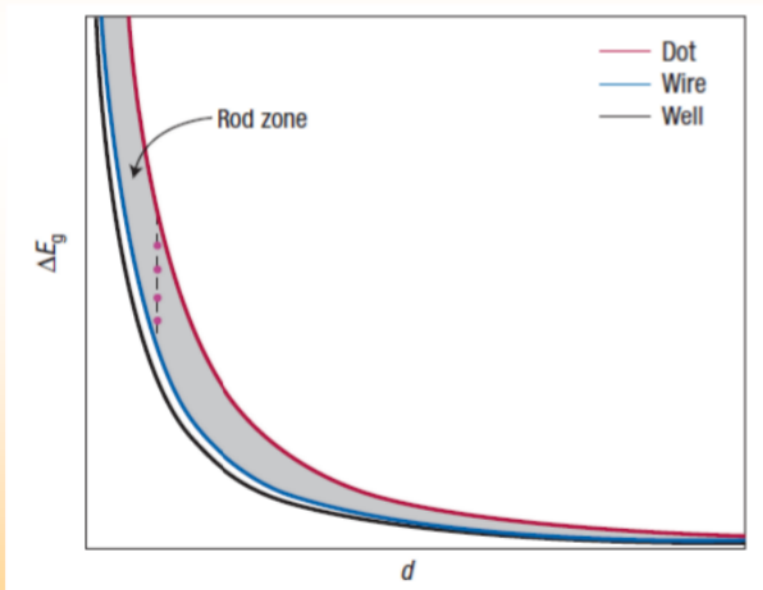
$$\Delta E_{G \text{ nano}} > \Delta E_{G \text{ bulk}}$$



Schematické vyznačení podoby pásového diagramu nanostrukturovaného (vlevo) a bulkového materiálu.

Důsledek: při zmenšování rozměrů struktur v materiálu se vlnová délka emitovaného záření zkracuje (modrý posuv).

Pásový diagram nanostrukturovaných materiálů



Nárůst šířky zakázaného pásu pro jednotlivé objekty (schematicky).

Molekulární vodiče - vodivé polymery

Jedná se o vodivý makromolekulární řetězec.

Nutná podmínka pro začlenění polymeru mezi vodivé polymery:

- přítomnost konjugovaného systému dvojných vazeb (tj. střídání jednoduchých a dvojných vazeb v necyklické molekule a/nebo aromatické příp. heteroaromatické cykly) → delokalizace π -elektronů podél řetězce → tedy energetické poměry lze přiblížit pásovou strukturou

Navíc má vliv také:

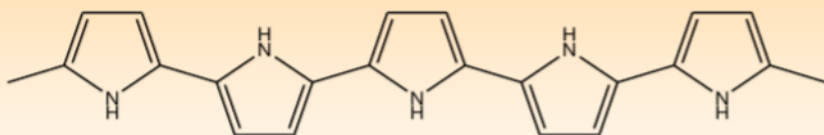
- planarita a symetrie molekuly polymeru, četnost výskytu překřížení či jiných poruch řetězce → ovlivní hustotu a krystalický charakter materiálu
- stupeň konjugace a polarita (elektrofilnost příp. nukleofilnost) postranních skupin

Elektroneutrální molekuly polymerů s konjugovanými vazbami samy o sobě neobsahují volné nosiče náboje, ty musí být vytvořeny oxidací polymerního řetězce.

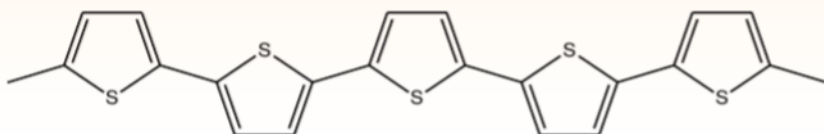
Molekulární vodiče - vodivé polymery



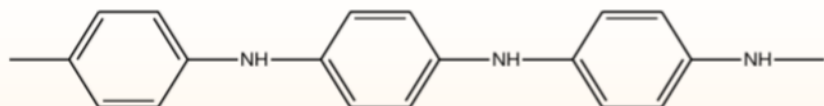
Poly-*trans*-acetylen



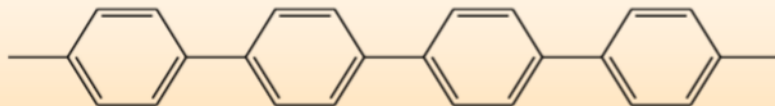
Polypyrrol



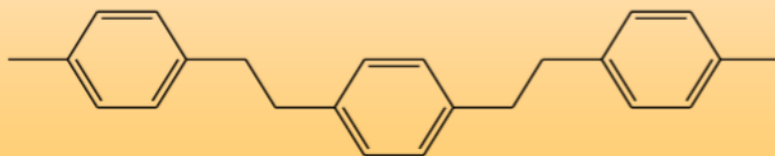
Polythiofen



Polyanilin (báze)



Poly(*p*-fenylen)

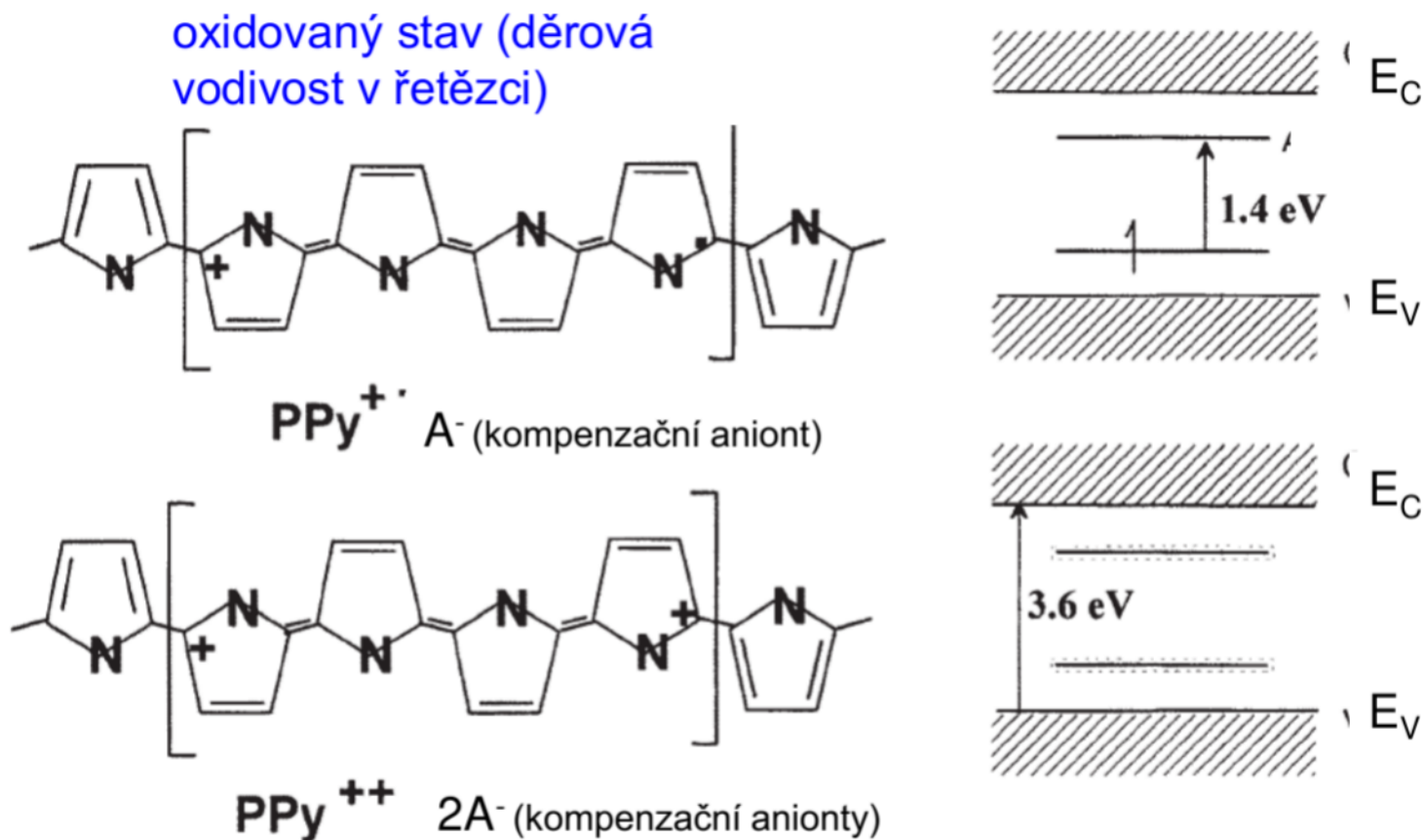


Poly(*p*-fenylenvinylen)

