

UNIVERZITET U BEOGRADU
FIZIČKI FAKULTET

Blanka V. Škipina

**FOTODIELEKTRIČNE OSOBINE POLIMERA I
POLIMERNIH KOMPOZITA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2018.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICS

Blanka V. Škipina

**PHOTODIELECTRIC PROPERTIES OF
POLYMERS AND POLYMER COMPOSITES**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2018.

Mentor:

Dr Duško Dudić, viši naučni saradnik, INN „Vinča”

Članovi komisije:

Dr Duško Dudić, viši naučni saradnik, INN „Vinča”

Dr Dragana Cerović, viši naučni saradnik,

Visoka tekstilna strukovna škola za dizajn tehnologiju i menadžment

Prof. dr Jablan Dojčilović, redovni profesor,

Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu

Prof. dr Dušan Popović, vanredni profesor,

Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane:

Najveći dio ove teze urađen je u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, u Laboratoriji za Fiziku kondenzovanog stanja i fiziku materijala na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu i u Laboratoriji za polimerne materijale na *University Of The Free State, Phuthadithjaba* u Južnoafričkoj Republici.

Posebnu zahvalnost dugujem Ministarstvu za nauku i tehnologiju Republike Srpske, koje je obezbijedilo sredstva za opremanje Laboratorije za dielektrična mjerenja na Tehnološkom fakultetu u Banjaluci, u okviru konkursa za sufinansiranje programa obezbjeđivanja i održavanja opreme za naučnoistraživački rad iz 2015. godine.

Takođe zahvaljujem akademiku Dragoljubu Mirjaniću na nesebičnoj podršci i omogućavanju korišćenja opreme Akademije nauka Republike Srpske, analiza uzoraka SEM i analiza efikasnosti fotoćelija pomoću PV-KLA uređaja.

Mentoru dr Dušku Dudiću dugujem veliku zahvalnost za pomoć prilikom definisanja i izrade teze, kao i za veoma korisne savjete, diskusije i angažovanje koje je omogućilo da teza poprimi konačan oblik.

Zahvaljujem kolegici dr Dragani Cerović na podršci i brojnim savjetima u toku izrade ove teze.

Zahvaljujem prof. dr Riaan Luyt, prof. dr Hendrik Swart, dr Mart-Mari Duvenhage i njihovim saradnicima iz *National Physical Laboratory* na *University Of The Free State, South Africa*, na omogućenom boravku i saradnji iz koje se izrodilo cijelo jedno poglavlje ovog rada. Posebno zahvaljujem dr Julia Mofokeng na pomoći u pripremi i karakterizaciji uzoraka.

Zahvalnost dugujem i svojim kolegama sa Tehnološkog fakulteta u Banjaluci, a prije svih prof. dr Zoranu Kukriću za pomoć oko pripreme uzoraka, te na raznim korisnim eksperimentalnim i prijateljskim savjetima, kao i kolegama Miroslavu Dragiću i Mirjani Milošević, koji su uvijek bili tu da pomognu. Takođe zahvaljujem i kolegi Peri Sailoviću na realizovanim mjerenjima FTIR metode.

Zahvaljujem mojoj kumi Branki Gaković na lektorisanju teksta.

Na kraju najveću zahvalnost dugujem svom suprugu Igoru, koji je bio moja *desna ruka* pri rješavanju mnogih tehničkih problema u toku eksperimenta i dalje izrade teze, i bez čije nesebične ljubavi i pomoći ova teza ne bi imala kraj.

Fotodielektrične osobine polimera i polimernih kompozita

Rezime:

Predmet istraživanja u disertaciji su fotodielektrične osobine polimera i polimernih kompozita. U okviru disertacije prezentovane su dvije modifikovane metode dielektrične spektroskopije za određivanje površinskih i zapreminskih dielektričnih parametara polimernih kompozita. Dizajnirana je mjerna ćelija za fotodielektrična mjerenja u opsegu relativnih vlažnosti od 9% do 100%, kao i mjerna ćelija za zapreminska beskontaktna dielektrična mjerenja sa transparentnom gornjom elektrodom (staklo obloženo sa ITO). Proučavani su efekti UV-Vis zračenja, temperature, relativne vlažnosti i primjesa na dielektrične osobine polimernih materijala, kao i primjena ovih materijala u novom patentiranom tipu fotoćelije (P-2015/0529). Ispitivano je više tipova polimernih matrica: nepolarne (LDPE, iPP), polarne (PEO, PC, PBT, PVDF, PMMA) i biopolimerne matrice; kompozitni uzorci su pravljani sa različitim fotoaktivnim puniocima (Ag, Alq₃, CNT, ugljenik, ZnO, TiO₂, BaTiO₃, Fe₃O₄, Y₃(Al, Ga)₅O₁₂, emodin, ferocen, fenilfosfonska kiselina) kako bi se prepoznali kompoziti sa najpodesnijim osobinama za dizajniranje nove generacije jeftinijih i efikasnijih jednoslojnih fotoćelija. U eksperimentima su korišćene živine UV lampe talasnih dužina 256 nm i 365 nm, čija je snaga zračenja 1 Wm⁻² i LED lampe talasnih dužina: 620 nm; 520 nm; 440 nm i 395 nm i snage zračenja 17 Wm⁻², kao i LED lampe koje daju bijelu svjetlost.

Pogodnim modifikacijama metode dielektrične spektroskopije uspješno su detektovana fotoindukovana naelektrisanja u izučavanim polimernim materijalima. Rezultati fotodielektričnih mjerenja ukazuju da se ozračivanjem pomenutih materijala UV-Vis zračenjem snage reda par vati po kvadratnom metru uglavnom postižu relativne promjene komponenti AC provodnosti od nekoliko procenata, mjereno na sobnoj temperaturi. Uočene su promjene AC provodnosti usljed fototrapiranih naelektrisanja u nepolarnim polimerima kao što su LDPE i iPP, što do sada nije zabilježeno u literaturi. Takođe je ustanovljeno da polarni polimeri pokazuju nešto veće fotoindukovane provodnosti u odnosu na nepolarne polimere. Najveći fotoindukovani relativni porast konduktanse na sobnoj temperaturi uočen je kod LDPE/emodin kompozita, koji u zavisnosti od uslova mjerenja može da iznosi i više stotina procenata.

Dobijeni rezultati ukazuju da bi LDPE/emodin kompozit mogao naći primjenu u organskoj fotoelektronici. Izlaganje eksperimentalnih rezultata završava se prikazom prvih testova jednoslojne stimulirane fotoćelije; pokazano je da postoji mogućnost konverzije svjetlosne energije u električnu energiju koristeći vrlo jeftine materijale kao što je polietilen.

Ključne riječi: fotodielektrične osobine, dielektrična spektroskopija, polimerni kompoziti

Naučna oblast: Fizika

Uža naučna oblast: Fizika kondenzovane materije i statistička fizika

UDK broj:

Photodielectric properties of polymers and polymer composites

Abstract:

The subject of research in this dissertation is photoelectric properties of polymers and polymer composites. Within the dissertation, two modified methods of dielectric spectroscopy were presented for the determination of surface and volume dielectric parameters of polymer composites. The measuring cell is designed for photodielectric measurements in relative humidity range from 9% to 100%, as well as a measuring cell for volumetric non-contact dielectric measurements with transparent top electrode (ITO coated glass). The influences of UV-Vis radiation, temperature, relative humidity and fillers on the dielectric properties of polymer materials have been researched, as well as the application of these materials in the new patented photocell type (P-2015/0529). Several types of polymer matrices were tested: nonpolar (LDPE, iPP), polar (PEO, PC, PBT, PVDF, PMMA) and biopolymer matrices; composite samples were made with various photoactive fillers (Ag, Alq₃, CNT, Carbon, ZnO, TiO₂, BaTiO₃, Fe₃O₄, Y₃(Al, Ga) ₅O₁₂, emodine, ferrocene, phenylphosphonic acid) to find composites with most promising properties for designing a new generation of cheaper and more efficient single-layer photocells. In experiments were used Mercury based UV lamps with 256 nm and 365 nm wavelengths, with a radiation power of 1 Wm⁻², and LED wavelengths of 620 nm; 520 nm; 440 nm and 395 nm and radiation power of 17 Wm⁻², as well as white LED lamp. The irradiation power was determined using the MINI-KLA PV I-V Curve Analyzer INGENIEURBURO Mencke & Tegtmeier.

Using suitable modifications of the dielectric spectroscopy method, photoinduced charges in the studied polymer materials have been successfully detected. The results of photodielectric measurements indicate that in these materials by irradiating with UV-Vis light, with power of few watts per square meter, the relative changes of the AC conductivity components of several percent are generally achieved, measured at room temperature. Changes in AC conductivity due to phototrapped charge in non-polar polymers such as LDPE and iPP were noticed, which has not been recorded in the literature so far. It has also been found that polar polymers exhibit slightly greater photoinduced conductivity than nonpolar polymers.

The largest photoinduced relative increase in conductivity at room temperature was observed in the LDPE/emodin composite, which, depending on the measurement conditions, could go up to a few hundreds of percent. The obtained results indicate that LDPE/emodin composite could find application in organic photoelectronic. The presentation of experimental results ends with the first tests of a single-layer stimulated photocell, it has been shown that there is a possibility of converting light energy into electricity using very cheap materials such as polyethylene.

Key words: photodielectric properties, dielectric spectroscopy, polymer composites

Scientific field: Physics

Research area: Condensed matter physics and statistical physics

UDK number:

Sadržaj

1. Uvod	1
1.1. Struktura doktorske disertacije.....	3
1.2. Motivacija	4
1.3. Fotoaktivni materijali danas.....	4
2. Teorijski osvrt.....	7
2.1. Polimeri i polimerni kompoziti	7
2.1.1. Poliestar	8
2.1.2. LDPE/Emodin kompozit	8
2.1.3. PMMA/Alq3 kompozit.....	9
2.1.4. Biopolimerni kompoziti.....	11
2.1.5. Polimerni kompoziti sa nanotubama	13
2.2. Fotodegradacija polimernih materijala	14
2.3. Promjene u polimerima nastale pod uticajem vlage	17
2.4. Fotofizičke osobine polimernih materijala	18
2.4.1. Fotoindukovana električna provodnost	18
2.4.2. Elektronski pobuđeni procesi	19
2.4.3. Elektronska struktura polimernih materijala	21
2.4.4. Prenos naelektrisanja	23
2.4.5. Zonski transport.....	24
2.4.6. Preskočni transport	25
2.4.7. Međumolekulski transfer energije	27
2.5. Modeli dielektrične provodnosti polimernih kompozita.....	29
2.5.1. Polimer/CNT kompoziti sa dobrom distribucijom nanotuba	32
2.5.2. Polimer/CNT kompoziti sa slabom distribucijom nanotuba	34
2.6. Dielektrična spektroskopija.....	35

2.6.1.	Uvod	35
2.6.2.	Dielektrične relaksacije	35
2.6.3.	Impedansni formalizam	37
2.6.4.	Temperaturska zavisnost provodnosti	38
2.6.5.	Dielektrični odziv u polimernim materijalima	39
2.6.6.	Efekat apsorpcije vlage na relaksacionu aktivnost polimera.....	40
2.6.7.	Mjerenje AC provodnosti	40
2.7.	Solarne ćelije i fotosenzori.....	41
2.7.1.	Prednosti fotonaponskih uređaja	42
2.7.2.	Istorijski pregled	42
2.7.3.	Princip rada polimernih solarnih ćelija.....	43
2.7.4.	Solarne ćelije senzitivirane bojama (DSSC - <i>dye-sensitized solar cells</i>)	45
2.7.5.	Foto senzori	47
3.	Eksperimentalni dio.....	49
3.1.	Priprema uzoraka	49
3.1.1.	LDPE kompoziti	49
3.1.2.	iPP/Ag nanokompozit.....	50
3.1.3.	Polimetilmetakrilat/Alq3 kompozit	50
3.1.4.	Kompoziti sa PVDF	51
3.1.5.	Biopolimerni kompoziti.....	51
3.1.6.	Polikarbonat/CNT i polibutilen tereftalat/CNT kompoziti.....	53
3.1.7.	Poliestar PES	53
3.2.	Eksperimentalne metode	54
3.2.1.	Furije transform infracrvena spektroskopija (FTIR)	54
3.2.2.	Mjerenje fotodielektričnih osobina polimera	55

3.3. Eksperimentalne procedure.....	57
3.3.1. Fotodielektrične osobine LDPE, iPP, LDPE kompozita, PVDF kompozita i celuloze modifikovane sa ZnO i C česticama	57
3.3.2. Fotodielektrične osobine i provodno temperaturski koeficijenti poliestar tkanine	58
3.3.3. Površinske dielektrične i fotodielektrične osobine LDPE/emodin	59
3.3.4. Fotodielektrične osobine PEO/alginat hibridnih kompozita	60
3.3.5. Fotodielektrične osobine papira modifikovanih sa TiO ₂ i različitim antocianima.	60
3.3.6. Temperaturska zavisnost površinskih dielektričnih osobina polimernih nanokompozita sa karbonskim nanotubama	62
4. Rezultati i diskusija	63
4.1. Fotodielektrične osobine polimera.....	63
4.1.1. Fotodielektrične osobine LDPE i iPP	63
4.1.2. Fotodielektrične osobine i provodno temperaturski koeficijenti poliestar tkanine	66
4.2. Fotodielektrične osobine polimernih kompozita.....	71
4.2.1. Ispitivanje površinskih dielektričnih i fotodielektričnih osobina LDPE/emodin kompozita.....	71
4.2.2. Fotodielektrične osobine LDPE/ferocen, LDPE/fenilfosfonska kiselina i LDPE/itrijum aluminijum galijum oksid	79
4.2.3. Fotodielektrične osobine PVDF/ BaTiO ₃ i PVDF/ Fe ₃ O ₄	81
4.2.4. Uticaj nanočestica srebra na fotodielektrične osobine iPP	83
4.2.5. Fotodielektrične osobine kompozita PMMA/Alq ₃	84
4.3. Fotodielektrične osobine biopolimernih kompozita	90

4.3.1. Uticaj vlage na fotodielektrične osobine papira pripremljenih od celuloznih vlakana modificiranih sa polietileniminom, TiO_2 i različitim antocianima	90
4.3.2. Fotodielektrične osobine papira modificiranih sa polietileniminom, ZnO i C česticama.....	105
4.3.3. Fotodielektrične osobine blende PEO/alginat modificirane sa ZnO i Cu česticama pri različitim relativnim vlažnostima	107
4.4. Fotodielektrične osobine polimernih kompozita sa karbonskim nanotubama	116
4.4.1. Površinske AC osobine PC/CNT i PBT/CNT kompozita	117
4.4.2. Površinske fotodielektrične osobine.....	119
4.4.3. Uticaj temperature na površinsku konduktansu	121
4.5. Jednoslojna stimulirana polimerna fotoćelija	123
5. Zaključak	128
6. Literatura	133

1. Uvod

Polimerni kompoziti (PK) su predmet intenzivnog istraživanja i razvijanja, kako u nauci tako i u industriji, jer pokazuju veoma širok spektar primjenljivosti. PK nalaze u praksi najveću primjenu kao konstrukcioni materijali u građevinarstvu i elektroindustriji zbog svojih dobrih mehaničkih i termo/elektroizolacionih osobina. Međutim, u ovom vijeku, otkrivanjem novih, atraktivnih punilaca kao što su: organske boje, karbonske nanotube i druge čestice reda nanometra, polimerni kompoziti nalaze sve veću primjenu u oblasti elektromagnetne zaštite, izrade senzora i fotoćelija [1-4]. Zahvaljujući različitim mehaničkim, toplotnim i električnim osobinama čestica punilaca i polimernih matrica, moguće je dizajnirati polimerne kompozite tačno određenih osobina, koji se mogu koristiti u veoma zahtjevnim aplikacijama.

Polimerni kompoziti svakodnevno nalaze nove oblasti primjene u elektroindustriji, tako da je veliki broj istraživanja usmjeren ka električnoj karakterizaciji ovih materijala i uspostavljanju modela električne provodnosti, jer još uvijek nije postavljen univerzalan model koji opisuje ovu fizičku osobinu polimernih kompozita. Za efikasan rad modernih optoelektronskih uređaja, kao što su organske LE diode (*organic light-emitting diode OLED*), tranzistori (*field-effect transistor FET*) i organskim bojama senzitivirane solarne ćelije (*Dye sensitized solar cells DSSC*), potrebno je poznavanje mehanizama prenosa naelektrisanja i kontrola kretanja nosilaca naelektrisanja. Zato je od najvećeg značaja za dizajniranje materijala sa novim i/ili poboljšanim osobinama razumijevanje procesa koji određuju prenos naelektrisanja. Da bi se razumjeli različiti režimi prenosa nosilaca naelektrisanja, potrebno je upoznati se sa relevantnim fotofizičkim procesima u polimernim kompozitima. Provodnost tradicionalnih poluprovodnika [5] (silicijum, germanijum i drugi) kreće se između 10^{-8} S/m do 10^{-2} S/m. Pritom pokretljivost nosilaca naelektrisanja iznosi i do $1000 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$; energijski gep (razlika energije valentne i provodne zone) može biti veoma nizak; na primjer kod silicijuma je vrijednosti 1,1 eV [6], što odgovara apsorpcionoj granici od oko 1100 nm. Pomenuto omogućava da se fotoindukovana provodnost kod nekih poluprovodnika može izazvati već primjenom infracrvenog zračenja. Energijski gep kod najvećeg dijela organskih polimera je izuzetno velik, 7 eV i više [7, 8], te primjena

zračenja dovoljne energije da se taj gep prevaziđe najčešće dovodi do degradacije polimera [9, 10]. Međutim, poznato je da organski polimer može postati poluprovodnik ako se u njemu generiše naelektrisanje, bilo injekcijom sa elektroda, dodavanjem različiti punilaca ili npr. UV/Vis zračenjem. [11-13].

Fotodielektrične osobine PK nisu dovoljno istražene i u postojećoj literaturi se čak ne mogu naći podaci o fotodielektričnim osobinama najjednostavnijih polimera kao što su polietilen (PE) i polipropilen (PP). Istraživanja predstavljena u ovoj tezi imaju važnost kako zbog moguće primjene ovih materijala u oblasti fotoćelija, tako i zbog samog poznavanja uticaja zračenja na njihove električne osobine [9-11, 13-24]. U svojoj raznovrsnoj primjeni PK se koriste veoma često u vanjskim uslovima, zbog čega je bitno ispitati i uticaje temperature i vlage na njihove fotofizičke osobine [25-32].

U disertaciji su korišćeni PK sa različitim polimernim matricama (nepolarnim, polarnim, provodnim i biopolimernim) i različitim puniocima (nanočestice, nanotube, organske i neorganske boje). Metodom dielektrične spektroskopije u frekventnom opsegu od 20 Hz do 120 kHz mjerene su vrijednosti konduktanse i susceptanse polimernih matrica. Utvrđene su fotoindukovane promjene AC provodnosti pri različitim uslovima osvjjetljavanja.

Korišćene su metode površinske dielektrične spektroskopije, u kojoj su elektrode postavljene na površinu uzorka u obliku saća, i zapreminske beskontaktna dielektrične spektroskopije. Kao elektrode su korišćeni grafit, aluminijum i bakar. Uzorci su zračeni elektromagnetnim zračenjem različitih talasnih dužina [256 nm; 365 nm; 395 nm; 440 nm; 560 nm; 620 nm i UV-Vis lampom punog spektra (od 400 do 700 nm)] i različite snage zračenja (1 W/m^2 za UV lampu i 17 W/m^2 za Vis LED lampe). Vrijeme trajanja zračenja variralo je od 24 sekunde do 90 minuta. Za neke polimerne kompozite analiziran je uticaj vlage i temperature na fotodielektrični odziv.

Osnovni cilj disertacije je dobijanje novih saznanja koja treba da doprinesu boljem razumijevanju uticaja UV-Vis zračenja na dielektrične osobine polimernih kompozita baziranih na organskim polimerima. Razumijevanje procesa stvaranja trapiranog, vezanog ili slobodnog naelektrisanja usljed UV-Vis zračenja u pomenutim sistemima može pomoći da ovi jeftini materijali nađu primjenu u izradi fotoćelija novije generacije. Novu generaciju predstavljaju fotoćelije koje najčešće karakteriše

jednostavan dizajn i niski troškovi proizvodnje, kao što su razne organske fotoćelije [20], solarne ćelije senzitivirane organskim bojama (DSSC) [33] ili nova tehnička rješenja [34]. Postoje realna očekivanja da bi pomenute fotoćelije mogle postati jeftina zamjena za fotoćelije zasnovane na klasičnim poluprovodnicima. Kao primjer da veoma jeftini i jednostavni polimeri mogu biti korišćeni za konverziju svjetlosne energije u električnu, u potpoglavlju 4.5. predstavljeni su prvi rezultati dobijanja fotostruja u polietilenu koristeći novi tip fotoćelije, zasnovane na kolekciji struja koje potiču od relaksacija fotoindukovanih naelektrisanja (P-2015/0529).

1.1. Struktura doktorske disertacije

Ova disertacija je podijeljena u šest cjelina: Uvodni dio, Teorijski osvrt, Eksperimentalni dio, Rezultati i diskusija, Zaključak i Literatura.

U Uvodnom dijelu jasno su navedeni predmet i cilj disertacije, uz stavljanje akcenta na ono što je do sada urađeno na ovu temu, kao i razlozi, tj. motivacija za izradu disertacije.

Teorijski dio je podijeljen u nekoliko potpoglavlja u kojima su opisani polimerni materijali i uticaj zračenja na njihove fizičko-hemijske osobine; izložena je teorija o fotoindukovanoj električnoj provodnosti polimera, elektronski pobuđenim procesima i prenosu naelektrisanja u polimernim materijalima; opisani su modeli dielektrične provodnosti polimernih kompozita; prikazana je metoda dielektrične spektroskopije (DS); teorija dielektričnog odziva u polimernim materijalima; opisano je mjerenje AC provodnosti i date su osnove teorije na kojoj se zasnivaju fotoćelije.

U Eksperimentalnom dijelu dat je opis načina pripreme uzoraka korišćenih u disertaciji, kao i opisi eksperimentalnih metoda (FTIR i DS) i eksperimentalnih procedura. Opisane su i šematski prikazane metode za površinska fotodielektrična mjerenja i zapreminska beskontaktna fotodielektrična mjerenja.

U poglavlju Rezultati i diskusija izloženi su rezultati mjerenja i diskusija u nekoliko potpoglavlja. U posljednjem potpoglavlju, pod nazivom Jednoslojna stimulirana fotoćelija, opisan je dizajn jednoslojne fotoćelije u koju je kao radni materijal postavljen polietilen niske gustine (LDPE).

Doktorska disertacija završava poglavljem Zaključci, u kome su navedeni najvažniji zaključci ove teze i na kraju je naglašeno šta bi trebalo da bude nastavak ovih istraživanja.

1.2. Motivacija

Konverzija solarne energije u električnu energiju je u fokusu interesovanja velikog broja naučnika. Zbog problema uzrokovanih upotrebom fosilnih goriva, poželjna je upotreba obnovljivih i ekološki prihvatljivih izvora energije. Glavna prepreka za široku upotrebu ovih izvora energije je visoka cijena električne energije proizvedene na taj način, a u poređenju sa cijenama električne energije iz klasičnih izvora. Dostizanjem efikasnosti konverzije od 10% postignut je značajan tehnološki progres u razvoju organskih fotonaponskih (OPV) solarnih ćelija na bazi polimera. Glavni razlog zašto OPV solarne ćelije nisu našle širu primjenu su izraženi procesi degradacije ugrađenih materijala [3, 20]. Novu generaciju fotoćelija predstavljaju polimerne fotoćelije koje karakteriše jednostavan dizajn i niski troškovi proizvodnje. Može se pretpostaviti da zbog ovih osobina polimerne fotoćelije mogu postati jeftina zamjena za fotoćelije zasnovane na klasičnim silicijumskim poluprovodnicima.

1.3. Fotoaktivni materijali danas

Eksploatacija i korišćenje novih izvora energije jedan je od najvažnijih izazova današnjice. Proces konverzije svjetlosti u električnu energiju može značajno doprinijeti održivom snabdijevanju energijom. Više stotina miliona godina unazad u prirodi se dešavaju procesi konverzije energije Sunca, kao što je npr. fotosinteza. Generalno, može se reći da su razni fotohemijski procesi značajno uticali na kompletnu geološku istoriju naše planete.

U zavisnosti od materijala, apsorpcija svjetlosti izaziva fizičke i/ili hemijske promjene u njihovoj strukturi. Apsorpcija UV-Vis zračenja dominantno se odvija u elektronskim omotačima molekulskih ili atomskih struktura. Način na koji apsorpcija svjetlosti utiče na materijal zavisi od njega samog, tj. od kvantnomehaničkog stanja elektrona koji se pobuđuje kvantom svjetlosti i bliskog okruženja tog elektrona. U metalima apsorpcija svjetlosti se odigrava u provodnoj zoni; kod čistih poluprovodnika,

a zbog male koncentracije provodnih elektrona, svjetlost apsorbuju uglavnom vezani elektroni, a što važi i za sve ostale materijale niske električne provodnosti. Fotopobuđeni elektroni mogu da napuste materijal u kome se nalaze, zatim da se zadrže u provodnoj zoni tog materijala ili da zauzmu neku energijsku poziciju ispod provodne zone (elektronski trapovi). U sva tri slučaja fotopobuđeni elektroni mogu da izazovu trenutnu ili naknadnu hemijsku reakciju u materijalu ili njegovom okruženju. Neradijativna relaksacija fotopobuđenih elektrona izaziva zagrijavanje materijala i doprinosi i fizičkim promjenama, kao što je na primjer rekristalizacija. Ukoliko se fizičko-hemijska promjena u materijalu, nastala usljed osvjetljavanja, može koristiti za neku namjenu ili proces, takav materijal možemo svrstati u grupu fotoaktivnih materijala. Među najpoznatije fotoaktivne materijale, pored tradicionalnih (silicijum, CdTe...), ubrajamo i: cink oksid, titanijum dioksid, različite proteine, organske boje, terarilen, difluoroboramil, azobenzen itd. [35-44]. Funkcionalnost materijala usljed apsorpcije svjetlosti može se iskoristiti u različite svrhe: u fotohemiji (uređaji za fotokatalizu, prečišćavanje vazduha, reaktori za remedijaciju vode, čišćenje površina i slično [45, 46]); u optici; biomedicini (fotodinamička terapija [47]); holografiji [48]; za fotosenzore [4, 49], i naravno za proizvodnju energije usljed apsorpcije svjetlosti, što je suštinski princip rada fotonaponskih uređaja svih generacija [42-44, 50].

Zbog dostizanja efikasnosti konverzije svjetlosne energije u električnu od 10%, organske solarne ćelije postaju veoma interesantan predmet istraživanja [50]. Funkcionalnost ovih ćelija je veoma slična klasičnim poluprovodničkim (p-n) fotoćelijama. Solarne ćelije senzitivirane organskim bojama (*Dye-sensitized solar cell*, *DSSC*) posebno su zanimljiva grupa fotoćelija. Kod ovih ćelija su skupi i obično toksični poluprovodni materijali zamijenjeni sa dispergovanim bojama na površinama metalnih oksida (TiO_2 , ZnO , SnO_2). Princip rada DSSC baziran je na apsorpciji kvanta svjetlosti i formiranju eksitona u molekulima boja. Ovaj proces je praćen transferom pobuđenog elektrona sa molekula boje u provodnu zonu metalnog oksida [2, 51] koji je u direktnom kontaktu sa elektrodom.

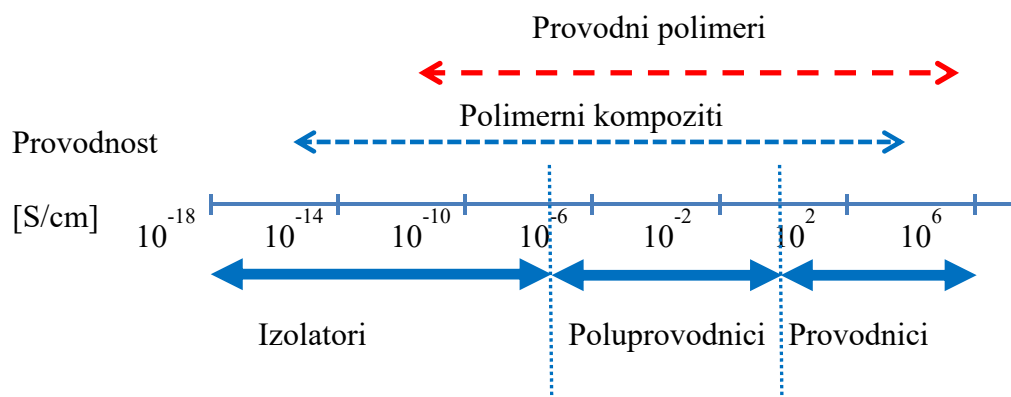
Istraživači u najnovijim istraživanjima intenzivno tragaju za fotoaktivnim materijalima koji bi povećali efikasnost i produžili vrijeme trajanja DSSC [3, 20, 52-54], istovremeno dizajniraju hibridne fotoaktivne materijale koristeći mnogo stabilnije i kruće molekule boja koje različito interaguju sa kvantom elektromagnetnog zračenja.

Hibridni materijali, koji su sastavljeni od različitih komponenata, posjeduju određene osobine bolje od osobina standardnih materijala i kao takvi se primjenjuju u različitim oblastima od optike do biomedicine [47]. Od velikog su interesa boje koje stvaraju vještački efekat antene koja jednosmjerno prenosi energiju [47]. Čestice apsorbiraju upadno zračenje na jednoj strani i prenose ga na drugu stranu, što se može iskoristiti u dizajniranju solarnih ćelija. Napravljeni su hibridni materijali koji fotogenerišu singlet kiseonik $^1\text{O}_2$, koji je sposoban da uništi nepoželjne ćelije pod djelovanjem sunčeve svjetlosti. Oni se mogu koristiti u biomedicini, tj. teragnostici [47]. Proteklih nekoliko godina istraživanja su usmjerena prema novim fotoosjetljivim materijalima baziranim na organo-metal kompleksima (npr. organo-iridijum kompleksi) [47], kao i polimernim materijalima na bazi fotoaktivnih azobenzen materijala koji su našli primjenu u holografici [48]. Takođe, veoma intenzivno se radi na razvoju fotoaktivnih materijala sa većom efikasnošću i dužim vremenom trajanja [45, 46].

2. Teorijski osvrt

2.1. Polimeri i polimerni kompoziti

Polimeri i polimerni kompoziti (PK) su materijali koji se koriste praktično u svim granama industrije. Proteklih godina je primjenom PK postignut značajan tehnološki progres u oblasti elektronike i biomedicine [55]. Zahtjevi industrije za boljim i jeftinijim sirovinama stavili su PK na prvo mjesto materijala po obimu istraživanja prema zahtjevima tržišta. PK imaju niz prednosti u odnosu na druge konvencionalne materijale, a to su prije svega dobra cijena, jednostavna izrada, mala gustina i naravno mogućnost širokog opsega modifikovanja fizičkih i hemijskih osobina. Na Slici 1. prikazane su vrijednosti električnih provodnosti polimera i PK.



Slika 1. Provodnost polimernih kompozita i provodnih polimera u poređenju sa klasičnim izolatorima, poluprovodnicima i provodnicima.

Velike nade polažu se u polimerne kompozite, a posebno polimerne nanokompozite za tehnološke primjene u budućnosti. Različiti punioci (nanotube, organske boje, nanočestice) poboljšavaju provodne osobine PK, a u isto vrijeme ne narušavaju značajno unutrašnju strukturu polimera. Pogodnim izborom mehaničkih, toplotnih i optičkih osobina punilaca, moguće je dizajnirati multifunkcionalne PK za veoma sofisticirane primjene. Primjena PK širi svoje granice, tako da se istraživanja nastavljaju prema veoma interesantnim primjenama, npr.: jaka i veoma lagana vlakna za izradu nosivih (odjevnih) elektronskih uređaja, elektrode za ekrane osjetljive na dodir, gasni senzori, optoelektronski uređaji, kao i fotoćelije.

Kratak opis fizičkih osobina i funkcionalnosti važnijih materijala koji su izučavani u ovoj tezi dat je u narednim potpoglavljima.

2.1.1. Poliestar

Poliestri imaju odlične električne, mehaničke i toplotne osobine, kao i nisku apsorpciju vlage i dobru hemijsku stabilnost. Ova kombinacija osobina privukla je pažnju mnogih istraživača, tako da se danas intenzivno izučavaju dielektrične osobine poliestar tkanina za raznovrsnu primjenu od elektromagnetne zaštite, fotonaponskih baterija do primjene u oblasti senzora [56-59]. Zbog velikog odnosa površine i zapremine, tekstilni materijali su veoma osjetljivi na ambijentalne uslove, kao što su temperatura, relativna vlažnost sredine i UV-zračenje [19, 31, 32, 60-62]. Budući da je kod ovih materijala fotodegradacija prije svega površinski efekat, postoji potreba za poznavanjem njihovih površinskih fotodielektričnih osobina. Hemijske promjene nastale usljed UV zračenja polimera rezultat su nekoliko kompleksnih procesa koji uključuju kombinovane efekte UV zračenja i oksidacije. Kada kvant svjetlosti, tj. foton interaguje sa molekulima iz polimernog lanca može doći do eksitacije u nekim dijelovima polimernih molekula. Polimerni materijali apsorbiraju fotone kraćih talasnih dužina, visokih energija, koji imaju veliku vjerovatnoću da prekinu hemijske veze u polimeru usljed čega može doći do smanjenja elastičnosti i čvrstoće materijala, kao i povećanja kristaliničnosti. Najizraženije destruktivne promjene usljed UV zračenja zabilježene su kod poliamida, zatim slijede vuna, pamuk; a najmanje destruktivne promjene primijećene su kod poliestra. UV apsorberi koriste se kao aditivi u polimerima, tako da se destruktivni efekat UV zračenja može kontrolisati [63]. Trenutno se intenzivno radi na razumijevanju efekata UV-Vis zračenja (nedestruktivnog) na polimerne kompozite radi mogućih primjena u oblasti senzora i solarnih ćelija. Iako je veliki broj istraživanja povezan sa razumijevanjem hemijskih promjena u polimerima nastalih usljed UV zračenja, još uvijek nije jasan njegov uticaj na dielektrične osobine polimera i provodno temperaturske koeficijente (TCC_G i TCC_B).

2.1.2. LDPE/Emodin kompozit

Falopija japonika (*Fallopia japonica*) je višegodišnja biljka koja je svrstana u familiju *Polygonaceae*. Široko je rasprostranjena u Aziji i Sjevernoj Americi. F. japonika se intenzivno istražuje od kad je otkriveno da sadrži visoku koncentraciju fenola. Emodin je jedan od antrakinona koji se dobija iz F. japonike i veoma je zanimljiv istraživačima; prije svega zbog veoma dobrih farmakoloških osobina, kao što

su antitumor efekat, imunološke, antimikrobne, antidijabetske i antiupalne osobine [64-68].

Polietilen niske gustine (LDPE) pokazuje veliku upotrebnu vrijednost, uglavnom zbog veoma dobrih električnih i hemijskih osobina uz dobru kombinaciju mehaničkih osobina, a naravno i niske cijene. Postoji dosta novijih istraživanja na temu mehaničkih, toplotnih i električnih osobina LDPE kompozita [69-75].

Dok je LDPE, kao nepolaran polimer, veoma dobar električni izolator, provodnost LDPE kompozita može dostići vrijednosti bliske provodnostima metala [69, 76]. U radu [69] Kazimi i koautori izmjerili su provodnost blende LDPE/PANI nanovlakana oko 10^{-4} S/cm. Sabet i koautori [76] su pokazali da električna provodnost LDPE raste devet redova veličine dodavanjem nanotuba od 0-10 wt%.

Emodin je organska molekula koja posjeduje delokalizovane π -elektrone i može apsorbovati vidljivu svjetlost, kreirati fotogenerisana naelektrisanja i prenositi ta naelektrisanja [20]. Na osnovu pregledane literature, nije nađen rad gdje je emodin korišćen kao punilac u LDPE matrici. Imajući u vidu strukturu emodina, njegovu polarnost zbog prisustva hidroksilnih grupa, kao i prisustva π -elektrona zbog dvostrukih veza u prstenu, LDPE/Emodin kompozit je potencijalno interesantan, ekološki prihvatljiv, fotoaktivni materijal.

2.1.3. PMMA/Alq3 kompozit

Iz godine u godinu raste potreba za termoplastičnim polimernim materijalima, kao što su polikarbonat PC i polimetilmetakrilat PMMA, prije svega zbog njihove male gustine i visoke transparentnosti (uporedive sa neorganskim staklima). PMMA je zbog odličnih optičkih osobina jedan od najčešće korišćenih termoplastičnih polimera u industriji. Pored toga što skoro bez gubitaka (transparentnost 92%) propušta svjetlost u opsegu od 360 nm do 1000 nm, otporniji je na udar i razbijanje od neorganskih stakala, a i uticaj spoljašnjih uslova je relativno dobar. Takođe, PMMA ima veoma malu toplotnu provodnost. Međutim, kao i drugi polimerni materijali, PMMA degradira pod uticajem UV zračenja, tako da je neophodno korišćenje UV apsorbera kako bi se riješio problem stabilnosti polimera u spoljašnjim uslovima. U cilju modifikovanja optičkih osobina često se u PMMA zbog širokog energijskog procjepa dodaju oksidi titanijuma i cinka. PMMA materijali koriste se i u medicini, uglavnom za izradu sočiva i proteza

[77, 78], a koristi se i za izradu štampanih ploča [79]. Pобољшanje optičkih i mehaničkih osobina PMMA dodavanjem različitih punilaca opisano je u velikom broju radova [77, 80-84].

U radovima je zabilježeno i povećanje električne provodnosti PMMA dodavanjem različitih punilaca [85-88]. Tanwar i koautori su u PMMA dodavali FeCl_3 i uočili povećanje tangensa dielektričnih gubitaka i električne provodnosti sa povećanjem koncentracije punilaca. Povećanje provodnosti objasnili su kreiranjem dodatnih preskočnih čvorova u kompozitnom materijalu [85]. Thomas i koautori su u PMMA dodavali keramiku i uočili povećanje dielektrične propustljivosti kompozita. Povećanje provodnosti na nižim frekvencijama povezali su sa međuslojnom polarizacijom, dok su na višim frekvencijama porast provodnosti povezali sa elektronskom polarizacijom [86]. Hussien je ispitivao DC i AC električne osobine PMMA/ Al_2O_3 kompozita. Povećanje AC provodnosti sa dodavanjem punioca na visokim frekvencijama objasnio je pored elektronske polarizacije i preskokom nosilaca naelektrisanja [87]. Dodavanjem samo 1% ekspaniranog grafita u PMMA matricu dolazi do prelaza kompozita iz izolatora u poluprovodnik [88].

