

WŁASNOŚCI ELEKTRYCZNE CHITOZANU I OCTANU CHITOZANU

S. W. Tkaczyk, J. Świątek, M. Mucha*

Instytut Fizyki, Wyższa Szkoła Pedagogiczna,
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

*Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika
Łódzka, ul. Wólczańska 215, 90-924 Łódź

Chityna i jej pochodne to drugi pod względem rozpowszechnienia polimer naturalny. Polisacharyd ten jest podstawowym składnikiem błon komórkowych. Chitozan jest pochodną chityny i ma liczne zastosowania farmaceutyczne. Jest biokompatybilny z organizmami żywymi oraz biodegradowalny.

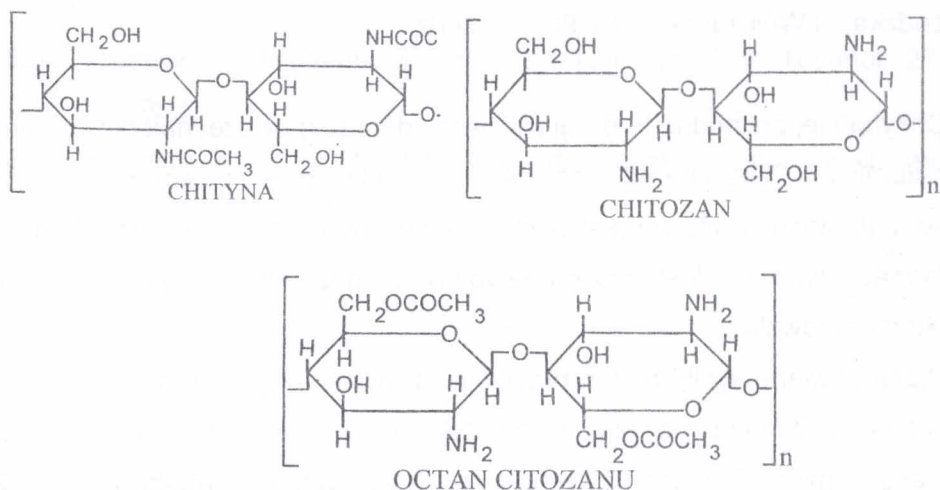
Praca zawiera wyniki badań przewodnictwa stałoprądowego chitozanu i octanu chitozanu od 20 K do 325 K w szerokim zakresie pól elektrycznych. Grubość użytych w pomiarach warstw wahała się od 0,2 μm do 100 μm . Zaobserwowano wpływ struktury wewnętrznej polimeru na własności elektryczne. Na charakter przewodnictwa stałoprądowego ma wpływ efekt Poole'a-Frenkela z udziałem hoppingu wysokopolowego oraz tunelowanie ładunku z głębokich pułapek. Wyznaczone energie aktywacji wahają się od kT do 0,9 eV. Pomiarzy prowadzono w próżni i w powietrzu.

WSTĘP

Chityna to najbardziej znana pochodna aminokwasów. Jest to najbardziej rozpowszechniony polimer naturalny po celulozie. Chityna spełnia funkcje strukturalne w organizmach żywych, podobnie jak i chitozan. Chitozan jest pochodną chityny otrzymywaną przez deacetylację tego związku. Chitozan znajduje liczne zastosowania farmaceutyczne. Zapobiega absorpcji tłuszczów w układzie pokarmowym, obniżając w ten sposób

poziom cholesterolu w organizmie człowieka. Polymer ten otrzymywany syntetycznie używany jest w przemyśle do produkcji papieru fotograficznego, membran biologicznych oraz w przemyśle kosmetycznym [1].

Rysunek 1 przedstawia budowę chemiczną chityny, chitozanu oraz octanu chitozanu.



Rysunek 1. Wzory strukturalne chityny i jej pochodnych.