u všech popisovaných
molekul je polarizovatelný
systém π - elektronů

některé systémy jsou
vodivé pouze v určité
prostorové konfiguraci

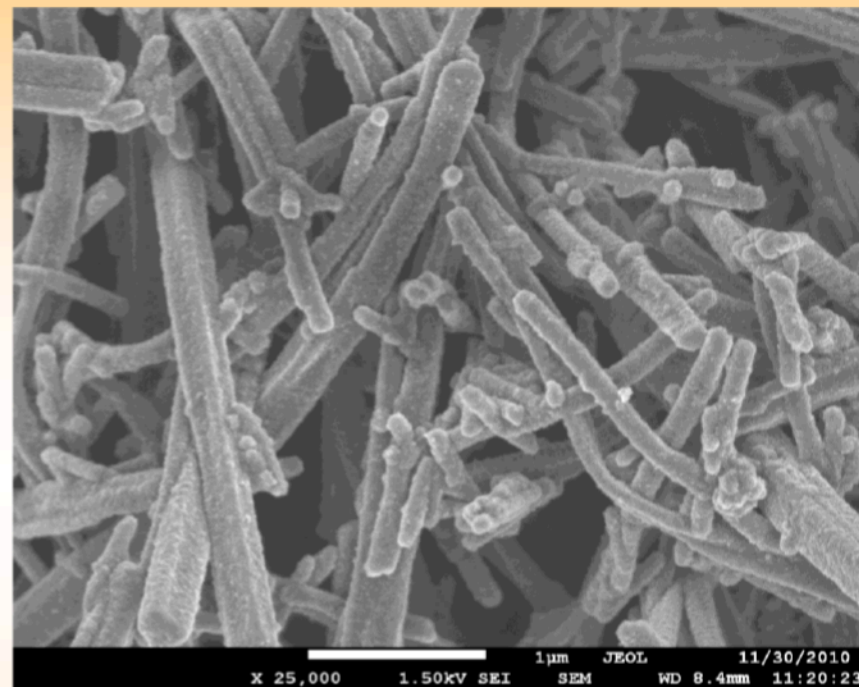
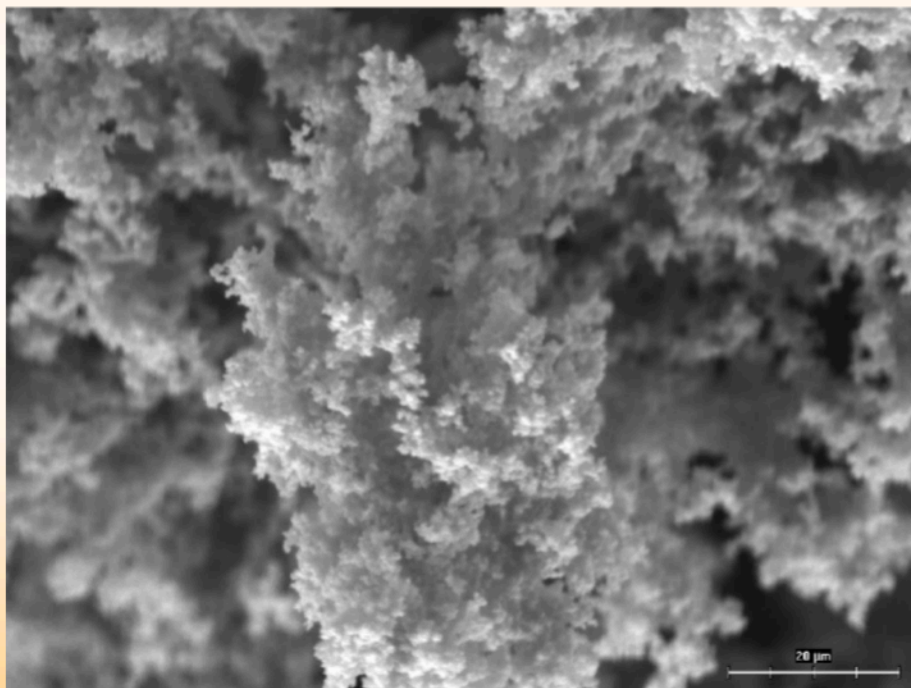
Pásový diagram polypyrrolu



Struktura oxidovaného PPY obsahujícího kladně nabitě nosiče náboje (vpravo odpovídající pásové schéma). V důsledku oxidace vzniknou diskrétní hladiny v zakázaném pásu a vodivost typu p.

Struktury syntetizovaného polypyrrolu

"amorfní" polypyrrol



pravoúhlé trubky z polypyrrolu

Obrázek: wikipwdia.org

Návrh molekulární diody

První teoretické studie návrhu molekulární struktury, která by obsahovala p-n přechod (a vykazovala tedy usměrňující účinky), se objevily v 70. letech. Od té doby se objevuje označení "molekulární dioda".

Je to vlastně počátek přístupu bottom-up.

Poznámka:

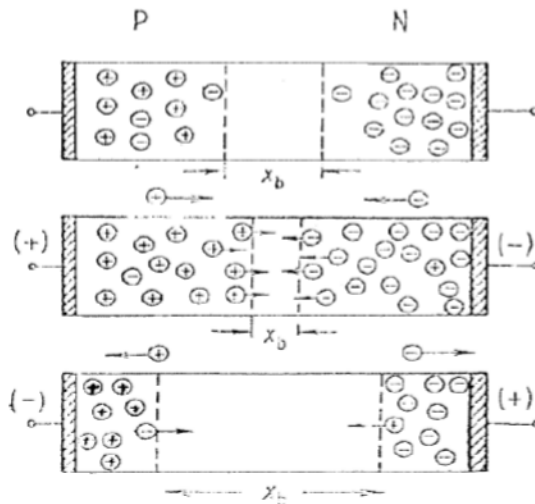
Usměrňující schopnost polovodičové diody (viz obrázky) je založená na existenci p-n přechodu. Její voltampérová charakteristika není symetrická podle počátku.

Přechod p-n:

a) bez
přiloženého
napětí

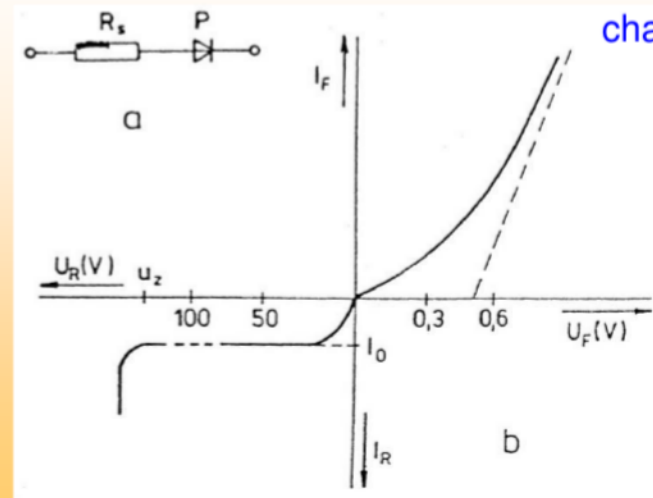
b) propustně
polarizovaný

c) závěrně
polarizovaný



Přechod p-n:

voltampérová
charakteristika



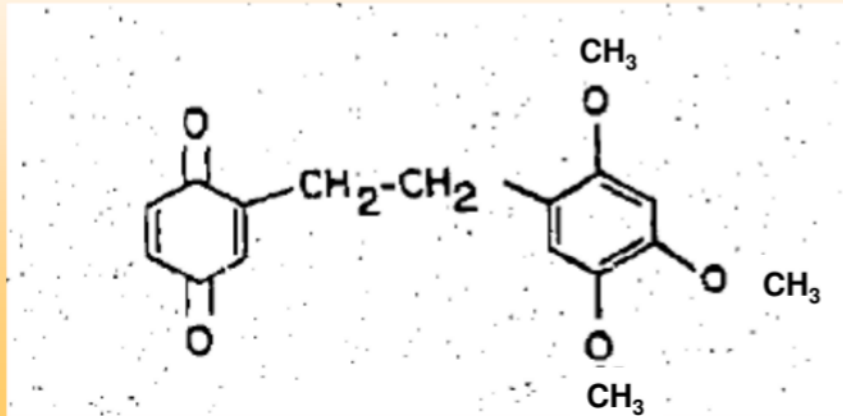
Návrh molekulární diody

Usměrňující molekulární struktura by tedy měla obsahovat **část s deficitem π -elektronů (p-typ)** a **část s přebytkem π -elektronů (n-typ)**, které jsou navzájem spojené pouze "izolační" jednoduchou vazbou σ .

