

Posudek na disertační práci Mgr. Martina Vargy
Study of electrical and dielectric properties of conducting polymers

Předkládaná disertační práce je zaměřena na velmi aktuální oblast vodivých polymerů, které představují důležitou skupinu materiálů pro tištěnou organickou elektroniku. Práce je založena na experimentálním studiu elektrické vodivosti vodivých forem polypyrrolu a polyanilinu připravených různým způsobem. Jsou uvedeny zejména výsledky měření a interpretace závislosti elektrické vodivosti a impedance na teplotě, frekvenci a vlhkosti. Data jsou interpretována v rámci již publikovaných fyzikálních modelů. Práce sleduje vliv různých způsobů přípravy polymerů polypyrrolu a polyanilinu, zejména vliv různých typů oxidantů, organických templátů a obsahu Ag plniva, na elektrickou vodivost. Autor používá k interpretaci dat modely transportu náboje vytvořené původně pro polykrystalické a amorfni anorganické materiály.

Práce vychází z experimentálních výsledků doktoranda již publikovaných v recenzovaných zahraničních časopisech a na tyto práce je v textu též odkazováno. Obsahuje na patnácti stranách poměrně stručný úvod do problematiky, zabývající se především výčtem různých modelů elektrického transportu. Dále jsou v experimentální části popsány použité metody měření a typy vzorků a ve dvou dalších kapitolách jsou uvedeny výsledky měření závislosti elektrické vodivosti na teplotě pro různým způsobem připravené vzorky polyanilinu a polypyrrolu a měření stability vzorků těchto materiálů. Okrajově je na konci práce studována možnost využití citlivosti elektrické vodivosti těchto polymerů na složení okolní atmosféry pro možné aplikace v elektrických senzorech plynů. Práce obsahuje 176 odkazů na literaturu, které zahrnují i odkazy na vlastní práce doktoranda. V práci jsou použity vzorky polymerů připravených na spolupracujícím pracovišti a k diskusi výsledků jsou použita též experimentální data získaná spolupracujícími vědeckými pracovníky na stejných polymerních vzorcích. Tato skutečnost je v práci uvedena a práce jsou řádně citovány.

Celá práce je psána v anglickém jazyce místy poměrně stručným způsobem, což je na úkor srozumitelnosti. Kazem je řada chyb a překlepů a též nedoplněných odkazů v textu, což svědčí o nedbalé konečné editaci. Jsou zbytečně nadužívány zkratky, což ztěžuje orientaci čtenáře a porozumění textu. V práci jsou některé nepřesnosti terminologického a jazykového charakteru. Např. nepoužívá se "dielectric permittivity" ale buď "dielectric constant" nebo správněji "relative permittivity". Na straně 18 je patrně špatně použit termín „dielectric strength“ místo „relaxation strength“. V seznamu zkratek na konci práce nejsou uvedeny všechny zkratky používané v textu (např. CELT model, FIT model), což je při jejich velkém množství pro čtenáře nepříjemné.

Úvod zabíhá podle mého názoru zbytečně na úroveň základní učebnice. Na druhé straně je ale uvedena řada fyzikálních modelů popisujících transport náboje jen povrchním popisným způsobem bez uvedení bližších souvislostí ve vztahu k různým typům materiálů a podmínkám měření. Úvod navíc obsahuje některá nepřesná tvrzení. Např. na str. 6 "temperature activated transport occurs due to the temperature activated positioning of electrons to the conduction band". Tato teplotní aktivace má vliv na koncentraci volných nosičů a nikoliv přímo na jejich transport. Na str. 7 tvrzení "charge transport is rather due to impurities and defects" též není přesné. Příměs, která zvyšuje transport, nebývá označována jako nečistota. Nečistoty a defekty většinou transport náboje zhoršují tvorbou záchytných hladin s rozptylových center. V diskusi by bylo přínosné více využít další informace o studovaných materiálech dostupné v publikacích, jejichž je doktorand spoluautorem. Odkazy na příslušná infračervená spektra, morfologické studie, chemické analýzy a termogravimetrická a termodynamická měření by umožnily lepší objasnění pozorovaných jevů, např. vidět souvislosti mezi lokalizační délkou náboje a morfologií polymeru.

K předkládané práci mám následující připomínky a dotazy:

1. V práci je v úvodu použit termín "intrinsically conducting polymer". Tento termín se používá k označení polymerů, ve kterých je volný náboj transportován po polymerních řetězcích, a odlišuje tyto polymery od vodivých polymerních materiálů, ve kterých je elektrické vodivosti docilováno přimíšením vodivého plniva. Polymery jsou ale vodivé pouze v dotovaném stavu. Pro takové materiály je ve fyzice již zaveden pojem "extrinická vodivost". Termín intrinická vodivost je rezervován pro polovodivé materiály, ve kterých je vodivost způsobena excitací elektronů z HOMO do LUMO energetické hladiny téhož polymeru, tedy pro materiály bez příměsí. Podle definice použité v této práci by měl "intrinsically conducting polymer" extrinickou vodivost, kdežto intrinická vodivost je naopak zanedbatelná. Pro polymery s vodivým plnivem byl již dávno zaveden pojem vodivé kompozity. Bohužel tato terminologie použitá v úvodu vychází z nefyzikálního přístupu používaného velmi často v chemické literatuře, není ale v žádném případě chybou autora, neboť vychází z nové definice IUPAC. Je však názorným příkladem, že by se měla terminologie ustálená v jednom oboru respektovat i v oborech jiných, aby nedocházelo k výše uvedeným rozporům. Bylo by zajímavé slyšet názor autora práce na tento problém.
2. V úvodu je uvedena řada modelů pro popis transportu náboje v konjugovaných polymerech. Pohyb náboje je však popisován pouze jako přenos náboje mezi lokalizovanými stavy. Transport náboje v těchto polymerech však není homogenní, jiný je po polymerním řetězci, na kterém se projevuje delokalizace náboje, a jiný je mezi řetězci, kde dochází k transportu většinou přeskokovým mechanismem. Není uvažována Markusova teorie transportu náboje a význam reorganizační energie.
3. Chybí zhodnocení, do jaké míry se závislosti podle jednotlivých modelů vzájemně liší a zda je vůbec možné jednotlivé závislosti vzhledem k obecně nízké reprodukovatelnosti dat měřených na organických látkách, vzájemně odlišit. Bylo by zajímavé aspoň na několika případech porovnat na obrázcích teoretické křivky více modelů.
4. V experimentální části je uvedeno, že jsou materiály studovány ve formě tablet lisovaných z práškových materiálů nebo ve formě tenkých filmů. U lisovaných tablet z π -konjugovaných polymerů však těžko dochází při přípravě tablet ke slinutí jednotlivých zrn práškového materiálu. Do jaké míry mohou být elektrické vlastnosti ovlivněny rozhraním zrn? Nakolik bude transport v tenkých filmech odlišný? U obrázků a výsledků jednotlivých měření by mělo být vždy uvedeno, o jaký typ vzorku se jedná.
5. Závislosti v obr. 3.4a jsou viditelně lineární, což je v souladu s rovnicí 1.26. Proč nebyly proloženy experimentální body přímkou, ale pouze podle oka, jak uvedeno v popisku obrázku?
6. Jsou zřejmě chybně značeny vzorky označené PPy-AgNO₃. Tento akronym není na straně 28 uveden. Podobně u PANI. Jsou to pravděpodobně vzorky jinde značené jako -Ag.
7. Není jasné, proč mají PANI a PPy obsahující Ag elektrickou vodivost nižší než některé jiné vzorky bez Ag (viz Tab 3.2 a 3.3). Doktorand by se měl pokusit objasnit, jaký je důvod poklesu vodivosti s rostoucí koncentrací Ag při nízkých koncentracích Ag, neobvyklého u jiných kompozitů s kovovým plnivem? (viz obr 3.15)

8. Existuje nějaký nezávislý důkaz (např. IČ spektra) potvrzující, že byla ze vzorků odstraněna čerpáním ve vakuu voda? Odstranění vody ve vakuu bývá totiž obtížné a většinou je třeba vzorky ve vakuu zahřát na vyšší teplotu.
9. Velmi zajímavými výsledky práce jsou měření závislosti elektrické vodivosti na desorpci vody. Fyzikální podstata vlivu vody na elektrickou vodivost vodivých polymerů typu polypyrrolu a polyanilinu není dosud v literatuře uspokojivě vysvětlena. Autor diskutuje vliv vody jako změny úrovně dotování polymeru způsobené stabilizací protonovaných skupin. Bylo by zajímavé diskutovat tyto jevy také na základě objemových změn vzorku, změn dielektrické konstanty a případně vlivu iontové vodivosti na celkovou vodivost polymeru.

Předložená práce obsahuje značné množství experimentálních dat. Elektrická měření organických materiálů jsou obvykle zatížena velkou disperzí měřených hodnot a vysokou citlivostí na podmínky měření, proto jsou jak měření tak i interpretace dat značně obtížné. Zejména to platí pro silně heterogenní systémy protonovaných a oxidovaných forem vodivých polymerů. Doktorand dostatečně prokázal schopnost samostatné tvůrčí vědecké práce, v naměřených datech se dobře orientuje a je schopen z nich vyvozovat závěry.

Zadané cíle disertační práce byly splněny. Práce obsahuje řadu hodnotných původních výsledků a o její kvalitě svědčí fakt, že výsledky práce doktoranda byly dosud publikovány v 6 publikacích v mezinárodních vědeckých časopisech a jednom sborníku konference. Ve dvou z těchto prací je i prvním autorem a další publikace, kde je spoluautorem, je v tisku.

Předložená disertační práce prokazuje předpoklady autora k samostatné tvořivé práci. Vzhledem k výše uvedeným skutečnostem doporučuji tuto práci k obhajobě.

V Praze 31. srpna 2015



RNDr. Jiří Pflieger, CSc.

Ústav makromolekulární chemie AV ČR