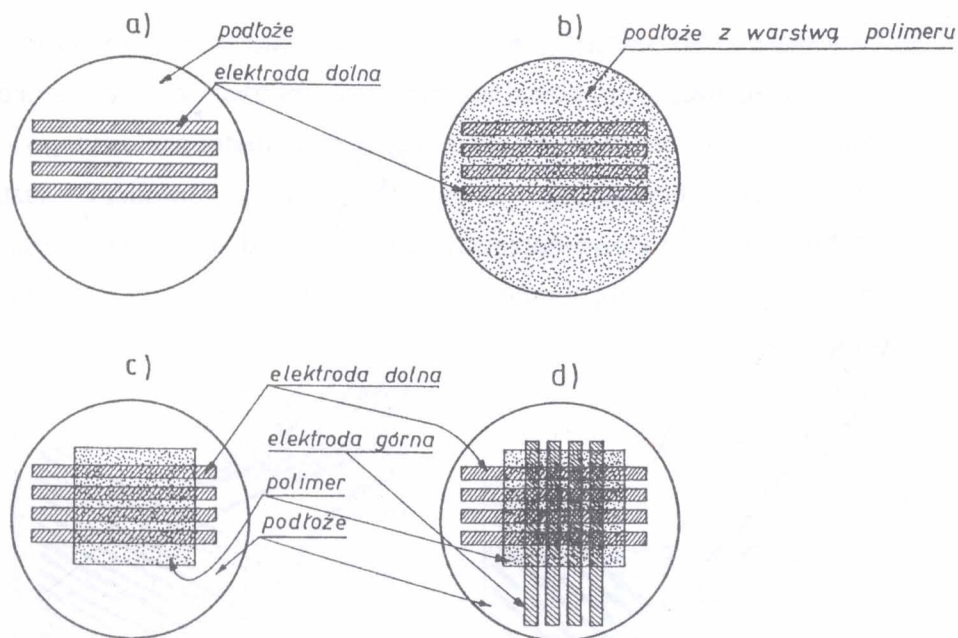
Jak do tej pory są mało znane własności elektryczne tych polimerów naturalnych. Własności fizyczne i elektryczne polimerów, które wykazują małe przewodnictwo elektryczne określone są przez ich strukturę wewnętrzną oraz powierzchnię będącą w kontakcie z elektrodami. Gęstość stanów pałpkowych oraz ich rozkład energetyczny ma bezpośredni wpływ na kształt charakterystyk prądowo-napięciowych, a tym samym na potencjalne możliwości aplikacyjne. W polimerach zamiast dobrze zdefiniowanej przerwy energetycznej mamy dużą koncentrację poziomów pałpkowych, tak donorowych jak i akceptorowych. W materiałach o takiej strukturze energetycznej należy się spodziewać przewodnictwa hoppingowego i występowanie zjawiska Poole'a-Frenkela z udziałem tunelowania i termoemisji ze stanów pałpkowych. Należy

także uwzględniać zjawiska kontaktowe badanego materiału z elektrodami. Transport hoppingowy jest typowym mechanizmem dla struktur polikrystalicznych i amorficznych, charakteryzujących się dużą gęstością stanów zlokalizowanych. Lokalizacja stanów ma bezpośredni wpływ na mechanizm przewodnictwa przeskokowego. Jeżeli funkcje falowe sąsiednich stanów pałpkowych nakładają się w wystarczającym stopniu, to może zachodzić proces tunelowania nośników ładunku między takimi stanami. Proces ten nosi nazwę hoppingu bezaktywacyjnego. W tym przypadku przewodnictwo elektryczne zależy od wartości pola elektrycznego, a w niewielkim stopniu od temperatury. Gdy stopień nakładania się funkcji falowych jest mały, to przewodnictwo jest funkcją temperatury. Nośniki ładunku są generowane z obszarów pałpek wskutek wzbudzenia termicznego. Proces taki nosi nazwę hoppingu aktywacyjnego i przewodnictwo zależy od temperatury [2]. Proces opróżniania pałpek z nośników ładunku nosi nazwę zjawiska Poole'a-Frenkela. Mechanizm ten opracowano dla materiałów krystalicznych i dla półprzewodników nieorganicznych [3]. Wielu eksperymentatorów posługuje się nim przy interpretacji wyników uzyskiwanych podczas badania warstw polikrystalicznych i amorficznych, czyniąc przy tym odpowiednie założenia. Z danych literaturowych wiadomo, że dla prądu płynącego przez objętość materiału z udziałem zjawiska Poole'a-Frenkela wartość $\ln I$ powinna być liniową funkcją $U^{1/2}$ i $d^{1/2}$. Wartość energii aktywacji (jonizacji pałpek) zależy także w sposób liniowy (maleje) od wartości przyłożonego do elektrod napięcia. W materiałach rzeczywistych, a szczególnie gdy wraz ze zmianą temperatury pomiaru badany polimer zmienia stany fazowe, trudno jest mówić o jednym mechanizmie przewodnictwa elektrycznego. Celem tej pracy było przeprowadzenie pomiarów przewodnictwa stałoprądowego chitozanu i octanu chitozanu oraz podjęcie próby określenia mechanizmów przewodnictwa elektrycznego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Przedmiotem badań był chitozan i octan chitozanu. Badano przewodnictwo elektryczne w zależności od grubości warstw użytego materiału oraz temperatury i wartości przyłożonego do elektrod napięcia. Do badań wykorzystano chitozan otrzymany z Morskiego Instytutu Rybackiego w Gdyni o stałej deacetylacji 73,316 % i lepkości 256 mPa·s. Cienkie warstwy użyte do badań otrzymywano w dwojaki sposób: 1) przez odwirowanie z roztworu (chitozan + 1 % roztwór kwasu octowego) lub 2) przez wylewanie na wcześniej przygotowane podłoże. Metody te dawały cienkie warstwy octanu chitozanu. Aby otrzymać chitozan cienkie warstwy octanu chitozanu poddawano sześćdziesięcio sekundowej kąpieli w 3 % roztworze NaOH, a następnie płukano i suszono. Grubość warstw poddanych badaniom wynosiła od 0,2 do 100 μm . Próbki były zaopatrzone w elektrody ze złota i aluminium. Zakres stosowanych temperatur zawierał się w granicach od 20 K do 325 K. Natężenie pól elektrycznych stosowanych w badaniach wahało się od 0 do 10^7 V/cm (10^9 V/m).