Od dizajniranja nove generacije optoelektronskih uređaja, tzv. organskih dioda OLED, veliki broj istraživanja usmjeren je na poboljšanje performansi i produženje vremena života istih, što je rezultiralo brzim napretkom u ovoj oblasti. Od kad su Tang i Slyke dizajnirali OLED sa Alq3 [89] ovaj materijal se intenzivno istražuje. Fotoluminescentni (PL) spektar kompozita PMMA/Alq3 istraživali su Mahakhode i koautori [89, 90]. Intenzitet pika se mijenja, a emisiona talasna dužina se pomjera prema plavoj boji sa smanjenjem koncentracije Alq3; kao razlog naveli su *cross* relaksacije. Alq3 koristi se u OLED kao emisioni i transportni sloj [91-95]. Razlozi primjene Alq3 u OLED-u su relativno dobra stabilnost [96], jednostavna sinteza, dobre elektronske transportne osobine i naravno dobre emisione osobine [97, 98]. Alq3 emituje zelenu boju sa PL pikom na talasnoj dužini oko 500 nm. U molekuli Alq3, kvinolatne grupe su ligandi koji se vezuju sa atomom aluminijuma preko atoma azota i kiseonika, koordinacioni broj im je 4. Emisija svjetlosti potiče od ligandovog π - π^* elektronskog prelaza sa najviše popunjene molekulske orbitale (HOMO), koja leži uglavnom na fenoksin prstenu, na najnižu nepopunjenu molekulsku orbitalu (LUMO), lokalizovanu na piridil prstenu. Da bi se povećala efiksanost OLED uređaja neophodno je poznavanje

transportnih i optoelektronskih osobina organskih poluprovodnika [99-101]. Poznato je da su nosioci naelektrisanja u ovim materijalima slabo pokretljivi i lokalizovani u potencijalu jedne molekule ili segmenta. Struja je limitirana kontaktom, a preskok nosilaca naelektrisanja sa slučajno raspoređenih lokalizovanih stanja je dominantan mehanizam provođenja, što čini transport nosilaca kompleksnim procesom. Kompleksan je i fototransport u organskim poluprovodnicima, prije svega zbog činjenice da su optičke eksitacije eksitoni. Da bi učestvovali u fotostruji eksitoni treba da se razdvoje na parove nosilaca naelektrisanja, a onda na slobodne nosioce. Takođe je važno da li se ovaj proces odvija u balku ili na granici elektroda poluprovodnik. Iako se performanse polimernih optoelektroniskih uređaja poboljšavaju, mehanizam prenosa nosilaca naelektrisanja u organskim materijalima još uvijek nije potpuno jasan [102, 103], i to je jedan od razloga ispitivanja fotodielektričnih osobina ovog kompozita u tezi.

2.1.4. Biopolimerni kompoziti

Osim primjene u solarnim ćelijama senzitiviranim bojama (*Dye sensitized solar cells DSSC*), celulozna vlakna su se, zbog visoke hidrofilnosti, još odavno koristila u elektronici [104], kao i u proizvodnji senzora vlažnosti [52, 105-109]. Danas se celulozna vlakna i njihovi kompoziti primjenjuju u različitim oblastima, kao što su aktuatori [110], skladištenje energije [111], jonogelovi [109, 112, 113], senzori [11, 52, 105-109, 114] i displeji [115]. Celuloza je veoma pogodan materijal za korišćenje u različitim oblastima, prije svega zbog toga što je obnovljiv izvor, prirodno razgradiv, fleksibilan i niske cijene. Sadašnja istraživanja ukazuju na mogućnost korišćenja celuloza kao materijala za elektronske ploče [116] i pasivne [111] i aktivne elektronske komponente [117, 118]. Zbog mogućih, gore navedenih primjena veoma je važno poznavanje mehanizama prenosa naelektrisanja u modifikovanim celulozama.

Blende PEO/Alginat su veoma interesantni materijali koji nalaze primjenu u solarnim ćelijama i čvrstim elektrolitima, kao prenosnici lijekova u tijelu, pri izradi vještačkih tkiva itd. Osobine PEO/Alginat blendi, kao što su: jonska provodnost, struktura (alginat u PEO zauzima oblik nanovlakna), kao i biokompatibilnost, razlog su primjene ovih materijala u različitim oblastima. Alginat je prirodni binarni kopolimerni polielektrolit, sa linearnim lancem dobijen iz morskih algi. Uopšteno, alginati su soli

alginik kiseline, sastoje se od uronskog kiselinskog ostatka sa karboksilnom grupom spojenom preko ugljenika unutar prstena. Zbog osobina, kao što su: biorazgradivost, biokompatibilnost, netoksičnost, visoki viskozitet, hidrofilnost i relativno niska cijena [119, 120], alginati su našli široku primjenu u biomedicinskoj industriji. Kako bi se poboljšao spinabilitet alginata i formirala nanovlakna u alginat se dodaje polietilen oksid (PEO). Nanovlakna se formiraju preko vodonične veze koja se formira između alginata i PEO [121-125]. U cilju dobijanja novih osobina i otvaranja novih mogućnosti primjene [126, 127] u PEO/Alginat blende se dodaju različite nanočestice.

Cink oksid (ZnO) nanočestice su dobro poznate po fotoaktivnosti i antibakterijskim osobinama. Apsorpcija ZnO nanočestica u UV regionu je od 220 do 400 nm. ZnO nanočestice imaju velik odnos površine nanočestice prema zapremini, površina je puna defekata koji trapiraju elektrone što može dovesti do slabog elektronskog kaplovanja između trapiranih elektrona i npr. aktivnog sloja u solarnoj ćeliji. Količina trapiranih elektrona se smanjuje nanošenjem tankog sloja PEO na ZnO nanočestice. Sve ovo vodi ka pretpostavci da bi optičke i fotoelektrične osobine blende polimer/alginat sa ZnO mogle biti izvanredne. Apsorpcija nanokompozitnog filma je intenzivnija u vidljivom dijelu spektra i uočava se pomjeranje apsorpcionih pikova ka višim talasnim dužinama u poređenju sa spektrom ZnO i polimera odvojeno [128]. Detaljna istraživanja transporta naelektrisanja, generisanja fotostruje i konverzije u solarnim ćelijama na bazi ZnO mogu se naći u literaturi [128, 129]. Shao [129] je ispitivao uticaj ZnO modifikovanog sa PEO na elektronski transportni sloj kao i na performanse polimerne solarne ćelije. Pokazali su da površina ZnO nanočestica modifikovanih sa PEO može efikasno smanjiti površinske trapove, suzbiti rekombinaciju nosilaca naelektrisanja i poboljšati efikasnost solarne ćelije.

Bakar (Cu) je jeftin metalni punilac visoke provodnosti, veoma često korišćen u industriji za poboljšanje osobina polimera; takođe bakar se koristi i kao prečišćavač i antibakterijski agens. Publikovano je nekoliko zanimljivih radova u kojima se bakar koristio kao punilac u polimeru [130-136]. Azizurrahman i koautori [136] napravili su kompozit PEO sa česticama Cu i analizirali njegove dielektrične osobine. Uočili su porast dielektrične propustljivosti sa povećanjem koncentracije bakarnog praha. Pretpostavili su da je do porasta dielektrične propustljivosti došlo zbog međuslojne polarizacije u takvom heterogenom sistemu. Shubha i koautori [135] uočili su smanjenje

provodnosti sa povećanjem koncentracije CuO u provodnom polimeru. Díaz-Visurraga i koautori [134] istraživali su interakciju između alginata i Cu i uočili da alginat može trapirati metalne čestice zbog svojih dugih hidroksilnih grupa. Još uvijek nije dovoljno jasan mehanizam odgovoran za poboljšanje provodnosti u nanokompozitima. Kristaliničnost i pokretljivost su osobine kompozita koje jako utiču na jonsku provodnost. Poznato je da nanočestice mogu da mijenjaju kristaliničnost polimera, ali u nekim slučajevima do toga ne dolazi. Mjera u kojoj se mijenja kristaliničnost zavisi od koncentracije punilaca i polimer/punilac interakcije. Sa povećanjem koncentracije nanočestica u polimeru može doći i do povećanja i do smanjenja kristaliničnosti. S druge strane, podaci iz literature pokazuju da nanočestice ne utiču na segmentna kretanja u polimeru i sugerišu da nanočestice poboljšavaju provodnost na neki drugi način, a ne povećanjem pokretljivosti [134].

Spoljašnji uslovi, npr. relativna vlažnost, takođe može mijenjati dielektrične osobine zbog činjenice da su oksidi nanočestica hidrofilni. Voda može povećati provodnost i do nekoliko redova veličine. Ovaj porast je objašnjen jakom interakcijom između molekula vode i nanočestice koja može biti nekoliko puta veća od interakcije između vode i polimerne matrice [137]. Rezultati pokazuju da voda može da difunduje u polimer i vezuje se za nanočesticu.

Da bi se razumio prenos naelektrisanja, pokretljivost molekulskih grupa i dipola, i njihova interakcija u materijalu, neophodno je poznavanje dielektričnih osobina ovih materijala. U literaturi su dostupne dielektrične osobine blende polimer/alginat [138-140], ali dielektrične i fotodielektrične osobine blendi polimer/alginat sa ZnO i Cu nanočesticama nisu istražene.

2.1.5. Polimerni kompoziti sa nanotubama

U fokusu istraživanja mnogih istraživača u proteklih par godina našli su se polimerni kompoziti sa nanotubama, njihove električne osobine i mogućnosti primjene u elektronici [141-145]. Polimerni nanokompoziti su materijali napravljeni od polimera sa česticama, čija je bar jedna dimenzija manja od 100 nm. Polimerni nanokompoziti su veoma interesantni materijali jer interakcija njihove velike specifične površine sa polimernom matricom značajno mijenja osobine kompozita [142]. U cilju dizajniranja osobina polimernih kompozita, intenzivno se istražuju različiti tipovi nanopunilaca.

Ugljenične nanotube (*Carbon Nanotubes-CNTs*) se koriste kao nanopunioci zbog svoje jedinstvene kombinacije strukturnih, mehaničkih i električnih osobina. Struktura jednoslojnih nanotuba (*Single-walled nanotube-SWCNT*) može se predstaviti kao list grafena urolan u formu valjka. Višeslojne nanotube (*Multi-walled nanotube-MWCNT*) sastoje se od nekoliko slojeva grafena u formi valjka. Ovi slojevi međusobno interaguju van der Waalsovima silama preko atoma ugljenika susjednih slojeva [146, 147]. Specifična električna otpornost jedne ugljenične nanotube je za jednoslojnu nanotubu (SWCNT) oko $10^{-6} \Omega\text{cm}$, dok je vrijednost otpornosti $10^{-5} \Omega\text{cm}$ za višeslojnu nanotubu (MWCNT). Može se zaključiti da CNT ima bolju provodnost od bakra na sobnoj temperaturi, i uz to ponaša se kao poluprovodnik, tj. provodnost mu raste sa povećanjem temperature [129]. CNT apsorbira svjetlost u UV regionu [142, 147] tako da bi bilo interesantno istraživati fotodielektrične osobine njihovih kompozita.

Dodavanjem CNT-a u polimernu matricu povećava se električna provodnost [9, 141-145, 148-150]. Važnu ulogu u formiranju provodnih staza igra geometrija nanopunilaca. Korišćenjem CNT povećavaju se i električna provodnost i dielektrična propustljivost nanokompozita. Povećanje provodnosti je dokaz da su provodne staze formirane. U poređenju sa česticama ugljenika (carbon black CB), CNTe zbog svoje geometrije formiraju gušću i stabilniju mrežu. Kontaktna otpornost između CNT igra značajnu ulogu u provodnom ponašanju CNT nanokompozita. Polimerni nanokompoziti na bazi CNT imaju veoma kompleksnu temperatursku zavisnost, neki kompoziti pokazuju nagli pad provodnosti kada temperatura dostigne tačku topljenja polimera, dok drugi imaju suprotno ponašanje. Ovaj fenomen zavisi od prirode polimerne matrice; veličine, oblika i koncentracije nanopunilaca i interakcije između nanopunilaca i polimerne matrice [151].

Istraživanja dielektričnih osobina polimernih nanokompozita sa CNT su veoma zastupljena u literaturi [13, 141, 142, 152-154]. Međutim, uočava se da uticaj UV/Vis zračenja na dielektrične osobine ovih materijala nije dovoljno istražen [141, 147].

2.2. Fotodegradacija polimernih materijala

Jedan od najznačajnijih fenomena koji se dešavaju u polimerima tokom izlaganja UV zračenju je formiranje slobodnih radikala. Slobodni radikali mogu nestati spontano

ili izazvati hemijsku reakciju sa okolnim molekulima. Porast temperature stimuliše formiranje slobodnih radikala, ali u isto vrijeme umanjuje njihovo vrijeme poluživota [9]. Promjene u polimernom materijalu usljed izlaganja UV-Vis zračenju mogu biti korisne, kao na primjer fotoindukovano umrežavanje, ili štetne kad govorimo o fotodegradacionim procesima. Najčešći fotodegradacioni procesi su oksidacija makromolekula i promjene molekulske mase polimera. Prisustvo nečistoća i/ili malih koncentracija punilaca može značajno uticati na fotodegradacione osobine polimera. Čak i veoma čist polietilen PE sadrži u tragovima supstance koje mogu dovesti do autooksidacije. Dodavanjem pro-oksidanasa u PE može se ubrzati dekompozicija pri UV zračenju, što je jedan od zahtjeva za tanku ambalažnu plastiku. Usljed zračenja i slobodnih radikala u PE nastaju karbonilne grupe. Fotohemijsko cijepanje karbonilnih grupa (Fotoreakcije Norrish Type I i Type II) [14, 15] dovodi do dalje fragmentacije PE lanca. Da bi se usporili procesi degradacije polimeru se dodaju UV stabilizatori i tzv. neutralizatori slobodnih radikala. PE je prilično transparentan na UV zračenje, tako da u odsustvu UV stabilizatora, svjetlost može da prodre duboko u polimer.

Dodavanjem antioksidanasa u polimer sprečava se degradacija usljed reakcije antioksidansa sa radikalima, tako da se prekida reakcija slobodnih radikala. Ugljenične nanotube (CNT) su primjer punioca koji u PE ili u nekom drugom polimeru mogu ekranizovati UV zračenje i tako uticati na proces degradacije. CNT pripadaju fullerenskim strukturama i mogu da proizvedu ili rekombinuju reaktivne kiseonikove grupe. U literaturi nisu zabilježeni podaci o oslobađanju CNT iz kompozita usljed degradacije. Način površinske funkcionalizacije CNT i metoda uvođenja nanotuba u polimer, takođe značajno utiču na osobine polimer/CNT kompozita. Kako bi se razumjeli mehanizmi provodljivosti u polimernim kompozitima, kao i njihove promjene u toku UV-Vis zračenja, neophodno je saznati do kakvih strukturnih promjena dolazi pri izlaganju polimera zračenju. U radu [10] je izučavana fotodegradacija CNT/polimer kompozita. Kompozit je izlagan UV zračenju na temperaturi 50 °C i na 75% relativne vlažnosti. Analiza hemijske degradacije, masenog gubitka i površinske morfologije pokazuje da se u čistom polimeru, kao i polimernom kompozitu sa CNT dešava brza fotodegradacija. Brzina degradacije manja je u polimernom nanokompozitu nego u čistom polimeru. Degradacija polimernog kompozita se u ovom slučaju ogleda kroz povećanje koncentracije CNT na površini kompozita, a takođe je uočena i dodatna

agregacija CNT. Do akumulacije nanočestica na površini kompozita vjerovatno dolazi zbog povlačenja polimerne matrice usljed UV-zračenja. Sličan efekat je uočen i kod MWCNT/poliuretan kompozita [16].

Poliamid 6/CNT kompozit pri izlaganju UV zračenju u trajanju od 600 h, pokazuje promjenu boje tj. požuti; međutim ne pokazuje strukturne promjene. Za degradaciju poliamida potrebno je duže izlaganje UV zračenju. Uslovi u kojima se nalazi ozračeni kompozit, npr. vlažnost ambijenta, mogu dovesti do povećanja degradacije i izdvajanja nanočestica na površini uzorka. Koncentracija CNT na površini se povećava u toku starenja uzorka [17]. Izlaganje poliuretan/oksid grafen nanokompozita UV zračenju dovodi do akumulacije oksida grafena na površini uzorka. Može se zaključiti da prisustvo nanopunilaca neznatno usporava fotooksidaciju.

U literaturi su detaljno opisana dva mehanizma degradacije polikarbonata: fotoreorganizovanje (*photo-Fries*) i fotooksidacija [18]. Pri osvjetljavanju talasnim dužinama ispod 300 nm veća je vjerovatnoća pojave fotoreorganizovanja molekula, dok je iznad 300 nm vjerovatnija pojava fotooksidacije, mada su zabilježeni i slučajevi fotoreorganizovanja na višim talasnim dužinama. Usljed ovih promjena u polimeru dolazi do promjene u boji i transparentnosti. Pri fotoreorganizovanju, karbonilne grupe se preraspoređuju u tri nove formacije, usljed čega se formiraju slobodni radikali i oslobađa vodonik. Na talasnim dužinama preko 340 nm, gdje dominira fotooksidacija, dolazi do oksidacije bočnih grana, oksidacije prstena i reakcija na prstenu. Za početak reakcije oksidacije neophodni su slobodni radikali. Može se pretpostaviti da se sličan efekat degradacije odvija i u PC/CNT kompozitu. PC je osjetljiv na fotooksidaciju i antioksidansi su neophodni za postojanost boje i transparentnost.

Fotofizički procesi koji se dešavaju u polimerima i polimernim kompozitima usljed UV-Vis zračenja utiču na njihovu električnu provodnost [11, 13, 19-22]. Proučavanje i razumijevanje ovih procesa je neophodno za razvoj organske optoelektronike, naročito ako se ima u vidu da su procesi fotodegradacije glavni krivci za odsustvo komercijalne primjene jeftinih organskih fotoćelija.

2.3. Promjene u polimerima nastale pod uticajem vlage

Pored temperature, vlažnost je takođe jedan od faktora koji može značajno da utiče na provodne osobine polimera i polimernih kompozita [31, 32]. Sa porastom relativne vlažnosti dolazi do povećanja električne provodnosti polimernih kompozita, što je naročito izraženo kod hidrofilnih polimernih matrica [25-29]. Mehanizmi protonsko-jonske provodnosti su najčešće potencirani u literaturi kao razlog za porast DC provodnosti u polimernim materijalima usljed prisustva vlage, pored ovog mehanizma u studiji [155] pokazano je da porast vlažnosti u celuloznom kompozitu doprinosi i elektronskoj provodnosti.

Polimerni kompoziti nalaze primjenu u izradi senzora vlažnosti. Uticaj vlažnosti na električne osobine polimernih materijala je predmet mnogih naučnih istraživanja. Poliamidi predstavljaju grupu polimera koji pokazuju dobre mehaničke osobine, a u isto vrijeme ih karakteriše velika apsorpcija vlage. Daoud i saradnici [25] ispitivali su uticaj relativne vlažnosti (RH) i temperature na električne osobine poliamidnih vlakana premazanih sa PEDOT-PSS. Mijenjali su RH u opsegu od 25% do 95%, a temperaturu u opsegu od 15 °C do 45 °C. Uočili su da električna otpornost opada linearno sa povećanjem RH . Pri promjeni RH od 80% do 90% dolazi do povećanja provodnosti za tri reda veličine tj. od 10^{-9} Sm^{-1} do 10^{-6} Sm^{-1} .

Zbog hidrofilnosti i ekološke prihvatljivosti TiO_2 se često koristi kao kompozitni punilac u senzorima vlage. Velika koncentracija hidroksilnih grupa na površini TiO_2 čestice stvara idealne uslove za protonsku provodnost između adsorbovanih molekula vode i molekula TiO_2 [26-28].

Celuloza je prirodan polimer koga takođe karakteriše sposobnost velike apsorpcije vlage. Karimov i koautori [29] dizajnirali su i ispitivali osobine impedansnog higrometra od celuloze i bakarnog ftalocianina (*phtalocyanine*) ($\text{Ag/celuloza/CuPc/Ag}$). Pratili su električnu otpornost i kapacitivnost sa promjenom RH od 31% do 98%. Potvrdili su da kapacitivnost raste, dok otpornost opada sa povećanjem RH . Ovi senzori pokazuju dobru kapacitivnu osjetljivost na višim vlažnostima i veliku osjetljivost otpornosti na nižim vlažnostima. Kapacitivni tipovi senzora pokazuju bolju osjetljivost na višim RH , koriste se na RH iznad 50%.

2.4. Fotofizičke osobine polimernih materijala

Fotofizika izučava pojave koje se dešavaju u materijalu prilikom apsorpcije svjetlosti uzimajući u obzir faktor efikasnosti apsorpcije, vrijeme trajanja apsorpcije, i niz različitih procesa koji prate apsorpciju svjetlosti. Razumijevanje fotofizičkih procesa omogućava razvoj materijala otpornih na fotodegradaciju, a takođe i materijala sa željenim fotoaktivnim ponašanjem.

2.4.1. Fotoindukovana električna provodnost

Fenomen apsorpcije svjetlosti zavisi od vrste materijala. Za apsorpciju svjetlosti u metalima odgovorni su elektroni iz provodne zone. Koncentracija slobodnih nosilaca naelektrisanja u metalima je velika (10^{22} – 10^{23} cm⁻³), dok apsorpcioni koeficijent u metalima dostiže 10⁶ cm⁻¹ [156].

Apsorpcija svjetlosti u poluprovodnicima je složeniji proces nego kod metala jer su različiti mehanizmi odgovorni za apsorpciju, u zavisnosti od talasne dužine apsorbovane svjetlosti. Kod čistih poluprovodnika koji imaju malu koncentraciju slobodnih nosilaca na sobnoj temperaturi, svjetlost apsorbuju uglavnom vezani elektroni. Prelazak elektrona iz valentne u provodnu zonu dešava se uz uslov da je energija apsorbovanog fotona veća od energijskog procjepa. Neselektivna apsorpcija se dešava u širokom rasponu talasnih dužina ($h\nu < E_g$) pri čemu elektron može ostati u istoj zoni ili zauzeti neki energijski nivo između valentne i provodne zone, tzv. elektronski trap. Pojava elektronskih trapova se najčešće povezuje sa nesavršenostima u kristalnoj strukturi ili sa prisustvom primjesa, međutim u većini složenijih organskih kristala postoje, na određenom dijelu molekula, lokalizovane zone u koje pobuđeni elektron može preći. Takođe, apsorpcija fotona sa frekvencijama ispod granične frekvencije povezuje se sa pobuđivanjem eksitona, tj. elektronskim prelazom između energijskih nivoa primjesa i dozvoljene zone, kao i sa apsorpcijom fotona od strane vibracione rešetke i slobodnih nosilaca.

Elektroni koji su prilikom apsorpcije svjetlosti prešli u provodnu zonu materijala ili se našli u elektronskom trapu ili lokalizovanom stanju mogu pod dejstvom električnog polja indukovati fotostruju i tako povećati električnu provodnost materijala. Fotoindukovani procesi karakterišu se kvantnim prinosom Φ . To je količnik broja

fotoindukovanih naelektrisanja po broju apsorbovanih fotona u sistemu. Kvantni prinos u metalima za vidljivu i UV svjetlost manji je od 0,001 elektron po fotonu. Glavni razlog malog kvantnog prinosa u metalima je visok koeficijent refleksije u području vidljivog i bliskog UV dijela spektra, tako da se samo mali dio zračenja apsorbira u metalima. U dubljem UV regionu (energija fotona veća od 10 eV) kvantni doprinos kod metala može dostići vrijednost od 0,01. Budući da je u metalima provodna zona djelimično popunjena, apsorpcija svjetlosti dovodi do indukovanja fotostruje [157, 158].

Poluprovodni materijali p tipa, koji imaju mali pozitivni afinitet prema elektronima, imaju visoku kvantnu efikasnost. Kod ovih poluprovodnika dubina prodora (*escape depth*) fotoelektrona je nekoliko desetina nanometara, tako da značajan broj fotoindukovanih elektrona prelazi u provodnu zonu. Još veći kvantni prinos imaju poluprovodnici n tipa, tj. poluprovodnici sa negativnim efektivnim afinitetom ka elektronima. Dubina prodora fotoelektrona je nekoliko hiljada nanometara, tj. reda je veličine dubine prodora svjetlosti. Sve ovo dovodi do činjenice da većina elektrona pobuđenih svjetlošću prelazi u provodnu zonu tako da kvantni prinos dostiže vrijednost 0,1. U literaturi se mogu naći brojni radovi o fotoindukovanoj provodnosti kod poluprovodnika, tj. o povećanju električne provodnosti poluprovodnika usljed apsorpcije svjetlosti [159-161].

U izolatorima (keramike, polimeri) širina energijskog gepa je velika, tako da postoji mala vjerovatnoća toplotnog generisanja nosilaca naelektrisanja, tj. provodna zona je prazna i nedostižna. Takođe, pri apsorpciji vidljive svjetlosti u izolatorima ne dolazi do prelaska elektrona u provodnu zonu jer je energijski gep veći od apsorbirane energije. Međutim, i pored svih navedenih razloga postoji vjerovatnoća fotoindukovanja naelektrisanja u polimernom materijalu, razlog tome je prije svega postojanje defekata i nečistoća u materijalu, što može dovesti do trapiranja naelektrisanja ili indukovanja dipola. Ova fotoindukovana naelektrisanja bi se mogla detektovati dielektričnom spektroskopijom, međutim o ovoj temi nema publikovanih radova.

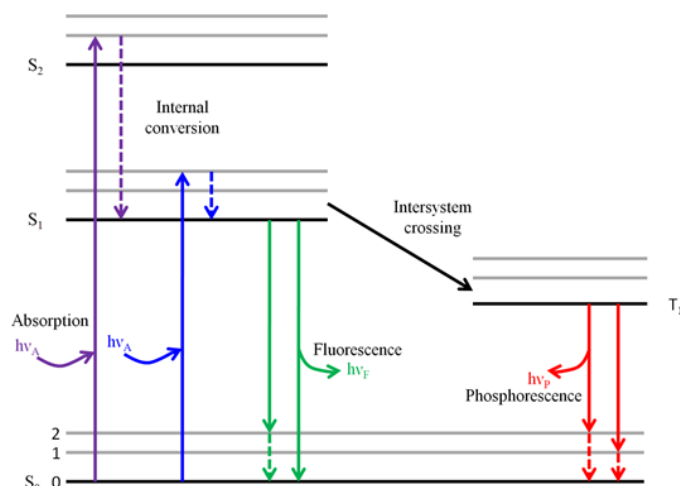
2.4.2. Elektronski pobuđeni procesi

Dok neorganski poluprovodnici imaju valentnu i provodnu zonu, organski poluprovodnici imaju najviše popunjenu molekulsku orbitalu, koju kraće nazivamo HOMO (*highest occupied molecular orbital*) i najniže nepopunjenu molekulsku

orbitalu, koju kraće nazivamo LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). Energijski procjep između njih je u optičkom dijelu spektra (1,5 eV do 3 eV), što čini ove materijale tehnološki zanimljivim zbog mogućnosti apsorpcije vidljive svjetlosti ili emisije u vidljivom dijelu spektra. Apsorpcija fotona elektromagnetnog zračenja može dovesti do prelaska elektrona sa HOMO na LUMO nivo [162]. Budući da svjetlost uzrokuje promjene u elektronskom podsistemu molekula, ova interakcija se naziva elektronsko pobuđenje. Apsorbovana energija može uzrokovati različite procese unutar molekula. Ovakvi procesi mogu biti nepovratni, npr. apsorbovana energija dovodi do kidanja hemijskih veza u molekuli. Sa druge strane pobuđeni molekuli mogu da potroše svoju energiju preko različitih konverzionih kanala i da se vrate u osnovno stanje ili da nakon apsorpcije slijede neradijativni procesi. Na ovom principu rade organski optoelektronički uređaji, kao što su elementi solarnih ćelija i OLED, tj. pretvaraju svjetlosnu energiju u električnu ili obrnuto.

Fotofizički procesi unutar jednog molekula mogu se ilustrovati energijskim dijagramom Jablonskog, koji je prikazan na Slici 2. [7, 163-165]. Proces apsorpcije je iz osnovnog stanja S_0 u pobuđeno stanje S_1 ili S_2 . Proces bez zračenja kao što su vibracione relaksacije, intersistemski prelazi, gašenje (*quenching*) i unutrašnja konverzija mogu da se odigraju prije procesa kao što su fluorescencija (S_1 na S_0) i fosforescencija (T_1 na S_0).

Apsorpcija nastupa kada je energija pobuđenja veća od energijskog procjepa (energijski gep). Elektronski apsorpcioni spektar je trakast. Pobuđena stanja su energijski nestabilna i imaju veoma kratko vrijeme života. Za dozvoljene prelaze ovo vrijeme je od sub-nano do nanosekunde, dok je za zabranjene prelaze, kao što je fosforescencija od milisekunde do sekunde.



Slika 2. Dijagram Jablonskog preuzeto sa <https://nptel.ac.in/courses/102103044/module2/lec6/1>.

Eksiton iz pobuđenog stanja vibracionim relaksacionim procesima i internom konverzijom brzo prelazi na najniži vibracioni nivo singlet stanja. Potom eksiton prelazi na osnovno stanje i emituje foton pri prelazu sa S_1 na S_0 . Ovaj proces se naziva fluorescencija i 25% eksitona iskoristi ovaj prelaz. Eksitoni imaju veoma kratko vrijeme života (10^{-9} do 10^{-7} s).

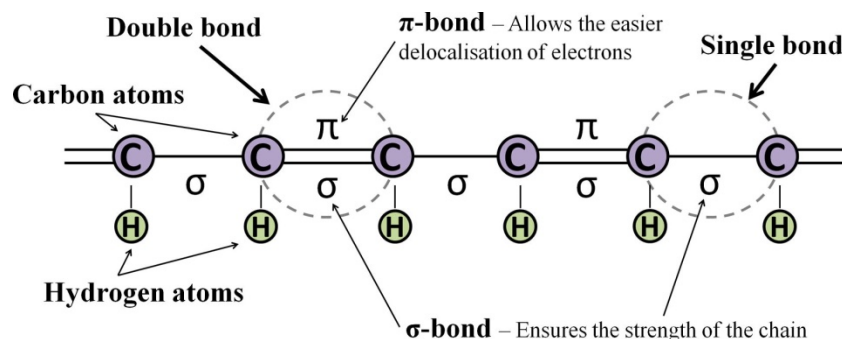
Direktna apsorpcija sa osnovnog stanja na triplet stanje nije moguća, ali značajan dio energije može da se prenese sa najnižeg pobuđenog singlet stanja na pobuđeno triplet stanje (sa S_1 na T_1). Ovaj prelaz je poznat kao intersistemska prelaz. Mehanizam ovog prelaza uključuje preklapanje između pobuđenog singlet i triplet stanja. Prelaz sa najnižeg vibracionog nivoa triplet stanja na osnovni nivo singlet stanja (T_1 na S_0) moguć je samo kad spin orbitalno preklapanje krši pravilo selekcije, tako da molekuli mogu da emituju slabo zračenje koje traje 10^{-4} s do 1 s. Ovaj prelaz se naziva fosforescencija.

2.4.3. Elektronska struktura polimernih materijala

Ako se izuzmu konjugovani polimeri, svi ostali polimerni materijali pripadaju grupi molekulskih neprovodnih materijala, koji se uglavnom koriste kao izolatori. Organski polimerni materijali sadrže veliki broj ugljenikovih atoma; sastavljeni su od dugih lanca sa određenim brojem monomera, koji se ponavljaju. Budući da su u polimerima molekule međusobno vezane slabim van der Waalsovima silama, očekuje se da se fotofizičke osobine polimera razlikuju od osobina neorganskih materijala [8, 166].

Provodnost polimernih kompozita je između izolatora i pravih poluprovodnika, pa se često u literaturi nazivaju poluprovodni polimeri. Poluprovodne polimere karakteriše

veoma visoka pokretljivost elektrona i šupljina. Uzrok visoke pokretljivosti naelektrisanja je činjenica da su ugljenik–ugljenik veze u nizu konjugovane, odnosno, izmjenjuju se jednostruke i dvostruke C–C veze. Konjugacija ima za posljedicu raširenu elektronsku talasnu funkciju preko većeg dijela molekula, kao i ravanski raspored atoma u slučaju formiranja aromatskih prstenova. Smanjena lokalizacija valentnih elektrona, te mogućnost kompaktnijeg slaganja molekula kod aromatskih spojeva, može se, u najjednostavnijoj slici, uzeti kao objašnjenje veće provodljivosti. Ugljenik je element sa četiri elektrona u vanjskoj ljusci, koji se obično razmiještaju u jednu s-orbitalu i tri p-orbitale. Kovalentne veze opisujemo linearnom kombinacijom, tj. hibridizacijom ovih orbitala. sp^3 hibridizacija, u kojoj su uključene sve četiri orbitale, proizvodi četiri usmjerene σ -orbitale koje formiraju vrhove tetraedra. Ako se spare dvije p-orbitale sa s-orbitalom dobijamo sp^2 hibridizaciju. Tri rezultirajuće σ -orbitale su ravninski orijentisane, odnosno formiraju vrhove jednakostraničnog trougla sa jezgrom u sredini. Preostala, usamljena p-orbitala, koju standardno označavamo p_z , normalna je na ravan koju formiraju σ -orbitale. Možemo zaključiti da je vjerovatnoća nalaženja π -elektrona raspoređena iznad i ispod σ -ravnine. Ovakve ravninske σ -orbitale polazište su za opis grafena, fulerena, ugljenikovih nanotuba, aromatskih ugljenikvodonika i većine organskih poluprovodnika. Nehibridizovane p orbitale u takvim atomskim rasporedima imaju veliki međusobni preklop i grade molekulske π -orbitale [7]. π -elektroni su delokalizovani: njihove talasne funkcije su raspoređene preko svih povezanih atoma koji su sp^2 hibridizovani. Zbog geometrije sp^2 hibridizovanih orbitala, atomima koji učestvuju u konjugaciji energijski je povoljniji raspored u jednoj ravni. Takva raspodjela atoma, koji učestvuju svojim p-orbitalama u π -zoni, zove se konjugacija.



Slika 3. Formiranje *delokalizovanih* π -orbitala u provodnim polimerima. Preuzeto od [167].

Kod poluprovodnih polimera, π -orbitale su konjugovane duž polimernog lanca, Slika 3. Delokalizovani π elektroni kreću se slobodno između molekula omogućavajući prenos naelektrisanja u polimeru. U neuređenim polimernim materijalima pojedinačni konjugovani sistemi su ograničeni na dijelove lanaca - tzv. konjugovane segmente. U odsustvu dopiranja, vezne π -orbitale su popunjene elektronima, a protuvezne π^* -orbitale su prazne. Naelektrisanja se mogu uvesti dopiranjem primjesama, svjetlosnim pobuđenjem ili injekcijom sa elektroda. Ukoliko posmatramo balk materijal, energijski nivoi mogu formirati kontinualne zone, slično kao valentna i provodna zona kod neorganskih poluprovodnika. Procjep između zona jako zavisi od stepena konjugacije, zato veliki molekuli imaju manji procjep.

2.4.4. Prenos naelektrisanja

Kod neorganskih poluprovodnika kao što su silicijum i germanijum, jako preklapanje između atoma dovodi do delokalizacije elektronskih stanja i formiranja dozvoljene valentne i provodne zone razdvojenih zabranjenom zonom. Fotoeksitacijom ili toplotnom aktivacijom generišu se slobodni nosioci u provodnoj zoni, dok u valentnoj ostaju pozitivno naelektrisane šupljine.

Nosioci naelektrisanja u organskim molekulima mogu se predstaviti kao par elektron-šupljina koji se formiraju na neutralnom molekulu. U balk materijalu, interakcije između atoma jednog molekula su uglavnom kovalentne, ali međumolekulske interakcije su Londonove i van der Walsove. Organski poluprovodnici obično imaju uzak energijski procjep, tako da se HOMO i LUMO mogu lako raspasti. Čak i kod kristala ne važi uvijek koncept dozvoljenih zona i eksitacije, tako da interakcije lokalizovane na individualnom molekulu igraju važnu ulogu. Poredeći sa jednim molekulom u gasnoj fazi, jonizovani par elektron-šupljina u čvrstom kristalu ima manji energijski procjep zbog polarizacione energije. U amorfnim materijalima nosioci naelektrisanja su lokalizovani sa Gausovom raspodjelom energije [168]. Zavisno od stepena uređenosti, mehanizam prenosa naelektrisanja u polimernim materijalima mogao bi biti nešto između zonskog i preskočnog transporta.

Planarnost konjugovanih sistema često uzrokuje da i sam molekul bude planaran (npr. antracen, pentacen). Planarna geometrija mnogih poluprovodnih molekula omogućava dobar međumolekulski orbitalni preklap. Međutim, nisu svi poluprovodni

molekuli planarni, npr. tri kvinolatne grupe u molekulu Alq3 pojedinačno su planarne, ali međusobno nisu. Postoje indikacije da su kvinolatne grupe na susjednim molekulima orijentisane planparalelno i da imaju izražen preklop. Velik preklopni integral između susjednih π -orbitala uzrok je visoke elektronske, odnosno šupljinske pokretljivosti. Preklop zavisi od toga kako su molekuli međusobno položeni i centrirani.

Na pokretljivost naelektrisanja u polimerima veoma utiče energijski nered. U polarnim polimerima nered stvaraju haotično postavljeni dipoli, dok kod nepolarnih polimera do energijskog nereda može doći usljed uvijanja benzenovih prstenova zbog toplotnih kretanja. Zbog energijskog nereda razlikuju se energije elektronskih nivoa na različitim molekulima iste vrste [169, 170].

Polarizacija takođe utiče na prenos naelektrisanja [171]. Do polarizacije molekula dolazi ukoliko se na njemu nađe dodatni elektron ili šupljina. Polarizovani molekul dalje polarizuje susjedne molekule. Polarizacija je kratkog dometa i kao posljedica dolazi do snižavanja ukupne energije za energiju vezivanja polarona (10^{-1} eV). Polarizacija kod kristala dovodi do sužavanja elektronske zone i povećanja efektivne mase nosioca naelektrisanja. Pod uticajem polarizacije i energijskog nereda može doći do lokalizovanja elektrona i šupljina. Naelektrisanja su lokalizovana na određenim molekulima i tunelovanjem prelaze na druge molekule uz pomoć energije fonona.

2.4.5. Zonski transport

U organskim kristalima, ako postoji, lokalizacija je ograničena na granicama zona. Uz dovoljnu koncentraciju slobodnih nosioca naelektrisanja, sistem može pokazivati polumetalno ponašanje. Zonski transport je karakterističan za veoma čiste molekulске kristale na temperaturama koje nisu previsoke. Širina gepa je mala u poređenju sa neorganskim poluprovodnicima (nekoliko kT na 25 °C) zato što su elektroni slabo delokalizovani. Pokretljivost na sobnoj temperaturi u molekulskim kristalima je od 1 cm^2/Vs do $10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Zonski prenos naelektrisanja može se opisati pomoću relacije [172]:

$$\mu \propto T^{-n} \quad (1)$$

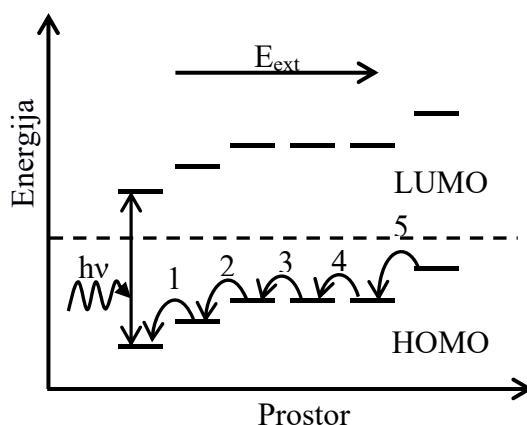
gdje je $n=1, 2$ ili 3 na nižim temperaturama. U prisustvu trapova ovo ponašanje se značajno mijenja.

2.4.6. Preskočni transport

Većina organskih tankih filmova su amorfni materijali, tako da slabe van der Waalsove interakcije u amorfnom materijalu ne mogu obezbijediti kontinualni zonski prenos. Lokalizacija naelektrisanja je potpuna i premještanje naelektrisanja je moguće samo toplotno aktiviranim skokovima [173]. Kretanje nosilaca se zbog toga obično opisuje preskočnim prenosom, tj. mehanizmom tunelovanja sa čvora na čvor koji je fononski potpomognut. Proces preskoka nosilaca naelektrisanja u molekulu prikazan je na Slici 4. Većina preskočnih modela je bazirana na Miller-Abrahamsovoj jednačini [174]. U ovom modelu se preskok sa lokalizovanog stanja i na stanje j odvija na frekvenciji ν_0 i zavisi od vjerovatnoće tunelovanja, tj. vjerovatnoće da elektron apsorbira fonon i pređe u više energijsko stanje.

$$\omega_{ij} = \nu_0 \begin{cases} \exp\left(-\alpha R_{ij} - \frac{E_j - E_i}{k_B T}\right); E_j - E_i \geq 0 \\ \exp(-\alpha R_{ij}); E_j - E_i \leq 0 \end{cases} \quad (2)$$

U gornjoj relaciji, α je inverzna lokalizovana dužina, R_{ij} je rastojanje između lokalizovanih stanja, E_i je energija stanja i . Budući da vjerovatnoća preskoka zavisi kako od prostornih koordinata, tako i od razlike između energija preskočnih čvorova, prirodno je preskočni proces definisati u 4-dimenzionom preskočnom prostoru koji se sastoji od 3 prostorne i jedne energijske koordinate.