Poznámka:

V molekulách se na přenosu náboje mohou podílet pouze polarizovatelné vazby π (v násobných vazbách), kdežto vazby σ určují stavbu (skelet) molekuly, ale k její vodivosti nepřispívají.

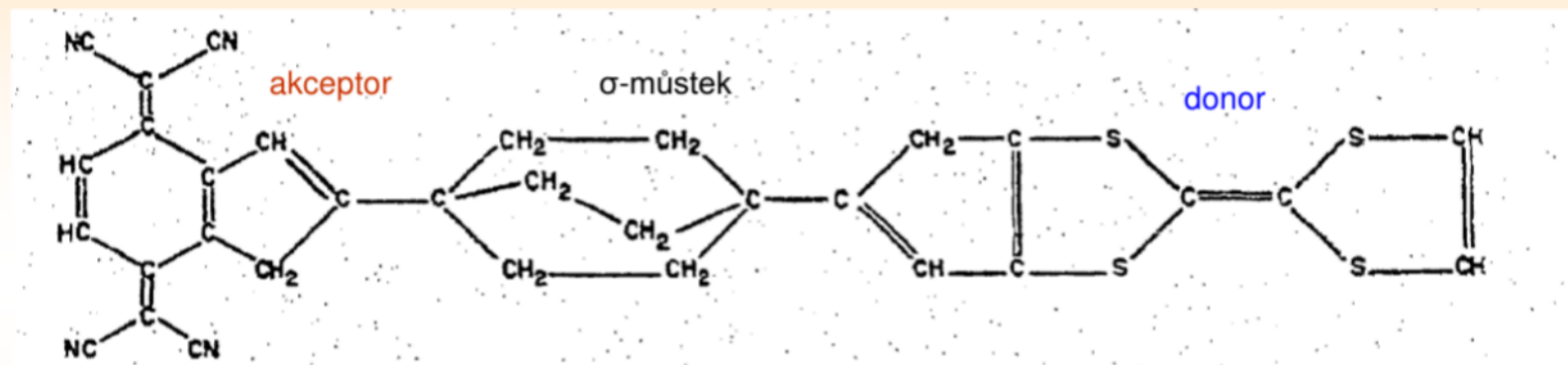
Jako nejjednodušší model molekulové diody byla navržena **struktura hemichinonu** obsahující dva aromatické cykly (v čem je jejich výhodnost?) - v jednom jsou substituenty, které odčerpávají elektronovou hustotu (vlevo) a ve druhém (vpravo) substituenty, které ji zvyšují.



Strukturní vzorec molekuly hemichinonu.

Návrh molekulární diody

Jiná molekula s přechodem p-n: **v levé části tetrakyanochinodimethan (TCNQ)**, uprostřed jsou jednoduché vazby - zábrana přímé interakce donoru s akceptorem, **vpravo tetrathiofulvalen (TTF)**.

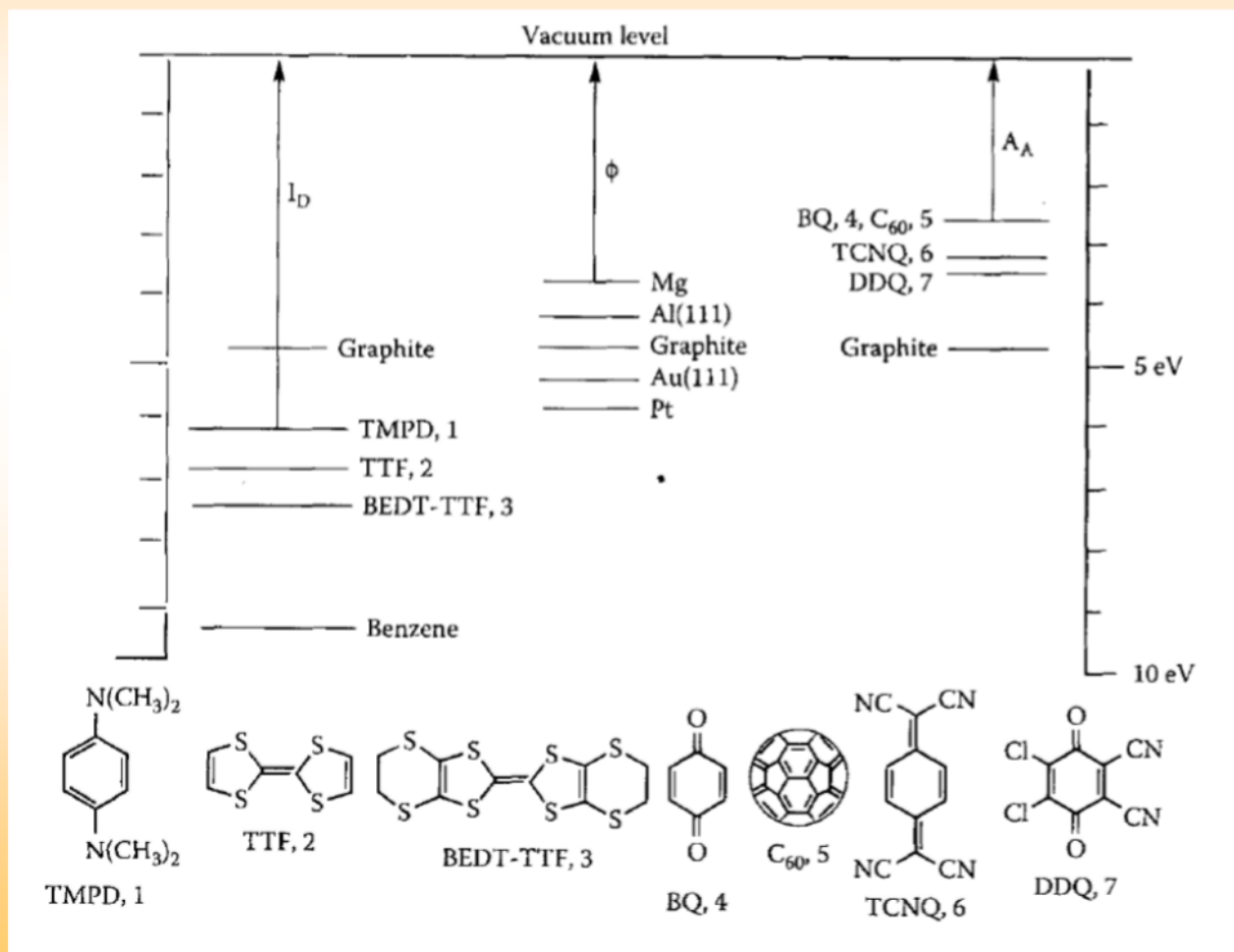


Protože je molekula poměrně složitá, musí obsahovat trojitý σ -můstek, aby v důsledku ohybů vazeb $-\text{CH}_2-$ zůstávaly akceptor a donor dostatečně vzdáleny.

Stavební kameny molekulárních diod

Poznámka:

Molekuly organických látek v základním stavu volně nosiče náboje neobsahují - ty musí být teprve vytvořeny ionizací - akceptor přitom e^- přijme, donor e^- uvolní.