Rysunek 2 przedstawia sposób przygotowania próbek do badań. Jako podłoża użyto szkła BK-7. Elektroda dolna to cienkie paski złota napyłone próżniowo - rys.2a. Następnie nakładano warstwę polimeru metodą rozwirowania lub wylewania z roztworu - rys.2b. Dalszym etapem było trawienie zbędnych obszarów polimeru - rys.2c. Następnie przez próżniowe napylenie nakładano górną elektrodę z aluminium - rys.2d.



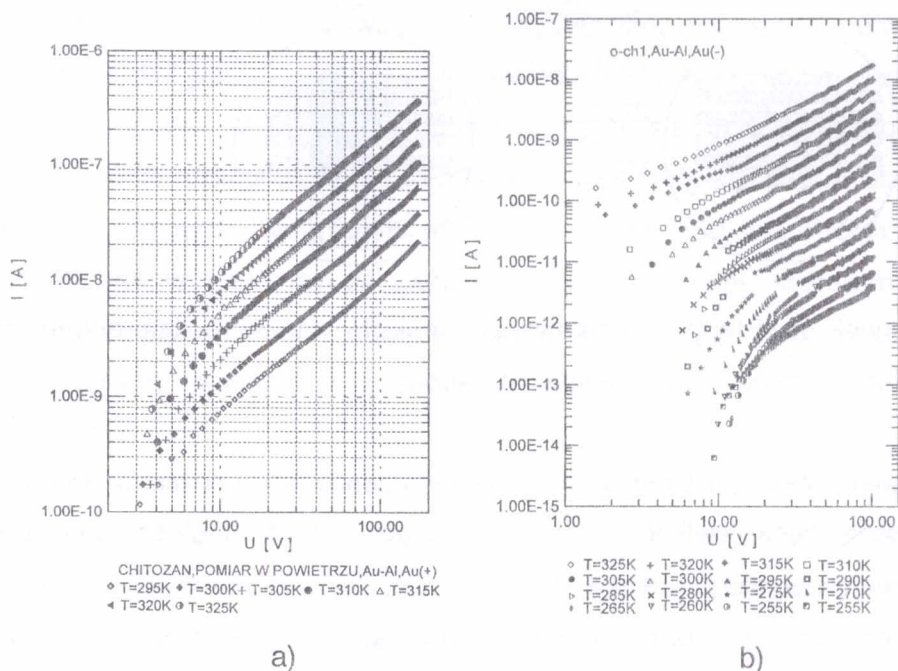
Rysunek 2. Etapy przygotowania cienkich warstw polimerowych do badania przewodnictwa elektrycznego.

Pomiar przewodnictwa stałoprądowego prowadzono w powietrzu i próżni. Obserwowana wielkość prądu płynącego przez objętość badanego materiału wynosiła od $1 \cdot 10^{-15}$ A do $1 \cdot 10^{-5}$ A. Przeprowadzono także pomiar prądów termicznie stymulowanych (TSC) oraz termicznej depolaryzacji (TSD) [4-7]. Aparatura pomiarowa użyta w eksperymencie była opisana w pracy [8].