Slika 4. Proces preskoka nosilaca naelektrisanja u molekulima.

Pokretljivost pokazuje aktivacijsku temperatursku zavisnost [175] i na sobnoj temperaturi varira u rasponu od 10^{-5} cm^2/Vs do 10^{-3} cm^2/Vs , zavisno od vrste materijala, ali i od načina pripreme filma. Pokretljivost se takođe izrazito mijenja sa

jačinom prisutnog električnog polja, pokazujući tzv. Pool-Frenkelovu zavisnost od jačine polja:

$$\mu(F, T) \propto \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \exp\left(\frac{\beta\sqrt{F}}{kT}\right) \quad (3)$$

gdje je F električno polje, T je temperatura, ΔE je energija aktivacije za međumolekulski preskok, k je Boltzmannova konstanta i β je konstanta.

Pool-Frenkelova zavisnost je originalno vezana za elektronski transport u materijalima u kojima su prisutni trapovi (kulonovske zamke), ali u neuređenim organskim materijalima uzrok su joj prostorne karakteristike energijskog nereda. Pokretljivost takođe raste sa povećanjem koncentracije nosilaca [176]. Porast je vezan uz popunjavanje dubokih trapova. Kulonovska interakcija između naelektrisanja takođe može omogućiti lakše oslobađanje zarobljenih nosilaca. Pokretljivost šupljina u jednom materijalu je znatno veća od pokretljivosti elektrona. Razloge možemo tražiti u različitoj prostornoj raspodjeli veznih i protuveznih π -orbitala, te u različitom konformacijskom odgovoru na prisutnost dodatnog elektrona ili šupljine na njoj, odnosno u različitoj energiji vezivanja polarona. U materijalu u kojem su elektroni i šupljine lokalizovani, biće lokalizovana i njihova vezana stanja. Eksitoni u molekularnim materijalima predstavljaju pobuđeno stanje jednog molekula (tzv. Frenkelovi eksitoni). U polimernim materijalima eksiton može biti znatno veći, i do 10 nm, zbog delokalizacije u lancu. Zbog odsustva teških elemenata u većini organskih poluprovodnika, i stoga posljedičnog odsustva spin-orbitalnog vezanja, samo se singletni eksitoni mogu anihilirati emisijom svjetlosti, dok se tripletni relaksiraju neradijativno i mnogo sporije od singletnih. Kako je prvo tripletno eksitonsko stanje niže energije od prvog singletnog, maksimalno četvrtina eksitona nastalih sparivanjem elektrona i šupljina relaksiraće se radijativno [177]. Uvođenjem dodatnih mehanizama, npr. dodavanjem fosforescentnih primjesa, odnos se može promijeniti. Nešto delokalizovanije, i slabije vezano, stanje elektrona i šupljine naziva se ekscipleksom ili stanjem sa transferom naelektrisanja (*charge-transfer state*). Ekscipleks je stanje u kome se elektron i šupljina nalaze na dva susjedna molekula, ili dva bliska konjugovana segmenta polimera. U homogenom materijalu, to predstavlja kratkotrajno metastabilno stanje u procesu formacije molekulskog eksitona. Na spoju dva, hemijski različita, organska sloja, dolazi

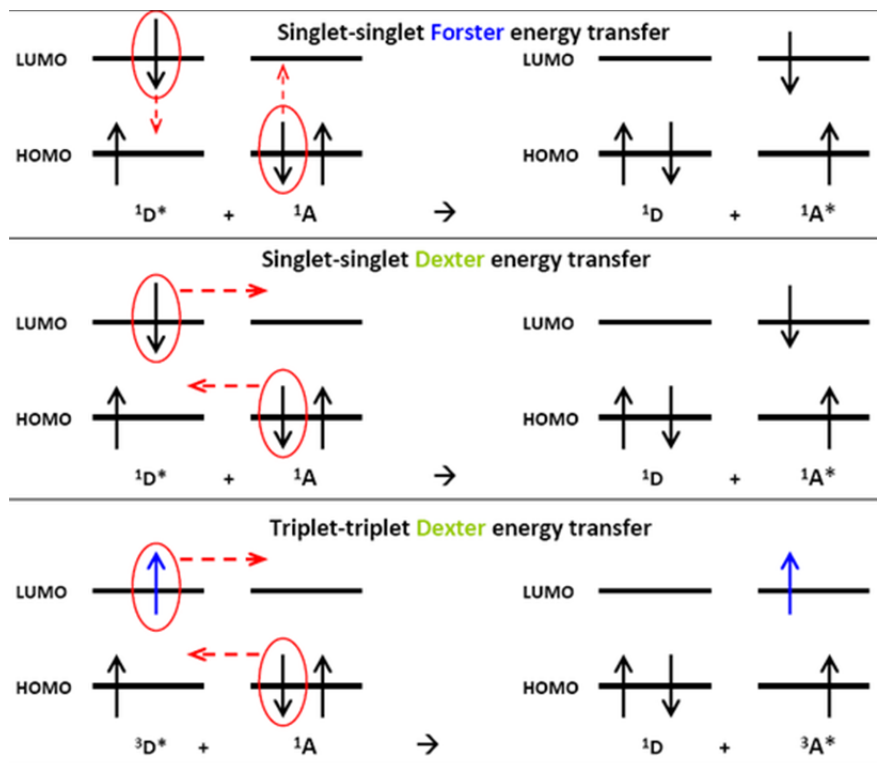
do izražaja mogućnost direktne anihilacije elektrona i šupljine u ekscipleksnom stanju. Ekscipleksi se češće relaksiraju neradijativno, a kad se relaksiraju emisijom fotona, stvaraju širi spektralni profil u poređenju sa eksitonima čistih materijala. Rezultujući spektralni profil je pomjeren prema većim talasnim dužinama u odnosu na eksitonski emisioni spektar, a eksitoni imaju duže vrijeme života (do 100 ns) [178]. Poželjna osobina kod OPV-a je veća stabilnost ekscipleksa na granici slojeva, jer olakšava razdvajanje naelektrisanja.

2.4.7. Međumolekulski transfer energije

Da bi se elektron i šupljina rekombinovali, i emitovali foton, potrebno je da im se talasne funkcije preklapaju. Budući da su naelektrisanja lokalizovana, uslov se svodi na to da budu blizu jedno drugom. Kako se elektron i šupljina privlače, a nema izraženog ekranovanja u materijalu, oni prije poništenja mogu formirati privremeno vezano stanje, eksitone. Relaksacija pobuđenog molekula i susjednih molekula dovodi do sniženja ukupne energije za iznos koji predstavlja energiju vezivanja eksitona [179]. Energija vezivanja eksitona je energija potrebna da se elektron i šupljina rastave na veliku udaljenost. Vrijednost energije veze je reda 0,1 eV. Eksperimentalni rezultati pokazuju znatnu varijaciju u energijama vezivanja, od približno 1 eV kod molekularnih materijala do $\sim 0,3$ eV u nekim polimerima [166]. Energija vezivanja u polimerima je manja, jer eksiton zauzima veći prostor [179, 180].

Transfer fotoindukovane energije i procesi prenosa energije u polimernim materijalima intenzivno se istražuju i imaju primjenu u senzornoj tehnici, optici i solarnim ćelijama. Pod transferom energije podrazumijeva se fotofizički proces pri kome se energija pobuđenog donora D predaje akceptoru A. Ovaj proces može biti neradijativan ili radijativan proces i tipično je termodinamički spontan.

Eksiton je lokalizovan na jednoj molekuli, ali on nije nepokretan. Međumolekulski transfer, tj. prenos eksitona s jedne molekule na drugu, može se ostvariti na više načina, kroz procese radijativnog, Försterovog dugog prelaza (od 10 nm) i Dexterovog kratkog prelaza. Na Slici 5. su prikazani ovi transferi. Radijativni prenos je značajno sporiji [181, 182], tako da ne igra značajnu ulogu u poređenju sa Försterovim prenosom. Kod Försterovog i Dexterovog mehanizma, prenos se odvija tunelovanjem, pomoću kulonovske interakcije između elektrona na jednom i drugom molekulu.



Slika 5. Shematski prikaz Försterovog i Dexterovog energijskog transfera [183].

Försterov energijski transfer je poznat kao dipol–dipol prenos ili transfer energije kroz prostor, tj. dva elektrona razmjenjuju virtualni foton. Potreban uslov je dugodometno preklapanje donorskih i akceptorskih dipola. Ova vrsta energijskog transfera zavisi od orijentacije dipola donorskih i akceptorskih molekula, sredine u kojoj se nalaze, spektralnog preklapanja i rastojanja između molekula. Dipolni doprinos odgovara elektrostatičkoj energiji potencijalnog dipola na nepobuđenoj molekuli u elektrostatičkom polju stvarnog dipola na pobuđenoj molekuli. Ova energija opada sa trećim stepenom udaljenosti, pa njen kvadrat, u Fermijevom izrazu za vjerovatnoću prelaza, opada sa šestim stepenom udaljenosti između molekula. Försterova vjerovatnoća prenosa ima oblik:

$$P(r) = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (4)$$

gdje je τ vrijeme radijativne relaksacije eksitona, a R_0 tzv. Försterov radijus, kojeg određuje radijativna efikasnost dipola i statistika usmjerenja radijativno aktivnih dipola.

Kod tripletnih eksitona dominantan mehanizam prenosa određivaće dipolni doprinos u članu izmjene. Ovaj mehanizam je poznat kao energijski transfer preko hemijske veze. Da bi došlo do transfera energije neophodna je veoma bliska interakcija između

pobuđenog donora i akceptora na osnovnom stanju. Vjerovatnoća Dexterovog prenosa eksponencijalno opada sa udaljenošću među molekulima jer je određuje preklap elektronskih talasnih funkcija na različitim molekulima,

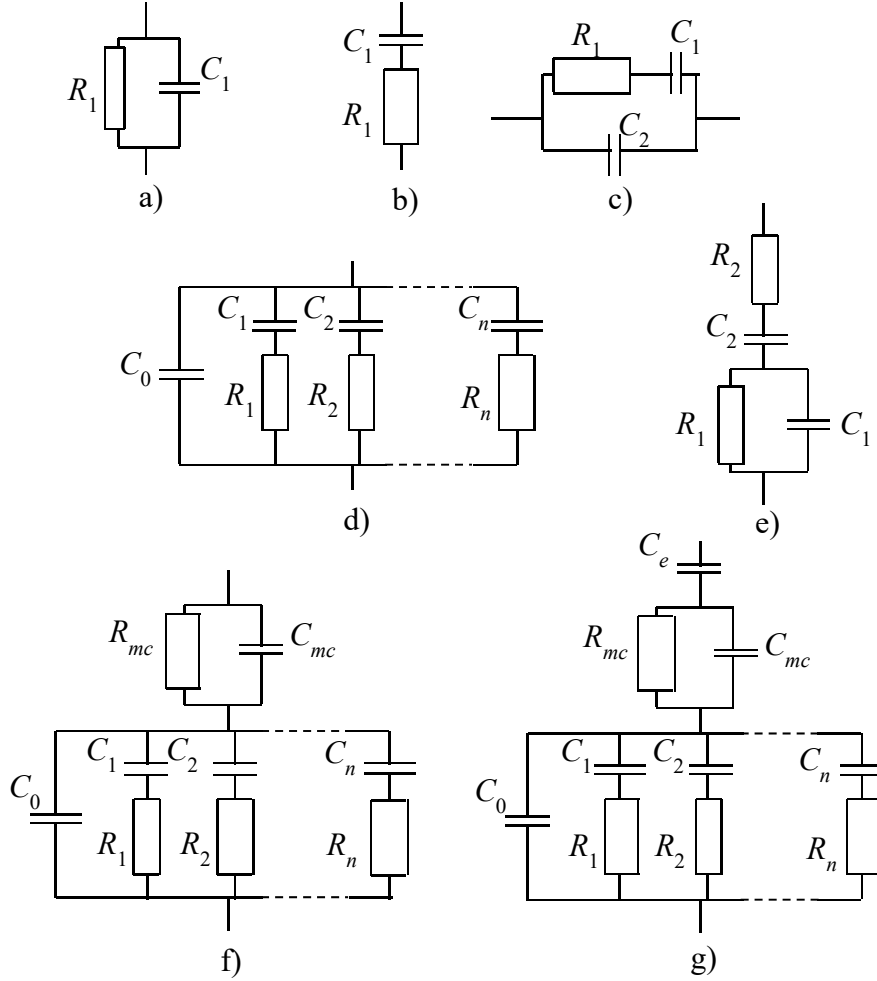
$$P(r) \sim e^{\left(-\frac{2r}{L}\right)} \quad (5)$$

gdje je L lokalizacijska dužina elektronskih talasnih funkcija na pojedinim molekulima. Dexterov prenos je, u poređenju sa Försterovim, kratkodometan, elektroni tuneluju sa jednog molekula na drugo. Veličina koja se u filmovima može direktno mjeriti je dužina difuzije, koja predstavlja udaljenost koju eksitoni, nasumičnim skokovima, dostignu prije deeksitacije. Dužina difuzije singletnih i tripletnih eksitona iznosi 5 nm–30 nm [184]. Brzine prenosa pobuđenja su različite jer se i vremena života singletnog i tripletnog pobuđenja takođe razlikuju: spori, ali dugovječni, tripleti, dosežu jednako daleko kao i singleti.

2.5. Modeli dielektrične provodnosti polimernih kompozita

Jedna od atraktivnijih karakteristika dielektrične spektroskopije je mogućnost razvijanja direktne veze između odziva realnog sistema i idealnog modela ekvivalentnog kola [185]. Ovo modelovanje podrazumijeva istraživanje i pronalazak ekvivalentnog kola sastavljenog od otpornika i kondenzatora, čija impedansa najbolje odgovara eksperimentalnoj impedansi. Električna otpornost R predstavlja disipativnu komponentu električnog odziva, dok kapacitivnost C opisuje komponentu skladištenja energije. Otpornici i kondenzatori kombinuju se u različite forme dok se ne dobije odgovarajući model koji najbolje opisuje polarizacione mehanizme u dielektričnim materijalima. Ekvivalentno kolo na Slici 6a bez obzira na njegovu jednostavnost, vrlo često je adekvatan model za polarizaciju nastalu migracijom naelektrisanja u datom frekventnom opsegu. Sam otpornik, koji obuhvata disipaciju svih migracija naelektrisanja, unutrašnjih i spoljašnjih, dovoljan je za opis svih gubitaka, zato što se disipativni udio, nastao usljed polarizacije na elektrodama i dipolnih relaksacija, javlja na niskim i visokim frekvencijama, respektivno. Sama kapacitivnost predstavlja sposobnost dielektrika da skladišti energiju pomoću polarizacionih mehanizama. Ukupna impedansa paralelnog RC kola (recipročna vrijednost ukupne admintanse Y) data je kao suma otpornosti i kapacitivnosti:

$$Z = \frac{1}{Y} = \frac{1}{\frac{1}{R_1} + i\omega C_1} \quad (6)$$



Slika 6. Modeli ekvivalentnih kola za modelovanje dielektričnih osobina polimernih materijala.

Vrijednosti realnog i imaginarnog dijela impedanse paralelnog RC kola prikazanog na Slici 6a date su sljedećim relacijama:

$$Z' = \frac{R_1}{1 + (\omega C_1 R_1)^2} \quad (7)$$

$$Z'' = -i \frac{\omega C_1 R_1^2}{1 + (\omega C_1 R_1)^2} \quad (8)$$

U gornjim relacijama $R_1 C_1 = \tau$ predstavlja karakteristično vrijeme kola. U slučaju dipolne polarizacije τ je vrijeme relaksacije. Dva ili više mehanizma prenosa naelektrisanja koja su dobro odvojena u frekventnom opsegu mogu se modelovati sa dva ili više RC

paralelnih kola. Kada su otpornik i kondenzator vezani u seriju, Slika 6b, dolazi se do klasične *Debye* jednačine za jedan dipol ili više dipola sa jednim vremenom relaksacije. Na dielektrični odziv utiče i doprinos skladištenja energije od atomske i elektronske polarizacije, i to se uračunava u model uvođenjem dodatne kapacitivnosti C_2 , paralelno sa dipolnim doprinosom C_1 - R_1 u seriji. Ukupna impedansa tog kola, prikazanog na Slici 6c data je jednačinom:

$$Y = i\omega C_2 + \frac{i\omega C_1(1 - i\omega\tau)}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (9)$$

Ova jednačina često se piše u obliku kompleksne dielektrične funkcije:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{1 + i\omega\tau} \quad (10)$$

Razdvajanjem realnog i imaginarnog dijela dobijamo:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (11)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (12)$$

Zadnje dvije jednačine (11) i (12) su poznate kao *Debye* jednačine. Ako se u kompleksnoj ravni prikaže ε'' u funkciji ε' dobija se polukrug radijusa $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)/2$, poznat kao *Cole-Cole* dijagram. Gornje jednačine opisuju sisteme sa jednim vremenom relaksacije. Međutim, u polimernim materijalima mobilnost različitih dipola zavisi od lokalnih ograničenja nastalih usljed neposrednih okruženja. Prostorne varijacije njihovih ograničenja uzrok su postojanja distribucije relaksacionih vremena. Ekvivalentno kolo koje uključuje distribuciju relaksacionih vremena prikazano je na Slici 6d.

Na Slici 6f kapacitet C_{mc} uračunava doprinos atomske i elektronske polarizacije, kao i kapacitivnosti (koje nisu povezane sa gubicima, ako postoje) povezane sa polarizacijom zbog migracije naelektrisanja. Otpornost R_{mc} predstavlja disipativnu komponentu polarizacije nastale migracijom naelektrisanja. Kapacitet C_2 i otpor R_2 opisuju dipole sa jednim vremenom relaksacije. Ekvivalentno kolo koje ima sve ove elemente i uključuje distribuciju vremena relaksacije prikazano je na Slici 6f. Konačno, posebno na niskim frekvencijama, veoma je važno uzeti u obzir postojanje elektroda-

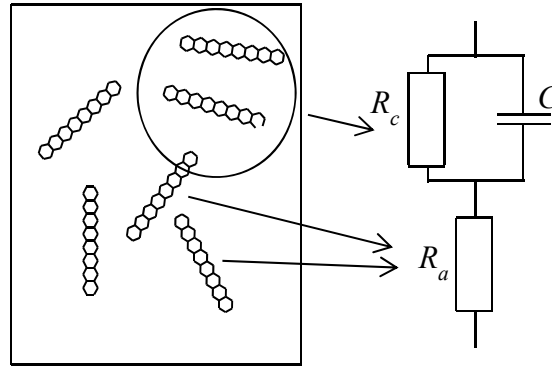
blokirajućeg sloja, koji uvodi beskonačni otpor prolasku struje i može se modelovati dodavanjem novog kapaciteta C_e u seriju, ovaj element je prikazan na Slici 6g.

Postoje različite metode grafičkog predstavljanja impedansnih rezultata iz kojih se kvantitativno mogu odrediti parametri RC paralelnog kola. Najčešće se predstavlja imaginarni dio impedanse u zavisnosti od realnog dijela impedanse; ovaj dijagram se naziva Nyquistov dijagram. Za RC paralelno kolo dobija se polukrug u kompleksnoj ravni, a otpornost se određuje iz presjeka polukruga i Z' ose. Impedansni podaci mogu se predstaviti i kao apsolutna vrijednost impedanse u funkciji logaritma frekvencije, tzv. Bode dijagram. Iz ovog dijagrama se otpornost određuje iz presjeka ekstrapolacione prave sa Z^* osom na nižim frekvencijama. Na višim frekvencijama dielektrični odziv je čista kapacitivnost i impedansa je direktno proporcionalna frekvenciji sa nagibom -1 . Treći grafički prikaz predstavlja imaginarni dio impedanse u funkciji frekvencije. U ovom prikazu razlikujemo tri oblasti: niskofrekventnu oblast u kojoj dominira polarizacija elektroda; oblast srednjih frekvencija, gdje dominira polarizacija uzrokovana migracijom naelektrisanja i visokofrekventna oblast u kojoj glavnu ulogu igraju dipolne relaksacije.

2.5.1. Polimer/CNT kompoziti sa dobrom distribucijom nanotuba

Modelovanje dielektričnih osobina polimer/CNT kompozita predstavlja novi izazov za fundamentalno razumijevanje uticaja velikog odnosa dužine i prečnika nanotuba kao električnih provodnika. Ovaj odnos, koji može biti i milion, uzrok je dostizanja perkolacije pri malim koncentracijama nanotuba. Pfeifer i koautori uradili su analizu nekoliko modela za fitovanje dielektričnih osobina polimer/CNT kompozita i zaključili da model koji najbolje opisuje ove osobine uključuje 2D mrežu otpornika i kondenzatora sa elementima konstantne faze CPE [186]. Model 2D RC kola uzima u obzir prostornu distribuciju nanotuba u polimeru. Nanotube se predstavljaju kao slučajno raspoređeni otpornici u mreži kondenzatora koji opisuju polimernu matricu. AC provodnost polimer/CNT kompozita zavisi od koncentracije CNT u matrici. Ukoliko je koncentracija CNT ispod perkolacione koncentracije kompozit se ponaša kao tipičan izolator, dok iznad perkolacione koncentracije kompozit pokazuje provodne osobine. Generalno, provodnost kompozita zavisi od uspostavljanja provodne mreže u polimeru i može se opisati pomoću ekvivalentnog kola. U polimernom kompozitu ispod

perkolacione koncentracije, dominira kapacitivna komponenta mreže, koja zavisi od rastojanja između tuba. U perkolacionoj oblasti se formiraju provodne mreže i dominira komponenta otpora mreže. Pri niskoj koncentraciji CNT rastojanje između tuba je veoma veliko, tako da elektroni ne mogu da pređu sa tube na tubu. U ovom slučaju se kompozit ponaša kao dielektrik. Ukoliko je koncentracija CNT jednaka perkolacionoj koncentraciji, tube se nalaze blizu jedna drugoj, tako da elektron ima dovoljno energije da savlada potencijalnu barijeru i pređe ovo rastojanje. Kontaktna otpornost R_c predstavlja otpor prelazu elektrona između nanotuba. Rastojanje između tuba se može aproksimirati pomoću pločastog kondenzatora površine S i rastojanja između ploča d , tako da je kapacitet $C = \epsilon S/d$, gdje je ϵ dielektrična propustljivost polimerne matrice. Otpornost nanotuba i/ili njihovih aglomerata označava se sa R_a . Ekvivalentno kolo za ovakav sistem je prikazano na Slici 7.



Slika 7. Model ekvivalentnog kola za polimer/CNT kompozit sa dobrom distribucijom CNT.

Za ekvivalentno kolo na Slici 7. impedansa je:

$$Z = R_a + \frac{R_c}{1 + \omega^2 R_c^2 C^2} - i \frac{\omega R_c^2 C}{1 + \omega^2 R_c^2 C^2} \quad (13)$$

Realni i imaginarni dio impedanse su:

$$Z_{re} = R_a + \frac{R_c}{1 + \omega^2 R_c^2 C^2} \quad (14)$$

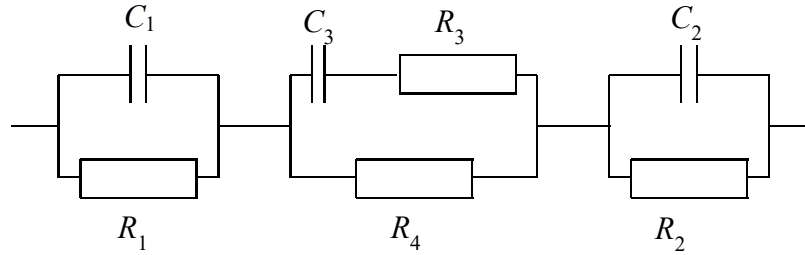
$$Z_{im} = - \frac{\omega R_c^2 C}{1 + \omega^2 R_c^2 C^2} \quad (15)$$

Crtanjem imaginarnog dijela impedanse u zavisnosti od realnog (Cole-Cole dijagram), dobijamo polukrug koji ima centar u $((2R_a + R_c)/2, 0)$ i poluprečnik $R_c/2$.

Ukoliko se eksperimentalni rezultati dobro fituju u model paralelnog R - C ekvivalentnog kola može se konstatovati postojanje gepa između CNT usljed kojeg je tunelovanje elektrona dominantan proces.

2.5.2. Polimer/CNT kompoziti sa slabom distribucijom nanotuba

AC odziv kompozita sa slabom distribucijom nanotuba razlikuje se od AC odziva kompozita sa dobrom distribucijom nanotuba. Distribucija CNT u polimernoj matrici direktno utiče na AC provodnost kompozita. U slabo dispergovanom polimeru postoje oblasti sa aglomeratima oko kojih se nalazi veliki region sa polimernom matricom. Veličina ovog regiona zavisi od koncentracije CNT. U ovom slučaju dio kompozita koji predstavlja široke oblasti polimerne matrice između aglomerata se može modelovati paralelno vezanim kondenzatorom i otpornikom (analogija sa materijal-elektroda efektom). Ekvivalentno kolo za polimer/CNT kompozit sa slabom distribucijom CNT prikazano je na Slici 8.



Slika 8. Model ekvivalentnog kola za polimer/CNT kompozit sa slabom distribucijom CNT.

U modelu polimer/CNT kompozita sa slabom distribucijom R_1 , R_2 , C_1 i C_2 predstavljaju ekvivalentne otpornosti i kapacitete, kojima se opisuje oblast u kojoj dominira polimerna matrica. R_3 i C_3 su ekvivalentna otpornost i kapacitet između mreža unutar aglomerata, dok je R_4 ekvivalentna otpornost provodne mreže unutar aglomerata.

Za ekvivalentno kolo prikazano na Slici 8. impedansa je:

$$Z = \frac{R_1}{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2} + \frac{R_2}{1 + \omega^2 R_2^2 C_2^2} + \frac{\omega^2 R_4 R_3 C_3^2 + \omega^2 R_3^2 C_3^2 + 1}{R_4 (1 + R_3^2 C_3^2)} - i\omega \left(\frac{R_1^2 C_1}{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2} + \frac{R_2^2 C_2}{1 + \omega^2 R_2^2 C_2^2} - \frac{C_3}{1 + R_3^2 C_3^2} \right) \quad (16)$$

2.6. Dielektrična spektroskopija

2.6.1. Uvod

Nove tehnologije u oblasti elektronike, solarnih ćelija i skladištenja energije postaju sve zahtjevnije u traženju novih materijala, tj. materijala nove generacije sa veoma stabilnom strukturom i veoma zahtjevnim električnim i termofizičkim osobinama. Polimerni kompoziti predstavljaju potencijalno dobre kandidate, koji bi mogli ispuniti ove zahtjeve, jer postoji mogućnost dizajniranja njihovih osobina koristeći komponente sa odgovarajućim svojstvima. Upotreba ovih novih materijala zahtijeva poznavanje interakcije njihovih konstituenata na nano skali kako bi se razumjele makroskopske osobine nanokompozita. Dielektrična spektroskopija je veoma važna metoda za određivanje ovih osobina koja otkriva njihovu međuzavisnost na molekulskom nivou i korelaciju sa performansama novih uređaja. Npr. polimerni kompoziti sa neorganskim puniocima visoke dielektrične propustljivosti mogu da se koriste kao materijali za skladištenje energije, jer je gustina energije direktno proporcionalna dielektričnoj propustljivosti i kvadratu primijenjenog električnog polja. Međutim, rijetko se dešava da kompozitni materijal dodavanjem punioca dobija željene osobine. Često, kontakt između polimera i punioca može da pogorša osobine kompozita. Veličina kontaktne površine između polimera i punioca, zavisno od interakcije između njih, kao i prisustvo ovih kontakata, može odrediti makroskopske osobine kompozita, kao što je njegova provodljivost, dielektrična čvrstoća i slično. Osobine nanokompozita zavise i od distribucije punilaca u matrici. Pogodnom funkcionalizacijom punilaca poboljšava se njihova distribucija u matrici, a samim tim i osobine kompozita.

2.6.2. Dielektrične relaksacije

Primjenom dielektrične spektroskopije moguće je odrediti dinamiku molekula i provodne procese u dielektričnim materijalima [187, 188]. Kada spoljašnje električno polje djeluje na dielektrik sa permanentnim dipolnim momentom, kompleksna dielektrična funkcija $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ povezana je sa funkcijom polarizacionih varijacija $\Phi(t)$:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \int_0^\infty \frac{-d\Phi(t)}{dt} \exp(-i\omega t) dt \quad (17)$$

gdje je:

$$\Phi(t) = \frac{\langle \Delta P(t) \Delta P(0) \rangle}{\langle \Delta P(0)^2 \rangle} \quad (18)$$

Uglaste zgrade označavaju srednji statistički ansambl fluktuacije polarizacije P oko svog ravnotežnog položaja, ω je ugaona frekvencija, a ε_s i ε_∞ predstavljaju nisko i visoko frekventni realni dio dielektrične propustljivosti. Dielektrična mjerenja mogu da se izvode u frekventnom režimu, tj. uzorak se pobuđuje (polarizuje) pomoću sinusoidalnog električnog polja i mjeri se kompleksna provodljivost; ili u vremenskom domenu, tj. uzorak se pobuđuje naponom step funkcije, a dielektrična funkcija se određuje iz koeficijenata refleksije i transmisije. Korelaciona funkcija $\Phi(t)$ opisuje smanjenje električne polarizacije pri isključenju električnog polja. Za materijale sa jednim vremenom relaksacije tj. materijale sa neinteragujućim dipolima, $\Phi(t)$ je eksponencijalna funkcija $\exp(-t/\tau)$ i dielektrična disperzija (*Debye*) predstavljena je izrazom:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\tau} \quad (19)$$

Realni i imaginarni dijelovi kompleksne dielektrične propustljivosti prikazani su jednačinama (11) i (12).

Najuobičajenije i najvažnije predstavljanje dielektričnih rezultata polimernih materijala je u formi kompleksnih parametara: propustljivost, električni modul, provodnost i otpornost. Svi ovi parametri su veoma važni, prvenstveno zato što je njihova zavisnost od frekvencije različita. Uobičajeno je da se dielektrična mjerenja predstave kao disperzija propustljivosti. Realni dio predstavlja disperziju u frekventnom domenu, u opsegu od ε_s do ε_∞ sa porastom frekvencije. Krive dielektričnih gubitaka, tj. imaginarnog dijela propustljivosti u idealnom slučaju imaju oblik zvona. Kod većine polimernih materijala ovaj oblik je raširen i asimetričan.

Disipacioni faktor ili tangens dielektričnih gubitaka $\tan(\delta(\omega)) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)}$ takođe je veoma često korišćena funkcija za karakterizaciju polimera. δ je fazno kašnjenje

između promjenljivog električnog polja E i dielektričnog pomjeraja D i određuje polarizacionu inerciju sistema na koji se primjenjuje električni napon. Prednost korišćenja $\tan \delta$ za opisivanje materijala je njegova nezavisnost od geometrije materijala. Vrijednost $\tan \delta$ se kreće od 10^{-4} za polimere sa niskim dielektričnim gubicima do 1 za polimere sa visokom vrijednošću dielektričnih gubitaka.

Za materijale sa različito orijentisanim dipolnim grupama, korelaciona funkcija se mijenja, jer postoji nekoliko relaksacionih procesa. Takođe, heterogeni sistemi ili sistemi sa jakom interakcijom dipola, kao što su polimerni kompoziti opisuju se Kohlrausch–Williams–Wattsovom (KWW) funkcijom:

$$\Phi(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{KWW}} \right)^{\beta_{KWW}} \right], 0 < \beta_{KWW} \leq 1, \quad (20)$$

koja opisuje široku i asimetričnu distribuciju relaksacionih vremena. Analizom dielektričnih disperzija mogu se odrediti dinamički parametri povezani sa strukturom materijala na molekulskom nivou, kao i dielektrična relaksaciona snaga ($\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$), aktivaciona energija relaksacije nastale rotacionim kretanjem polarnih segmenata lanca, distribucija relaksacionih vremena povezana sa međumolekulskim interakcijama, AC i DC provodnost, aktivaciona energija i dužina translacione difuzije mobilnih jona. Glavna prednost DS nad ostalim tehnikama je mogućnost praćenja relaksacionih procesa u širokom frekventnom opsegu.

2.6.3. Impedansni formalizam

Provodni procesi u višefaznim sistemima mogu da se razdvoje i identifikuju analizom kompleksne impedanse:

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) - iZ''(\omega), \quad (21)$$

čiji su realni i imaginarni dio povezani sa kompleksnom propustljivosti i kapacitetom prazne mjerne ćelije.

$$Z'(\omega) = \epsilon''(\omega)([\epsilon'^2(\omega) + \epsilon''^2(\omega)\omega C_0])^{-1} \quad (22)$$

$$Z''(\omega) = \epsilon'(\omega)([\epsilon'^2(\omega) + \epsilon''^2(\omega)\omega C_0])^{-1} \quad (23)$$

Ovi rezultati prikazuju se u Nyquistovom dijagramu, tj. imaginarni dio impedanse u funkciji realnog dijela. U ovom dijagramu sve izmjerene vrijednosti kompleksne

impedanse mogu se predstaviti kao superpozicija unutrašnje impedanse (koja predstavlja polukrug) i disperzivne kapacitivnosti (*constant phase element*, CPE) koja je doprinos polarizacionih efekata na elektrodama na nižim frekvencijama.

$$Z^*(\omega) = Z_{unutrašnji}^*(\omega) + A_{CPE}(i\omega)^{-s} \quad (24)$$

U gornjem izrazu, vrijednost eksponenta s je između 0 i 1. Nula je za idealan otpornik, a 1 za idealan kondenzator.

2.6.4. Temperaturska zavisnost provodnosti

Temperaturska zavisnost provodnosti usljed transporta naelektrisanja fononski indukovanim tunelovanjem između slučajno raspoređenih lokalizovanih stanja (metod preskoka varijabli *VRH variable range hopping*) opisana je sljedećom relacijom [189]:

$$\sigma_{dc} \propto \exp[-(T_0/T)^\gamma] \quad (25)$$

Parametar T_0 zavisi od gustine stanja na Fermi nivou na rastojanju nastajanja talasne funkcije. U modelima Motta i Ambegaokara, Halperina i Langerera vrijednost parametra je $\gamma = 1/4$. U modelima gdje je dominantan Kulonovski efekat (Efros i Shklovskii) vrijednost parametra je $\gamma = 1/2$. Deutscher, Levy i Souillard uvode efekat fraktalne prirode provodnik–izolator kompozita u Mottovom modelu kako bi objasnili vrijednost $\gamma = 1/2$, eksperimentalno dobijenu za materijale u kojima je zanemariva Kulonova interakcija, i za polimerni kompozit sa CB dobijaju $\gamma = 3/7$. Model su konačno usavršili Van der Putten i koautori [190], uvodeći Kulonovski dominantno stanje preskoka između elektronskih stanja superlokalizovano na fraktalnoj provodnoj mreži.

Sheng i koautori [191] su sugerisali da električna provodnost može biti objašnjena tunelovanjem kroz potencijalnu barijeru promjenljive visine zbog varijacija u lokalnoj temperaturi. Ovaj model tunelovanja predviđa sljedeću temperatursku zavisnost provodnosti:

$$\sigma_{dc} \propto \exp[-T_1/(T + T_0)] \quad (26)$$

Iz gornjih jednačina ne može se pretpostaviti frekventna zavisnost provodnosti. Međutim, ako se frekvencija poveća iznad neke kritične frekvencije eksperimenti pokazuju da se i provodnost povećava. Ovaj efekat se može povezati sa fraktalnom prirodom provodne mreže. Vrijednost kritične frekvencije zavisi od koncentracije

provodnog punioca i slobodnog puta nosilaca naelektrisanja. Povećanje provodnosti nastaje zbog smanjenja slobodnog puta nosilaca naelektrisanja sa povećanjem frekvencije. Kada je ova dužina manja od neke korelacione dužine, to odgovara frekvenciji $f \geq f_{\xi}$, dinamika nosilaca naelektrisanja je osjetljiva na fraktalnu prirodu provodnih staza. Prema ovom modelu očekuje se frekventna zavisnost provodnosti i dielektrične funkcije $\sigma \propto f^x$ i $\epsilon' \propto f^{-y}$, $x + y = 1$ su fraktalne dimenzije slučajnih šetača u fraktalnom objektu.

2.6.5. Dielektrični odziv u polimernim materijalima

Polarizacija u dielektriku koji je podvrgnut spoljašnjem električnom polju nastaje zbog različitih mehanizama, uključujući mikroskopsko i makroskopsko pomjeranje naelektrisanja. Kod polimernih dielektrika, ukupnu polarizaciju predstavlja sumiranje svih tipova molekulskih dipola u monomeru, polimernom lancu i po svim lancima u sistemu. Kao što se očekuje, električna pobuda deformiše elektronski oblak u odnosu na atomsko jezgro (elektronska polarizacija) i indukuje dipolni moment u atomima (atomska polarizacija). Oba ova procesa imaju veoma visoku rezonantnu frekvenciju i nastaju trenutno. Glavno učešće u polarizaciji u polimerima dolazi od rotacione mobilnosti permanentnih dipolnih momenata (dipolni momenti hemijskih grupa u lancu koji imaju stabilnu konfiguraciju tokom toplotnog kretanja) i zavisi od temperature i stehiometrijske strukture polimera. Promjene u lokalizovanoj gustini naelektrisanja nastaju zbog strukturnih transformacija u lancu, kao što je izomerni prelaz, rotacija bočnih grupa i segmentna kretanja.

Za dugolančane molekule postoje različite geometrijske mogućnosti za orijentaciju vektora molekulskih dipola u odnosu na glavni lanac. Prema Stockmayerovoj podjeli polimere možemo klasifikovati kao: A (dipoli fiksirani paralelno glavnom lancu; polieteri); B (dipolni momenti čvrsto postavljeni normalno na glavnu osu; polivinilacetat); C (sa manje ili više fleksibilnim polarnim bočnim grupama; polimetakrilati).

Ukoliko je u polimeru pored amorfne prisutna i kristalna faza, električni i dielektrični odziv se veoma mijenja. Ukoliko u amorfnoj fazi postoji značajan udio jonske provodnosti, dvofazna priroda sistema vodi ka MWS (*Maxwell-Wagner-Sillar*) polarizacionim efektima.

2.6.6. Efekat apsorpcije vlage na relaksacionu aktivnost polimera

Zbog velikog broja praktičnih razloga (električna izolacija i primjena u spoljašnjim uslovima), važno je ispitati efekat sorpcije vode na električno, mehaničko i toplotno ponašanje polimera. Veoma polarne molekule vode u polimernoj matrici su ili zarobljene u strukturnim defektima ili vezane vodoničnim vezama. Zavisno od stepena vezivanja, molekule vode klasifikuju se kao slobodne, slabo vezane ili jako vezane. Dielektrična aktivnost vode proteže se u širokom dijelu spektra i, po pravilu, preklapa se sa relaksacionim odzivom polimerne matrice. Relaksaciono vrijeme za slobodne molekule vode je reda 10^{-10} do 10^{-11} sekundi u intervalu od $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ i raste od 10^{-2} do 10^{-8} sekundi za apsorbovanu ili vezanu vodu. Ukoliko je količina apsorbovane vode ispod nekog kritičnog nivoa, smatra se da su molekule vode čvrsto vezane za bočne polarne grupe čime su postale dielektrički neaktivne; dok je usljed većeg nivoa hidratacije povećanje slobode kretanja vezanih molekula vode potvrđeno naglim diskontinuitetom TSC (*thermally stimulated current*) funkcije.