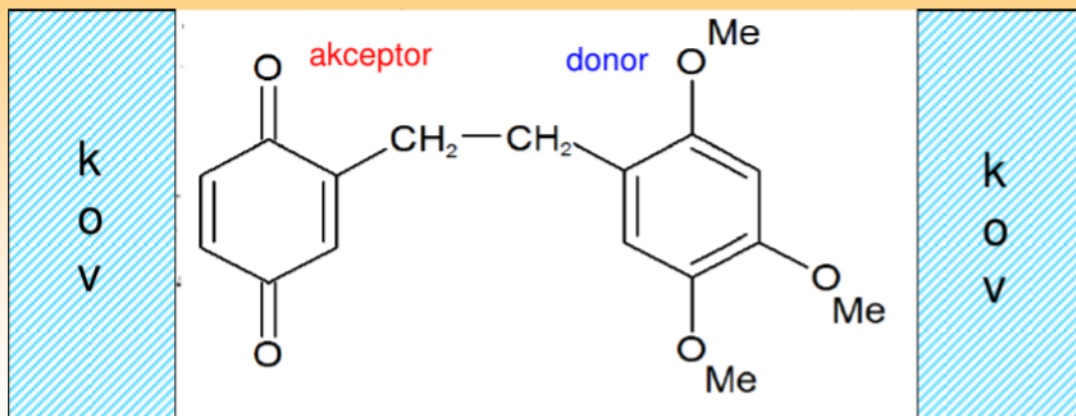


jednoelektronové
donory (typ n) a
jejich ionizační
potenciály (vlevo)

kontaktní kovy a
jejich výstupní
práce elektronu
(uprostřed)

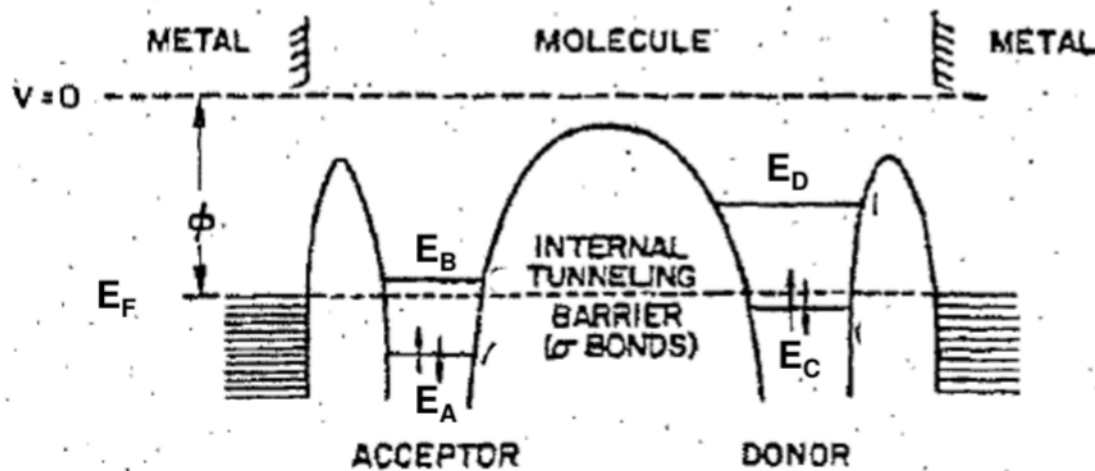
jednoelektronové
akceptory (typ p) a
jejich elektronová
afinita (vpravo)

Kontaktování molekulárních diod



Poznámka:

Každá elektronická součástka musí mít minimálně dva kontakty pro zapojení do obvodu - pro kontaktování organiky jsou vhodné kovy s nízkou výstupní prací.



Pásový model struktury kov - hemichinon - kov.

Pásový model struktury *kov - molekulární dioda - kov*

Poznámka:

Bez vnějšího vloženého napětí je Fermiho mez ve všech částech stejně vysoko (viz předchozí snímek).

Ve struktuře jsou tři energetické bariéry: na obou rozhraních mezi kovem a molekulou a navíc energetická bariéra uvnitř molekuly odpovídající oblasti výskytu σ -vazeb.

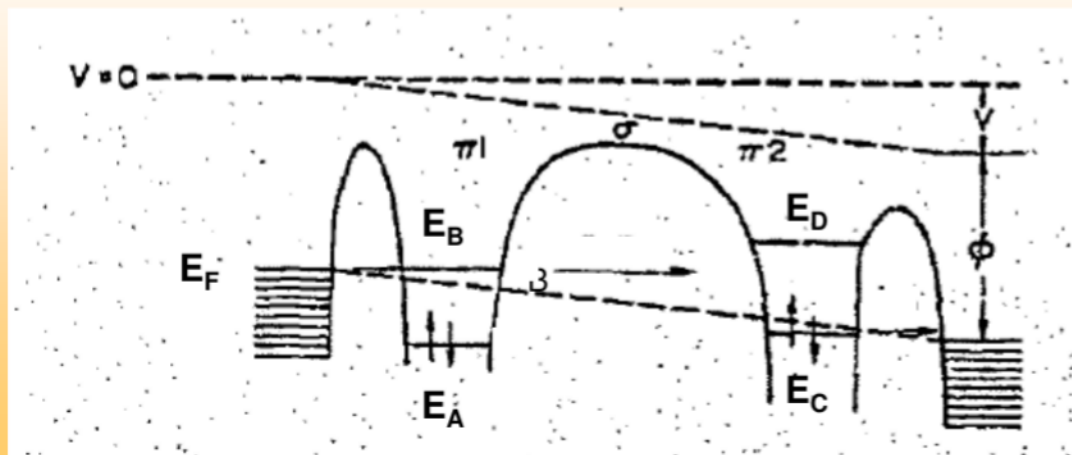
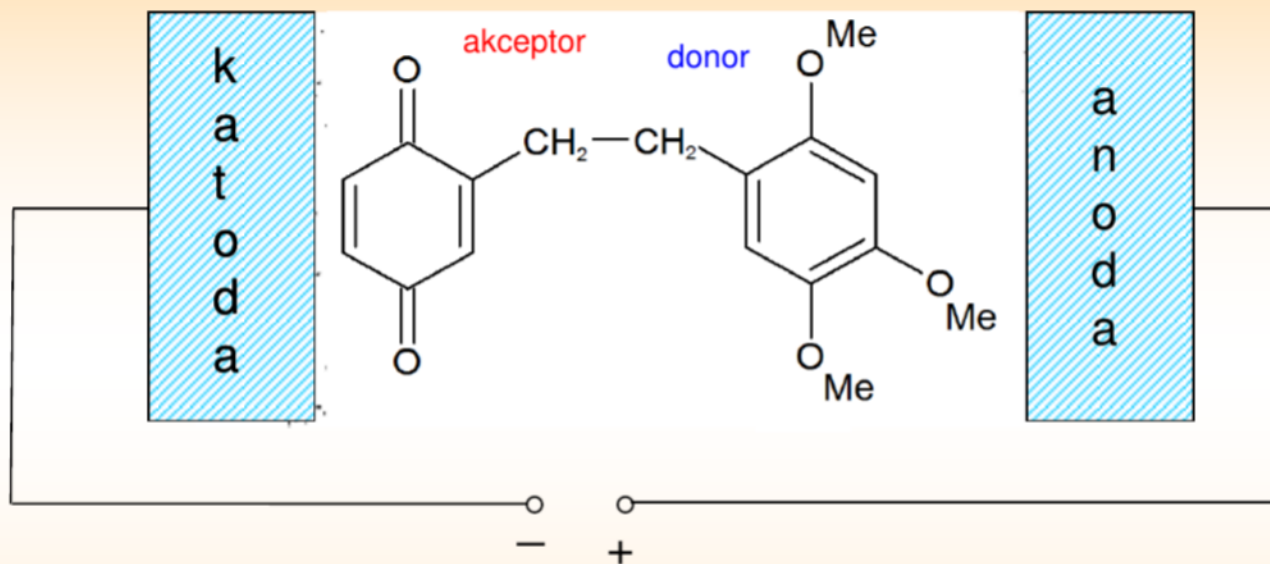
Podmínky vedení proudu strukturou:

- 1) alespoň částečně prázdná energetická hladina E_B akceptoru
- 2) alespoň částečně zaplněná hladina E_C donoru
- 3) platí vztah $E_B > E_C$

Energetické bariéry mohou být překonány tunelováním elektronů (pokud jsou k tomu splněny podmínky).