REZULTATY I DISKUSJA

Duża ilość uzyskanych wyników pozwala spojrzeć na mechanizmy przewodnictwa stałoprądowego w cienkich warstwach amorficznych i polikrystalicznych w sposób bardzo szczegółowy. W rozważaniach zamieszczonych w tej pracy poruszane będą tylko najważniejsze (zdaniem autorów) mechanizmy przewodnictwa. W transporcie ładunku

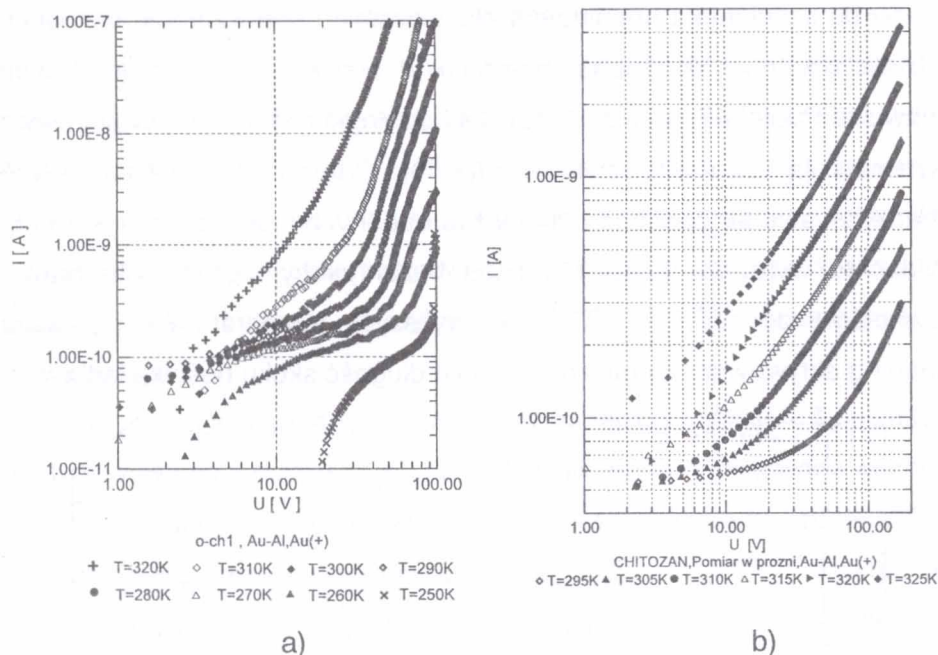
przez objętość badanych materiałów biorą udział różne mechanizmy przewodnictwa. Mechanizmy te zależą od rodzaju badanego polimeru, jego stanu fazowego, grubości, wartości pól elektrycznych, temperatury pomiaru oraz polaryzacji elektrod i rodzaju materiału użytego na elektrody. O mechanizmie innym niż omowy świadczy kształt charakterystyk prądowo-napięciowych (szczególnie w niskich temperaturach). Powyżej temperatury przejścia szklistego - T_g materiał posiada charakterystyki prawie omowe.



Rysunek 3. Zależność $I=f(U)$ we współrzędnych logarytmicznych dla chitozanu o grubości $14 \mu\text{m}$ w zależności od temperatury pomiaru chitozanu, pomiar w próżni; Au-Al.; Au(+)
 chitozanu, pomiar w powietrzu; Au-Al.; Au(+)

Z rysunku 3 widać wyraźnie, że przewodnictwo chitozanu w powietrzu znacznie wzrasta. Fakt ten sugeruje, że materiał ten może być użyty jako czujnik wilgoci bądź ciśnienia (badania w toku). Zmiana struktury

cząsteczkowej (z chitozanu na octan chitozanu) powoduje także zdecydowaną zmianę charakteru przewodnictwa oraz wpływa na wielkość prądu płynącego przez objętość badanych materiałów.



Rysunek 4. Zależność $I=f(U)$ we współrzędnych logarytmicznych dla octanu chitozanu przy różnej polaryzacji elektrod; $d=14\ \mu\text{m}$; Au-Al.