Uopšteno, voda povećava dielektričnu propustljivost i $\tan \delta$ u polimerima i tako ograničava njihovu primjenu kao materijala sa niskom dielektričnom propustljivošću. Obično dolazi do pogoršanja termomehaničkih osobina, snižava se temperatura staklastog prelaza (*plasticization*). Hidriranje polimera može ili povećati ili smanjiti lokalno kretanje dipola, zavisno od pozicioniranja molekula vode u odnosu na segmente lanaca, kao i od prirode i jačine njihovih interakcija. Do povećanja provodnosti polimera dolazi ukoliko se uspostavi jak protonski provodni mehanizam.

2.6.7. Mjerenje AC provodnosti

Dielektrične osobine polimera smještenog između pločastih elektroda, na koje djeluje promjenljivi napon mogu se odrediti mjerenjem susceptanse (B) i konduktanse (G), koje su definisane sljedećim jednačinama [192]:

$$B(\omega) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon'(\omega) \frac{S}{d} \quad (27)$$

$$G(\omega) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon''(\omega) \frac{S}{d} \quad (28)$$

gdje su S i d , površina elektroda i razmak između elektroda, respektivno.

Realni dio dielektrične propustljivosti ϵ' predstavlja sposobnost dielektrika da skladišti energiju, dok imaginarni dio predstavlja gubitke energije u materijalu. Promjena ovih parametara sa frekvencijom (disperzija) najvažnija je osobina dielektričnih materijala. Najniža vrijednosti realne propustljivosti, ϵ_∞ , kad frekvencija teži u bekonačno, predstavlja propustljivost bez učešća dipolne orijentacije i migracije slobodnih naelektrisanja. U ovu propustljivost uključene su atomska i elektronska polarizacija. Viša vrijednost propustljivosti ϵ_0 , u slučaju kada frekvencija teži nuli, odgovara većem stepenu dipolarne orijentacije. Razlika između ϵ_∞ i ϵ_0 predstavlja dielektričnu čvrstoću materijala koja opisuje temperaturno zavisno učešće različitih polarizacionih mehanizama u materijalu.

2.7. Solarne ćelije i fotosenzori

U svijetu se iz godine u godinu povećava potrošnja električne energije, očekuje se da će se potrošnja električne energije udvostručiti u sljedećih 50 godina. Porast je posebno zabilježen proteklih godina zbog masovne upotrebe mobilnih elektronskih uređaja. Ozbiljan problem predstavlja smanjenje rezervi fosilnih goriva, kao i porast koncentracije ugljendioksida u Zemljinoj atmosferi. Svi ovi razlozi nametnuli su sve veću potrebu za iskorišćavanjem prirodnih energijskih izvora, kao što su voda, vjetar i Sunce. Solarne ćelije (fotonaponski uređaji (FN) - *photovoltaic* (PV)) direktno pretvaraju sunčevu energiju u električnu. Problemi nastali zbog dugogodišnjeg korišćenja fosilnih goriva zahtijevaju brzo i kvalitetno rješavanje, tako da se veliki broj istraživača bavi istraživanjima iz oblasti solarnih ćelija, tj. obnovljivim i ekološkim izvorima energije. U mnogim zemljama korišćenje određenog procenta ovih izvora energije postala je zakonska obaveza. Danas su komercijalno dostupne silikonske solarne ćelije, čija je cijena 800 €/kW (oko 10 m²/kW), a efikasnost od 10%-20%. U poređenju sa tradicionalnim izvorima energije (hidro, termo i nuklearnim izvorima), cijena električne energije proizvedene pomoću silikonskih solarnih ćelija veoma je visoka i to predstavlja osnovni problem za široko korišćenje ovih izvora energije. Tehnološki napredak je postignut razvijanjem organskih solarnih ćelija (OPV-*organic photovoltaic*). Efikasnost OPV solarnih ćelija je dostigla vrednost od 10%, i njihova cijena je značajno pristupačnija od silikonskih solarnih ćelija. Glavni razlog zašto OPV solarne ćelije nisu našle širu primjenu jeste njihovo kratko vrijeme trajanja. Jednoslojne

polimerne solarne ćelije su ćelije veoma jednostavnog dizajna i potencijalno niske cijene, te bi zbog tih osobina ove ćelije mogle postati jeftina zamjena silikonskim solarnim ćelijama. U ovom potpoglavlju je dat pregled postojećih dostignuća u razvoju solarnih ćelija.

2.7.1. Prednosti fotonaponskih uređaja

Fotonaponski (FN) uređaji su poluprovodnički uređaji koji pretvaraju sunčevu svjetlost u električnu energiju. FN sistemi su čisti, neiscrpni, obnovljivi izvori koji imaju veliki potencijal u odnosu na ostale resurse [1]. Materijala pogodnih za izradu FN uređaja ima u izobilju, a Zemlja prima 6000 puta više sunčeve energije godišnje nego što je godišnja potrošnja. Kako je energija Sunca dostupna svuda i svima, svi koji grade FN infrastrukturu biće manje zavisni od velesila koje kontrolišu fosilne resurse i promjenljive cijene istih. FN tehnologija je svestrana tehnologija, koja se može koristiti u mnogim aplikacijama od veoma malih i jednostavnih do velikih i kompleksnih. To je modularan sistem, koji omogućava postepeno stvaranje mnogo zahtjevnijih sistema. FN sistem se jednostavno instalira, održava i koristi. FN uređaji se mogu koristiti gdje god ima sunca i mogu se montirati na skoro sve površine.

Generalni trend u istraživanju i razvoju FN elemenata usmjeren je ka jeftinijim uređajima. Ovo bi moglo smanjiti cijenu energije, a i omogućiti mnoge druge primjene solarne energije. Visoka cijena proizvodnje ograničava potencijalnu proizvodnju FN modula, mada se i pored toga FN industrija veoma razvija.

2.7.2. Istorijski pregled

Do značajnih otkrića iz oblasti fotofizike došlo je nakon otkrića fotoelektrične struje između metalnih elektroda uronjenih u elektrolit (Edmund Becquerel, 1839). Prvu čvrstu fotoćeliju sa selenijum-platina kontaktom predstavili su W. Adams i R. Day 1876. godine. Nakon toga je C. Firtts 1884. predstavio selenijum-zlatnu solarnu ćeliju velike površine. Nakon ovih eksperimentalnih dostignuća uslijedila su teorijska objašnjenja: prvo 1905. godine Albert Einstein objašnjava fotoelektrični efekat uvodeći diskretne kvantovane pakete svjetlosne energije; zatim, Goldman i Brodsky 1914. godine predstavljaju model barijere (*model of the rectifying effect*) na kontaktu metal - poluprovodnik, čemu slijede poboljšanja ove teorije oko 15 godina kasnije

(Neville Mott, Walter Schottky i drugi). Do razvoja poluprovodničke elektronike i poboljšanja kvaliteta silikonskih solarnih ćelija došlo je 1950-ih godina nakon što je poboljšan kvalitet silikonskih kristala. Prva silikonska solarna ćelija bazirana na p-n spoju proizvedena je 1954. godine. Efikasnost ove ćelije je bila 6%. Većina solarnih ćelija koje se danas prodaju su silikonske sa efikasnošću od 10%-20%. Solarne ćelije u čijim strukturama je ugrađeno nekoliko p-n spojeva (*multijunction*), u eksperimentalnim uslovima pokazuju efikasnost od 40% [193]. Jednoslojne fotoćelije karakteriše fotoindukovani eksiton u jednom sloju, obično kompozitu. Vrijeme života treba da je dovoljno dugo da se naelektrisanja mogu razdvojiti koristeći potencijal elektroda. Veliki potencijal ovako dizajniranih fotoćelija prvi put su predstavili O'Regan i Gratzel 1991. godine [2]. Jednoslojne solarne ćelije koje pokazuju veliku efikasnost (13%) su bojom senzitivirane solarne ćelije DSSC (*dye-sensitized solar cell*); one u svom sastavu imaju rutenijum boje [194].

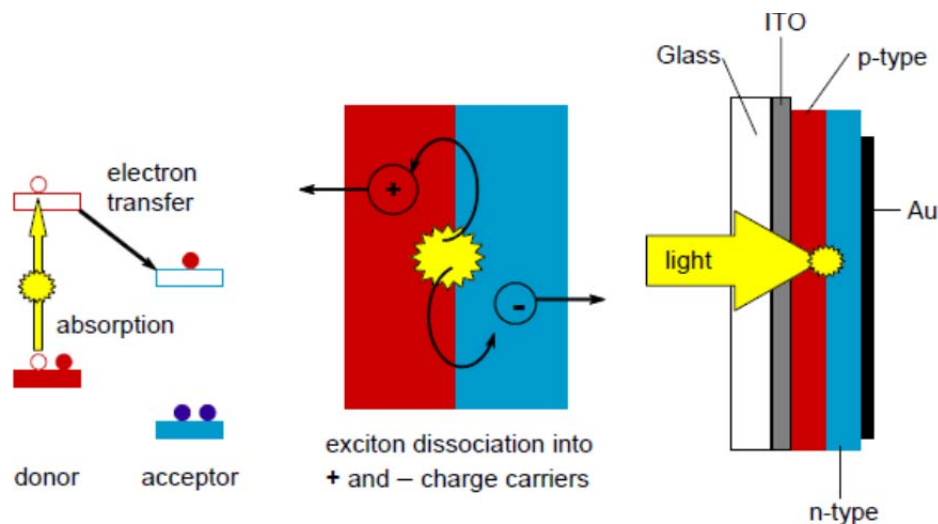
2.7.3. Princip rada polimernih solarnih ćelija

Arhitektura polimernih solarnih ćelija razlikuje se od poluprovodnih neorganskih solarnih ćelija. Razlog tome su različite fizičke osobine ovih materijala. Neorganski poluprovodnici imaju veliku dielektričnu propustljivost i malu energiju pobuđivanja (*exciton binding energy*), reda meV, tako da je toplotna energija na sobnoj temperaturi ($kT = 0,025$ eV) dovoljna za razdvajanje eksitona nastalih apsorpcijom fotona na pozitivna i negativna naelektrisanja. Kreirani elektroni i šupljine lako se transportuju zbog velike pokretljivosti naelektrisanja i unutrašnjeg polja p-n spoja. Organski materijali imaju nižu dielektričnu propustljivost i veću energiju pobuđivanja od neorganskih materijala. Za razdvajanje naelektrisanja u poliacetilenu potrebna je energija od 0,5 eV, tako da na sobnoj temperaturi ne dolazi do razdvajanja naelektrisanja. Da bi se riješio ovaj problem organske polimerne ćelije prave se od dva materijala sa različitim afinitetima prema elektronu (donor i akceptor). Naelektrisanje može da se fotoindukuje u elektron transfer sloju, koji se nalazi između donora i akceptora. Transfer fotoindukovanih naelektrisanja između donora i akceptora dovodi do fotogenerisanja nosilaca naelektrisanja.

Da bi organska solarna ćelija dostigla visoku efikasnost pretvaranja solarne energije u električnu potrebno je optimizovati četiri važna procesa: apsorpciju svjetlosti, prenos

naelektrisanja i razdvajanje suprotnih naelektrisanja, transport naelektrisanja i skupljanje naelektrisanja na elektrodama. Za efikasnu apsorpciju fotona, apsorpcioni spektar fotoaktivnog polimernog sloja treba da odgovara sunčevom emisionom spektru i sloj treba da bude dovoljne debljine da apsorbuje upadno zračenje. Povećanje debljine sloja koja je prednost za apsorpciju svjetlosti, otežava transport naelektrisanja. Efikasnija apsorpcija svjetlosti postiže se smanjenjem enegijskog procjepa materijala, ali ovo utiče na napon otvorenog kola.

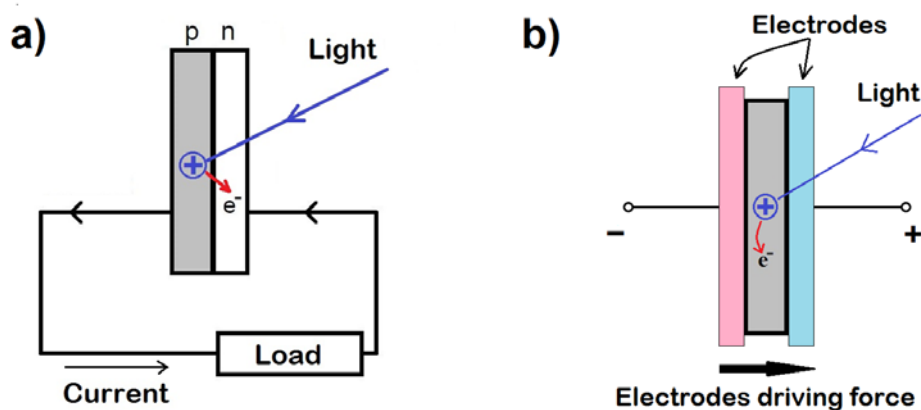
Kreiranje naelektrisanja je ključni korak u PV uređajima za konverziju sunčeve svjetlosti u električnu energiju. Kod većine organskih solarnih ćelija, naelektrisanja se fotoindukuju u elektron transfer sloju, Slika 9. Elektron se transportuje sa donora (D, p-tip poluprovodnika) na akceptor (A, n-tip poluprovodnika) pomoću dodatne energije apsorbovanog fotona. Veoma je važno da se energija potrebna za razdvajanje naelektrisanja ne izgubi u procesima fluorescencije ili neradijativnog raspada. Fotoaktivni materijal (D+A) se nalazi između dvije različite elektrode, od kojih je jedna prozirna. Nakon transfera naelektrisanja, fotogenerisana naelektrisanja treba da se kreću prema svojim elektrodama, a da pri tome ne dođe do rekombinacije.



Slika 9. Princip rada organskih solarnih ćelija (Preuzeto iz [195]).

Princip rada fotoćelija zasnovan je na apsorpciji kvanta svjetlosti u materijalu; u isto vrijeme ova apsorbovana energija mora biti dovoljna da razdvoji naelektrisanja. U slučaju višeslojnih, p-n solarnih ćelija, fotopobuđeni elektron treba da savlada kontaktnu barijeru između dva materijala, tj. da pređe iz p-materijala u n-materijal. Ovaj kontaktni potencijal je neophodan uslov za kreiranje fotoindukovanog napona između dva

materijala. U jednoslojnoj fotoćeliji razdvojena naelektrisanja se nalaze u istom materijalu (sloju) u kome su kreirana, a zatim se razdvajaju u suprotnim smjerovima prema odgovarajućim elektrodama. Jednostavna ilustracija višeslojne i jednoslojne fotoćelije prikazana je na Slici 10.



Slika 10. Fotonaponski sistemi: a) p-n spoj; b) jednoslojni.

Visoka cijena električne energije proizvedene pomoću solarnih ćelija je razlog što one ne mogu zamijeniti tradicionalne izvore električne energije. Proces proizvodnje kvalitetnih poluprovodnika za izradu solarnih ćelija je veoma kompleksan i još uvijek jako skup. Postoje pretpostavke da će jednoslojne fotoćelije prevladati na tržištu, prvenstveno zbog niže cijene. Mnogi materijali imaju sposobnost kreiranja eksitona pod dejstvom elektromagnetnog zračenja u vidljivom dijelu spektra, npr. različite grupe keramika, polimera i njihovih kompozita [196]. Problem predstavlja kratko vrijeme života eksitona, kao i gubici energije prilikom transporta elektrona (prema i od elektroda), što dovodi do manje efikasnosti ovih ćelija u odnosu na višeslojne. Prednost jednoslojnih solarnih ćelija je jednostavno postizanje visoke spektralne efikasnosti. Povećanje spektralne efikasnosti kod p-n spoj fotoćelija je ostvaren povećanjem broja slojeva, što je dramatično povećalo cijenu proizvodnje. Kod jednoslojnih fotoćelija se povećanje spektralne efikasnosti postiže dodavanjem različitih punilaca ili boja u kompozit [20].

2.7.4. Solarne ćelije senzitivirane bojama (DSSC - *dye-sensitized solar cells*)

U posljednjih 20 godina stalno raste naučno interesovanje za organske fotoćelije. Ovo polje privlači veliku pažnju zbog niske cijene proizvodnje ove vrste fotoćelija u poređenju sa fotoćelijama na bazi silicijuma, kao i zbog toga što su izrađene od ekološki

čistih materijala. Za razliku od organskih LE dioda (*organic light emitting diodes*, *OLED*), organske fotoćelije nisu još dostigle kvalitet na komercijalnom nivou, uglavnom zbog problema u stabilnosti njihovih fizičko-hemijskih osobina i/ili niske energetske efikasnosti [3, 20, 52, 53]. Solarne ćelije senzitivirane bojama (*Dye-sensitized solar cell*, *DSSC*) su posebno zanimljiva grupa fotoćelija. Kod ovih ćelija su skupi i obično toksični poluprovodni materijali zamijenjeni sa dispergovanim bojama na površinama metalnih oksida (TiO_2 , ZnO , SnO_2). Princip rada DSSC baziran je na apsorpciji kvanta svjetlosti i formiranju eksitona na molekulima boja. Ovaj proces je praćen transferom pobuđenog elektrona sa boje u provodnu zonu metalnog oksida [2, 51] koja je u direktnom kontaktu sa elektrodom. Metod pogodan za razelektrisanje (neutralizaciju) pozitivnog naelektrisanja na bojama je korišćenje jednog elektrolita, koji omogućava kontakt sa drugom elektrodom [51, 53]. Glavni faktori koji utiču na efikasnost DSSC su tipovi elektroda, efikasnost formiranja eksitona i elektronski transfer sa boja, metod neutralizacije pozitivnog naelektrisanja i efikasnost disperzije boja na porozni metal-oksidni supstrat. DSSC u kojima se nalaze rutenijum boje imaju najveću efikasnost 13% [194], dok one sa sintetičkim bojama bez metala imaju upola manju efikasnost. DSSC samo sa organskim bojama, kao npr. indoline, mogu dostići efikasnost od 9,0% [33], koja je veoma blizu DSSC sa bojama na bazi rutenijuma. Ovo opravdava naučne napore da poboljšaju DSSC sa prirodnim, pristupačnim bojama kao što su antocijani i betalajnsi [197]. Ekstrakcija ovih boja iz prirodnih izvora obično se vrši korišćenjem rastvora na bazi vode i alkohola [53]. Međutim, DSSC sa organskim bojama imaju uglavnom nisku efikasnost, obično manju od 1%. Skoriji rezultati su pokazali malo veću efikasnost, npr. 1,47% za antocijanin/ TiO_2 DSSC [20] i 2,06% za betalajns/ TiO_2 DSSC [54]. Očigledno je da postoji progres u razvoju solarnih ćelija na bazi prirodnih boja, a takođe i zahtjevi zaštite životne sredine podržavaju istraživanja u ovom smjeru.

Da bi se poboljšala energetska efikasnost DSSC, pored potrebe da se utvrde faktori koji utiču na formiranje eksitona i njihovo vrijeme života, potrebno je i razumijevanje procesa elektronskog prelaza sa pobuđene molekule organske boje na metal-oksidnu površinu. Csóka i koautori [11] su analizirali fotoindukovane promjene AC provodnosti kod celuloznih vlakana modifikovanih sa poli(etileneimine)- TiO_2 nanočesticama i antocijanima na 40% reletivne vlažnosti. Mjerenja su pokazala da postoje duge (400

min) kontaktne relaksacije između tretiranih uzoraka i metalnih elektroda. Pokazano je i da fotodielektrični odziv zavisi od temperature. Zagrijavanje uzoraka u toku osvjtljavanja takođe je veoma važan faktor koji može biti uzrok povećanja provodnosti i do 50%.

2.7.5. Foto senzori

Za izradu efikasnih svjetlosnih detektora neophodni su materijali koji mogu apsorbovati cjelokupno upadno zračenje. Postoje veoma dobri svjetlosni apsorberi [198], ali apsorpcija se odvija u sloju čija je debljina manja od talasne dužine svjetlosti. Da bi se konstruisao efikasan i senzitivniji detektor neophodno je da do apsorpcije dolazi u cijeloj zapremini detektora koja je ujedno i što je manja moguća, kako bi se detektovala promjena energije u materijalu. Driessen i koautori [4, 49] posmatrali su niobium nitrid (NbN), koji može da apsorbuje skoro svu upadnu svjetlost u tankom sloju (4,5 nm, što je oko 200 puta manje od talasne dužine upadnog zračenja). Apsorpcioni proces u NbN konvertuje energiju zračenja u toplotu. Tanji detektori su mnogo senzitivniji, zato što ista količina toplote u manjoj zapremini dovodi do veće promjene temperature. U njihovom istraživanju sloj je bio toliko tanak da bi mogao detektovati i apsorpciju jednog fotona. Tipični detektori imaju efikasnost od 10–20%, uglavnom zbog ograničenja optičke apsorpcije. Poboljšanje efikasnosti zahtijeva dublje razumijevanje optičkih osobina tankih filmova.

Ukoliko se posmatra najjednostavnija geometrija, tj. tanak film sa dielektrikom sa svake strane optimalna debljina detektora se jednostavno izračunava. Apsorpcija je funkcija debljine filma, a apsorpcioni parametri mogu se računati pomoću Fresnelove jednačine za refleksiju i transmisiju. Ako je film jako tanak, većina svjetlosti se transmituje, ali ako je debeo, postaje dobar reflektor. U slučaju normalnog upadnog zračenja, optimalna debljina se dobija kada je maksimalna apsorpcija:

$$A = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (29)$$

Gdje su n_1 i n_2 indeksi prelamanja materijala od kojih se sastoji film. Film se zrači sa one strane čiji je indeks prelamanja n_1 .

U slučaju simetričnog sistema $n_1=n_2$, apsorpcija ne može biti veća od 50%. Za asimetričan sistem, ovaj broj može da se poveća ozračivanjem sa one strane materijala,

sa većim indeksom loma. Apsorpcija je i dalje ograničena zbog teškoće u nalaženju materijala sa indeksom prelamanja većim od 3,5 za vidljivu svjetlost. Da bi se zaobišlo ovo ograničenje, potrebno je promijeniti upadni ugao zračenja u cilju postizanja što veće apsorpcije.

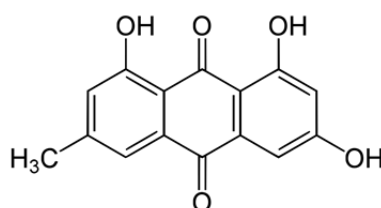
3. Eksperimentalni dio

3.1. Priprema uzoraka

3.1.1. LDPE kompoziti

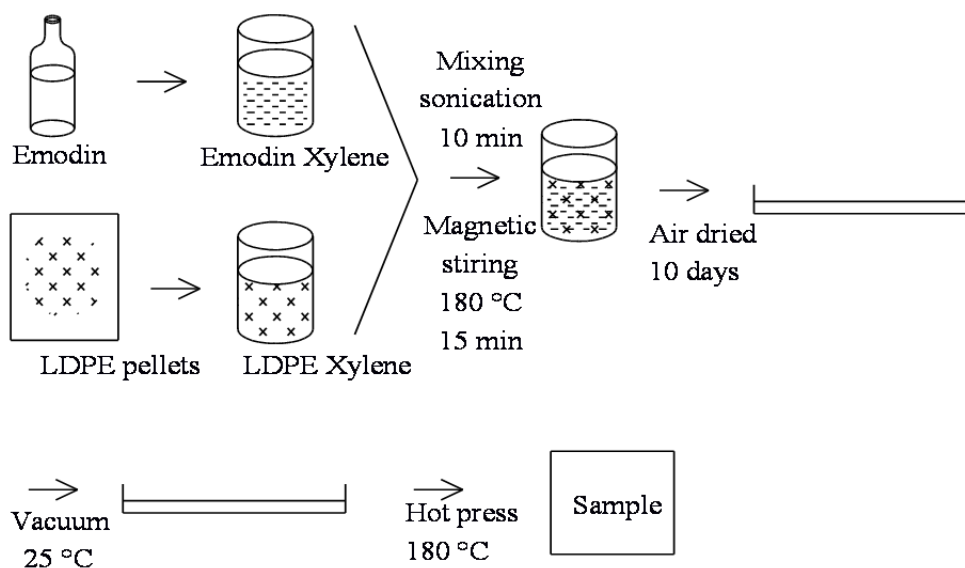
Polietilen niske gustine (LDPE) korišćen za pripremu kompozita LDPE/emodin dobijen je na poklon od firme Tehnoinde d.o.o. Gustina LDPE je 910 kgm^{-3} . Ksilena (*Xylene*) je naručen iz laboratorije Sinex i kao takav korišćen bez daljnje modifikacije.

- Metoda ekstrakcije emodina opisana je u sljedećem paragrafu.



Slika 11. Hemijska formula emodina $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (2-methyl-4,5,7-trihydroxyanthraquinone).

Mljevenjem Falopije japonike (*Fallopia japonica*) i ekstrahovanjem pomoću metanola ($200 \text{ ml} \times 3$) dobijeno je 20 g sirovog ekstrakta. Sirovi ekstrakt F. japonike ima dvije aktivne komponente: emodin i fizion. Emodin je ekstrahovan iz F. japonike na sljedeći način: sirovi ekstrakt je tretiran vodom i hloroformom i nakon toga je prečišćen iz aktivne hloroformove frakcije. Hemijska struktura emodina prikazana je na Slici 11.



Slika 12. Šema procesa proizvodnje kompozita LDPE/Emodin.

- Priprema kompozita LDPE/emodin prikazana je na Slici 12. Emodin je rastvoren u 50 ml ksilola i miješan 15 minuta u magnetnoj mješalici na 140 °C. Nakon toga je 10 minuta tretiran ultrazvukom da bi se dobila homogena struktura. LDPE je također rastvaran u ksilolu (150 ml) na temperaturi 180 °C. LDPE/ksilol i emodin/ksilol miješani su zajedno u magnetnoj mješalici još 15 min na 180 °C. Smješa je izlijevana u staklene kalupe i sušena na sobnoj temperaturi 10 dana i u vakuumu još 10 dana. Na kraju su uzorci presovani 8 minuta na 180 °C i pod pritiskom od 50 bar (5 MPa).

- Kompoziti LDPE/itrijum aluminijum galijum oksid, LDPE/ferocen i LDPE/fenilfosfonska kiselina su dobijeni iz Laboratorije za polimerne materijale, *University of the Free State*. LDPE, itrijum aluminijum galijum oksid, ferocen i fenilfosfonska kiselina su naručeni od Sigma-Aldrich kompanije. Veličina čestica itrijum aluminijum galijum oksida ($Y_3(Al, Ga)_5O_{12}$) je manja od 150 nm (izmjereno na TEM). Kompozit je pravljen u odnosu 3,25 g itrijum aluminijum galijum oksida na 96,75 g LDPE. Kompozit je pripremljen u reometru (5 min miješanja na 180 °C), zatim su uzorci presovani 8 minuta na 180 °C i pod pritiskom od 50 bar.

- Priprema kompozita LDPE/ferocen i LDPE/fenilfosfonska kiselina je identična pripremi LDPE/emodin kompozita.

3.1.2. iPP/Ag nanokompozit

Izotaktički polipropilen gustine $0,9 \text{ g cm}^{-3}$ i tačke topljenja oko 160 °C naručen je od *Sasol polymers*. Nanočestice srebra visoke čistoće 99,99% i veličine od 30-50 nm naručene su od *Dong Yang (HK) Int'l group*. Uzorci su miješani 15 min u mješalici (*Brabender Plastograph*) brzinom 50 obrta u minuti i na temperaturi 190 °C. Srebrni prah je prije pripreme uzorka 6 sati držan u ultrazvučnoj kadi, a zatim dodavan u mikser 10 minuta nakon dodavanja iPP. Istopljeni kompozit je zatim presovan u hidrauličkoj presi pod pritiskom 50 kPa na 190 °C u trajanju od 5 min. Pripremljeni uzorci su sporo hlađeni do sobne temperature.

3.1.3. Polimetilmetakrilat/Alq3 kompozit

Uzorci kompozita polimetilmetakrilata (PMMA) i Alq3 (Tris (8-hidroksihinolinato) aluminijum, $C_{27}H_{18}AlN_3O_3$) napravljeni su u Laboratoriji za polimerne materijale, *University of the Free State*. Tanak film PMMA/Alq3 kompozita

koncentracija 0,5%, 1% i 3% dobijeni su na sljedeći način. PMMA je rastvaran u 25 ml hloroforma, dok je Alq₃ rastvaran u 15 ml hloroforma. Zatim su rastvori sastavljeni. Nakon 30 min miješanja u magnetnoj miješalici uzorci su izlijevani u staklene posude kvadratnog oblika i sušeni u eksikatoru 24 h na sobnoj temperaturi, vidi Sliku 14a. Debljina uzoraka je 0,2 mm. Kalupi su površine 9,2x9,2 cm²; 9x9 cm² i 6,1x6,1 cm², zavisno od mase dobijenog kompozita. Geometrija površinski postavljenih elektroda na uzorcima prikazana je u Tabeli 1. Dužina elektrode označena je sa l , dok je rastojanje između elektroda označeno sa d . Dužina elektrode $l = n \cdot a$, gdje je n broj redova, a a dužina jednog reda.

Tabela 1. Geometrija elektroda PMMA/Alq₃ kompozita

Uzorak	l [mm]	d [mm]
PMMA 0.0%	18x75	1.5
PMMA 0.5%	16x65	1.5
PMMA 1.0%	19x80	1.5
PMMA 3.0%	12x49	1.5

3.1.4. Kompoziti sa PVDF

Kompoziti PVDF/BaTiO₃, PVDF/Fe₃O₄ neaktivni i PVDF/Fe₃O₄ aktivni dobijeni su iz Laboratorije za polimerne materijale, *University of the Free State*. Svi kompoziti su imali 5% masenog udjela punilaca u polimernoj matrici. Pojedine komponente su naručene od *Sigma-Aldrich* kompanije (veličina čestica BaTiO₃ od 30 nm do 50 nm), a kompoziti su pripremljeni u reometru (5 min miješanja na 180 °C), zatim su presovani 8 minuta na 180 °C i pod pritiskom od 50 bar.

3.1.5. Biopolimerni kompoziti

Uzorci biopolimernih kompozita na bazi celuloze dobijeni su iz *Institute of Wood Based Products and Technologies, University of Sopron, University of West Hungary*. Pripremljeni su uzorci celuloze koji su modifikovani antocijanima, nanočesticama ZnO, TiO₂ i ugljeničnim česticama. Poli(etilenimine) (PEI) korišćen je da bi se poboljšala adhezija između celuloznih vlakana i čestica poluprovodničkih oksida.

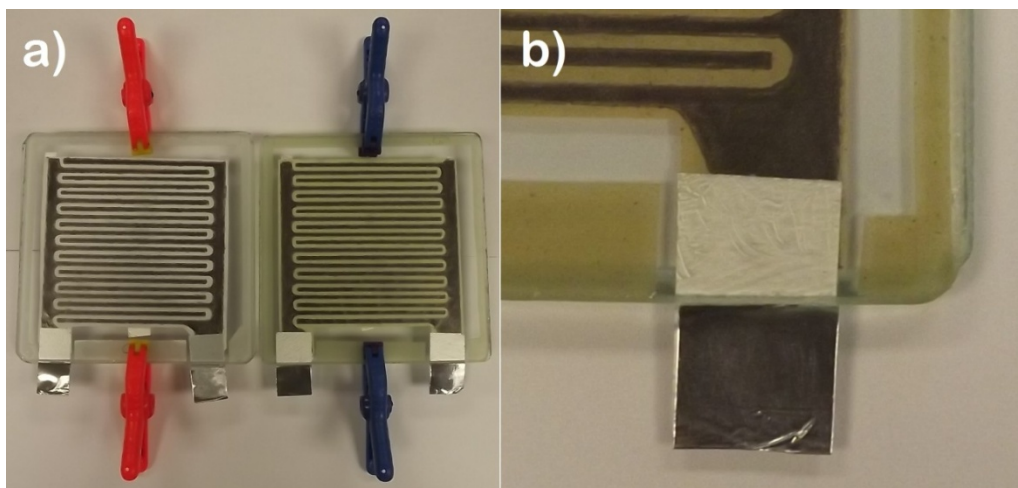
Izbijeljena i presovana (@55°SR) vlakna iz smrekine srži dobijena su od *Robert Placzek GmbH*. Mješavina rutile i anatasa TiO_2 nanopraha (50 nm–80 nm) i (PEI) rastvor (molekulske mase 600 kg/mol–1000 kg/mol) su nabavljeni od *Aldrich and Fluke*, respektivno. Antocijani su ekstrahovani na sobnoj temperaturi pomoću 100% etanola iz: (1) ljubičastog kupusa; (2) korijena repe (kuhanog); (3) džanarike; (4) crvenog vina i (5) soka od crvene ribizle. Dalje u tekstu uzorci modificirani sa ovim antocijanima označeni su sa 1, 2, 3, 4 i 5, dok je uzorak bez antocijana označen sa 0.

Rastvor PEI i vode (50%) je pomiješan sa vodenom suspenzijom celuloznih vlakana (2 mg PEI po gramu vlakana). Filtriranjem su uklonjeni ostaci PEI. Filtrat je pomiješan sa suspenzijom TiO_2 u vodi (1,5 mg TiO_2 po gramu vlakna), koja je prethodno homogenizovana u ultrazvučnom kupatilu. Cijela procedura je ponovljena dva puta. Na kraju su dodani ekstrahovani antocijani u suspenziju PEI/ TiO_2 modificirano vlakno. Pranjem su uklonjeni ostaci antocijana.

Takođe su pripremljeni uzorci PEI nemodifikovane kao i PEI-ZnO i PEI-C modifikovane celuloze. U suspenziju 3 g celuloze i 300 ml vode umiješa se jedna kap PEI. Zatim se u suspenziju dodaju rastvor benzoxazinexerogel i rastvor sa nanočesticama ZnO. Količina suvog ZnO i benzoxazinexerogel u odnosu na količinu celuloze je 1% ZnO i 5% benzoxazinexerogel.

Filmovi nemodifikovanih i modifikovanih vlakana specifične površine 100 g/cm² napravljeni su pomoću HAAGE D-4330 *Systems laboratory sheet former* prema DIN EN ISO 5269 - 2 standardu. Nakon sušenja, svi uzorci su kondicionirani na 23 °C i 50% relativne vlage. Za eksperiment su korišćeni uzorci debljine 100±5 µm. Grafitne elektrode u obliku saća nanosene su pomoću 8B olovke na jednu stranu isječenog filma (10x10 cm²). Na Slici 13. prikazan je pripremljeni uzorak u sendviču između dvije staklene ploče. Specifična površinska DC provodnost grafitnih elektroda je 2,6 x 10⁻⁴ S, širina elektroda je 2,2 mm, dok je srednje rastojanje između elektroda d=1,8 mm.

Uzorci polietilen oksid (PEO), PEO/Alginat blenda i PEO/Alginat modifikovan sa ZnO i Cu nanočesticama napravljeni su u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“. PEO je naručen od *SIGMA-ALDRICH*. PEO i alginat su rastvoreni u dejonizovanoj vodi na sobnoj temperaturi (26 °C). Da bi se dobila homogena struktura smješa je miješana u magnetnoj miješalici 24 h. Nakon toga je izljevana u kalupe i sušena u eksikatoru 72 h.



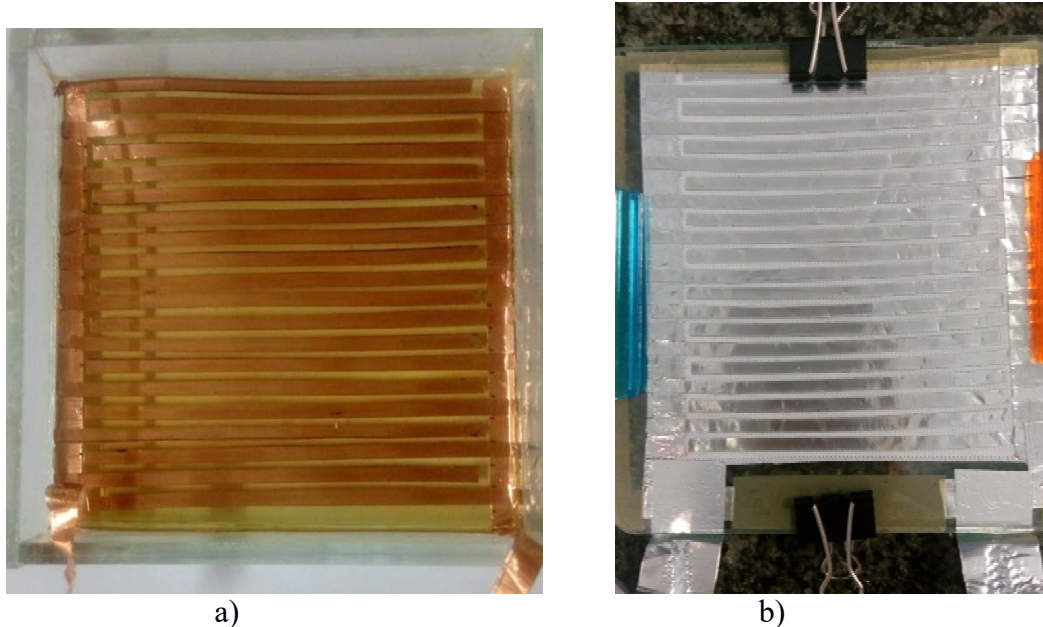
Slika 13. a) Uzorci u sendviču između dvije staklene ploče.
b) Spoljašnji električni kontakt na sendvič uzorku.

3.1.6. Polikarbonat/CNT i polibutilen tereftalat/CNT kompoziti

Materijali korišćeni u potpoglavlju 4.4 su polimerni nanokompoziti sa višeslojnim karbonskim nanotubama (MWCNT) naručeni od *NANOCYL® NC7000™*. Polimerne nanotube su napravljeni metodom naparavanja CCVD (*Catalytic Chemical Vapor Deposition*). Uzorak 1 (PLASTICYL™ PC1501) je polikarbonat PC sa 15% MWCNT-a. Uzorak 2 (PLASTICYL™ PBT1501) je polibutilen tereftalat PBT sa 15% MWCNT-a. Uzorci 3 i 4 su čisti PC i PBT naručeni od *Xiamen Keyuan Plastic Co.* PC i PC/CNT uzorci presovani su na temperaturi 210 °C, dok su PBT i PBT/CNT zagrijavani do 230 °C i 5 minuta presovani u hidrauličkoj presi pod pritiskom 50 kPa. Pripremljeni uzorci su u formi filma dimenzija 10x10 cm² i debljine 0,9 mm. Kao elektrode korišćene su aluminijumske trake sa provodnim lijepkom. Elektrode su postavljene na jednoj strani filma u obliku češlja, slično prikazano na Slici 14.

3.1.7. Poliestar PES

Materijal korišćen u potpoglavlju 4.1. je 100% poliestar (PES) platno, debljine 0,155 mm i površinske mase 163,5 gm⁻², namjenski napravljeno za ispitivanje površinskih fotodielektričnih osobina. Geometrija uzorka je $l=180$ cm dužina elektrode i $d=1,8$ mm rastojanje između elektroda. Uzorak poliestra pripremljen za mjerenje površinske AC provodnosti prikazan je na Slici 14b.



Slika 14. a) Uzorak PMMA/Alq3 kompozita pripremljen za mjerenje površinske AC provodnosti.
b) Uzorak poliestra pripremljen za mjerenje površinske AC provodnosti.

3.2. Eksperimentalne metode

3.2.1. Furije transform infracrvena spektroskopija (FTIR)

Infracrvena spektroskopija je široko zastupljena metoda za karakterizaciju materijala, uglavnom organskih spojeva, ali i polimera i organometalnih materijala. Stalno se unapređuje dizajn kako FTIR uređaja, tako i interfejsa između instrumenta i hemijskog procesa. Razlog tome je potreba za monitoringom hemijskih procesa u realnom vremenu, kao i sposobnost infracrvene spektroskopije da pruži vrijedne informacije o hemijskoj strukturi materijala [199-202].