Propustná polarizace

Nakontaktovaná molekula hemichinonu při propustné polarizaci - proud elektronů teče zleva doprava.



Pásový model struktury
elektroda - hemichinon
- elektroda v propustné
polarizaci.

Propustná polarizace

Poznámka:

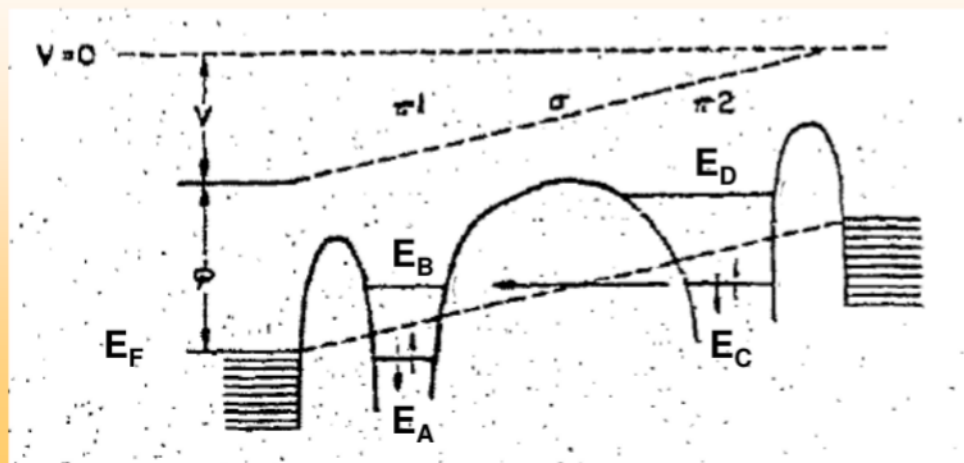
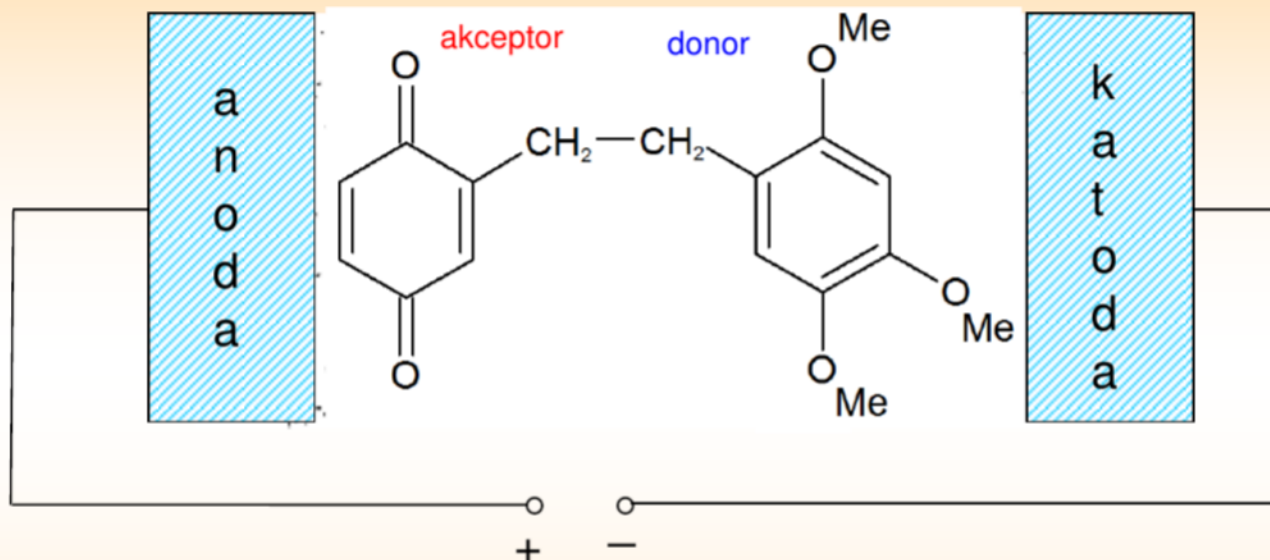
Po přiložení vnějšího napětí se energetické hladiny v pásovém diagramu nakloní: směrem nahoru při vložení záporného potenciálu a směrem dolů při vložení kladného potenciálu (viz předchozí snímek).

Mechanismus vedení proudu v propustném směru proběhne ve třech krocích:

- 1) akceptor přijme elektron od katody - podmínka: akceptorová volná hladina E_B energeticky klesne pod úroveň Fermiho meze v katodě
- 2) donor odevzdá elektron anodě - podmínka: donorová obsazená hladina E_C energeticky stoupne nad úroveň Fermiho meze v anodě
- 3) elektron přejde od akceptoru k donoru tj. nastane přenos elektronu tunelováním uvnitř molekuly z nyní obsazené akceptorové hladiny E_B do nyní volné pozice E_C u donoru - podmínkou pro tunelování je dostatečná energetická blízkost hladin E_B a E_C .

Závěrná polarizace

Nakontaktovaná molekula hemichinonu při závěrné polarizaci - proud elektronů má téci zprava doleva.



Pásový model struktury
elektroda - hemichinon
- elektroda v závěrné
polarizaci.

Závěrná polarizace

Mechanismus vedení proudu v závěrném směru proběhne rovněž ve třech krocích:

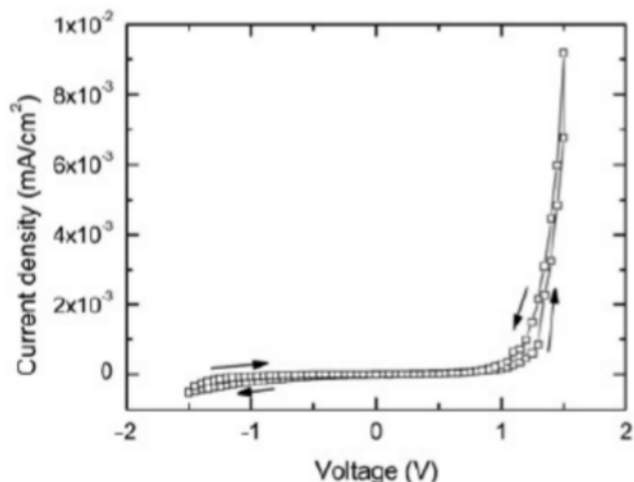
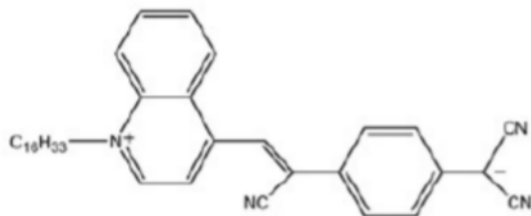
- 1) elektron přejde uvnitř molekuly tunelováním od donoru k akceptoru - podmínka: aby byl tento proces nevratný, musí platit $E_C > E_B$; k tomu je potřeba přiložit relativně velké vnější napětí
- 2) akceptor odevzdá tento elektron z hladiny E_B anodě
- 3) katoda doplní donoru elektron, který mu chyběl na hladině E_C .

Aby se tu mohl uskutečnit krok 1), musí mít závěrné napětí v absolutní hodnotě značně větší velikost než napětí propustné.



Molekula se chová jako usměrňovač.

Voltampérová charakteristika molekulární diody



Strukturní vzorec (nahore) a experimentálně nalezená V-A charakteristika (dole) jedné z molekulárních diod.

V-A charakteristiky molekulárních diod jsou nesymetrické podle počátku. Molekuly se chovají jako usměrňovače.

K nesymetrii V-A charakteristik přispívá také nesymetrie struktury molekul - v tomto případě "dlouhý" alkylový řetězec.

Použitá literatura

- Urbanová M., Hofmann J.: *Fyzika II*, Skriptum VŠCHT Praha (2000).
- Lyshevski S.E. (editor): *Nano and molecular electronics*, CRC Press (2007).
- Buhro W.E., Colvin V.L.: Semiconductor nanocrystals, *Nature Materials*, vol. 2 (2003), str. 138 - 139.
- Suzuki K., Kanisawa K.: Imaging of quantum confinement and electron wave interference, *NTT Technical Review*, vol.6, no.8 (2008), str. 1-6.