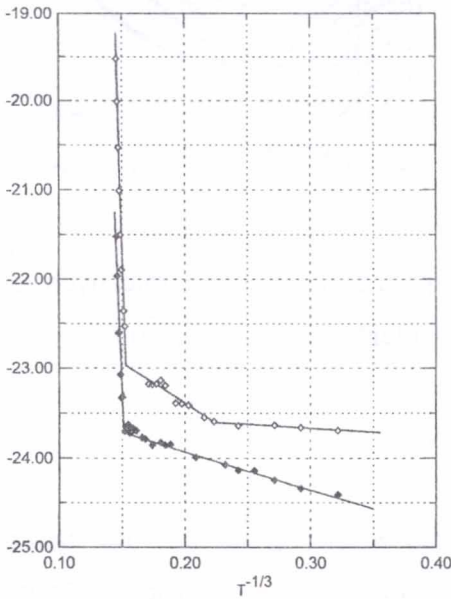
octan chitozanu dla Au(-), pomiar w próżni

octan chitozanu dla (+), pomiar w próżni

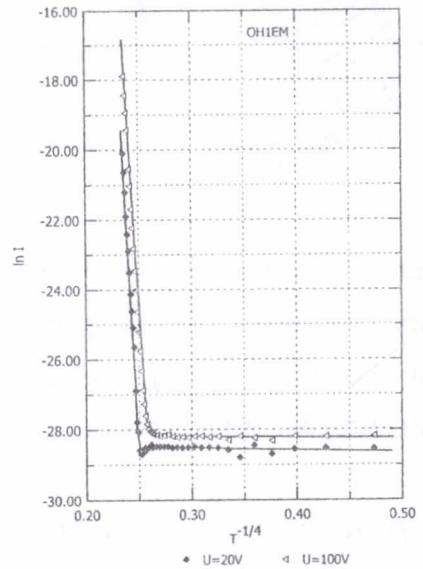
Analizując kształt charakterystyk prądowo-napięciowych dla octanu chitozanu można wnioskować, że na wielkość prądu płynącego przez objętość materiału ma wpływ temperatura pomiaru i polaryzacja elektrod. Kontakt złoto-badany materiał jest kontaktem wstrzykującym dziury, natomiast kontakt aluminium z badanym materiałem jest kontaktem blokującym.

W dalszej części pracy będzie podjęta próba wyjaśnienia mechanizmów transportu ładunku przez objętość badanego materiału oraz sposób wprowadzania nośników ładunku w obszar badanego materiału. W

zakresie temperatur od 20 K do 250 K głównym mechanizmem odpowiedzialnym za transport ładunku jest hopping bezaktywacyjny z udziałem efektu Poole'a-Frenkela. W temperaturach powyżej 250 K mamy do czynienia z hoppingiem aktywowanym termicznie ze wzrostem udziału objętości badanego materiału w przewodnictwie elektrycznym (zjawisko Poole'a-Frenkela) [9-12]. Za hoppingiem dwu- i trójwymiarowym przemawiają charakterystyki $\ln I=f(T^{-1/3})$ i $\ln I=f(T^{-1/4})$. Kształty tych charakterystyk są podobne dla obydwu badanych materiałów - rys.5a i b. Widać tu wyraźnie udział hoppingu bezaktywacyjnego (proste prawie równoległe do osi $T^{-1/3}$ i $T^{-1/4}$). W wyższych temperaturach przeważa hopping aktywowany termicznie - rośnie długość skoku nośnika ładunku.



a)



b)

Rysunek 5. Zależność $\ln I=f(T^{-1/3})$ oraz $\ln I=f(T^{-1/4})$ dla chitozanu i octanu chitozanu

chitozan, Au-Al.; Au(-), $d=14 \mu\text{m}$, pomiar w próżni

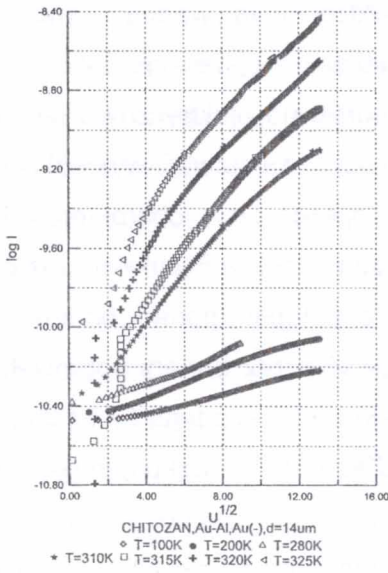
octan chitozanu, Au-Al.; Au(-), $d=30 \mu\text{m}$, pomiar w próżni

Hopping bezaktywacyjny potwierdzają bardzo małe wartości energii aktywacji procesu. Energie te są równe kT lub są mniejsze - rys.8 a i c.