IC spektar predstavlja apsorpcioni spektar u funkciji talasne dužine. Apsorbira se zračenje čija frekvencija odgovara vibracionoj frekvenciji veze u molekuli. Faktori koji određuju apsorpcioni položaj su jačina veze, masa atoma i vrsta vibracije. Područje spektra od $500\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$, naziva se područje otiska prsta (fingerprint region), prema kojem se može odrediti o kojoj se molekuli radi, dok područje od $4000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ predstavlja područje funkcionalnih grupa. Najviše informacija iz IC spektra dobija se u području funkcionalnih grupa, dok je područje otiska prsta veoma kompleksno.

Za Furierovu infracrvenu analizu (FTIR - *Fourier transform infrared*) korišćen je uređaj *Bruker Tensor 27*. FTIR *Bruker Tenson* je spektrometar koji određuje strukturu materijala propuštajući IC snop kroz materijal i mjeri odnos između intenziteta upadnog i transmitovanog talasa. Talasni opseg instrumenta je između 500 cm^{-1} - 4500 cm^{-1} sa rezolucijom od $0,01\text{ cm}^{-1}$. Pri mjerenju korišćen je nosač *Attenuated Total Reflectance* (ATR) *Platinum*.

3.2.2. Mjerenje fotodielektričnih osobina polimera

Površinska dielektrična spektroskopska mjerenja uzoraka koji su bili u različitim ambijentalnim uslovima vršena su na uređaju *Hameg 8118 instrument* u frekventnom opsegu između 20 Hz i 200 kHz ($U_0 = 1\text{ V}$) na konstantnoj temperaturi i pri zagrijavanju. Na gornju površinu uzorka postavljene su elektrode u obliku saća, vidi Sliku 14. Konduktansa (G) i susceptansa (B) mjerene su u C_p modu instrumenta ($Y = G + iB$). Analizirane su specifične vrijednosti realnog dijela G , i imaginarnog dijela B , površinske AC provodnosti (admitanse), dobijene pomoću relacije:

$$G \text{ (ili } B) = G_{\text{measured}} \text{ (ili } B_{\text{measured}}) \times d/l \quad (30)$$

gdje je l dužina elektroda i d razmak između elektroda. Sva mjerenja su vršena u elektromagnetski zaštićenoj ćeliji ($V=4\text{ dm}^3$) sa transparentnim prozorom ($0,1\text{ mm PMMA} + \text{fina metalna mreža}$). Na Slikama 15. i 16. prikazane su aparatura i šema mjerne ćelije za površinska fotodielektrična mjerenja.

Zapreminska dielektrična spektroskopska mjerenja vršena su na filmovima u električnom polju bez kontakta sa elektrodama; između uzorka i elektroda je vazduh. Šema mjerne ćelije za beskontaktna fotodielektrična mjerenja prikazana je na Slici 17.

Aproksimativni pristup za izračunavanje provodnosti filmova se zasniva na definiciji provodnosti predstavljenoj izrazom:

$$\sigma = \frac{j}{E} = \frac{1}{E} \frac{I}{S} \quad (31)$$

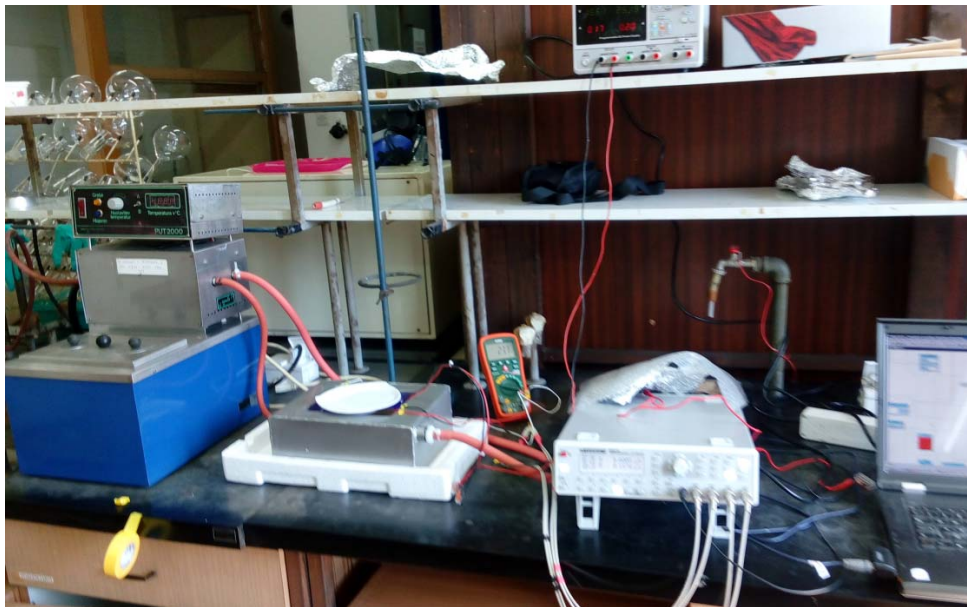
gdje je $j=I/S$ gustina struje (I je struja kroz uzorak), E je električno polje u uzorku i S je površina uzorka. Takođe važi da je $I = U_{\text{eff}} \sigma_s$, U_{eff} je efektivni napon na elektrodama i σ_s je porast provodnosti u ćeliji usljed unosenja uzorka u ćeliju (mjerena provodnost koja je korigovana u odnosu na praznu ćeliju).

Konačno, specifična provodnost filma se dobija kao:

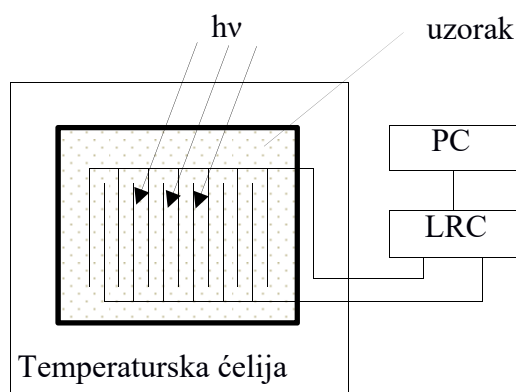
$$\sigma_o = \frac{U_{eff}}{ES} \sigma_s \quad (32)$$

U ovoj metodi teško je odrediti vrijednost električnog polja u uzorku (E), to polje je manje od vrijednosti polja koje je zadano rastojanjem elektroda i U_{eff} (zbog veće dielektrične propustljivosti mjenjenog materijala u odnosu na dielektričnu propustljivost vazduha). Korišćena je vrijednost $E=U_{eff}/d$, vrijednost polja u praznoj ćeliji, što u slučaju tankih neprovodnih uzoraka dovodi do dobijanja specifičnih provodnosti koje su manje od provodnosti koje bi se dobile pri standardnim mjerenjima (uzorak u kontaktu sa elektrodama). Pomenuto ne utiče na procentualne promjene provodnosti tokom mjerenja.

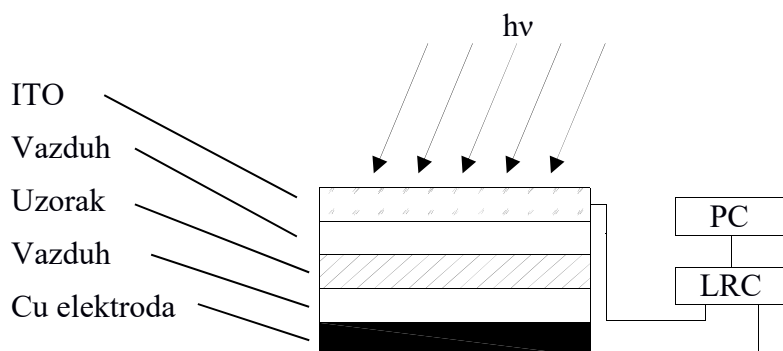
Za osvjtljavanje uzoraka korišćene su sljedeće lampe: bijela LED lampa talasne dužine $\lambda \geq 405$ nm i snage zračenja $P=2$ mWcm⁻²; LED lampe (620 nm; 520 nm; 440 nm i 395 nm i $P=17$ Wm⁻²); UV lampe (256 nm i 365 nm i $P=1$ Wm⁻²), kao i LED lampa punog spektra (400 nm–700 nm).



Slika 15. Eksperimentalna aparatura za mjerenja fotodielektričnih osobina polimera (Univerzitet u Banjaluci)



Slika 16. Šema eksperimentalne aparature sa mjernom ćelijom za mjerenje površinskih fotodielektričnih osobina polimera.



Slika 17. Šema eksperimentalne aparature sa mjernom ćelijom za beskontaktno mjerenje fotodielektričnih osobina polimera.

3.3. Eksperimentalne procedure

Zbog različitog načina primjene mjernih fizičkih metoda i specifičnosti eksperimentalnih uslova eksperimentalne procedure su izložene niže u potpoglavljima redom kako su rezultati izlagani u poglavlju 4.

3.3.1. Fotodielektrične osobine LDPE, iPP, LDPE kompozita, PVDF kompozita i celuloze modifikovane sa ZnO i C česticama

Zapreminski dielektrični i fotodielektrični parametri uzoraka mjerena su pomoću LRC mosta Hameg 8118 (Slika 15) u frekventnom opsegu od 5 kHz do 180 kHz ($U_0=1$ V), na temperaturi ($27\text{ °C}\pm 0,3\text{ °C}$) i pritisku 850 mbar (85 kPa). Konduktansa (G) i susceptansa (B) mjerene su u C_p modu instrumenta. Mjerenja su vršena u

elektromagnetski zaštićenoj mjernoj ćeliji (Slika 15). Osvjetljavanje uzoraka vršeno je pomoću LED lampe punog spektra (od 400 nm do 700 nm).

3.3.2. Fotodielektrične osobine i provodno temperaturski koeficijenti poliestar tkanine

Površinski dielektrični i fotodielektrični parametri uzoraka mjerena su pomoću LRC mosta Hameg 8118 (Slika 15) u frekventnom opsegu od 20 Hz do 75 kHz ($U_0 = 1$ V), pri relativnoj vlazi 60%, na sobnoj temperaturi ($22\text{ °C} \pm 0,3\text{ °C}$) i pritisku 850 mbar (85 kPa). Na površinu jedne (gornje) strane uzorka nanese su elektrode od aluminijumske trake sa provodnim lijepkom u obliku češlja, zatim je uzorak postavljen u sendvič između dvije staklene pločice ($12 \times 12 \times 0,3\text{ cm}^3$) (Slika 14).

Vrijednosti konduktanse (G) i susceptanse (B) izračunate su pomoću mjerenih vrijednosti u Cp modu i korišćenjem relacije (30), gdje je $l=180\text{ cm}$ dužina elektrode i $d=1,8\text{ mm}$ rastojanje između elektroda.

Mjerenja su vršena u elektromagnetski zaštićenoj mjernoj ćeliji ($V=4\text{ dm}^3$) sa transparentnim prozorom (0,1 mm PMMA+metalna mrežica). Za osvjetljavanje uzorka korišćena je bijela LED lampa, $P=0,002\text{ Wcm}^{-2}$ i $\lambda \geq 405\text{ nm}$, sa malim toplotnim zračenjem. Maksimalno povećanje temperature uzorka u 10 minuta od početka osvjetljavanja je $0,2\text{ °C}$.

Relativna vlažnost i sposobnost zadržavanja vode u uzorku mjereni su pomoću mjernog uređaja Moisture Analyzer HB43 pri standardnim uslovima (temperatura 22 °C i 65% relativna vlažnost). Sadržaj vlage u uzorku prikazuje se kao procenat mokre mase, odnosno MC [%] se izračunava prema izrazu:

$$MC [\%] = \frac{WW - DW}{WW} \cdot 100\% \quad (33)$$

gdje je WW masa mokrog uzorka i DW masa suvog uzorka.

Sposobnost zadržavanja vode u tkaninama $W_{ZV}(\%)$ se izračunava prema izrazu:

$$W_{ZV} [\%] = \frac{m_C - m_{KL}}{m_{KL}} \cdot 100\% \quad (34)$$

gdje je m_C masa centrifugiranog uzorka i m_{KL} masa klimatizovanog uzorka.

Za ispitivanje toplotnih osobina PES tkanine korišćen je uređaju *KES F7 Thermo Labo II*. Sa instrumenta se direktno očitava vrijednost toplotnog fluksa Φ [W] iz čega se izračunava koeficijent toplotne provodljivosti λ [W/mK] prema izrazu:

$$\lambda = \frac{\phi \cdot d}{A(T_{BT} - T_C)} \quad (35)$$

gdje je A površina BT ploče [0,0025m²], d je debljina materijala [m], T_{BT} je temperatura BT ploče [K] i T_C je temperatura okoline [K].

Tekstilni materijali dopuštaju veći ili manji protok toplote u okolinu, koji se izražava sa konstantom toplotne otpornosti $R=d/\lambda$.

3.3.3. Površinske dielektrične i fotodielektrične osobine LDPE/emodin

Dielektrična i fotodielektrična mjerenja rađena su na uređaju Hameg 8118 instrument u frekventnom opsegu od 240 Hz do 4 kHz ($U_0 = 1$ V) i temperaturskom opsegu od 20 °C do 70 °C pod pritiskom 100 kPa. Konduktansa (G) i susceptansa (B) mjerene su u uobičajenom Cp modu i specifična površinska konduktansa i susceptansa računata prema formuli (30), gdje je $l=143$ cm dužina elektroda i $d=1,5$ mm rastojanje između elektroda. Na gornju površinu uzorka postavljene su bakarne elektrode u obliku saća. Mjerenja su vršena u laboratorijski napravljenoj mjernoj ćeliji (ćelija napravljena u Laboratoriji za izradu alata na Mašinskom fakultetu u Banjaluci). Mjerna ćelija je bila elektromagnetski zaštićena. Dielektrična mjerenja vršena su u slobodnoj eksperimentalnoj postavci uzorka. Uzorak je položen u mjernu ćeliju na plastični okvir, kako bi se obezbijedila najbolja pozicija u ćeliji i uniformno osvjetljavanje.

Za osvjetljavanje uzoraka korišćene su odgovarajuće UV i LED lampe. U eksperimentu su korišćene UV lampe talasnih dužina 256 nm i 365 nm i snage zračenja $P = 1$ Wm⁻². Talasne dužine LED lampi su: 620 nm; 520 nm; 440 nm i 395 nm i snage zračenja $P = 17$ Wm⁻².

Eksperimentalna postavka za mjerenje fotodielektričnih osobina PMMA/Alq3 kompozita i iPP/Ag nanokompozita ista je kao i za LDPE/emodin, tim što su mjerenja PMMA/Alq3 rađena samo na temperaturi 30 °C.

3.3.4. Fotodielektrične osobine PEO/alginat hibridnih kompozita

Površinske fotodielektrične osobine uzoraka mjerene su pomoću Hameg 8118 LRC digitalnog mosta u frekventnom opsegu od 24 Hz do 75 kHz, pri naponu 1,0 V, na dvije relativne vlažnosti 30% i 60% i na sobnoj temperaturi. Konduktansa (G) i susceptansa (B) mjerene su u uobičajenom Cp modu, dok su specifična površinska konduktansa i susceptansa računate prema formuli (30). Mjerenja su vršena u elektromagnetski zaštićenoj mjernoj ćeliji sa transparentnim prozorom. Elektrode od aluminijuma sa provodnim lijepkom, postavljene na jednoj strani uzorka u obliku saća, prikazane su na Slici 14.

Da bi se jasno pokazao uticaj UV-Vis zračenja na površinske dielektrične osobine PEO/Alginat nanokompozita, prikazan je odnos konduktanse i susceptanse UV-Vis zračenog uzorka (G_{light} i B_{light}) i nezračenog uzorka (G_{dark} i B_{dark}). Ovi odnosi ΔG i ΔB su dobijeni pomoću relacija:

$$\Delta G = \frac{G_{light} - G_{dark}}{G_{dark}} [\%] \text{ i } \Delta B = \frac{B_{light} - B_{dark}}{B_{dark}} [\%] \quad (36)$$

Vrijednosti slobodnih fotoindukovanih naelektrisanja po ciklusu (*free photo-induced charge per cycle*) računate su po formuli:

$$Q_f(f) = \frac{\Delta I_{eff}(f)}{f \cdot S} = \frac{\Delta G(f) \cdot U_{eff}}{f \cdot S} \left[\frac{q}{cm^2} \right] \quad (37)$$

U jednačini (37), ΔI_{eff} je struja u fazi koja se računa iz fotoindukovanog porasta konduktanse ΔG , U_{eff} je efektivni napon, f frekvencija i S je površina uzorka koja se osvjetljava. Vrijednost slobodnih fotoindukovanih naelektrisanja po ciklusu za modificovane uzorke u odnosu na uzorak čiste blende PEO/alginat mogu se izračunati pomoću izraza:

$$\Delta Q = 100 \times (Q_n - Q_0)/Q_0 \quad (38)$$

3.3.5. Fotodielektrične osobine papira modificovanih sa TiO_2 i različitim antocianima.

Specifična dielektrična spektroskopska mjerenja uzoraka koji su bili u različitim ambijentalnim uslovima, vršena su na uređaju *Hameg 8118 instrument* u frekventnom

opsegu između 24 Hz i 200 kHz ($U_0=1$ V) na sobnoj temperaturi ($22\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,3\text{ }^{\circ}\text{C}$) i pritisku od 850 mbar (85 kPa). Konduktansa (G) i susceptansa (B) mjerene su u C_p modu instrumenta. Analizirane su specifične vrijednosti realnog dijela G i imaginarnog dijela B površinske AC provodnosti (admitanse), dobijene pomoću relacije (30), gdje je $l=180$ cm dužina elektroda i $d=1,8$ mm razmak između elektroda. Sva mjerenja su vršena u elektromagnetski zaštićenoj ćeliji ($V=4\text{ dm}^3$) sa transparentnim prozorom (0,1 mm PMMA + fina metalna mreža). Vlažnost je kontrolisana pomoću prisustva zasićenih rastvora soli u ćeliji. Korišćene soli i odgovarajuće relativne vlažnosti prikazane su u Tabeli 2. Uzorci su kondicionirani 24 h prije početka mjerenja u istoj ćeliji u kojoj su kasnije vršena dielektrična mjerenja. Mjerenja su vršena od minimalne do maksimalne relativne vlažnosti.

Dielektrična karakterizacija pripremljenih uzoraka vršena je korišćenjem tri različite eksperimentalne postavke:

- Eksperimentalna postavka sa slobodnim uzorkom: uzorak u ćeliji položen je na plastični okvir tako da zauzme dobru poziciju i da bude ravnomjerno osvijetljen.

- Sendvič eksperimentalna postavka: uzorak je pričvršćen za staklenu pločicu ($12 \times 12 \times 0,3\text{ cm}^3$) i okvir (napravljen od istog papira) impregniran sa silikonskim uljem postavljen je oko uzorka. Druga staklena ploča postavljena je preko uzorka, tako da se uzorak nalazio u sendviču između dvije staklene ploče (Slika 13). Pločice su bile malo razmaknute u toku kondicioniranja. Nakon 24 h kondicioniranja, ćelija je otvorena i stakleni sendvič je brzo zatvoren i fiksiran.

- Kondenzator eksperimentalna postavka: uzorak je pričvršćen za politetrafluoretilen PTFE (0,1 mm) foliju. Na drugoj strani PTFE folije zalijepljena je aluminijumska folija. Rastojanje između aluminijumske folije i uzorka je 0,25 mm. Aluminijumska folija je uzemljena. Bazna linija je pažljivo određena kako bi se odredila specifična provodnost uzoraka. Naelektrisavanje uzoraka vršeno je priključivanjem uzoraka na napone, +100 V ili -100 V, u trajanju od 15 minuta.

Bijela LED lampa, $P=2\text{ mWcm}^{-2}$ i $\lambda \geq 405\text{ nm}$ je korišćena za osvijetljavanje uzoraka. Osvjetljavanje ne utiče značajno na zagrijavanje uzoraka, zato što lampa posjeduje zanemariv nivo radijacije u infracrvenom dijelu spektra. Nakon 15 min osvijetljavanja, maksimalno zabilježeno povećanje temperature bilo je približno $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ za uzorak u

sendvič eksperimentalnoj postavci i približno 0,3 °C za uzorak u slobodnoj eksperimentalnoj postavci.

Tabela 2. Zasićene soli u vodenom rastvoru i odgovarajuće relativne vlažnosti.

Salt	NaOH	KF	Mg(NO ₃) ₂	KI	KCl	<i>Distilled H₂O</i>
<i>RH [%]</i>	9%	31%	54%	70%	85%	100%

3.3.6. Temperaturska zavisnost površinskih dielektričnih osobina polimernih nanokompozita sa karbonskim nanotubama

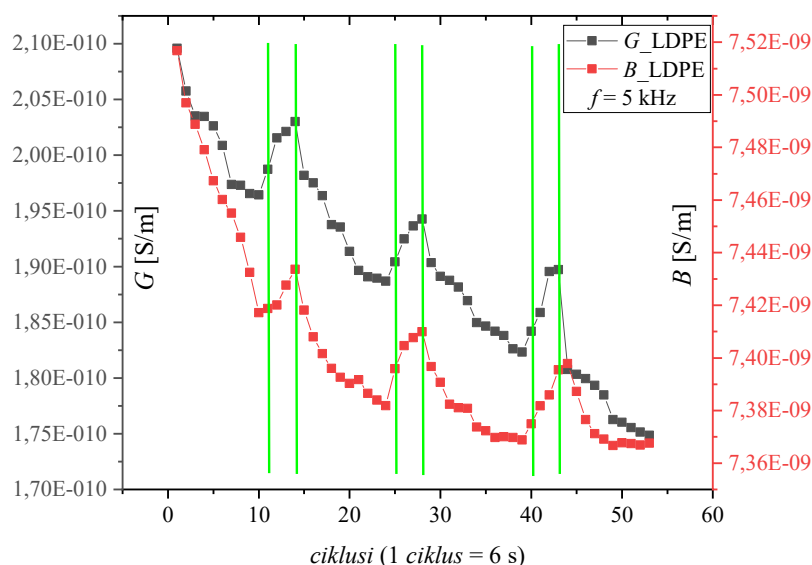
AC električne osobine uzoraka mjerene su pomoću Hameg LRC digitalnog mosta u frekventnom opsegu od 20 Hz do 100 kHz na temperaturama: 20 °C, 35 °C, 55 °C. Konduktansa (G) i susceptansa (B) su mjerene u uobičajenom Cp modu i specifična površinska konduktansa i susceptansa računata prema formuli (30). Geometrija uzoraka je $l=1360$ mm (dužina elektroda) i $d=1,5$ mm, razmak između elektroda. Mjerenja su vršena u elektromagnetski zaštićenoj mjernoj ćeliji sa transparentnim prozorom.

4. Rezultati i diskusija

4.1. Fotodielektrične osobine polimera

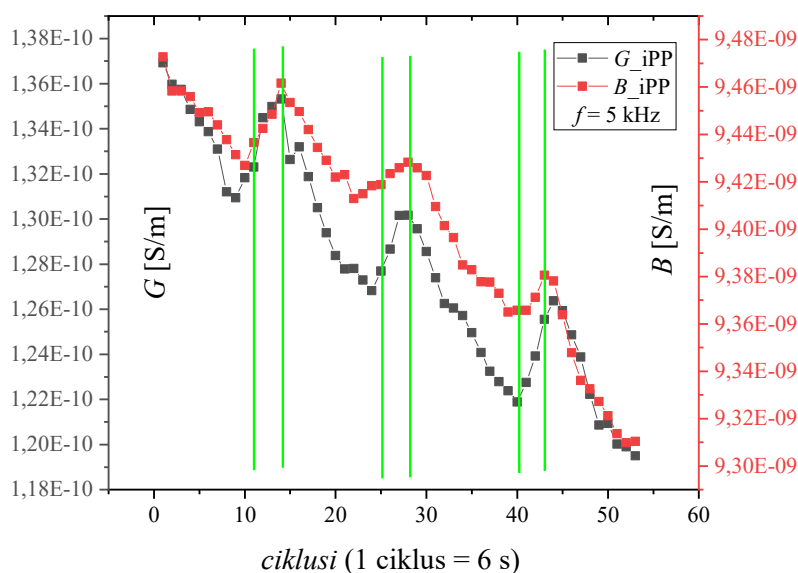
4.1.1. Fotodielektrične osobine LDPE i iPP

U ovom potpoglavlju prikazane su fotodielektrične osobine poliolefina, polietilena niske gustine (LDPE) i izotaktičkog polipropilena (iPP). Mjerenja su vršena na temperaturi $27\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, u frekventnom opsegu od 5 kHz do 1 MHz uz osvjetljavanje bijelom svjetlošću i u temperaturskom regionu od $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $67\text{ }^{\circ}\text{C}$ (360 K-340 K) uz osvjetljavanje UV svjetlošću $\lambda=400\text{ nm}$. LDPE i iPP su nepolarni polimeri, poznati kao dobri izolatori. U literaturi nema opisa njihovih fotodielektričnih osobina što ne isključuje njihovu potencijalnu primjenu u fotofizičkim sistemima. Na Slici 18. prikazane su vrijednosti konduktanse i susceptanse uzorka LDPE na frekvenciji 5 kHz. U toku mjerenja uzorak je osvjetljavao tri puta, periodi osvjetljavanja su ograničeni zelenim linijama (od 11–14 ciklusa, 25–28 ciklusa i 40–43 ciklusa). Uočava se porast konduktanse i susceptanse u periodima osvjetljavanja uzorka. Srednji relativni fotoindukovani porast konduktanse je oko 3,4%, dok je odgovarajući porast susceptanse 0,32%.



Slika 18. Konduktansa i susceptansa LDPE na frekvenciji 5 kHz, debljina filma je 0,95 mm, korišćena je bijela LED lampa, $P=17\text{ W/m}^2$.

Konduktansa i susceptansa iPP na frekvenciji 5 kHz prikazane su na Slici 19. Uočeno je slično ponašanje komponenti AC provodnosti kao i kod LDPE, relativna fotoindukovana povećanja konduktanse i susceptanse su 2,7% i 0,21% respektivno.

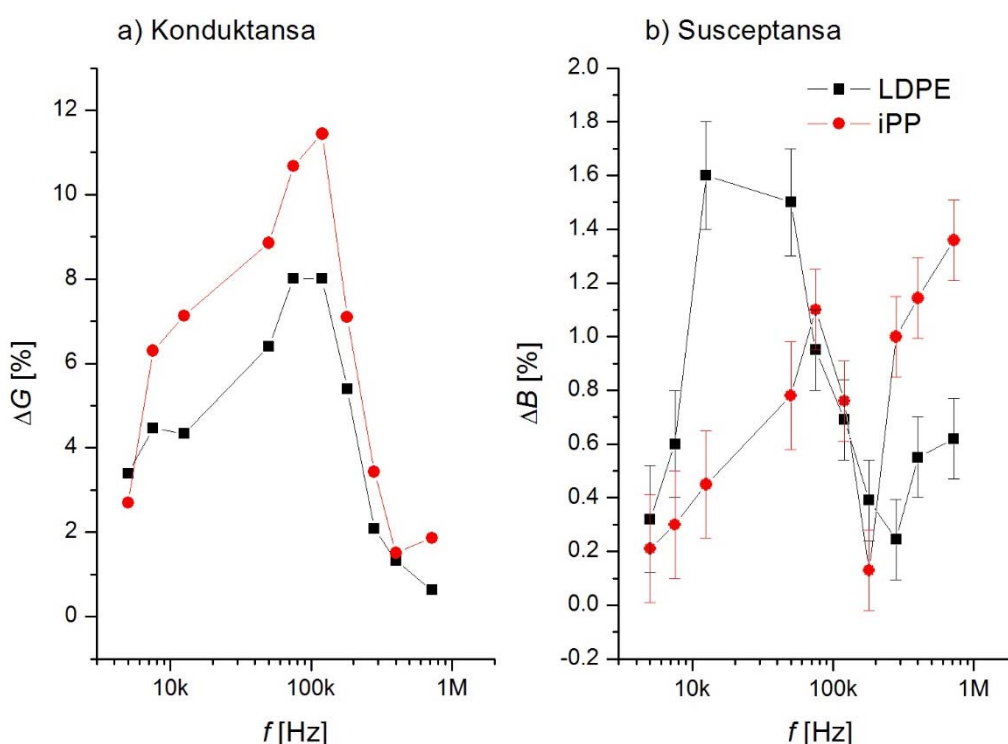


Slika 19. Konduktansa i susceptansa iPP filma na frekvenciji 5 kHz, debljina filma je 1,05 mm, korišćena je bijela LED lampa, $P=17 \text{ W/m}^2$.

Način rasta konduktanse i susceptanse tokom vremena osvjetljavanja (24 s) koji se može vidjeti na Slikama 18. i 19. ukazuje na složenost procesa generisanja fotonaelektrisanja kod oba polimera. Linearan porast komponenti AC provodnosti u toku vremena osvjetljavanja bi mogao da se pripiše efektu grijanja polimera tokom osvjetljavanja ili veoma sporoj fotoindukciji naelektrisanja. Nagli porast konduktanse i/ili susceptanse na početku osvjetljavanja bi odgovarao nekom brzom procesu fotogenerisanja naelektrisanja. Fotoindukovani porasti komponenti AC provodnosti na Slikama 18. i 19. ukazuju da su obje pomenute karakteristike rasta provodnosti uključene. Obzirom na veoma velik energijski gep kod linearnih organskih polimera kao što su LDPE i iPP, možemo zaključiti da je fototrapiranje elektrona glavni uzrok fotoindukovanih porasta AC provodnosti. Takođe treba imati u vidu da fotoindukovanoj provodnosti mogu doprinijeti i radikali koji nastaju usljed ozračivanja u LDPE i iPP [203, 204], koji zajedno sa toplotnim efektom zračenja na polimere doprinose preskočnim mehanizmima prenosa naelektrisanja.

Frekventne zavisnosti fotoindukovanih promjena AC provodnosti, mjerenih na temperaturi 27°C , prikazane su na Slici 20. Fotoindukovana konduktansa, AC

provodnost u fazi, kod oba poliolefina opada na frekvencijama iznad 200 kHz (Slika 20a), pri tome susceptanse pokazuju složenije frekventno ponašanje sa trendom porasta na frekvencijama iznad 200 kHz. Opisano frekventno ponašanje sugerise da je fotoindukovana konduktansa na frekvencijama ispod 200 kHz uglavnom posljedica dipolnih oscilacija koje su u fazi sa mjernim električnim poljem (Slika 20a). Sa porastom frekvencije, iznad 200 kHz, pomenuti fotoindukovani dipoli zbog male pokretljivosti daju manje doprinose konduktansi, ali pri tome njihov doprinos susceptansi (kapacitivnosti) postaje uočljiv kroz porast susceptanse iznad 200 kHz (Slika 20b).

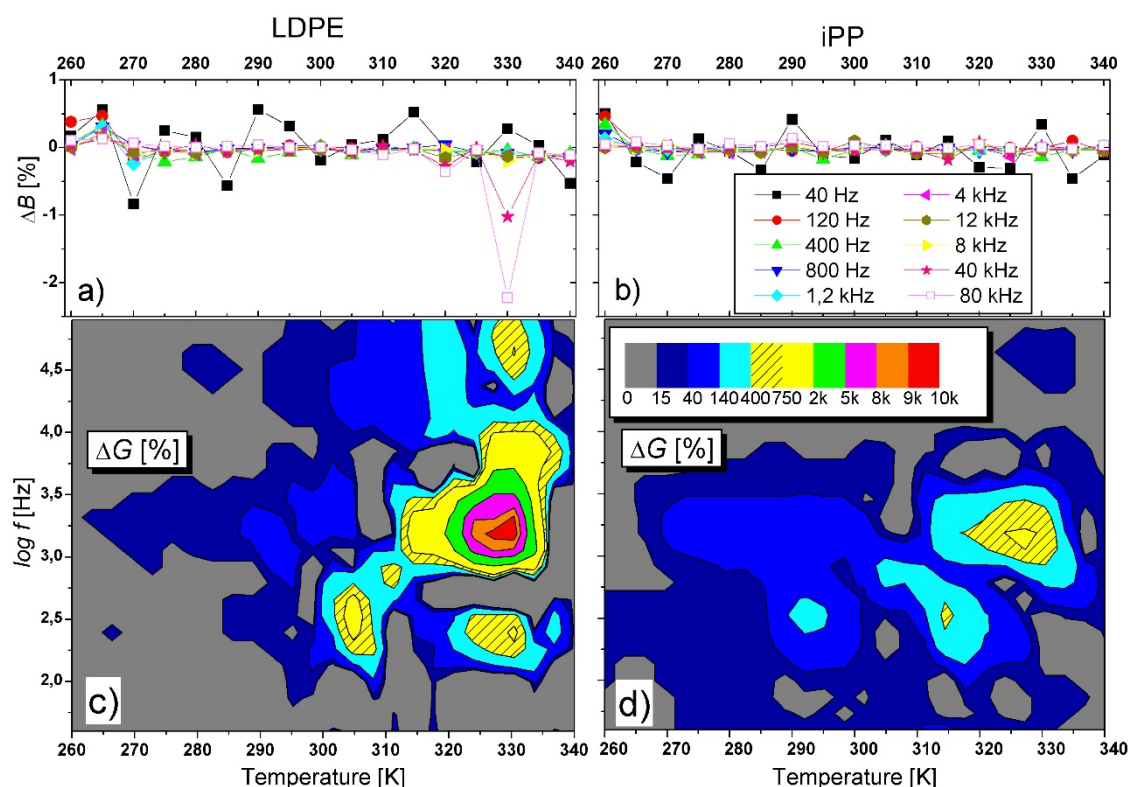


Slika 20. Frekventna zavisnost fotoindukovanih promjena AC provodnosti u LDPE i iPP: a) konduktansa i b) susceptansa.

Različiti drugi fenomeni mogu takođe uticati na frekventne karakteristike fotoindukovanih provodnosti prikazanih na Slici 20. Na primer, pored konduktanse i fotoindukovana susceptansa kod oba polimera pokazuje određeni pad vrijednosti na frekvencijama od oko 150 kHz, u slučaju konduktansi se takvo ponašanje može povezati sa malom pokretljivošću fotoindukovanih dipola, međutim umanjeње susceptanse ukazuje na mogućnost da su na tim frekvencijama procesi relaksacija pomenutih dipola ubrzani, to jest, da primjena električnog polja sa frekvencijama

bliskim vrijednostima 150 kHz ubrzava relaksacije fotoindukovanih naelektrisanja kod oba polimera.

Temperatursko-frekventne zavisnosti fotoindukovanih promjena AC provodnosti su prikazane na Slici 21. Fotoindukovane susceptanse, Slika 21a i 21b, su manje od odgovarajućih vrijednosti prikazanih na Slici 20. što je posljedica korišćenja lampe manje snage ($P=1 \text{ W/m}^2$). Međutim, na povišenim temperaturama, oko 60°C (330 K), kod oba polimera su uočeni veliki porasti fotoindukovane konduktanse (Slika 21c i 21d). U ovom slučaju bi se velike vrijednosti fotoindukovane konduktanse u odnosu na odgovarajuće vrijednosti na sobnoj temperaturi mogle objasniti temperatursko ubrzanim procesima generisanja i relaksacija fotoindukovanih naelektrisanja.



Slika 21. Temperatursko-frekventna mapa fotoindukovanih AC provodnosti u LDPE i iPP; susceptansa: a) LDPE i b) iPP; konduktansa: c) LDPE i d) iPP.

4.1.2. Fotodielektrične osobine i provodno temperaturski koeficijenti poliestar tkanine

Rezultati izloženi u ovom poglavlju izlagani su na XI savjetovanju hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske u Tesliću 2016. godine i objavljeni u zborniku radova sa ovog savjetovanja [205]. Analizirani su specifični površinski dielektrični i

fotodielektrični parametri poliestar tkanine pri uslovima: $p=850$ mbar, $t=22$ °C i $RH=60\%$.

Poliestar (PES) tkanina je namjenski napravljena za ispitivanje fotodielektričnih osobina radi potencijalne primjene u oblasti senzora i dizajniranja polimernih solarnih ćelija. Istraživanja su fokusirana na ispitivanje kontaktnih relaksacija i fotoindukovanih promjena realnog i imaginarnog dijela AC provodnosti.

Izmjerene vrijednosti relativne vlažnosti tkanine i sposobnosti zadržavanja vode u uzorku prikazane su u Tabeli 3. Rezultati su u dobroj saglasnosti sa podacima iz literature [206].

Tabela 3. Rezultati mjerenja relativne vlažnosti tkanine i sposobnosti zadržavanja vode.

<i>PES tkanina</i>	
Relativna vlažnost tkanine RH_t [%]	0,65
Sposobnost zadržavanja vode u tkanini W_{zv} [%]	0,756

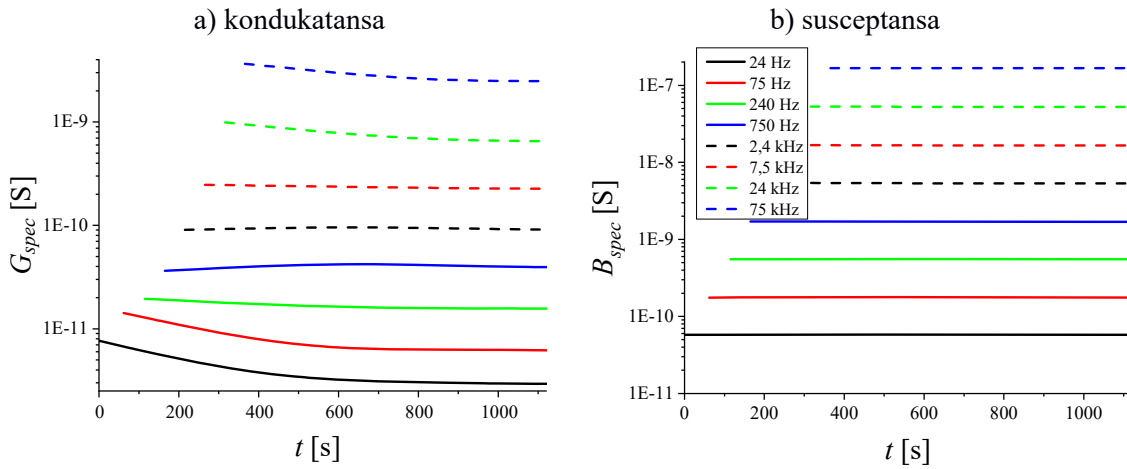
Rezultati ispitivanja toplotnih osobina PES tkanine prikazani su u Tabeli 4. Dobijene vrijednost toplotne provodljivosti pokazuje dobro slaganje sa podacima dostupnim u literaturi [207]. Razlike u vrijednostima nastale su uglavnom zbog različitih uslova mjerenja; pritisak, temperatura, vlažnost, kao i zbog različitih parametara tkanine (način upredanja, debljina tkanine).

Tabela 4. Toplotne osobine PES tkanine ispitana na uređaju Thermo Labo II.

<i>Naziv ispitanog parametra PES tkanine</i>	
Debljina tkanine h [mm]	0,155
Stacionarni toplotni tok Φ [W]	4,058
Koeficijent toplotne provodljivosti λ [W/mK]	0,0175
Konstanta toplotne otpornosti R [m ² K/W]	$8,857 \cdot 10^{-3}$

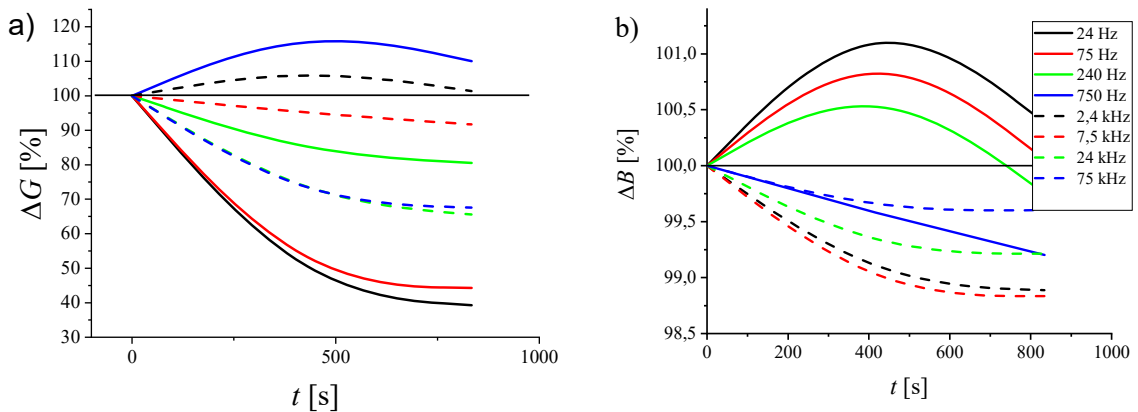
Dielektrična i fotodielektrična mjerenja vršena su na uzorku sa elektrodama postavljenim kao na Slici 14b, u frekventnom opsegu od 24 Hz do 75 kHz i na sobnoj temperaturi. Slike 22a i 22b prikazuju uticaj frekvencije na specifične površinske dielektrične osobine poliestra u toku vremena, mjerene u mraku. Vrijednosti specifične

površinske konduktanse i susceptanse, rastu sa povećanjem frekvencije, što je očekivano ponašanje električne provodnosti neprovodnih polimera [62].