Tato přednáška vznikla za podpory



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



Dílo podléhá licenci Creative Commons 4.0 Česko
Uveďte původ - Zachovejte licenci



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



Organické materiály pro senzory

specifika chemické vazby a pásového modelu organických látek
druhy a mechanismy přenosu náboje
molekulární vodiče
molekulární diody
organické fotovoltaiické články



Dílo podléhá licenci Creative Commons 4.0 Česko
Uveďte původ - Zachovejte licenci

Specifika přenosu náboje v organických látkách

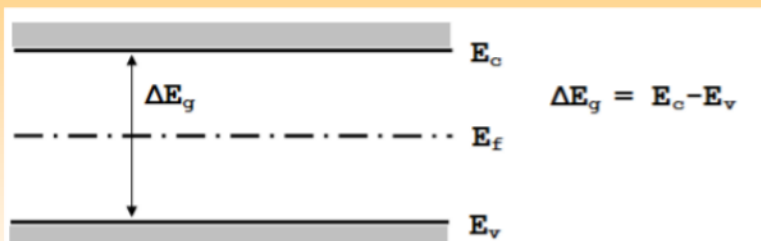
Pro organické látky vykazující vyšší měrnou elektrickou vodivost je typické:

- molekuly obsahují konjugovaný systém dvojných vazeb
- molekuly navzájem jsou vázány pouze slabými van der Waalsovými silami
- překryv molekulárních orbitalů je malý
- pokud tvoří krystaly, jedná se o molekulární krystaly s uspořádáním na vzdálenosti řádu $10^3 - 10^6$ nm
- nosiče náboje překonávají bariéry mezi jednotlivými molekulami tunelováním
- měrná vodivost látky σ (S.m^{-1}) se určí ze vztahu:

$$\sigma = \sum_i \mu_i q_i n_i$$

Kde μ_i značí pohyblivost, q_i náboj nosiče a n_i koncentraci daných nosičů. Sumaci musíme provádět přes všechny mechanismy přenosu náboje (i).

Specifika organických látek

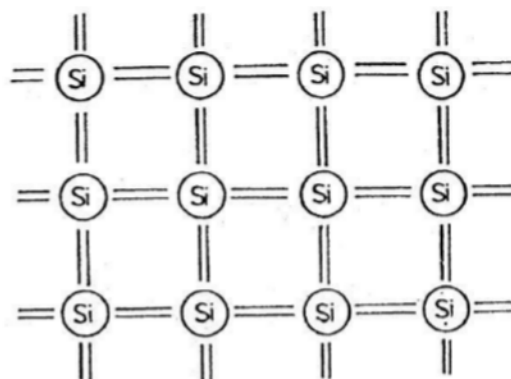


Lineární pásový model vlastního polovodiče

E_c - dolní hrana vodivostního pásu
 E_f - Fermiho mez
 E_v - horní hrana valenčního pásu

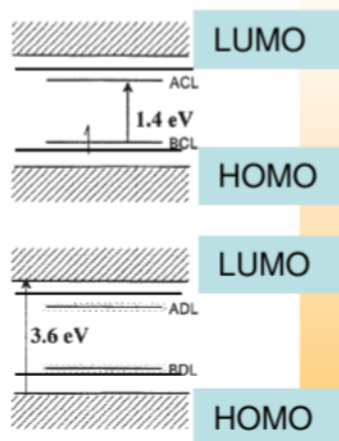
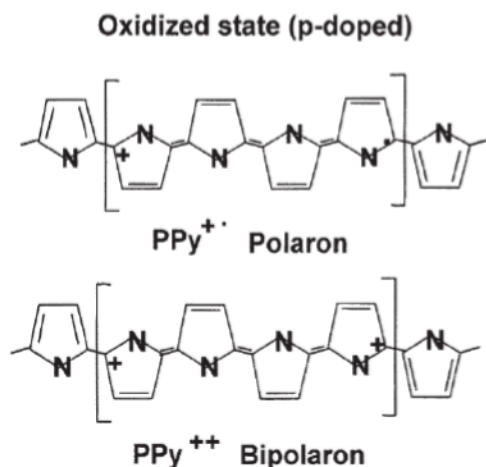
anorganický krystalický polovodič (Si)

- ostré hranice zakázaného pásu
- vysoká pohyblivost nosičů náboje
- nejsou hladiny v zakázaném pásu

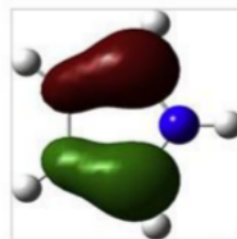


organický polovodič (polypyrrol)

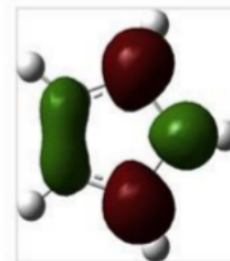
- hranice zakázaného pásu „rozmyté“
- nízká pohyblivost nosičů náboje
- řada hladin v zakázaném pásu
- LUMO je antivazebný orbital π^*



pyrrole



HOMO



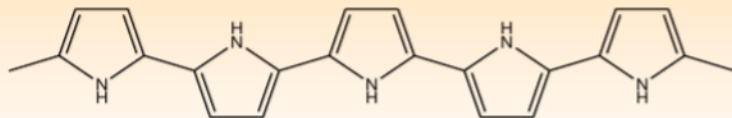
LUMO

Molekulární vodič

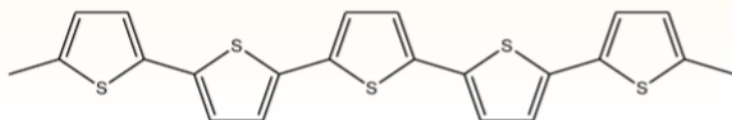
Zástupci molekulárních vodičů – vodivé polymery



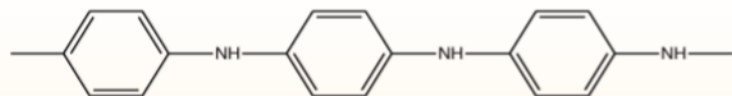
Poly-trans-acetylen



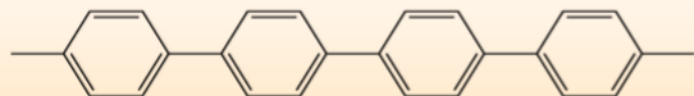
Polypyrrol



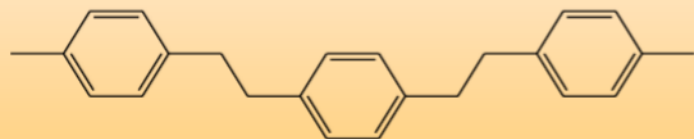
Polythiophen



Polyanilin (báze)



Poly(p-fenylen)



Poly(p-fenylenvinylen)

u všech popisovaných
molekul je polarizovatelný
systém π - elektronů

některé systémy jsou
vodivé pouze v určité
prostorové konfiguraci

Objev vodivých polymerů



Alan G. MacDiarmid

Professor at the University of Pennsylvania,
Philadelphia, USA.

Hideki Shirakawa

Professor Emeritus,
University of Tsukuba, Japan.

Alan J. Heeger

Professor at the University of California
at Santa Barbara, USA.

Nobelova cena za chemii (2000)

1. H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang and A.J. Heeger, Chem. Commun. 578, (1977).
2. C.K. Chiang, C.R. Fincher, Jr., Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa and E.J. Louis, Phys. Rev. Lett. 39, 1098 (1977).