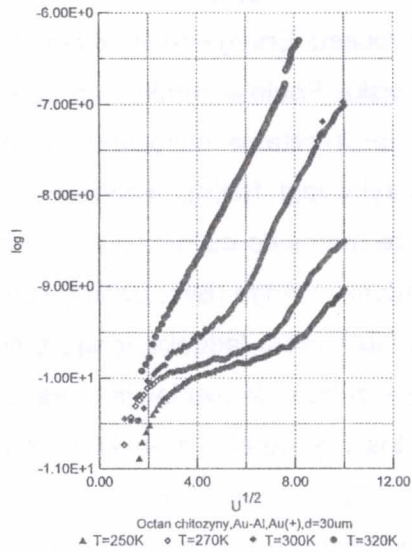
Udział zjawiska Poole'a-Frenkela w przewodnictwie elektrycznym tak w chitozanie jak i octanie chitozanu można udokumentować wykreślając charakterystyki $\log I=f(U^{1/2})$. Prostoliniowe części tych charakterystyk dowodzą, że mamy do czynienia ze zjawiskiem Poole'a-Frenkela - rys.6.

Nośniki ładunku mogą być generowane z pułapek ponad barierami potencjału lub nośniki ładunku mogą tunelować przez bariery potencjału oddzielające pułapki. Istnienie zjawiska tunelowania tego typu świadczy o dużej gęstości pułapek, a wykres $\log(I_d^2/U^2)=f(1/T)$ dokumentuje to zjawisko -rys.7.

Po zmianie fazowej badanych materiałów (przejście szkliste - $T_g \sim 200$ K) zaobserwowanej z metody TSD i DSC (wyniki będą publikowane później) zaobserwowano drastyczną zmianę oporności badanych materiałów i pojawienie się przewodnictwa samoistnego ($E_a \sim 0,9$ eV) - rys.8a. Na rys.9 przedstawiono zmianę oporności elektrycznej wraz z temperaturą. Poniżej 250 K widać zmianę oporności bez względu na zmianę pola elektrycznego polaryzującego próbkę.

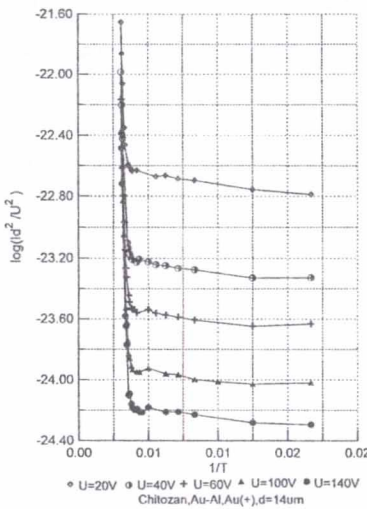


a)

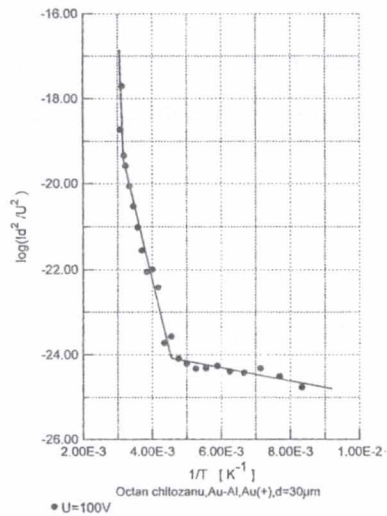


b)

Rysunek 6. Zależność $\log I = f(U^{1/2})$ dla chitozanu (a) i octanu chitozanu (b) - zjawisko Poole'a-Frenkela (pomiar w próżni).