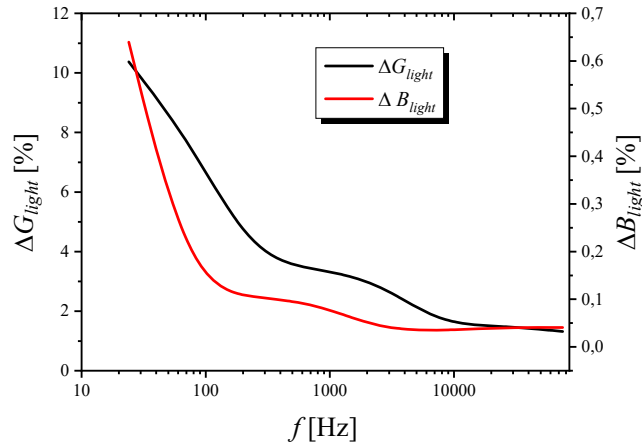
Slika 22. Relaksacije površinske a) konduktanse i b) susceptanse PES u toku mjerenja u mraku pri različitim frekvencijama.

Zatim su mjerene AC provodnosti uzoraka tokom 15 minuta u mraku. Na slikama 23a i 23b prikazane su relativne promjene specifične površinske konduktanse (ΔG_{spec}) i susceptanse (ΔB_{spec}) nakon 15 minuta mjerenja u mraku u odnosu na početnu vrijednost. Relaksacioni proces u toku vremena pokazuje značajan pad vrijednost G na svim frekvencijama izuzev 750 Hz i 2,4 kHz na kojima se uočava porast G do 15%. Relaksacioni procesi se uočavaju i kod specifične površinske susceptanse, i slabije su izraženi u odnosu na konduktansu. Pad vrijednosti B se intenzivira sa porastom frekvencije.



Slika 23. Promjene a) konduktanse i b) susceptanse poliestra u toku mjerenja u mraku pri različitim frekvencijama.

U toku UV-Vis zračenja PES uzorka na specifičnu površinsku provodnost osim netermalnih fotoindukovanih naelektrisanja koja povećavaju provodnost [11] utiču i: proces zagrijavanja, koji povećava provodnost i lokalno sušenje uzorka zbog zagrijavanja, koje smanjuje provodnost. Da bi se smanjio uticaj zagrijavanja i sušenja na dielektrični odziv materijala, korišćena je LED lampa male snage sa veoma niskim nivoom radijacije u IC dijelu spektra i uzorci su postavljeni između dvije staklene pločice. Staklo ima visok toplotni kapacitet, tako da se u bliskom kontaktu sa uzorkom značajno smanjuje efekat sušenja na električnu provodnost u toku zračenja.



Slika 24. Relativne promjene konduktanse i susceptanse indukovanе UV-Vis zračenjem na uzorku poliestra u 15 minuta od početka zračenja pri različitim frekvencijama.

Na Slici 24. prikazane su relativne promjene specifične površinske konduktanse i susceptanse indukovanе UV-Vis zračenjem PES uzorka u petnaestoj minuti nakon početka osvjetljavanja. Promjene vrijednosti konduktansi i susceptansi su izražene u procentima u odnosu na vrijednosti u mraku prema sljedećim relacijama:

$$\Delta G_{light} = 100 \cdot (G_{light} - G_{dark}) / G_{dark} \quad (39)$$

$$\Delta B_{light} = 100 \cdot (B_{light} - B_{dark}) / B_{dark} \quad (40)$$

Sa slike se vidi da je relativna promjena konduktanse za red veličine veća od relativne promjene susceptanse, kao i da su najveće promjene konduktanse na nižim frekvencijama. Ove promjene se smanjuju sa povećavanjem frekvencije. Relativna promjena konduktanse pokazuje značajan pad na nižim frekvencijama, kao i zasićenje na oko 1 kHz. Za frekvencije veće od 1 kHz relativna promjena konduktanse je oko 2%.

Relativna promjena specifične površinske susceptanse usljed UV-Vis zračenja je zanemariva na višim frekvencijama.

Provodno temperaturski koeficijent (TCC)

Uticaj zagrijavanja uzorka u toku zračenja na promjene specifične konduktanse i susceptanse obično je zanemariv. Mjerenje fotodielektričnih parametara, omogućava praćenje promjena na površini uzorka nastalih usljed procesa zagrijavanja pri UV-Vis zračenju, tj. u oblasti uzorka gde su promene najizraženije. U tabeli 5. Prikazane su vrijednosti provodno temperaturskih koeficijenata konduktanse (TCC_G) i susceptanse (TCC_B). U drugoj i četvrtoj koloni prikazani su provodno temperaturski koeficijenti u S/K prema relaciji:

$$TCC_G(TCC_B) = \frac{G_2(B_2) - G_1(B_1)}{T_2 - T_1} \quad (41)$$

Gdje su G_1 i G_2 vrijednosti konduktansi na temperaturama T_1 i T_2 , respektivno. U trećoj i petoj koloni prikazani su normalizovani provodni temperaturski koeficijenti u $\%/K$ prema relaciji:

$$(TCC_G)_{\text{norm}} = 100 \cdot (G_2 - G_1)/(G_1(T_2 - T_1)) \quad (42)$$

Tabela 5. Provodno temperaturski koeficijenti konduktanse i susceptanse poliestar uzorka pri različitim frekvencijama.

f [Hz]	TCC_G	$(TCC_G)_{\text{norm}}$	TCC_B	$(TCC_B)_{\text{norm}}$
	[S/K]	[%/K]	[S/K]	[%/K]
24	5,0312E-6	3,21	7,23570E-13	1,25
75	9,3060E-6	5,97	1,47920E-14	0,01
240	7,5060E-6	4,83	4,02160E-12	0,73
750	5,7800E-6	3,73	3,03800E-11	1,80
2400	2,4024E-5	5,57	1,20152E-10	2,25
7500	6,8940E-6	4,49	3,79343E-10	2,29
24000	7,7800E-6	5,10	3,95238E-11	0,08
75000	9,0320E-6	5,96	1,71238E-10	0,10

Iz tabele se vidi da se promjene provodnost nastale usljed zagrijavanja uzorka pri UV-Vis zračenju ne mogu zanemariti. Na nižim frekvencijama dominantna je netermalna fotoindukovana provodnost, dok na višim frekvencijama do promjene provodnosti dolazi usljed zagrijavanja uzorka usljed UV-Vis zračenja, što se može

zaključiti na osnovu vrijednosti provodno temperaturnih koeficijenata prikazanih u Tabeli 5.

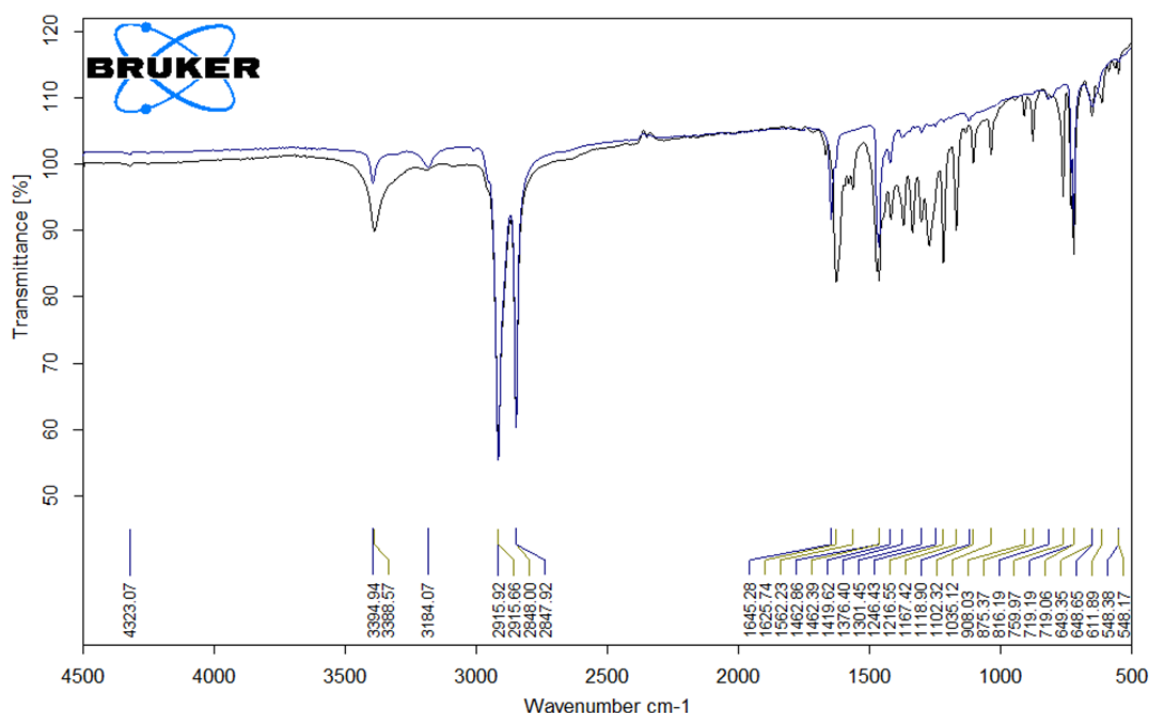
4.2. Fotodielektrične osobine polimernih kompozita

4.2.1. Ispitivanje površinskih dielektričnih i fotodielektričnih osobina LDPE/emodin kompozita

U ovom potpoglavlju je prikazano istraživanje površinskih dielektričnih i fotodielektričnih osobina kompozita polietilena niske gustine (LDPE) i emodina. Na osnovu pregledane literature, nije nađen rad gdje je emodin korišćen kao punilac u LDPE matrici. Imajući u vidu strukturu emodina, njegovu polarnost zbog prisustva hidroksilnih grupa, kao i prisustva π -elektrona zbog dvostrukih veza u prstenu, očekuje se da kompozit LDPE/emodin pokaže dobar fotodielektrični odziv. Emodin je dobijen ekstrahovanjem iz biljke *F. japonike*. Kompozit je dobijen iz rastvora ksilola. Dielektrična mjerenja su vršena u opsegu frekvencija od 240 Hz do 4 kHz i u opsegu temperatura od 20 °C do 70 °C. Uzorak je osvijetljivao UV i VIS LED lampama određenih talasnih dužina, prije i u toku dielektričnih mjerenja. Rezultati iz ovog potpoglavlja su objavljeni u časopisu *Contemporary Materials* [208].

FTIR Spektroskopija

Uzorak LDPE pripremljen u obliku filma analiziran je FTIR spektroskopijom pri normalnim atmosferskim uslovima. Na Slici 25. pokazan je transmisioni spektar čistog LDPE i LDPE/emodin kompozita. FTIR rezultati za čisti LDPE označeni su plavom bojom. Transmisioni pikovi su lokalizovani u širokom opsegu spektralne skale. Pikovi na 3395 cm^{-1} i 3184 cm^{-1} pokazuju prisustvo hidroksilne grupe, tj. O–H *stretching* i/ili H–vezivanja, zbog prisustva vlage u uzorku [209]. Pikovi na 2916 cm^{-1} i 2848 cm^{-1} odgovaraju CH_2 asimetričnim i simetričnim *stretching* vezama, respektivno. Pikovi između 1500 cm^{-1} i 700 cm^{-1} su deformacije CH veza, CH_3 simetrične deformacije, *twisting* deformacije i *rocking* deformacije [72, 209-211].



Slika 25. FTIR spekter: LDPE (plava linija) i LDPE/emodin kompozit (crna linija)

FTIR rezultati za LDPE/emodin na Slici 25. označeni su crnom bojom. Sa slike se vide pored karakterističnih pikova za LDPE i pikovi koji pripadaju emodinu: O–H *stretching* na $3388,57\text{ cm}^{-1}$, C=O *stretching* na $1625,74\text{ cm}^{-1}$, C=C vibracije u benzenovom prstenu oko $1562,23\text{ cm}^{-1}$, C-C *stretching* u prstenu na $875,37\text{ cm}^{-1}$ i na $1035,12\text{ cm}^{-1}$; i O–H vibracije na $1369,62\text{ cm}^{-1}$, što odgovara literaturnim podacima [211]. FTIR spekter kompozita pokazuje značajne promjene u odnosu na spekter čistog LDPE i čistog emodina. Apsorpcioni pik hidroksil *stretching* u kompozitu pomjeren je ka nižim vrijednostima talasnih brojeva (od $3392,54\text{ cm}^{-1}$ do 3389 cm^{-1}), a pik mu je većeg intenziteta, što ukazuje na prisustvo apsorbovane vode zbog prisustva emodina. Pojavljivanje jakog pika na $1301,45\text{ cm}^{-1}$ odgovara π -elektron delokalizaciji zbog planarne strukture emodina [211, 212]. FTIR spekter kompozita ne pokazuje pikove ksilola.

Površinska dielektrična spektroskopija

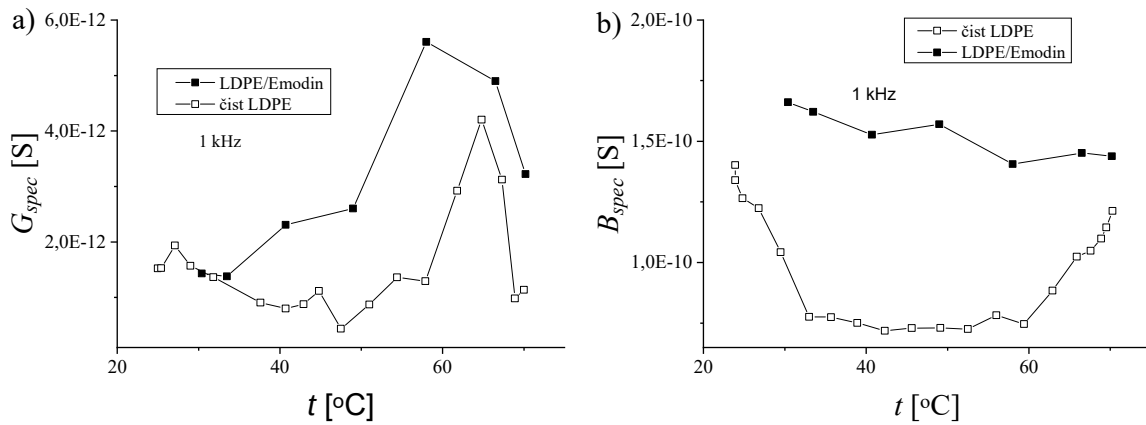
Na Slici 26. prikazana je specifična površinska konduktansa i susceptansa u funkciji temperature na frekvenciji 1 kHz. Ostale frekvencije pokazuju slično ponašanje i nisu grafički prikazane. Na temperaturama iznad 35 °C specifična površinska konduktansa kompozita LDPE/emodin ima veću vrijednost u odnosu na čisti LDPE. Promjene

konduktanse nastale dodavanjem emodina u LDPE računate su u odnosu na vrijednost konduktanse za čisti LDPE prema sljedećim formulama:

$$\Delta G_{composite} = 100 \cdot (G_{composite} - G_{LDPE})/G_{LDPE} \quad (43)$$

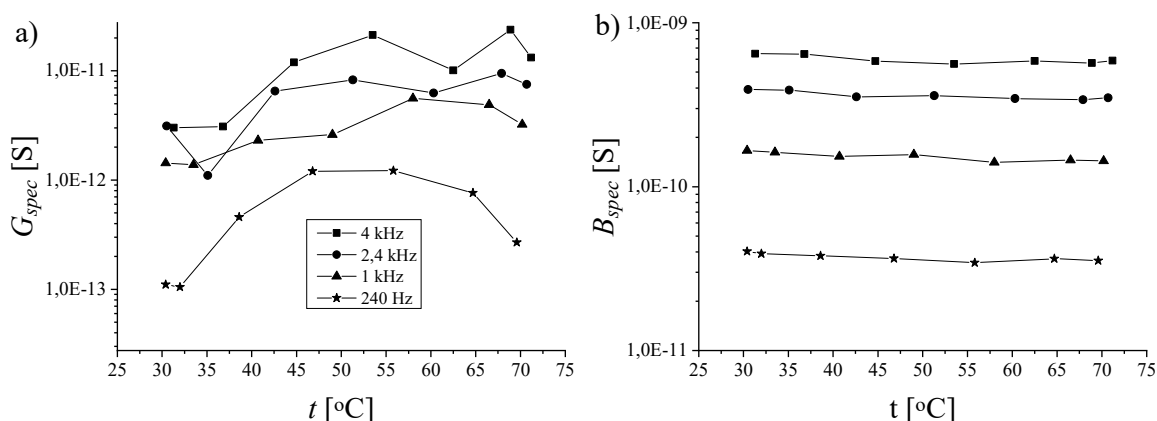
$$\Delta B_{composite} = 100 \cdot (B_{composite} - B_{LDPE})/B_{LDPE} \quad (44)$$

Na 58 °C vrijednost konduktanse kompozita je za 340% veća od vrijednosti konduktanse čistog LDPE. Ovaj procenat je 70% na temperaturi 50 °C. Na frekvenciji 1 kHz uočava se i porast susceptanse kompozita u odnosu na čist LDPE. Na temperaturi 25 °C, porast susceptanse kompozita je 60%, dok je u temperaturskom opsegu od 40 °C do 50 °C ovaj porast oko 110%. Na temperaturi 70 °C porast konduktanse je samo 19%.



Slika 26. Specifična površinska konduktansa i susceptansa u funkciji temperature za čist LDPE i LDPE/emodin kompozit.

Na Slici 27. vidi se povećanje specifične površinske konduktanse i susceptanse sa porastom frekvencije u mjernom temperaturskom opsegu. Pri nižim temperaturama porast konduktanse je jedan red veličine, dok se na višim temperaturama uočava porast od dva reda veličine. Maksimum konduktanse uočen je na 50 °C i 240 Hz. Ovaj maksimum se vidi i na višim frekvencijama ali na nešto višoj temperaturi, oko 68 °C.

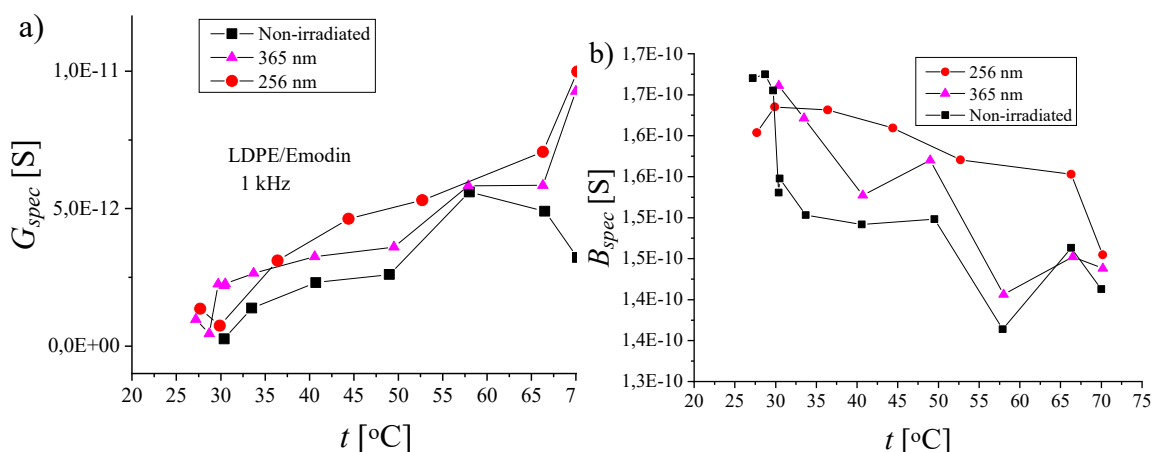


Slika 27. Specifična površinska konduktansa i susceptansa u funkciji temperature za LDPE/emodin kompozit na određenim frekvencijama.

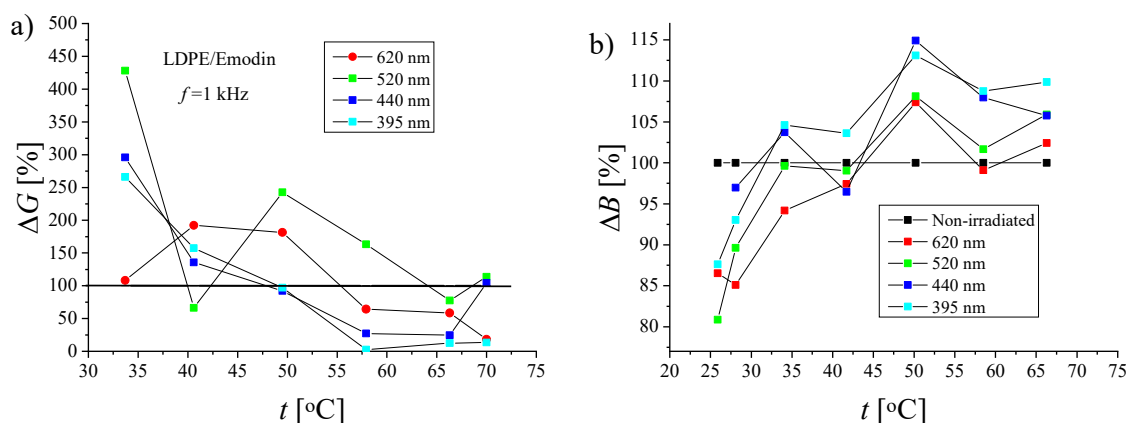
Površinska fotodielektrična spektroskopija

Promjene konduktanse i susceptanse kompozita u toku osvjetljavanja bile su tema nekoliko radova [11, 13, 20-22, 155]. L. Csóka i autori pokazali su porast površinske AC provodnosti uzoraka celuloze usljed osvjetljavanja sa bijelom svjetlošću talasne dužine, $\lambda \geq 405$ nm [11]. Mariya i koautori [13] dobili su porast provodnosti ITO (*indium-tin oxide*) filma nanesenog na podlogu od polietilentereftalata usljed UV zračenja ($\lambda=365$ nm). Pokazali su da je optimalno vrijeme osvjetljavanja uzoraka 10 minuta i da duže tretiranje uzorka UV zračenjem dovodi do degradacije supstrata.

Na Slici 28. prikazane su specifična površinska konduktansa i susceptansa kompozita LDPE/emodin zračenog sa UV svjetlošću (256 nm i 365 nm) u intervalu od 30 min. Uzorci su nakon osvjetljavanja držani u mraku 5 min prije početka dielektričnih mjerenja. Mjerenje konduktanse i susceptanse vršeno je u mraku u temperaturskom opsegu od 20°C do 70°C . Zabilježen je porast specifične površinske konduktanse i susceptanse usljed UV zračenja. Porast konduktanse je veći pri osvjetljavanju UV lampom talasne dužine 256 nm. Konduktansa uzorka ozračivanog sa 365 nm je 40% veća u poređenju sa nezračenim uzorkom na 40°C . Slično ponašanje je dobijeno i na 50°C , dok je na 70°C ovaj porast 200%. Konduktansa uzorka zračenog sa 256 nm takođe pokazuje porast u odnosu na nezračeni uzorak. Ovaj porast je 67% na 40°C , 100% na 50°C i 210% na 70°C . Susceptansa ozračenih kompozitnih uzoraka takođe pokazuje porast u odnosu na nezračeni uzorak, ovaj porast je izraženiji pri osvjetljavanju sa UV lampom 256 nm.

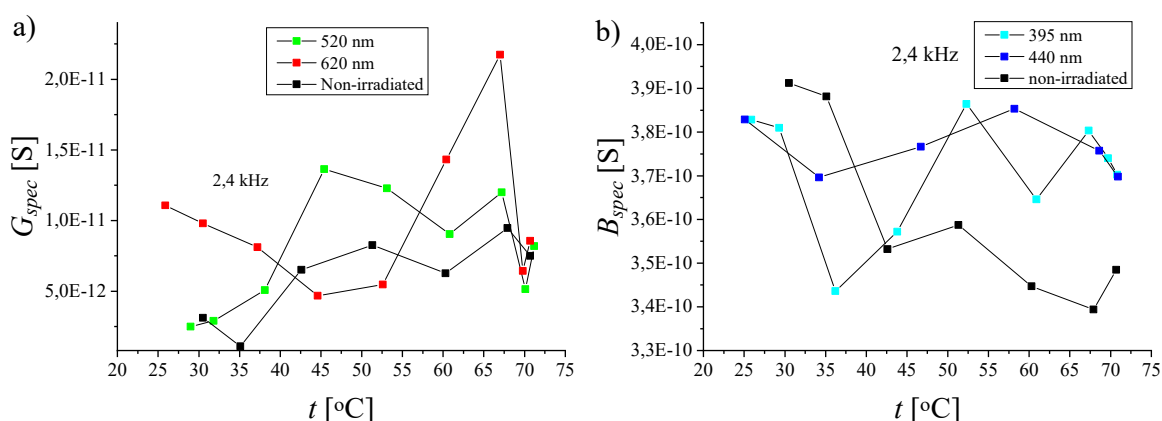


Slika 28. Specifična površinska konduktansa i susceptansa u funkciji temperature na frekvenciji 1 kHz za LDPE/emodin kompozit mjereni u mraku nakon osvjetljavanja 30 min sa UV lampama: 256 nm i 365 nm.



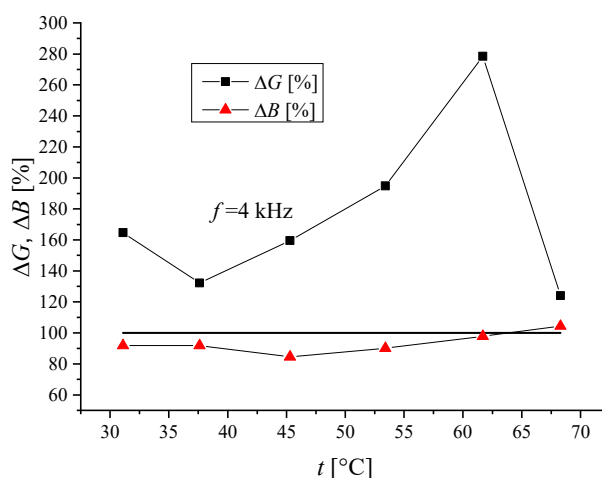
Slika 29. Relativne promjene a) konduktanse i b) susceptanse indukovane ozračivanjem LED lampama sljedećih talasnih dužina: 620 nm; 520 nm; 440 nm i 395 nm.

Relativne promjene konduktanse i susceptanse indukovane ozračivanjem LED lampama različitih talasnih dužina (620 nm; 520 nm; 440 nm i 395 nm) prikazane su na Slici 29. Prikazane su promjene u funkciji temperature na frekvenciji 1 kHz za kompozit LDPE/emodin. Mjerenja su vršena u mraku nakon osvjetljavanja sa LED lampama: 620 nm; 520 nm; 440 nm i 395 nm. Crnim kockicama predstavljene su vrijednosti konduktanse i susceptanse prije osvjetljavanja, dok su osvjetljavani uzorci markirani odgovarajućim bojama. Sa slike se vidi da na povišenim temperaturama kompozit pokazuje negativne fotoindukovane promjene konduktanse, ali pozitivne fotoindukovane promjene susceptanse. Na temperaturama do 50 °C uzorak pokazuje suprotno ponašanje.



Slika 30. Specifične površinske konduktanse i susceptanse u funkciji temperature kompozita LDPE/emodin na 2,4 kHz mjerene u mraku nakon osvjetljavanja sa LED lampama sljedećih talasnih dužina: 620 nm i 520 nm za G; 440 nm i 395 nm za B.

Na Slici 30. prikazana je specifična površinska konduktansa na 2,4 kHz nakon osvjetljavanja zelenom i crvenom LED lampom (520 nm i 620 nm) u temperaturskom opsegu 25 °C do 70 °C. U temperaturama 45 °C i 68 °C uočava se maksimum konduktanse nakon osvjetljavanja sa zelenom LED lampom. Na temperaturi 68 °C uočava se maksimum konduktanse za uzorak osvjetljava crvenom LED lampom. Specifična površinska susceptansa prikazana je na Slici 30b. Mjerenje je vršeno u mraku nakon osvjetljavanja LED lampama 440 nm i 395 nm. Na temperaturama iznad 40 °C uočava se porast susceptanse. Ovaj porast nije uočen pri mjerenju uzoraka osvjetljava drugih lampama.



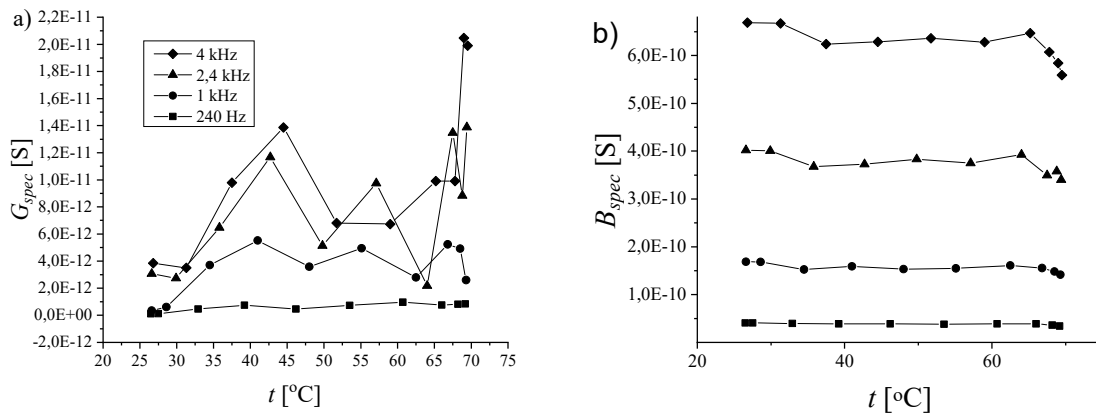
Slika 31. Procentualne promjene specifične površinske konduktanse i susceptanse u funkciji temperature nakon osvjetljavanja plavom LED lampom talasne dužine 440 nm i snage zračenja 85 W/m² u odnosu na vrijednosti dobijene zračenjem sa LED lampom pet puta manje snage zračenja.

Procentualne promjene specifične površinske konduktanse i susceptanse u zavisnosti od temperature na frekvenciji 4 kHz, nakon osvjetljavanja plavom LED lampom; talasne dužine 440 nm i pet puta jače snage zračenja prikazane su na Slici 31. Promjene konduktanse (i susceptanse) nakon osvjetljavanja plavom LED lampom (440 nm; 85 W/m²) izražene su u procentima u odnosu na vrijednosti konduktanse (i susceptanse) nakon osvjetljavanja plavom LED lampom (440 nm; 17 W/m²) prema sljedećim formulama:

$$\Delta G [\%] = 100 \cdot G_{spec1}/G_{spec2} \quad (45)$$

$$\Delta B [\%] = 100 \cdot B_{spec1}/B_{spec2} \quad (46)$$

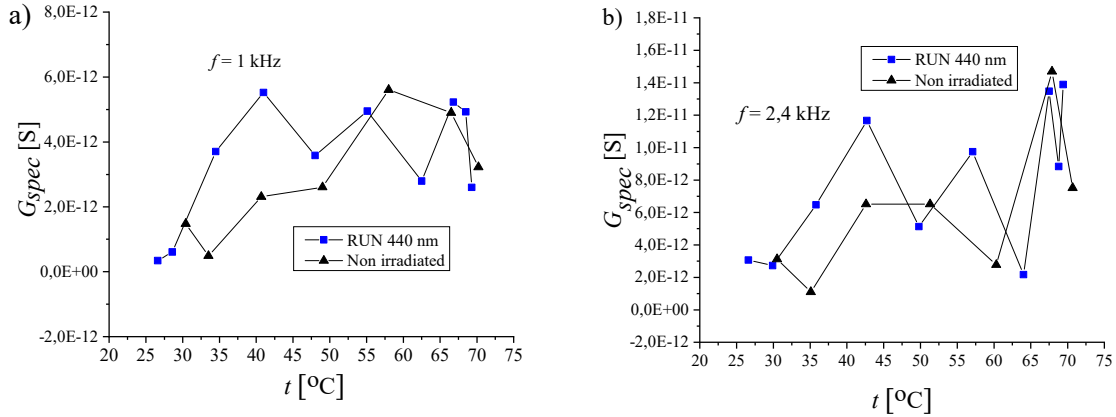
G_{spec1} i B_{spec1} su vrijednosti konduktanse i susceptanse za uzorak zračen plavom LED lampom snage zračenja od 85W/m², dok su G_{spec2} i B_{spec2} vrijednosti konduktanse i susceptanse uzorka zračenog sa plavom LED lampom snage 17 W/m². Nakon osvjetljavanja uzorka LED lampom pet puta jače snage zračenja dobijen je porast provodnosti od 290% na 65 °C, dok se vrijednost susceptanse smanjila za 20% u mjernom temperaturskom opsegu. Slično ponašanje dobijeno je i na drugim frekvencijama.



Slika 32. Specifična površinska konduktansa i susceptansa kompozita LDPE/emodin u toku osvjetljavanja LED lampom talasne dužine 440 nm u zavisnosti od temperature na sljedećim frekvencijama: 240 Hz; 1 kHz; 2,4 kHz i 4 kHz.

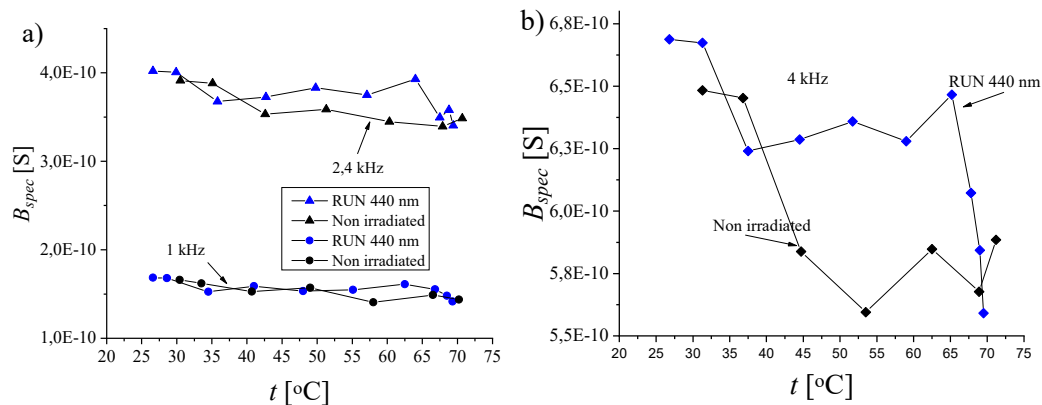
Na Slici 32. uočava se nekoliko maksimuma konduktanse u toku osvjetljavanja i zagrijavanja. Prvi maksimum uočava se u temperaturskom opsegu od 40 °C do 45 °C i pomjera se ka višim temperaturama sa povećanjem frekvencije. Drugi maksimum je na temperaturi 55 °C, a treći na 68 °C. Na frekvenciji 2,4 kHz drugi maksimum je na 58

°C, a treći se javlja na 70 °C. Na 4 kHz prvi maksimum je na 45 °C, a drugi na 70 °C. Specifična površinska susceptansa lagano opada na početku zagrijavanja na svim frekvencijama.



Slika 33. Specifična površinska konduktansa kompozita LDPE/emodin u toku osvjetljavanja sa LED lampom od 440 nm (plava) i neosvjetljavanog uzorka (crna) u funkciji temperature na frekvencijama 1 kHz i 2,4 kHz.

Specifična površinska konduktansa kompozita LDPE/emodin u toku osvjetljavanja sa 440 nm LED lampom u funkciji temperature na frekvencijama 1 kHz i 2,4 kHz (označen plavom bojom) prikazana je na Slici 33. Sa crnom linijom označena je konduktansa nezračenog uzorka. Na 1 kHz promjene konduktanse su: na 35 °C, 655% i na 40 °C, 140%. Na frekvenciji 2,4 kHz, promjene konduktanse su: na 35 °C, 488%, na 42 °C, 156%, dok je na 60 °C uočeno povećanje od 250%.



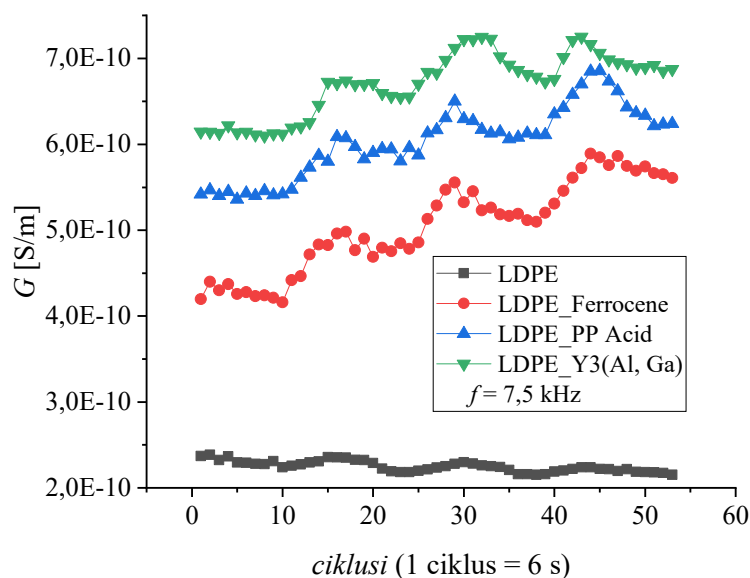
Slika 34. Specifična površinska susceptansa kompozita LDPE/emodin u toku osvjetljavanja sa 440 nm LED lampom (plavo) i neosvjetljavani uzorak (crno) u zavisnosti od temperature na frekvenciji 1 kHz, 2,4 kHz i 4 kHz.

Na Slici 34. prikazana je specifična površinska susceptansa kompozita LDPE/emodin u toku osvjetljavanja sa LED lampom 440 nm u funkciji temperature, na

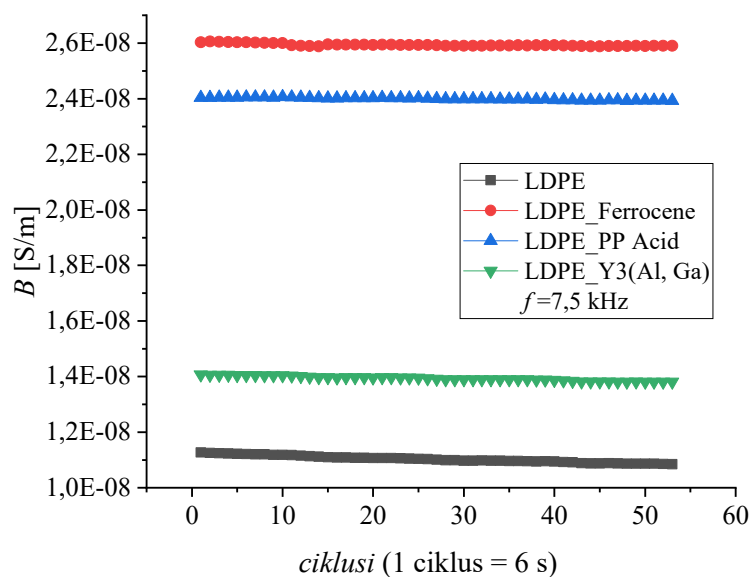
sljedećim frekvencijama: 1 kHz, 2,4 kHz i 4 kHz (označeno plavom linijom) i nezračeni uzorak (crno). Uočen je porast susceptanse u toku osvjetljavanja, ali manje izražen nego porast konduktanse. Dodavanjem 0,3% emodina u LDPE dobija se kompozitni materijal sa dobrim fotodielektričnim osobinama. Porast konduktanse kompozita usljed osvjetljavanja je oko 50 puta veća od vrijednosti dobijenih za čist LDPE, ove promjene su i očekivane imajući u vidu strukturu emodina, njegovu polarnost i prisustvo π -elektrona.