Druhy nosičů náboje v organice

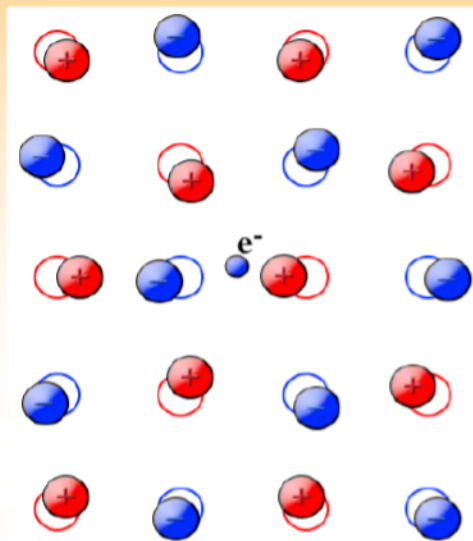
Přenos náboje v organických látkách zprostředkovávají:

- a) **ionty** (dopanty obojího znaménka, kationty kovů, které se vážou s organickým ligandem, zbytky po syntéze, nečistoty) - iontová vodivost je "externí", tj. bez přenosu náboje vlastním konjugovaným řetězcem; spojená s "přenosem hmoty"; pohyblivost iontů extrémně závisí na vlhkosti materiálu a v menší míře i na tlaku
- b) **intramolekulární nebo intermolekulární excitony** - vznikají jako důsledek excitace elektronu do vodivostního pásu a jeho svázání se vzniklou dírou Coulombickou interakcí → nepřispívá k vodivosti; po přiložení el. pole se tento pár ionizuje a tím zvýší vodivost; ionizace nastává i ve fotovoltaiických článcích – speciální formou excitonu je *polaron* a *bipolaron*

Frenkelův exciton (jen materiály s nízkou ϵ_r) – vazebná energie 0,1 – 1 eV

Wannier –Mottův exciton – vazebná energie 0,01 – 0,1 eV

Ilustrace k iontům a polaronům



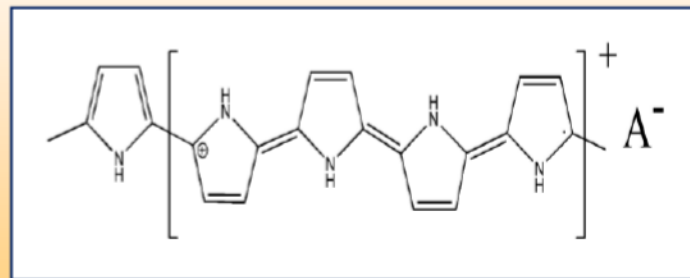
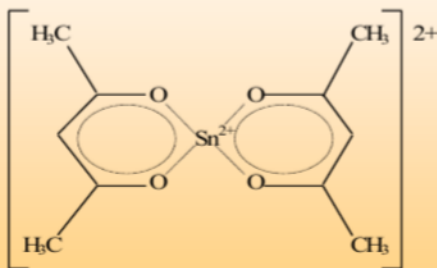
formálně si lze polaron přiblížit jako svázání fononu (vibračního kvanta šířícího se **krystalem**) a excitonu

lokálně dochází k vychýlení těžišť kladného a záporného náboje

výsledný efekt je takový, jako kdyby zmíněný elektron doprovázela kladně nabitá částice – tím se jeho pohyblivost snižuje

Deformace krystalové
mřížky související s
polaronem

Příklady iontů a
polaronů v organických
látkách



Druhy nosičů náboje v organice

- c) **migrující lokalizované iontové stavy** - na rozdíl od případu a) je tu pohyb náboje "elektronický"; pokud v řetězci existuje funkční skupina s vysokou elektronovou afinitou (akceptor), může díky fotoionizaci nebo při redoxní reakci přijmout elektron a ten pak náhodně přeskakuje dál k jiným prostorově vhodně orientovaným akceptorům
- d) **soliton** - jeho existence vyplývá z řešení Schrödingerovy rovnice pro jednodimenz. polymerní řetězec (všechny VP mají 1-D řetězec); může nést náboje obou znamének nebo být elektroneutrální
- e) **volně pohyblivé elektrony a díry** - dané existencí pásové struktury; po přiložení vnějšího elektrického pole transportují náboj po řetězci

Mechanismy přenosu náboje v organice – jejich teplotní závislost

$$\sigma_{ion} = \sum_{i \text{ druhy iontů}} (K_i n_i)^{1/2} q_i \mu_i \exp\left(\frac{\Delta w_i}{2\varepsilon_r kT}\right) \quad \text{iontová vodivost}$$

$$\sigma_n = 2e\mu_n \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{\Delta E_g}{2kT}\right) \quad \text{pásová vodivost – elektrony a díry}$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right] \quad \text{přeskok mezi lokalizovanými stavy - VRH}$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2}\right] \quad \text{tunelování mezi uspořádanými doménami}$$

Vyšetřování mechanismů přenosu náboje

Nutno provádět za podmínek, kdy se minimalizují zdroje možného rušení:

- ve vakuu nebo pod inertním plynem
- nesmí dopadat záření (VIS, UV, RTG, γ , emg. stínění...)
- měření teplotních závislostí vodivosti od heliových teplot (cca 2 K)

Instrumentace zjišťování mechanismů:

a) Physical Property Measurement System (PPMS)

společnost QuantumDesign

<http://www.qdusa.com/products/ppms.html>

Na VŠCHT k dispozici v laboratoři

prof. Květoslava Růžičky – předmět doktorského studia

D403026 Pokročilé metody charakterizace pevných látek



Vyšetřování mechanismů přenosu náboje

a) měření elektrotransportu na PPMS

AC Transport Option

- For performing AC Resistivity, Hall Effect, I-V Curve Tracing, and Critical Current measurements
- 1 nV sensitivity, n Ω resolution at 2 A
- Drive amplitude 10 μ A to 2 A

DC Resistivity Option

- Four independent channels for performing DC resistivity

Electrical Transport Option (ETO)

- For performing AC Resistance, Hall Effect, I-V, and Differential Resistance (dV/dI vs. I) measurements.
- 1nV sensitivity, 10 n Ω resolution at 100 mA
- AC and DC drive amplitude 10 nA to 100 mA
- Resistance ranges from 10 $\mu\Omega$ to 5 G Ω

Horizontal & Vertical Sample Rotators

- Thermometer located on rotator platform.
- Precision, stepper controlled rotator.

Multi-Function Probe

- Direct axial ports to the sample stage are provided to install light pipes, fiber optic cables, microwave guides and/or extra electrical leads.

Vyšetřování mechanismů přenosu náboje

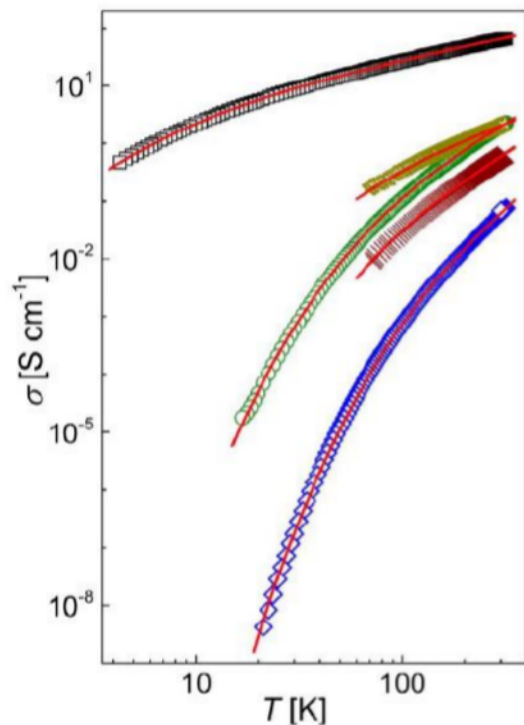


FIGURE 4 Temperature dependence of conductivity for PPy of various morphology and oxidants, PPy-NT-FeCl₃ (square), PPy-NT-Fe₂(SO₄)₃ (circle), PPy-NT-APS (diamond), PPy-G-FeCl₃ (star), PPy-G-APS (cross). Red lines are the best fits for combinations of models; Mott 3D VRH in series with PL for PPy-NT-FeCl₃, and CELT in parallel with ARH for the rest of samples (Table 2). [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