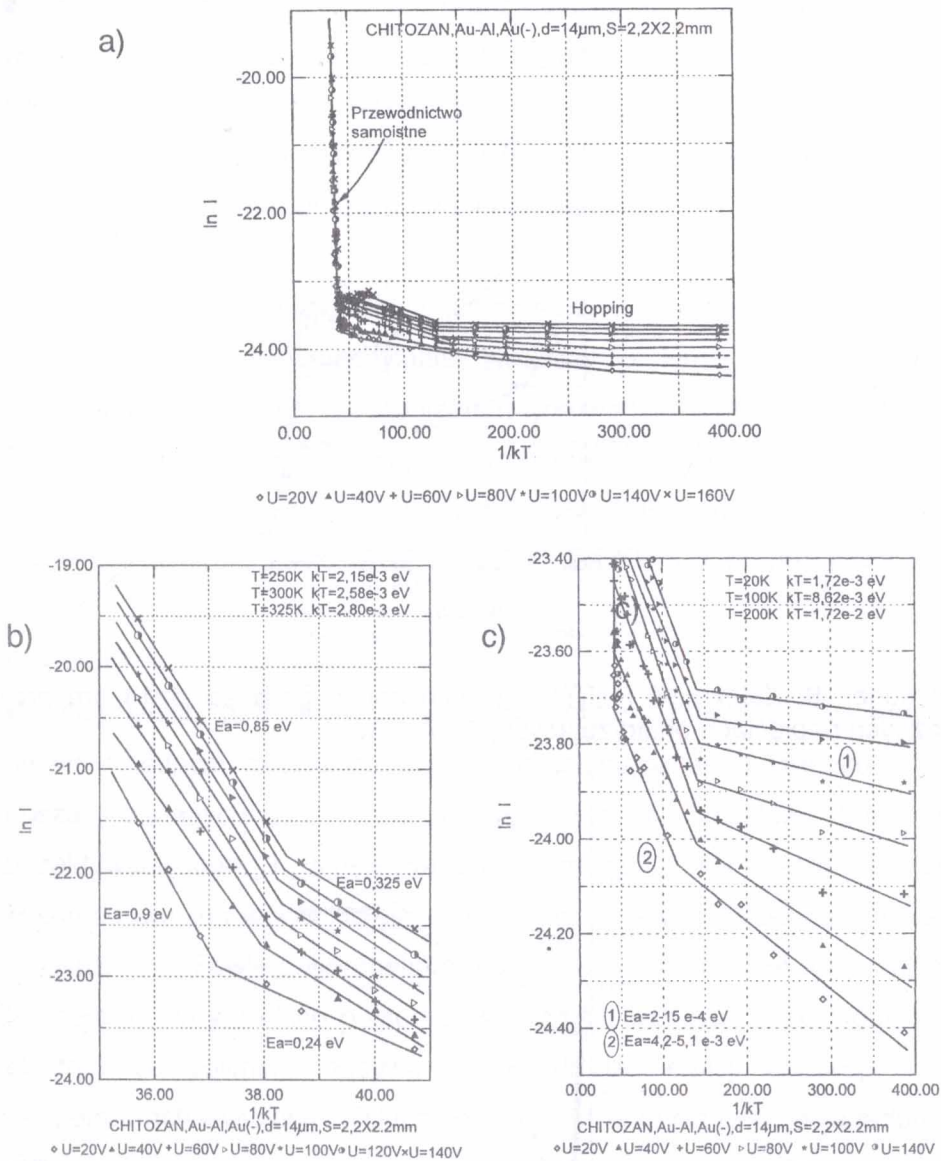


a)



b)

Rysunek 7. Zależność $\log(I d^2 / U^2) = f(1/T)$ dla chitozanu (a) i octanu chitozanu (b) - zjawisko Poole'a-Frenkela (tunelowanie międzybarierowe ładunku).

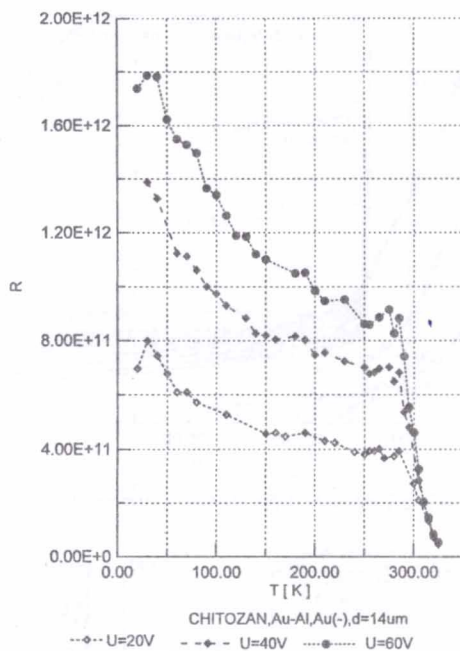


Rysunek 8. Zależność $\log I=f(1/kT)$ dla chitozanu (pomiar w próżni), grubość warstwy $d=14\mu\text{m}$, elektrody Au-Al.; Au(-)