4.2.2. Fotodielektrične osobine LDPE/ferocen, LDPE/fenilfosfonska kiselina i LDPE/itrijum aluminijum galijum oksid

Fotodielektrične osobine kompozita sa LDPE mjerene su u beskontaktnom režimu na temperaturi $27\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na Slikama 35. i 36. vidi se porast konduktanse, odnosno, susceptanse sa dodavanjem različitih punilaca. Najveća promjena konduktanse uočena je kod uzorka LDPE/ $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})$, dok je uzorak LDPE sa ferocenom zabilježio najveći porast susceptanse.

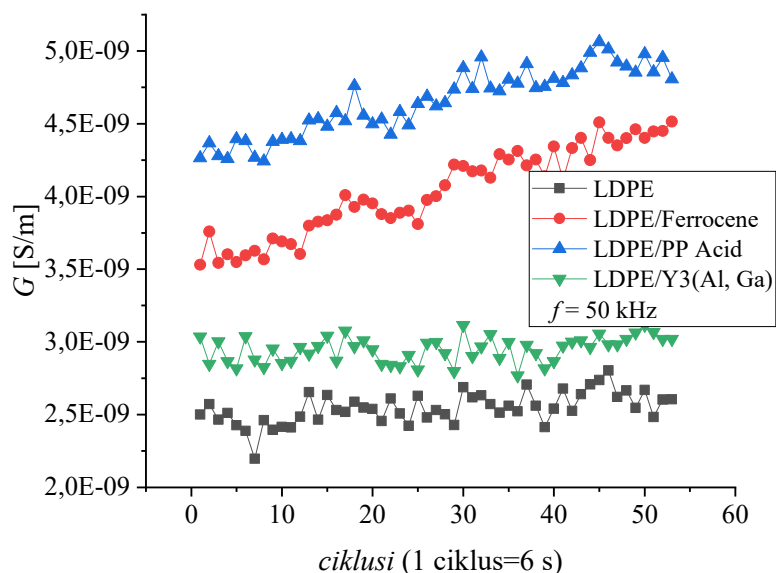


Slika 35. Konduktasa LDPE u toku vremena mjerenja za uzorke: LDPE, LDPE/ferocen, LDPE/fenilfosfonska kiselina i LDPE/ $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$ na frekvenciji 7,5 kHz. Uzorci su se osvjetljavali u toku 11–14 ciklusa, 25–28 ciklusa i 40–43 ciklusa.



Slika 36. Susceptansa LDPE u toku vremena mjerenja za uzorke: LDPE, LDPE/ferocen, LDPE/fenilfosfonska kiselina i LDPE/Y3(Al, Ga) na frekvenciji 7,5 kHz. Uzorci su se osvjetljavali u toku 11–14 ciklusa, 25–28 ciklusa i 40–43 ciklusa.

Na frekvenciji 50 kHz, LDPE/fenilfosfonska kiselina pokazuje najveću vrijednost konduktanse (Slika 37), dok je najveća vrijednost susceptanse zabilježena kod kompozita LDPE/ferocen. Uzorci su se osvjetljavali u toku 11–14 ciklusa, 25–28 ciklusa i 40–43 ciklusa.



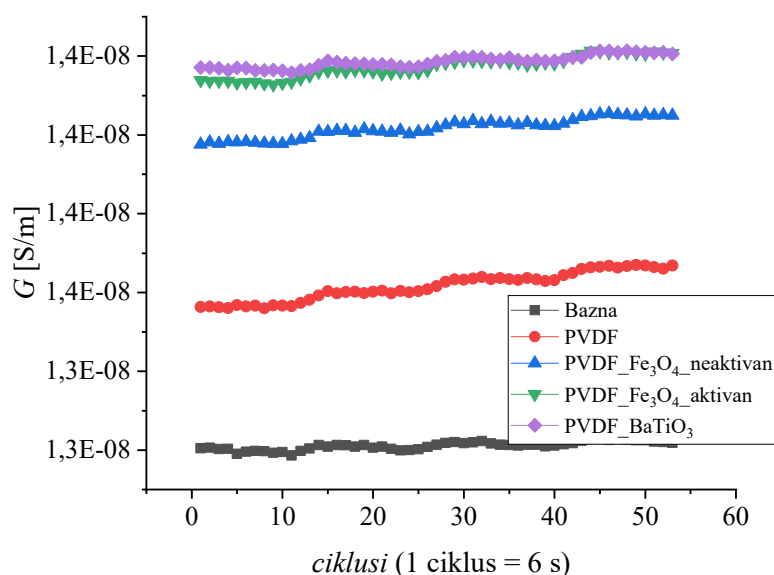
Slika 37. Konduktasa LDPE u toku vremena mjerenja za uzorke: LDPE, LDPE/ferocen, LDPE/fenilfosfonska kiselina i LDPE/Y3(Al, Ga) na frekvenciji 50 kHz. Uzorci su se osvjetljavali u toku 11–14 ciklusa, 25–28 ciklusa i 40–43 ciklusa.

Povećanje konduktanse usljed osvjetljavanja na 7,5 kHz je 2,6% za LDPE, 5,5% za LDPE/Y3(Al, Ga), 8,3% za kompozit LDPE/fenilfosfonska kiselina, dok je najveći porast konduktanse u toku osvjetljavanja zabilježen kod kompozita LDPE/ferocen i iznosi 13%. Susceptansa u toku osvjetljavanja pokazuje porast od 0,1%, što bi moglo biti i usljed temperaturnih fluktuacija. Na frekvenciji 50 kHz porast provodnosti je značajno slabije izražen nego na 7,5 kHz.

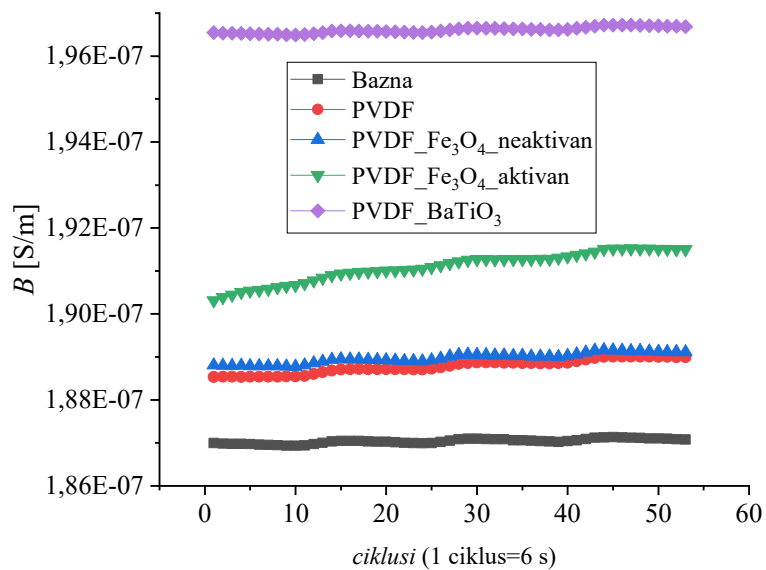
4.2.3. Fotodielektrične osobine PVDF/ BaTiO₃ i PVDF/ Fe₃O₄

Fotodielektrične osobine kompozita sa PVDF mjerene su u beskontaktnom režimu na temperaturi $27\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na Slikama 38. i 39. vidi se porast konduktanse, odnosno, susceptanse sa dodavanjem različitih punilaca. Najveće promjene konduktanse i susceptanse uočene su kod uzorka PVDF/BaTiO₃. Pod uticajem zračenja, realni i imaginarni dio provodnosti rastu. Procentualni porasti konduktanse i susceptanse pri osvjetljavanju računati su u procentima u odnosu na odgovarajuće vrijednosti mjerene u mraku neposredno prije osvjetljavanja. Osvjetljavani ciklusi su od 11–14; 25–28; 40–43. Formula za izračunavanje procentualnog porasta provodnosti usljed osvjetljavanja:

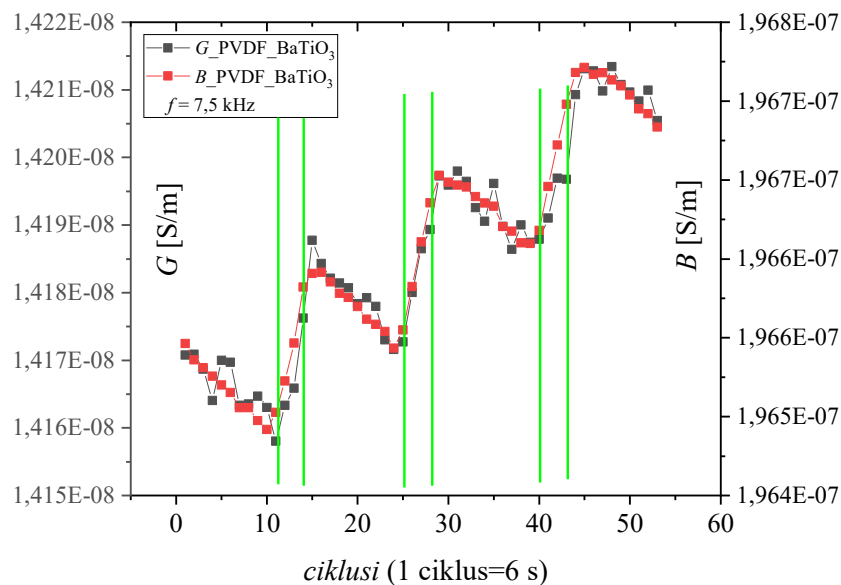
$$\Delta G = \frac{G_{14} - G_{10}}{G_{10}} \cdot 100\%, \quad \text{odnosno} \quad \Delta B = \frac{B_{14} - B_{10}}{B_{10}} \cdot 100\% \quad (47)$$



Slika 38. Konduktansa u toku vremena za PVDF i PVDF kompozite na 7,5 kHz. Uzorci su se osvjetljavali u toku 11–14 ciklusa, 25–28 ciklusa i 40–43 ciklusa.



Slika 39. Susceptansa u toku vremena za PVDF i PVDF kompozite na 7,5 kHz. Uzorci su se osvjetljavali u toku 11–14 ciklusa, 25–28 ciklusa i 40–43 ciklusa.

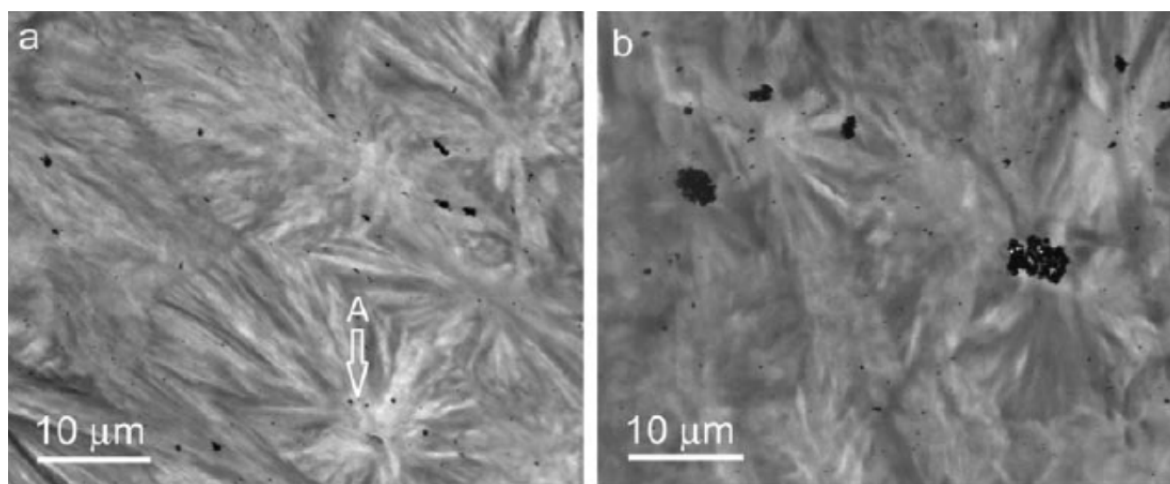


Slika 40. Konduktansa i susceptansa u toku vremena za PVDF/BaTiO₃ kompozit na 7,5 kHz

Na Slici 40. prikazane su konduktansa i susceptansa u toku vremena mjerenja u mraku i u toku osvjetljavanja uzorka. Intervali osvjetljavanja obilježeni su zelenim linijama. Jasno se vidi porast komponenti provodnosti u toku osvjetljavanja uzorka. Ovaj trend je zabilježen kod svih PVDF kompozita, a najveća procentualna promjena konduktanse i susceptanse zabilježena je kod uzorka PVDF/Fe₃O₄ aktivnog kompozita: 0,20 % porasta G i 0,22% porasta B. Pri višim frekvencijam nema značajnijih razlika u porastu provodnosti pri osvjetljavanju.

4.2.4. Uticaj nanočestica srebra na fotodielektrične osobine iPP

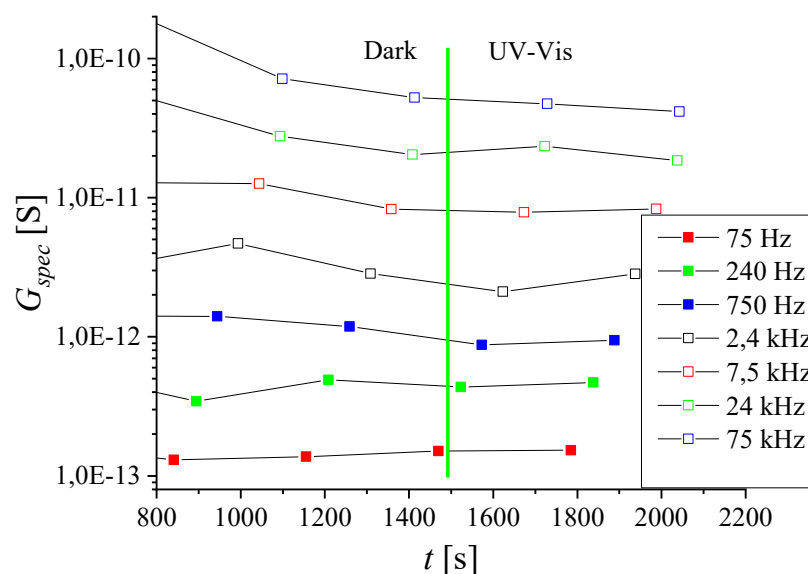
Na Slici 41. prikazane su SEM slike nanokompozita iPP/Ag sa 2% i 5% nanočestica srebra. Na Slici 41a prikazan je uzorak iPP sa 2% nanočestica srebra i vidi se da su nanočestice srebra smještene u centrima rasta iPP sferulita (strelica A). Takođe se mogu vidjeti nanočestice srebra (dijametara od 90 do 115 nm) na krajevima iPP sferulita, kao i veći agregati nanočestica. Na Slici 41b gdje je prikazan nanokompozit sa većom koncentracijom nanočestica srebra mogu se uočiti pojedine nanočestice srebra, ali većina čestica je formirala velike agregate (120 do 3110 nm). Između metalnih nanočestica postoje jake privlačne sile, tako da postoji velika vjerovatnoća nastanka agregata u slučaju velike koncentracije nanočestica [213].



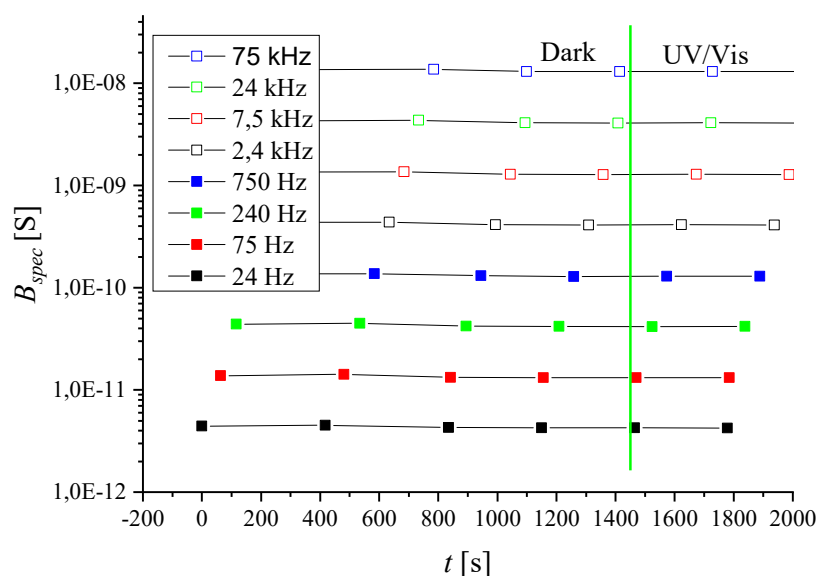
Slika 41. Snimak skenirajućim elektronskim mikroskopom
a) kompozit iPP/2%Ag i b) kompozit iPP/5%Ag.

Pri povećanju koncentracije nanočestica srebra u polimernoj matrici iPP uočava se značajan porast konduktanse (i do 900% na temperaturi 66 °C i frekvenciji 2,4 kHz), dok je zabilježen porast susceptanse do 2% u cijelom temperaturskom opsegu. Kompoziti iPP/0,5%Ag i iPP/1,8%Ag pokazuju porast komponenti provodnosti sa frekvencijom (četiri reda veličine), što se dovodi u vezu sa činjenicom da je koncentracija nanočestica mala i da se u uzorku nije formirala provodna mreža nanočestica [62]. Takođe je konstatovano da pri zagrijavanju oba uzorka, vrijednosti konduktanse i susceptanse opadaju. Pri osvjetljavanju uzoraka iPP/0,5%Ag i iPP/1,8%Ag bijelom LED lampom nisu uočene promjene komponenti provodnosti. Na Slikama 42. i 43. prikazane su specifične površinske konduktanse i susceptanse nanokompozita iPP/1,8%Ag u mraku i u toku osvjetljavanja na 20 °C i na određenim

frekvencijama. Mjerenje je vršeno u mraku do 1420 sekunde (oblast do zelene linije) i u toku osvjetljavanja (iza zelene linije). Uzorak iPP/0,5%Ag pokazuje slično ponašanje komponenti provodnosti, tako da nije prikazan u ovom potpoglavlju.



Slika 42. Specifična površinska konduktansa uzorka iPP/1,8%Ag pri nekoliko frekvencija mjerena u mraku i u toku osvjetljavanja bijelom LED lampom



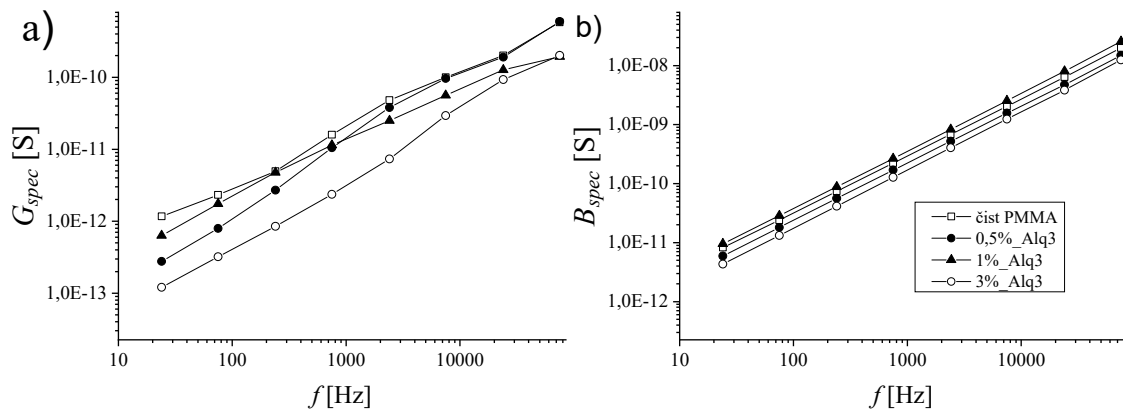
Slika 43. Specifična površinska susceptansa uzorka iPP/1,8%Ag pri nekoliko frekvencija mjerena u mraku i u toku osvjetljavanja bijelom LED lampom

4.2.5. Fotodielektrične osobine kompozita PMMA/Alq3

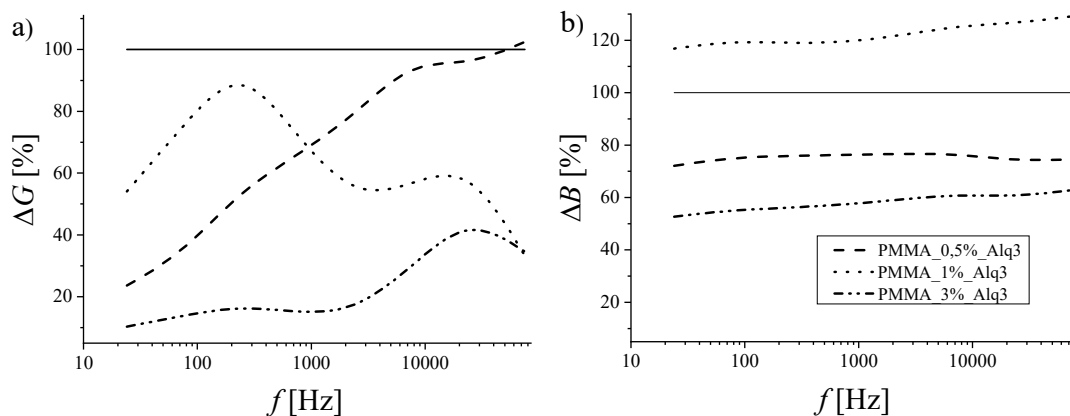
U ovom potpoglavlju predstavljeni su rezultati istraživanja dielektričnih i fotodielektričnih osobina čistog polimetilmetakrilata (PMMA) i PMMA/Alq3

kompozita u frekventnom opsegu od 24 Hz do 75 kHz na sobnoj temperaturi. Polimerni kompoziti su pripremani sa tri različite koncentracije kvinolata (Alq3) u PMMA matrici: PMMA/0,5%Alq3, PMMA/1,0%Alq3; PMMA/3,0%Alq3. Priprema uzoraka i eksperimentalna postavka opisani su u potpoglavlju 3.1.3.

Na Slici 44. uočava se pad specifične površinske konduktanse pri dodavanju Alq3. Za uzorke PMMA/0,5% i 1% Alq3 pad konduktanse više je izražen na nižim frekvencijama. Specifična površinska susceptansa za uzorke PMMA sa 0,5% i 3,0% kvinolata na nižim frekvencijama opada do 65% sa porastom koncentracije Alq3, dok je na višim frekvencijama zabilježen pad do 60% (Slika 44). Na Slici 45. prikazane su procentualne promjene konduktanse i susceptanse sa frekvencijom pri različitim koncentracijama Alq3. Za uzorak PMMA/1%Alq3 uočava se porast susceptanse od oko 20% u cijelom frekventnom opsegu.

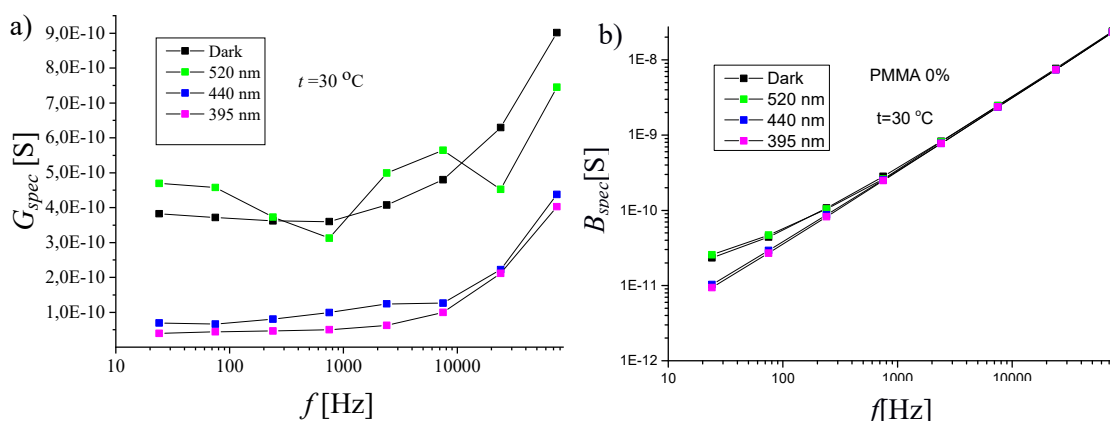


Slika 44. Specifična površinska konduktansa i susceptansa u funkciji frekvencije na 30 °C mjerena u mraku za uzorke: PMMA; PMMA/0,5%; PMMA/1%Alq3 i PMMA/3%Alq3.



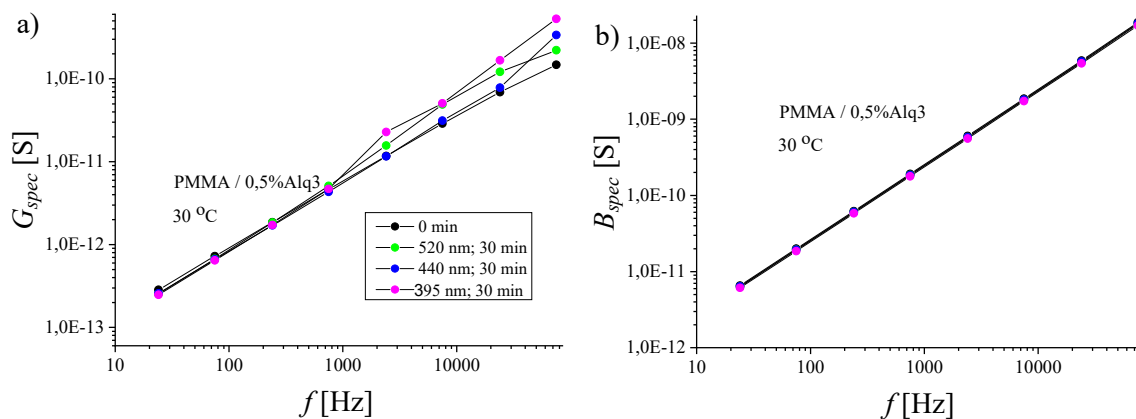
Slika 45. Procentualna promjena specifične površinske a) konduktanse i b) susceptanse usljed dodavanja različitih koncentracija Alq3 na 30 °C.

Prilikom osvjetljavanja čistog PMMA (Slika 46.) talasnom dužinom 520 nm uočava se porast specifične površinske konduktanse na nižim frekvencijama, npr. na 24 Hz, pri osvjetljavanju sa 520 nm, porast konduktanse je oko 23%. Pri osvjetljavanju LED lampama od 440 nm i 395 nm dolazi do značajnog pada konduktanse, koji se uočava na cijelom frekventnom opsegu, npr. na 24 Hz pad konduktanse je oko 300%. Specifična površinska susceptansa takođe pokazuje porast na nižim frekvencijama pri osvjetljavanju LED lampom talasne dužine 520 nm ovaj porast je oko 10% na 24 Hz, a oko 6% na 75 Hz. Pad specifične površinske susceptanse na 24 Hz, pri osvjetljavanju sa svjetlošću talasne dužine 440 nm je oko 100%, dok je pri osvjetljavanju sa 395 nm oko 60%. Ovaj pad se uočava i na 75 Hz, ali je oko 40% za obje talasne dužine. Ovo ponašanje se nastavlja i pri višim frekvencijama.

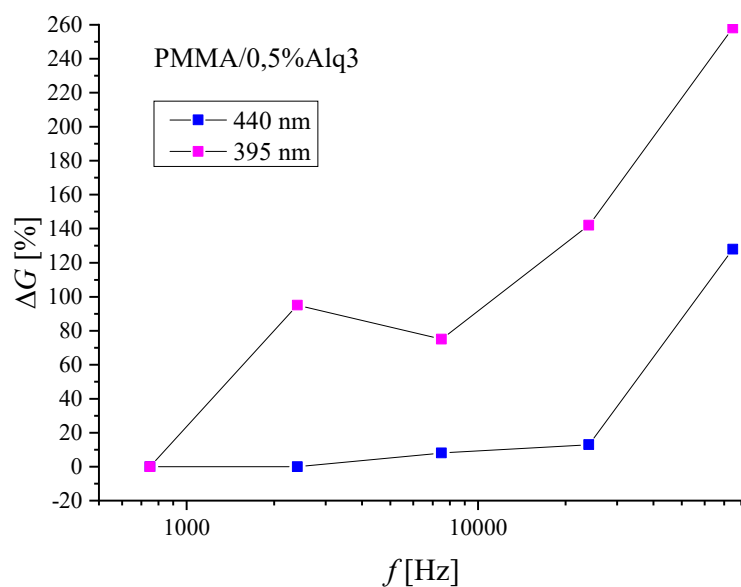


Slika 46. Specifična površinska konduktansa i susceptansa za uzorak čistog PMMA mjenog u mraku na 30 °C nakon osvjetljavanja 30 min LED lampama talasnih dužina: 520 nm; 440 nm i 395 nm.

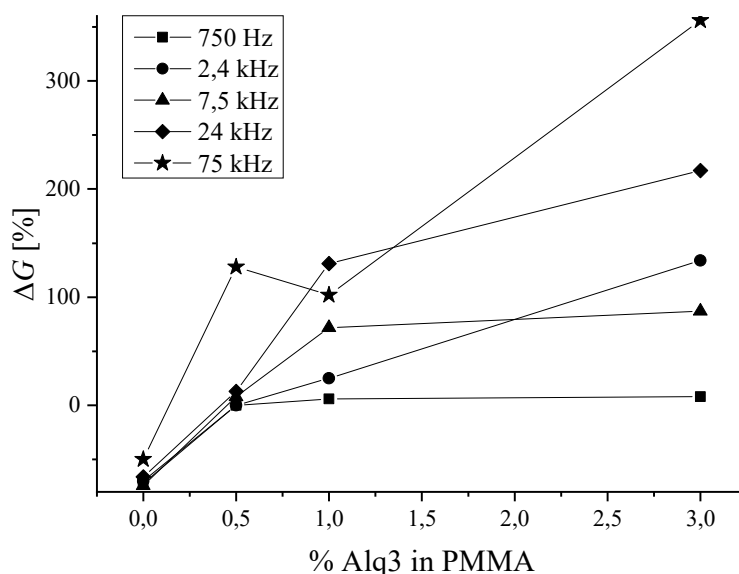
Kod uzorka sa 0,5% Alq3 nije uočen porast konduktanse na nižim frekvencijama pri osvjetljavanju, Slika 47. Konduktansa opada sa osvjetljavanjem oko 10% na nižim frekvencijama (do 240 Hz) u odnosu na vrijednost izmjerenu u mraku. Na 750 Hz uočava se porast konduktanse od 10% pri osvjetljavanju sa LED lampom 520 nm. Značajan porast provodnosti zabilježen je na višim frekvencijama i to oko 50% porast konduktanse na 75 kHz usljed zračenja LED lampom talasne dužine 520 nm; 128% porasta pri zračenju sa 440 nm i 258% pri zračenju LED lampom 395 nm, vidi Sliku 48. Pad susceptanse od 7% do 9% pri osvjetljavanju uočen je u cijelom frekventnom opsegu.



Slika 47. Specifična površinska konduktansa i susceptansa za uzorak PMMA/0,5%Alq3 mjereno u mraku na 30 °C nakon osvjetljavanja 30 min LED lampama talasnih dužina: 520 nm; 440 nm i 395 nm.

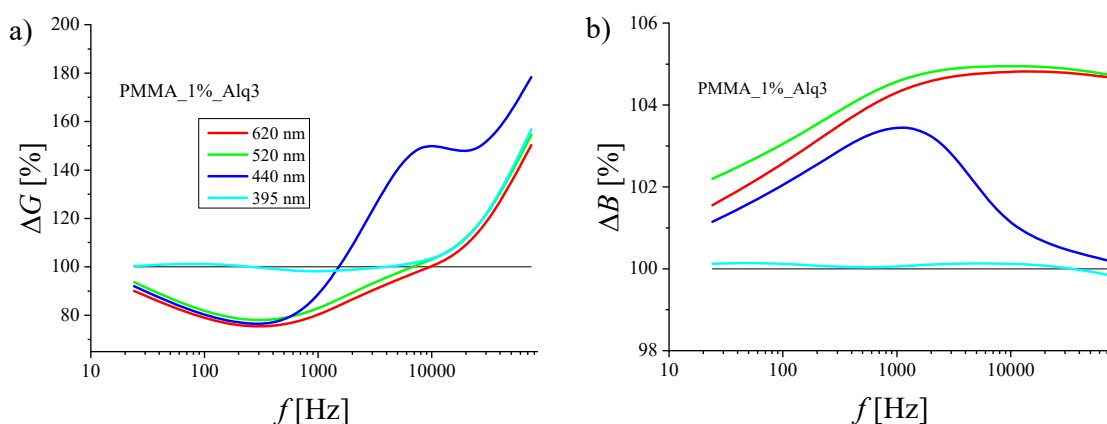


Slika 48. Promjene specifične površinske konduktanse usljed osvjetljavanja LED lampama (440 nm i 395 nm) u zavisnosti od frekvencije za uzorak PMMA/0,5%Alq3.

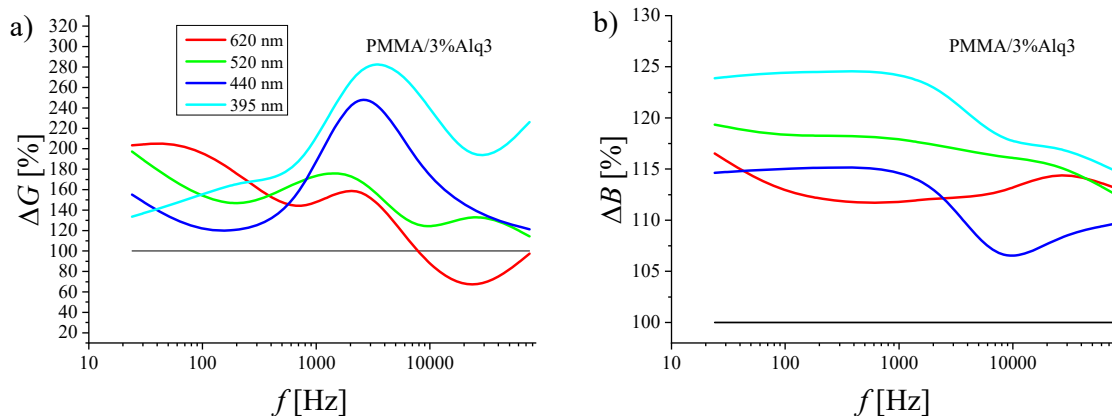


Slika 49. Procentualne promjene specifične površinske konduktanse usljed osvjetljavanja plavom LED lampom (440 nm) u zavisnosti od koncentracije kvinolata Alq3.

Na Slici 49. prikazane su promjene specifične površinske konduktanse usljed osvjetljavanja plavom LED lampom (440 nm) u zavisnosti od koncentracije kvinolata Alq3 u polimernoj matrici na određenim frekvencijama. Pri povećanju koncentracije kvinolata, promjene usljed osvjetljavanja plavom LED lampom su izraženije; takođe, sa porastom frekvencije rastu procentualne promjene konduktanse, što je u saglasnosti sa podacima iz literature [85-87].



Slika 50. Promjena specifične površinske konduktanse i susceptanse PMMA/1%Alq3 kompozita usljed osvjetljavanja 30 min LED lampama talasnih dužina: 620 nm; 520 nm; 440 nm i 395 nm. Mjerenje specifične površinske konduktanse i susceptanse je vršeno u mraku na 30 °C.



Slika 51. Promjena specifične površinske konduktanse i susceptanse PMMA/3%Alq3 kompozita usljed osvjetljavanja 30 min LED lampama talasnih dužina: 620 nm; 520 nm; 440 nm i 395 nm. Mjerenja su vršena u mraku na 30 °C odmah nakon osvjetljavanja.

Za kompozit PMMA/1%Alq3 povećanje konduktanse od 80% uočava se na višim frekvencijama (od 7,5 kHz do 75 kHz), pri osvjetljavanju LED lampom talasne dužine 440 nm; vidi Sliku 50. Ostale LED lampe pokazuju porast do 50%. Na nižim frekvencijama nije uočen porast konduktanse pri osvjetljavanju, što se može povezati sa malom koncentracijom kvinolata, tako da međuslojna polarizacija, koja djeluje na nižim frekvencijama nije došla do izražaja [86]. Porast susceptanse od 2% na nižim frekvencijama i do 5% na višim frekvencijama uočen je pri osvjetljavanju zelenom LED lampom. Pri osvjetljavanju plavom LED lampom ovaj porast se smanjuje sa porastom frekvencije.

Na Slici 51. prikazana je specifična površinska susceptansa i konduktansa za kompozit sa 3%Alq3 u funkciji frekvencije. Uočava se porast susceptanse do 25% pri osvjetljavanju u cijelom frekventnom opsegu. Porast specifične konduktanse je zabilježen na svim frekvencijama i najizraženiji je za uzorak koji je osvjetljavao 30 min LED lampom talasne dužine 395 nm. Specifična površinska konduktansa pokazuje rast od 280% na 4 kHz u slučaju osvjetljavanja sa 395 nm. Na frekvenciji od 3 kHz zabilježen je porast od 250% pri osvjetljavanju plavom LED lampom 440 nm. Razlog povećanja provodnosti na višim frekvencijama može biti elektronska polarizacija [86], kao i aktiviranja preskočnog mehanizma što je posljedica smanjenja trapiranja naelektrisanja usljed povećanja koncentracije kvinolata [100]. Ovo bi moglo da objasni razliku u porastu provodnosti usljed osvjetljavanja kod uzoraka sa 1% i 3% kvinolata.

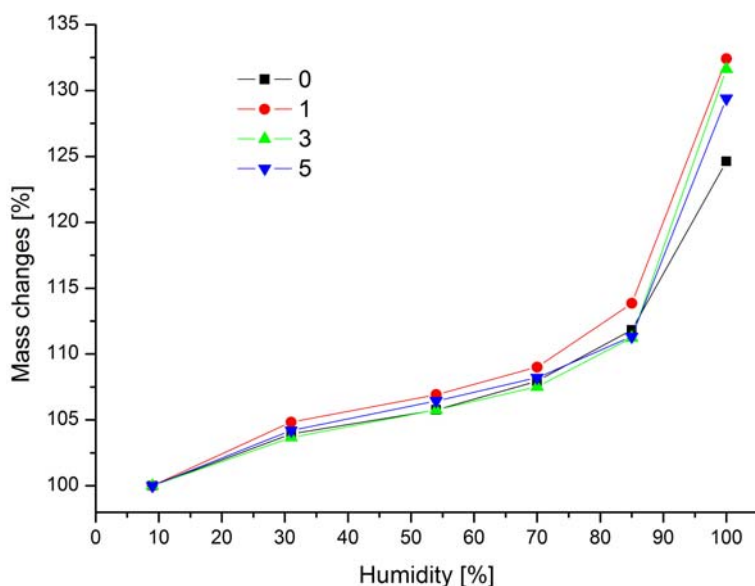
4.3. Fotodielektrične osobine biopolimernih kompozita

4.3.1. Uticaj vlage na fotodielektrične osobine papira pripremljenih od celuloznih vlakana modifikovanih sa polietileniminom, TiO_2 i različitim antocijanima.

U ovom potpoglavlju opisan je efekat vlage na proces fotogenerisanja naelektrisanja u papirima sa celuloznim vlaknima modifikovanim sa poli(etileneimine)- TiO_2 nanočesticama i antocijanima. Povećanje vlažnosti povećava provodnost uzoraka i indukuje fotonaelektrisanja. Takođe, na višim vlažnostima (iznad 80%), uzorci sa antocijanima imaju značajno veću vrijednost fotoindukovanog naelektrisanja u odnosu na uzorke bez antocijana. Prikazani rezultati sugerišu da prisustvo molekula vode dovodi do prebacivanja elektrona sa antocijana na površinu poluprovodnika. Rezultati ovih istraživanja publikovani su u časopisu *Dyes and Pigments* [155].