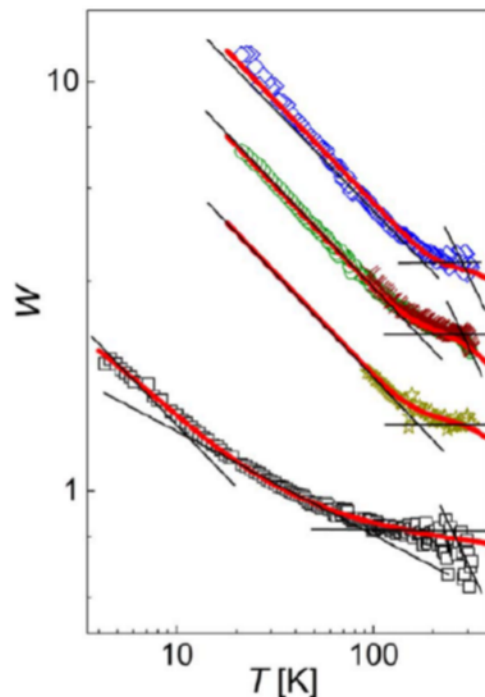
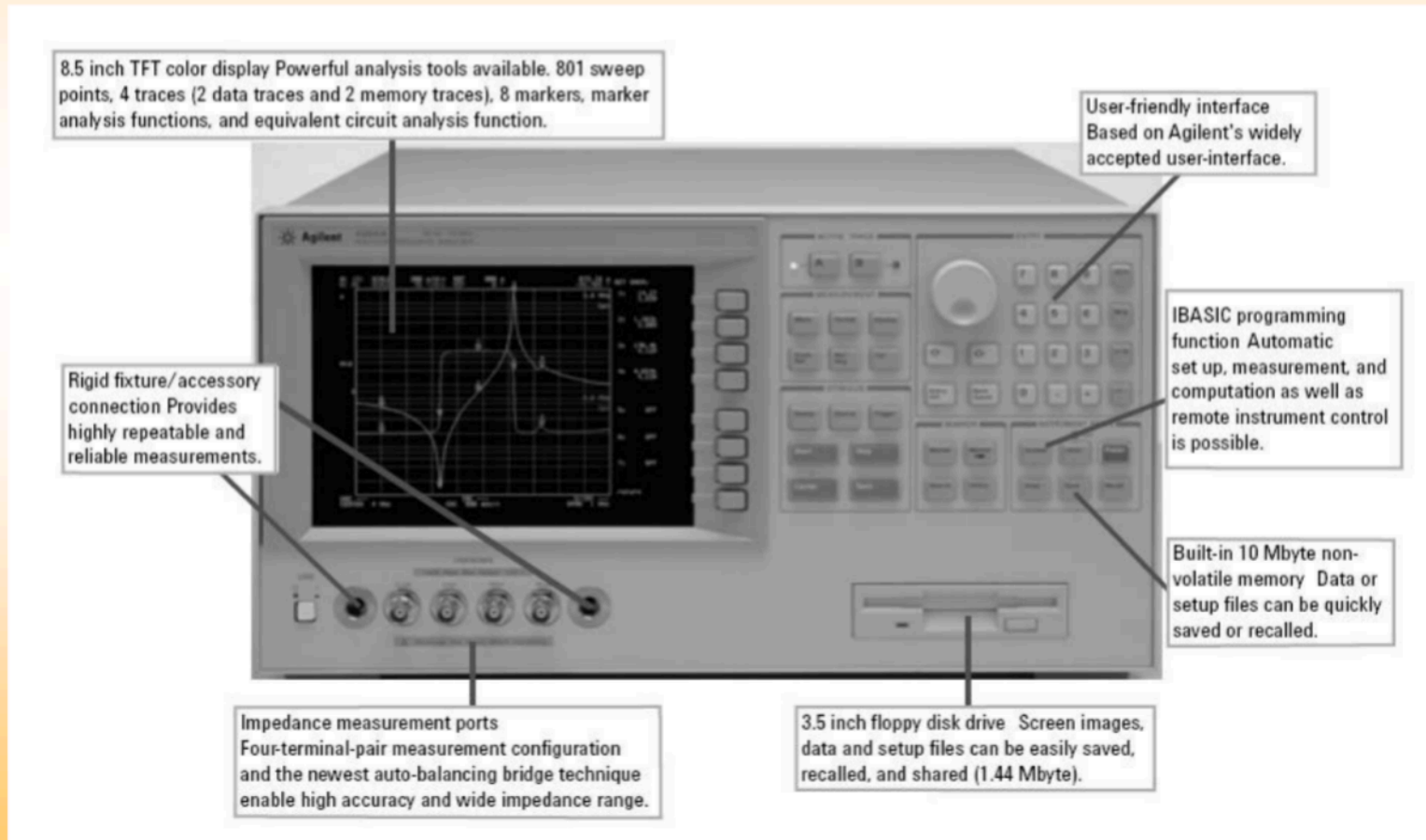


FIGURE 5 Double-logarithmic plot of the reduced activation energy and temperature for PPy-NT-FeCl₃ (square), PPy-NT-Fe₂(SO₄)₃ (circle), PPy-NT-APS (diamond), PPy-G-FeCl₃ (star), PPy-G-APS (cross). Black thin lines with negative slope 1, 0.5, 0.25 correspond to VRH exponents, black lines of constant W indicates the PL regime. Red thick lines are the best fits for combinations of models; Mott 3D VRH in series with PL for PPy-NT-FeCl₃ and CELT in parallel with ARH for the rest of samples. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

Příklady
znázornění dat
získaných z měření
závislosti měrné
vodivosti na teplotě
(vlevo) a
vyhodnocení
mechanismu
vodivosti (vpravo).

Vyšetřování mechanismů přenosu náboje

b) Impedanční analyzátor

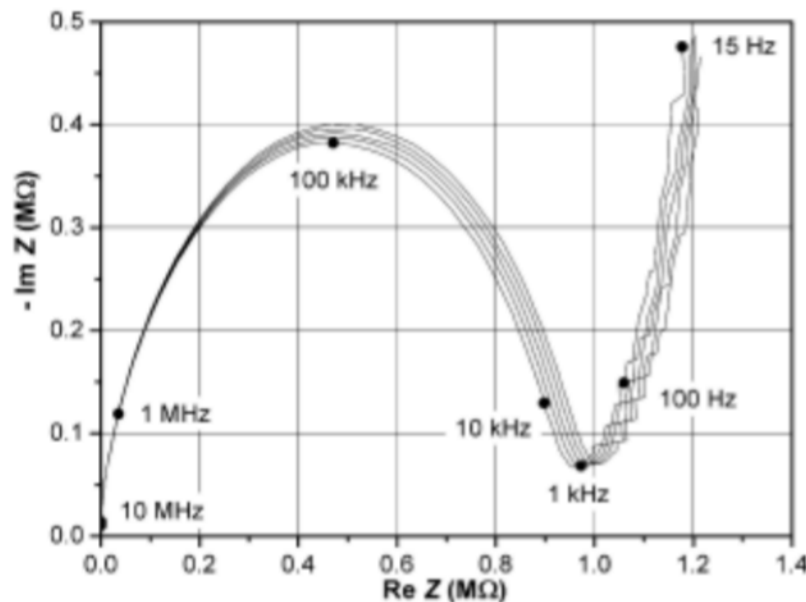


Vyšetřování mechanismů přenosu náboje

b) Impedanční analyzátor

- rozsah frekvencí testovacího signálu 40 Hz – 110 MHz
- nastavitelná amplituda testovacího signálu
- měřené impedance do 500 M Ω
- přípravky na měření vlastností součástek, tuhých dielektrik, kapalin...
- různé režimy znázornění získaných dat (Nyquistův diagram; fáze resp. modul komplexní impedance v závislosti na frekvenci)
- možnost vkládání ss předpětí (bias)
- měření permitivity resp. permeability materiálů
- modelování a výpočet parametrů náhradního obvodu
- možnost eliminovat nejen vliv přípojných kabelů, ale i celého přípravku (včetně např. patice senzoru)

Vyšetřování mechanismů přenosu náboje



Nyquistův diagram z impedančního měření vrstvy polypyrrolu – směsného vodiče – příspěvek iontové vodivosti se projeví charakteristickým „chvostem“ u nízkých frekvencí.

Vyhodnocení parametrů náhradního obvodu z levého půlobloubku – odpor se dramaticky mění s vlhkostí vzduchu.

Table 1

Parameters of sensor's equivalent circuit in dependence on relative humidity.

Relative humidity (%r.h.)	Equiv. circ. resistance, R (MΩ)	Equiv. circ. capacity, C (pF)
0	~140	1.8
23	~25	2.0
90	~6	1.7