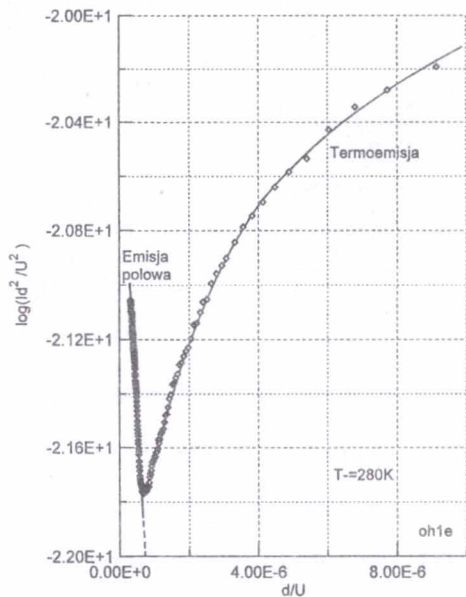
a) zależność $\ln I=f(1/kT)$ dla całego zakresu temperatur (20K-325K)

b) zależność $\ln I=f(1/kT)$ dla zakresu wysokotemperaturowego (250K-325K)

c) zależność $\ln I=f(1/kT)$ dla zakresu niskotemperaturowego (20K-250K)



Rysunek 9. Zależność $R=f(T)$ dla chitozanu o grubości $d=14\ \mu m$ przy różnych napięciach polaryzujących; Au-Al.; Au(-).



Rysunek 10. Zależność Fowlera-Nordheima $\log(I d^2 / U^2)=f(d/U)$ dla octanu chitozanu, elektrody Au-Al., Au(+); $d=30\ \mu m$, $T=280\ K$.

W celu wyjaśnienia sposobu wprowadzania nośników ładunku z elektrod w obszar badanych polimerów sporządzono wykresy Fowlera-Nordheima ($\log(|E^{-2})=f(E^{-1})$), gdzie $E=U/d$ - natężenie pola elektrycznego w Vm^{-1} (rys.10). Prowadzone pomiary dowodzą, że występuje wstrzykiwanie ładunku z elektrod do obszaru badanego materiału. Proces ten zachodzi w wysokich polach elektrycznych i niskich temperaturach. Zjawisko to zachodzi w drodze emisji polowej (ujemne nachylenie charakterystyki F-N na rys.10). Dodatnie nachylenie świadczy o tym, że w wysokich temperaturach głównym mechanizmem wprowadzania ładunku z elektrod w obszar badanego materiału jest termoemisja - rys.10. Prowadzone są badania ilościowe nad dalszym wyjaśnieniem mechanizmów przewodnictwa oraz zastosowaniem badanych polimerów naturalnych.

WNIOSKI

W materiałach polimerowych (chitozan, octan chitozanu) nie można mówić o jednym mechanizmie przewodnictwa transport ładunku przez obszar badanych polimerów odbywa się z udziałem hoppingu bezaktywacyjnego i aktywowanego termicznie na przewodnictwo stałoprądowe ma wpływ objętość materiału - zjawisko Poole'a-Frenkela z zależności Fowlera-Nordheima można wnioskować, że dla niskich temperatur i w wysokich polach elektrycznych wprowadzanie ładunku z elektrod do polimeru odbywa się w drodze emisji polowej, a w temperaturach wysokich i niskich polach elektrycznych generacja ładunku odbywa się w drodze termoemisji chitozan oraz octan chitozanu mogą być czujnikami ciśnienia i wilgotności (badania w toku)

LITERATURA

1. M. Mucha, *Macromol.Chem.Phys.*, 198, 471 (1997)
2. N. F. Mott, *Phil. Mag.*, 19, 835 (1969)
3. J. G. Simmons, *Phys Rev.*, 166, 912 (1968)
4. R. H. Buble, „*Photoconductivity of Solids*”, Wiley and Sons, New York (1960)
5. L. J. Grossweiner, *J.Appl.Phys.*, 24, 1306 (1953)
6. M. Mucha, *Macromol.Chem.Phys.*, 198, 471 - 481 (1997)
7. P. N. Murgatroyd, *Thin Solid Films*, 17, 335 (1973)
8. J. Świątek, S. Tkaczyk, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, 228, 195 - 200 (1993)
9. S. W. Tkaczyk, *Electron Technology*, 29, 2pp (1996)
10. S. W. Tkaczyk, T. Galiński, J. Świątek, *Adv.Mat. for Optics and Electron.*, 7, 87-91 (1997)
11. S. W. Tkaczyk, J. Świątek, *Solid State Cryst. In Optoelectron and Semicond.Technol.*, 3179 , p.184 (1997)
12. S. W. Tkaczyk, *Electron Technology*, 31, 3/4, pp.455-460 (1998)
13. S. W. Tkaczyk, *Electron Technology*, 31, 3/4, pp.461-467 (1998)