Kako je celuloza priznata kao materijal pogodan za izradu solarnih ćelija senzitiviranih bojama (DSSC - *dye-sensitized solar cells*) [112-114, 214, 215], korišćena je kao osnova za modifikovanje poli(etileneimine)(PEI-om), TiO_2 nanočesticama i antocijanima. S druge strane, jak afinitet celuloze ka upijanju vlage obezbjeđuje širok opseg fizičkih uslova za proučavanje fotodielektričnog odziva. Kako je istraživanje fokusirano na efekat antocijanin- TiO_2 elektron transfera na fotodielektrični odziv, korišćena je bijela LED lampa (talasne dužine veće od 405 nm) sa veoma malim nivoom zračenja u infracrvenom dijelu spektra. Celulozni kompoziti koji su korišćeni u ovom poglavlju pripadaju grupi *donor-acceptor heterojunction* sa koncentracijom poluprovodnih (TiO_2) čestica ispod perkolacionog praga. Ovakvi kompoziti nisu pogodni za DC primjenu, ali bi mogli biti korisni za AC senzornu aplikaciju ili dielektričnu aplikaciju u fotoćelijama [114, 216-218].

Na Slici 52. prikazana je promjena mase celuloznih uzoraka na različitim relativnim vlažnostima u odnosu na njihovu masu pri 9% relativne vlažnosti (RH). Mase uzoraka rastu do 30% sa porastom RH do 100%. Slični rezultati već su prikazani u literaturi [114, 219]. Modifikacija celuloze sa poli(etilenimin)-om, TiO_2 i antocijanima nije značajno uticala na njenu hidrofilnost. Sa Slike 52. vidi se da antocijanin (uzorci 1, 3 i 5) dodatno povećavaju afinitet uzoraka prema vodi, posebno na višim RH .



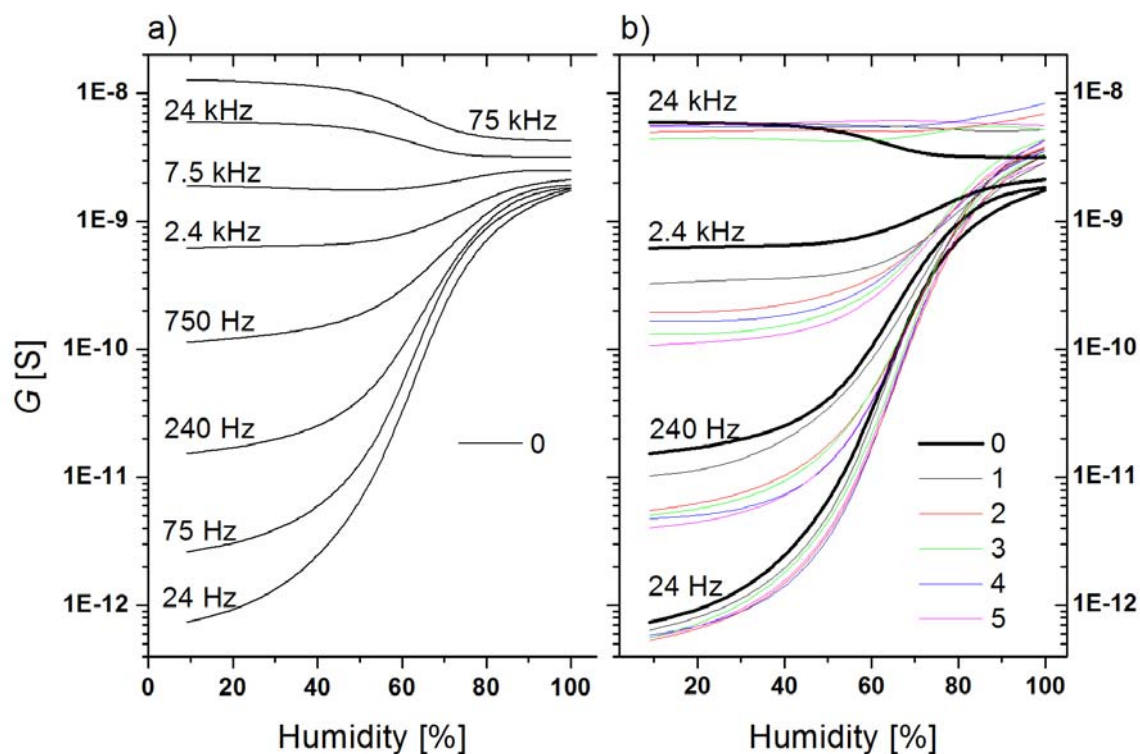
Slika 52. Procentualni porast mase uzoraka [modifikovanih sa antocijanima: (1) ljubičastog kupusa; (3) džanarike; (5) soka od crvene ribizle, dok je uzorak bez antocijana označen sa (0)] u odnosu na njihovu masu na 9% RH. Uzorci su kondicionirani 24 sata.

Dielektrične osobine uzoraka mjerene u mraku

Električna provodnost celuloznih vlakana veoma zavisi od vlažnosti [105-107, 219], i ova pojava je glavni faktor koji je istraživana u ovom potpoglavlju. Prisustvo vlage u celulozi poboljšava jonsku provodnost, a protonske struje igraju značajnu ulogu na nižim frekvencijama. Na višim frekvencijama dominantna je provodnost u fazi na koju značajno utiču rotacije molekula vode [107]. Elektronska provodnost može takođe da da doprinos cjelokupnoj provodnosti, mada je ovaj doprinos smatran beznačajnim i uglavnom ignorisan u literaturi. Prisustvo vode i svih pratećih mehanizama provodnosti može imati velik uticaj na proces formiranja prenosa fotoindukovanog naelektrisanja u PEI-TiO₂-antocijan modifikovanim celulozama.

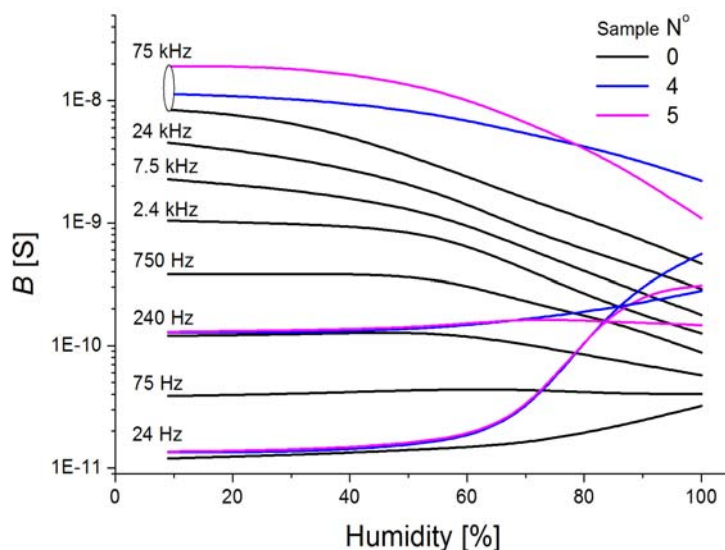
Na Slici 53. prikazana je zavisnost površinske konduktanse sa relativnom vlagom za uzorke mjerene u mraku (slobodana postavka uzoraka). Uzorci modifikovanih celuloza (uzorci 1, 2, 3, 4 i 5) imaju nižu vrijednost konduktanse nego nemodifikovani uzorak (uzorak 0) na nižim relativnim vlažnostima, dok je na višim RH ($RH \geq 80\%$) njihova konduktansa do 200% veća (Slika 53b). Razlike u vrijednostima konduktansi na nižim RH između uzorka 0 i modifikovanih uzoraka mogu se objasniti promjenom u aktivnosti površina prema vlazi nakon modifikacije. Rezultati prikazani za čista celulozna vlakna pokazuju konstantan rast obje komponente provodnosti sa porastom

vlažnosti do 100% [220]. Zbog dužeg tretiranja uzorka u uslovima visoke RH , dolazi do izražaja proces starenja što bi mogao biti razlog smanjenja provodnosti sa povećanjem vlažnosti na višim frekvencijama [20, 52, 107]. Ovo smanjenje provodnosti izražajnije je sa porastom frekvencije.



Slika 53. Konduktansa u zavisnosti od vlažnosti mjerena u mraku: a) uzorak 0; b) svi uzorci na nekoliko frekvencija.

Na Slici 54. prikazana je susceptansa uzorka 0 i dva modificovana uzorka (uzorak 4 i 5). Vrijednosti susceptanse mnogo su osjetljivije na promjenu relativne vlažnosti nego konduktansa. Smanjenje susceptanse pri većoj RH ($RH > 40\%$) na višim frekvencijama ($f > 240$ Hz) vjerovatno je posljedica starenja uzorka. Na vrijednost susceptanse utiče i prelaz kontaktne provodnosti u provodnost u fazi sa porastom vlažnosti uzorka.



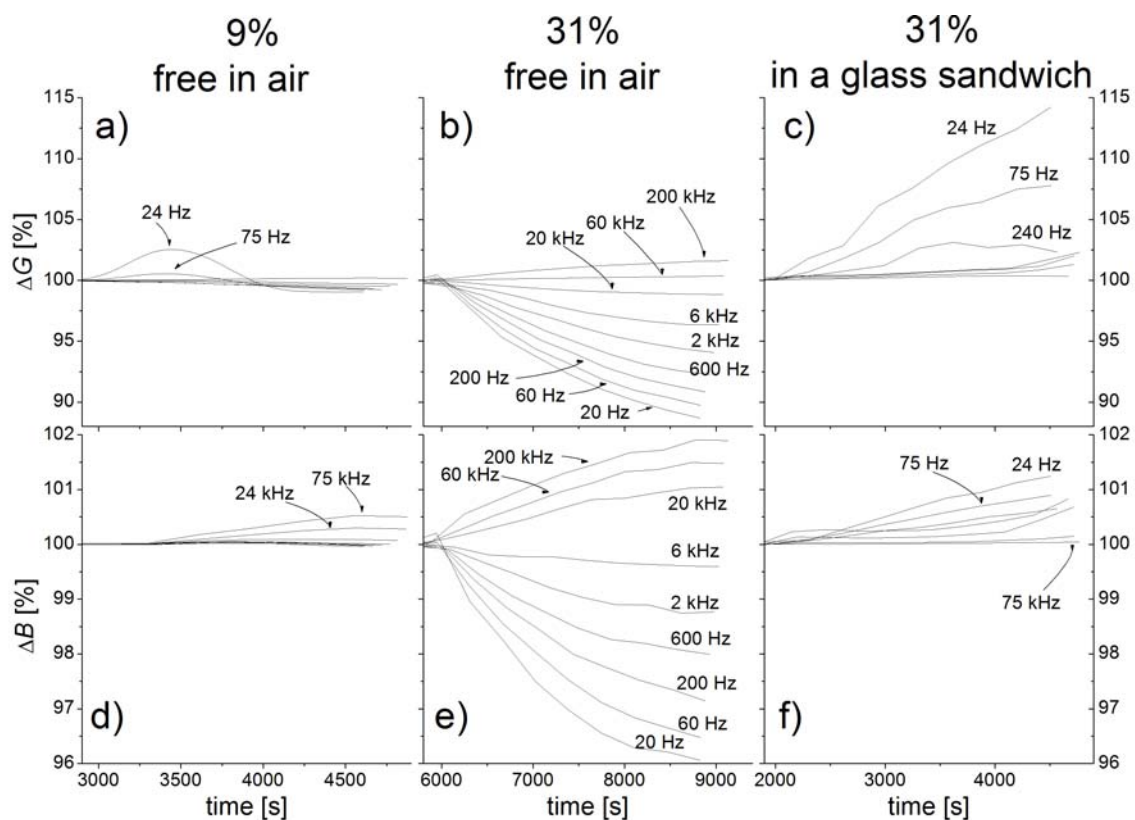
Slika 54. Susceptansa u zavisnosti od vlažnosti mjerena u mraku za uzorke 0, 4 i 5 na nekoliko frekvencija.

Fotodielektrične osobine

Mehanizmi električne provodnosti analiziranih celuloznih kompozita veoma su kompleksni. Čista suva celuloza ima električne osobine slične drugim organskim polimerima, energijska zona je široka i slično kao kod poluprovodnika, u električnom polju transfer naelektrisanja je toplotno stimulisan (preskok i/ili tunelovanje) [107]. Prisustvo TiO_2 i vlage u celuloznim materijalima dovodi do povećanja elektronske i jonske pokretljivosti. Na ukupnu električnu i fotoelektričnu aktivnost polietilenimine/ TiO_2 /antocijanin modificiranih celuloznih vlakana jako utiče TiO_2 i vlaga, kao i njihova interakcija.

U toku osvjtljavanja PEI- TiO_2 -antocijanin modificiranih celuloza odigravaju se sljedeća tri procesa: (i) zagrijavanje, koje povećava komponentu AC provodnosti [11], (ii) lokalno sušenje zbog zagrijavanja, koje smanjuje provodnost i (iii) netermalno fotoindukovanje naelektrisanja koje povećava provodnost [2, 11, 51]. Na temperaturu uzorka utiču dva suprotna faktora: osvjtljavanje uzrokuje povećanje temperature, dok isparavanje vlage smanjuje temperaturu. Da bi se smanjio uticaj ova dva faktora na fotoelektrični odziv za osvjtljavanje se koriste LED lampe male snage sa niskim intenzitetom zračenja u infracrvenom dijelu spektra. Iako je promjena temperature u toku 15 minuta osvjtljavanja bila samo $0,3^\circ\text{C}$, mjerenja uzoraka u slobodnoj eksperimentalnoj postavci pokazuju smanjenje AC provodnosti, tj. efekat sušenja je dominantan. Odgovarajuće rješenje za ovaj problem je uzorak u sendviču između

staklenih ploča (sendvič postavka). Staklo ima velik toplotni kapacitet i u bliskom kontaktu sa papirnim uzorcima smanjuje uticaj sušenja na električnu provodnost u toku osvjetljavanja. Ovo je prikazano na Slici 55. koja pokazuje promjene komponenti AC provodnosti pri obje eksperimentalne postavke uzorka (slobodana i sendvič). Mjerenja su vršena u mraku 30 min sve dok kontaktne relaksacije nisu postale zanemarive. Početna vrijednost vremena na x-osi predstavlja trenutak kad se počinje sa osvjetljavanjem. Procentualne promjene komponenti AC provodnosti prikazane su u funkciji vremena u odnosu na odgovarajuće vrijednosti mjerene neposredno prije početka osvjetljavanja. Slike 55a i 55b pokazuju fotoindukovane promjene konduktanse uzorka 0 na 9% i 31% relativne vlažnosti u slobodnoj eksperimentalnoj postavci, dok su odgovarajuće promjene susceptanse prikazane na Slikama 55d i 55e. Na Slikama 55c i 55f prikazane su fotoindukovane promjene AC provodnih komponenti uzorka 0 u sendvič eksperimentalnoj postavci i pri 31% relativne vlage.

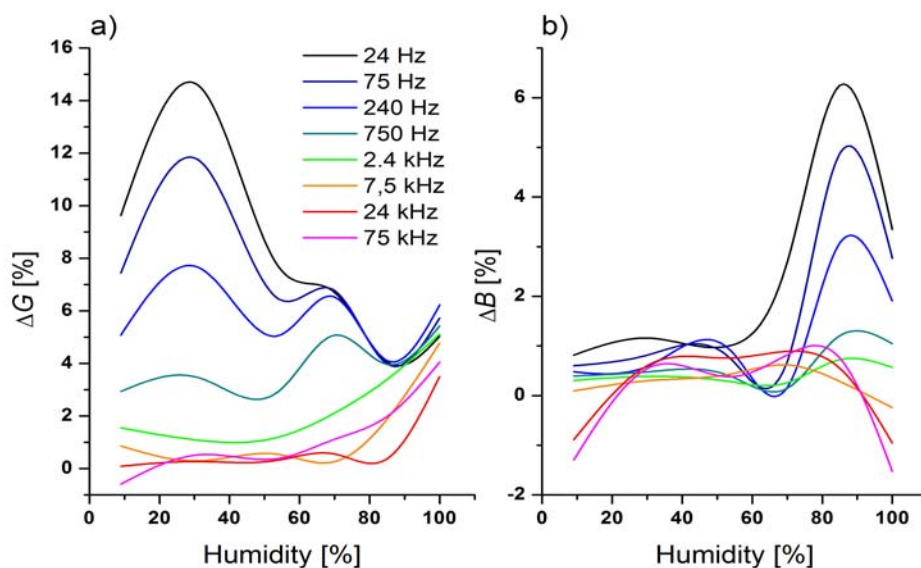


Slika 55. Promjene su izražene u procentima u odnosu na vrijednosti mjerene u mraku: a) i d) slobodna eksperimentalna postavka uzorka u ćeliji na 9% relativne vlažnosti; b) i e) također slobodna eksperimentalna postavka uzorka na 31% relativne vlažnosti; c) i f) uzorak je kondicioniran u sendvič eksperimentalnoj postavci.

Pri slobodnoj eksperimentalnoj postavci uzorka, bez staklene zaštite, dobijene su negativne fotoindukovane promjene konduktanse (Slike 55a i 55b) i susceptanse (Slike 55d i 55e) na nižim frekvencijama, dok uzorak 0 u sendvič eksperimentalnoj postavci pokazuje pozitivne fotoindukovane promjene komponenti admintanse (Slike 55c i 55f). Postoji još jedno rješenje za sušenje celuloznih uzoraka, ali nije pogodno za ovaj eksperiment. Pri proučavanju IR osjetljivih osobina papir/ZnO kompozita, u radu [114] korišćen je glicerol da zaštiti površinu od sušenja.

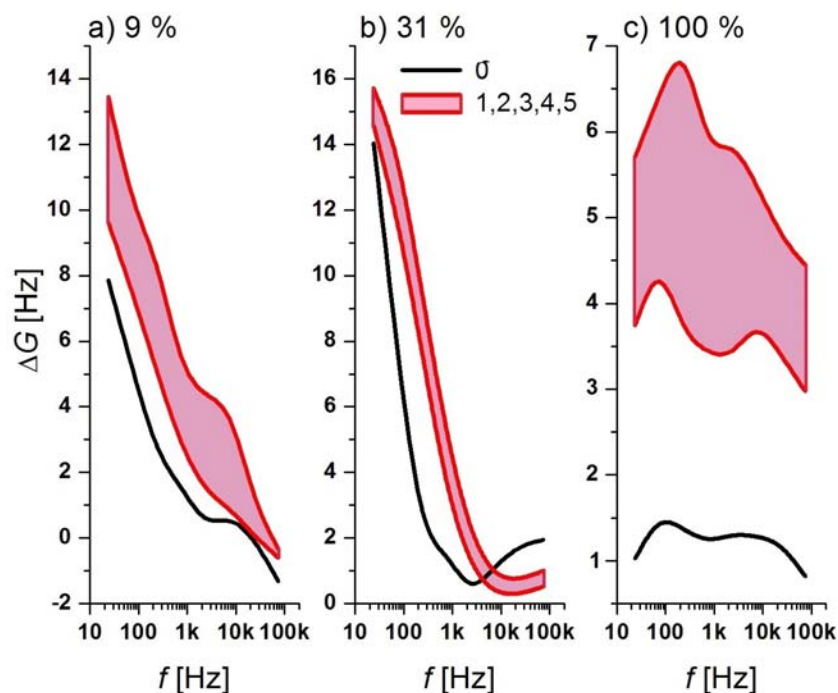
Kao što se vidi sa Slike 55, postoje relaksacije u vremenu fotoindukovanih promjena komponenti admintanse (ΔG i ΔB) zbog niske električne provodnosti uzoraka. Uobičajeno vrijeme dostizanja maksimalne vrijednosti provodnosti u toku osvjetljavanja je oko 20 minuta na nižim vlažnostima, dok je vrijeme kraće na višim vlažnostima. Zbog toga su, fotoindukovane promjene provodnosti računate kao razlika između vrijednosti provodnosti prije osvjetljavanja i 20 min nakon početka osvjetljavanja za uzorke u sendvič eksperimentalnoj postavci. Na osnovu dobijenih rezultata i rezultata prikazanih u radu [11], zaključuje se da je 15% od totalno fotoindukovanih promjena povodnosti u stvari uticaj temperature.

Tipične zavisnosti fotoindukovanih promjena konduktanse i susceptanse (ΔG i ΔB) za PEI-TiO₂-antocijanin modifikovane celuloze sa vlagom prikazane su na Slici 56. Rezultati na Slici 56. dobijeni su za uzorak 2 (celuloza modifikovana antocijanima ekstrahovanim iz korijena kuvane repe), dok su rezultati za ostale uzorke slični i nisu prikazani u ovom potpoglavlju. Zavisnost ΔG i ΔB od vlage za uzorak 0 sličan je rezultatima dobijenim za uzorak 2, izuzev na višim relativnim vlažnostima ($RH > 80\%$), gdje su manje izražene promjene provodnosti. Nemodifikovani uzorak (uzorak 0) ne pokazuje jak porast susceptanse na $RH=85\%$, što je uočeno kod uzoraka modifikovanih sa antocijanima.



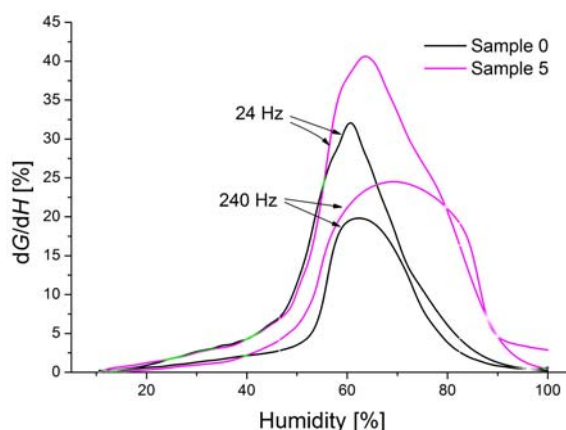
Slika 56. Promjene vrijednosti a) konduktanse i b) susceptanse uzorka (2), 20 minuta nakon početka osvjetljavanja u odnosu na vrijednosti izmjerene u mraku.

Frekventna zavisnost fotoindukovanih promjena konduktanse pri različitim relativnim vlažnostima: a) 9%; b) 31%; c) 100%, za nemodifikovani i modificovane uzorke papira od celuloze, prikazana je na Slici 57. Pri nižim vlažnostima (Slike 57a i 57b), ΔG opada sa frekvencijom, dok na višim vlažnostima ($RH \geq 54\%$) ΔG manje zavisi od frekvencije. U opsegu relativne vlažnosti od $54\% \leq RH \leq 70\%$, vrijednost ΔG dobijena za uzorak 0 skoro je jednaka vrijednostima dobijenim za PEI-TiO₂-antocijan modificovane uzorke (1, 2, 3, 4 i 5). Pri najvišoj relativnoj vlažnosti 100% uzorci modificovani antocijanima pokazuju veći porast ΔG nego uzorak 0 (Slika 57c).



Slika 57. Frekventna zavisnost promjene konduktanse osvjetljavanih (20 minuta) uzoraka pri različitim relativnim vlažnostima: a) 9%; b) 31%; c) 100%. Područja koja odgovaraju PEI/TiO₂ + antocijanin modificovanim uzorcima su obojena ljubičastom bojom.

Na osnovu prikazanih rezultata nije jasno koji faktor najviše utiče na fotoindukovane promjene provodnosti pri nižim vlažnostima. Osvjetljavanje može indukovati pojavu trapiranog naelektisanja u polimerima, kao i na TiO₂ molekuli. U slučaju TiO₂, dokazano je da elektroni trapirani u toku osvjetljavanja sa vidljivom svjetlošću imaju uticaj na električnu provodnost [221]. Koncentracija antocijana u polarnoj matrici je mala i vrijeme života elektrona u fotopobuđenom stanju molekula boje veoma je kratko, tako da se u odsustvu injekcije elektrona sa boje → TiO₂ ne očekuje značajan uticaj pobuđenih procesa na AC provodnost na frekvencijama nižim od 200 kHz. Kao što rezultati pokazuju, uticaj antocijana na fotoindukovanu provodnost postaje značajan na višim relativnim vlažnostima ($RH \geq 80\%$).



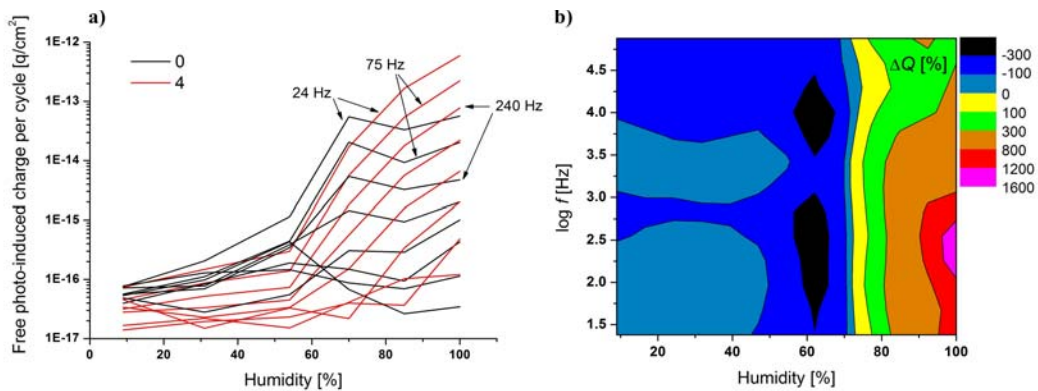
Slika 58. Normalizovana derivacija konduktanse ($dG/dRH \cdot 100/G$) u zavisnosti od relativne vlažnosti (RH). Funkcija $G(RH)$ je dobijena fitovanjem eksperimentalnih podataka polinomom šestog stepena.

Na Slici 58. prikazana je normalizovana konduktansa uzoraka 0 i 5 u zavisnosti od frekvencije. Izabran je uzorak 5 kao tipičan uzorak PEI-TiO₂-antocijan celuloze. Rezultati prikazani na Slici 58. pokazuju značajan porast provodnosti sa povećanjem vlage iznad 50% na frekvenciji 24 Hz. Na višim frekvencijama ovaj porast je uočen pri nešto većim relativnim vlažnostima. Značajan skok konduktanse vidi se na frekvenciji 240 Hz, na oko 50% relativne vlažnosti. Uočava se da prisustvo antocijana i PEI-TiO₂ u celulozi povećava njen senzibilitet na vlažnost, tj. značajno mijenja osobine kompozita sa promjenom vlage, i to u širokom opsegu vlažnosti. Konduktansa uzorka 5 na 60% vlažnosti i na frekvenciji 24 Hz pokazuje promjenu više od 40% pri promjeni vlažnosti za 1%. Da bi se materijal koristio kao senzor vlažnosti neophodna je linearna veza između provodnosti i vlažnosti; stoga je neophodno povećati nivo električne provodnosti celuloze različitim tretmanima. Međutim, u tom slučaju se i osjetljivost značajno smanjuje. Osjetljivost senzora vlažnosti ovakvih celuloznih materijala obično je od 0,2 do 1% relativne promjene konduktanse pri promjeni vlažnosti za 1% [108, 109]. Značajna promjena provodnosti PEI-TiO₂-antocijanin modifikovane celuloze, koja je prikazana na Slici 58, vodi ka zaključku da bi ovi materijali bez obzira na nelinearne karakteristike mogli biti odgovarajući materijali za dizajniranje senzora vlažnosti na višim RH , npr. od 50% do 90%.

Treba naglasiti da uzorci kondicionirani na istim relativnim vlažnostima pokazuju početnu provodnost u širokom rasponu vrijednosti. Zato procentualna promjena provodnosti indukovana osvjetljavanjem ne može da da kompletnu informaciju o količini fotoindukovanih naelektrisanja pod određenim uslovima. Da bi se pojasnio

doprinos fotoindukovanog naelektrisanja u uzorku pri različitim relativnim vlažnostima, uvodi se veličina Q_f [definisana jednačinom (37)], koja je nazvana “slobodno fotoindukovano naelektrisanje po ciklusu”.

Uvođenjem odnosa između fotoindukovane struje $\Delta I_{eff}(f)$ i frekvencije, dobija se fotoindukovano naelektrisanje (po jednom ciklusu električnog polja), koje se kreće u fazi sa električnim poljem. Primjećuje se da i vezana naelektrisanja takođe daju doprinos vrijednost Q_f . Zato korišćenje termina slobodni za Q_f nije baš opravdano. Međutim, na datoj frekvenciji to vezano naelektrisanje je pokretno, i ponaša se kao slobodno, i stoga je termin slobodan odgovarajući. Takođe, u jednačini (37), konduktansa je podijeljena sa frekvencijom, veličina Q_f je direktno proporcionalna fotoindukovanom dijelu imaginarnog dijela propustljivosti, ε'' (pri specifičnim eksperimentalnim uslovima i datom U_{eff} i S).



Slika 59. a) Zavisnost apsolutne vrijednosti Q_f od RH za uzorke 0 i 4; b) procentualne promjene između vrijednosti Q_f za uzorak 4 i 0 sa frekvencijom i RH .

Na Slici 59a prikazane su apsolutne vrijednosti Q_f . Na Slici 59b prikazane su procentualne promjene između vrijednosti Q_f za uzorak 4 i uzorak 0 sa frekvencijom i relativnom vlagom. Prostor, gdje ΔQ_f ima pozitivnu vrijednost, pokazuje pri kojim je frekvencijama i relativnim vlažnostima vrijednost Q_f za uzorak 4 veća nego vrijednost Q_f za uzorak 0. Uzorci 1, 2, 3 i 5 imaju slične vrijednost Q_f kao i uzorak 4. Apsolutna vrijednost slobodnog fotoindukovanog naelektrisanja po ciklusu, prikazana na Slici 59a pokazuje porast generisanja fotonaelektrisanja sa porastom vlažnosti. Međutim, za nemodifikovan uzorak (uzorak 0), ovaj efekat je prisutan samo na nižim vlažnostima ($RH < 70\%$). Pri $RH < 70\%$, antocijan modifikovani uzorci imaju nižu vrijednost Q_f nego PEI-TiO₂ modifikovani uzorci (Slika 59b) tj. $\Delta Q < 0$. Ovo je vjerovatno posljedica smanjenja provodnosti uzoraka u prisustvu antocijana na $RH \leq 70\%$ (Slika 53). Kao što

je gore spomenuto, do povećanja fotoindukovanog naelektrisanja može doći i zbog procesa injekcije elektrona sa pobuđenog (osvjetljavano pomoću vidljive svjetlosti) stanja antocijana (boje) na TiO_2 [3, 22, 51]. Ovaj efekat je očigledno zanemariv pri nižim vlažnostima ($RH \leq 70\%$). U opsegu RH između 70% i 85% vrijednost konduktanse za uzorke modificovane antocijanima približava se vrijednostima konduktanse uzoraka bez antocijana. Pri maksimalnoj vrijednosti vlažnosti, tj. $RH=100\%$, uzorci modificovani antocijanima pokazuju 200% veću konduktansu i skoro 1.500% veću vrijednost fotoindukovanog naelektrisanja po ciklusu na $f=750$ Hz (Slika 59b). Dobijeni rezultati sugerisu da proces injekcije elektrona sa antocijana na TiO_2 zavisi od vlažnosti.

Fotoinjekcija elektrona na TiO_2 čestice (veličina TiO_2 čestice ~ 70 nm) ima relativno dugo vrijeme života i može učestvovati u AC provodnosti. Može se očekivati da električno polje ubrzava proces rekombinacije i razdvajanja fotogenerisanog naelektrisanja. Uzimajući u obzir pokretljivost elektrona u TiO_2 , $\mu \geq 0,1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [222], dimenzije čestica (70 nm) i efektivno električno polje 0,7 V/1,8 mm, kretanje elektrona između TiO_2 čestica daje doprinos konduktansi (struja u fazi) na frekvencijama $f \geq 1$ MHz. Na nižim frekvencijama očekuje se povećanje susceptanse (kapacitivnosti) zbog elektron (TiO_2)-boja dipola. Tako da se fotoindukovano povećanje susceptanse na $RH=85\%$ (Slika 56b) može objasniti formiranjem elektron (sa TiO_2)-antocijan dipola. Na maksimalnoj vrijednosti vlage (100%) povećanje konduktanse sugerise da naelektrisanja prelaze distance mnogo veće od dimenzija TiO_2 čestica. Osobađanje elektrona sa TiO_2 čestica i preskok kroz vlažnu celulozu može biti dio mehanizma prenosa naelektrisanja pri $RH=100\%$ [223]. Međutim, elektrolitičke reakcije, kao što su neutralizacija pozitivnih molekula boja ili neutralizacija protona (generisanje vodonika), takođe bi se mogle razmatrati kao mogući mehanizmi.

Interakcija između molekula boja i površine poluprovodnika neophodan je uslov za injekciju elektrona sa pobuđene molekule boje na provodnu zonu poluprovodnika. U biljkama je identifikovano nekoliko hiljada vrsta prirodnih antocijana, koji imaju različite molekule i funkcionalne grupe. U literaturi je predloženo nekoliko kompleksnih modela koji opisuju vezu između TiO_2 kristala i antocijana [22, 197, 224, 225]. Opšti zaključak je sljedeći: konekcija je realizovana preko molekula kiseonika, hidroksilnih i karboksilnih grupa vezanih za cijanin grupe i hidroksilne grupe lokalizovane na Ti(IV) čvoru na površini TiO_2 kristala. Takođe, postoje dokazi da

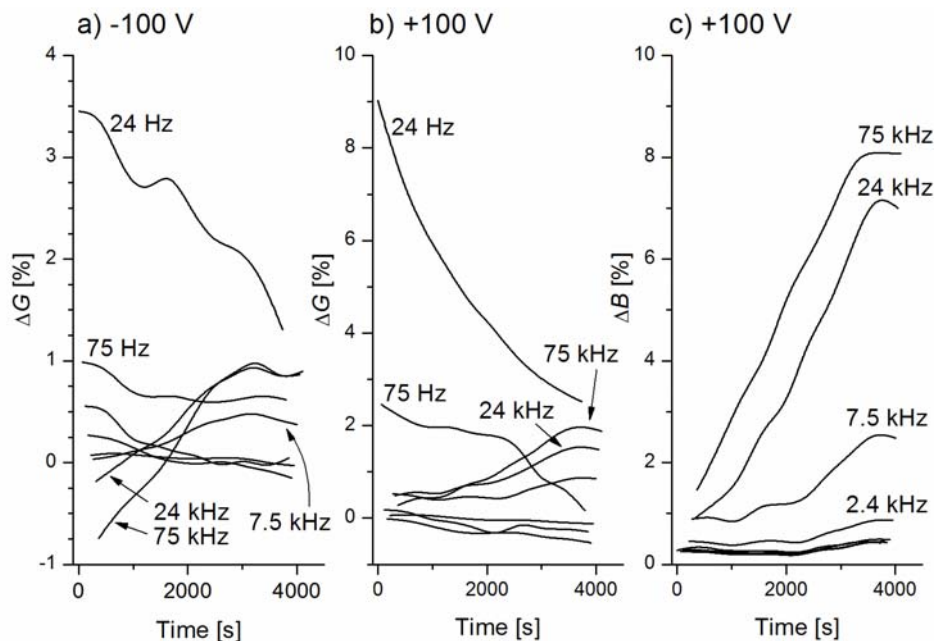
proces elektronske injekcije može biti do neke mjere ugušen ako se dio molekule antocijana veže za TiO_2 na specifičan način [224]. Prezentovani rezultati otkrivaju da bi i molekule vode mogle igrati važnu ulogu u ovim procesima. Većina istraživanja fotoaktivnosti antocijana rađena su sa molekulima rastvorenim u različitim rastvaračima. Izdvajanjem antocijan- TiO_2 kompleksa na površini celuloze dolazimo u poziciju da istražujemo njegovu fotoaktivnost pri djelimično suvim uslovima. Matematički model molekulskih orbitala (MO) antocijana sugerise da su oni veoma osjetljivi na molekule u okruženju [224, 226]. Na primjer, postoji velika razlika između LUMO (najniže nepopunjene molekulске orbitale) kvinonoidal (*quinonoidal*) i flavilium (*flavylium*, *PH* zavisan) forme antocijan kompleksa sa ogoljenim Ti(IV) jonom [224]. S druge strane, neophodan uslov za efikasnu elektronsku injekciju u provodnu zonu TiO_2 jeste prisustvo visoke elektronske gustine u LUMO antocijan kompleksu blizu tačke kelacije. Rezultati na Slici 59b sugerisu da molekule rastvarača (voda) poboljšavaju efikasnost procesa elektronske injekcije, vjerovatno zato što formiraju odgovarajuću geometriju MO kompleksne molekule antocijana. Ovo bi takođe moglo objasniti zanemariv efekat procesa injekcije elektrona na provodnost uzoraka modifikovanih antocijanima na nižim vlažnostima.

Nosioci naelektrisanja u PEI- TiO_2 -antocijan modifikovanim celulozama

U ovom dijelu opisano je istraživanje vjerovatnoće trapiranja pozitivnih i negativnih nosilaca naelektrisanja u PEI- TiO_2 -antocijan modifikovanoj celulozi pri različitim relativnim vlažnostima. Veliki broj istraživanja sugerise da je protonska provodnost, stimulisana vlažnošću, dominantan mehanizam električne provodljivosti celuloznih materijala. Prikazani rezultati pokazuju da mehanizam elektronske provodnosti, takođe igra značajnu ulogu kod PEI- TiO_2 -antocijan celuloznih materijala. Rezultati ovih istraživanja publikovani su u časopisu *Wood Science and Technology* [227].

Cilj eksperimenta je da pokaže kako naelektrisanje PEI- TiO_2 -antocijan modifikovane celuloze sa pozitivnim i negativnim naelektrisanjem utiče na AC provodnost. Uzorak je postavljen u kondenzator eksperimentalnoj postavci prikazanoj na Slici 13 (strana 53), kako bi se snimile relaksacije odmah nakon naelektrisanja uzorka. Proces naelektrisanja uzoraka dovodi do promjene AC provodnosti samo pri

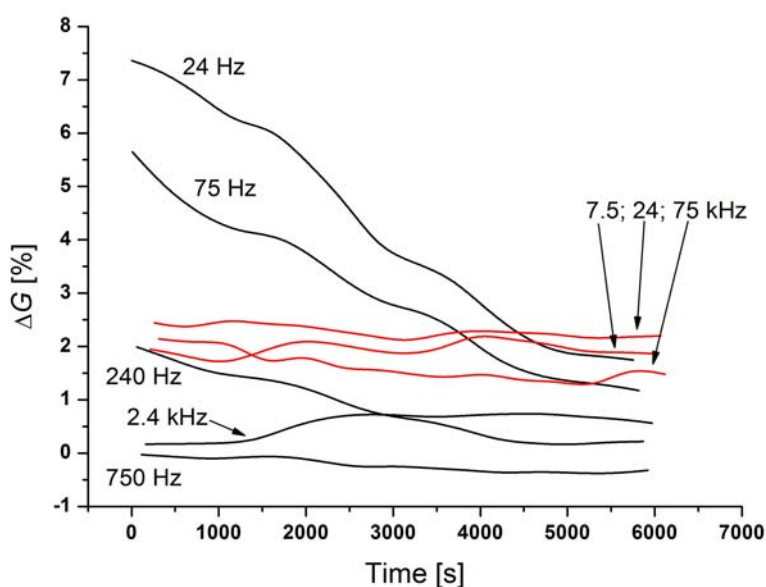
$RH=9\%$ i u slučaju negativnog naelektrisanja uzorka, na $RH=31\%$. U drugim slučajevima, $+100\text{ V}$ na $RH=31\%$ i $\pm 100\text{ V}$ na $RH>31\%$, nije zabilježena promjena AC provodnosti nakon naelektrisanja.



Slika 60. Relaksacije konduktanse i susceptanse uzorka 1 naelektrisanog u kondenzator eksperimentalnoj postavci na 9% relativne vlage: a) ΔG –naelektrisan sa -100 V ; ΔG –naelektrisan sa $+100\text{ V}$; c) ΔB –naelektrisan sa $+100\text{ V}$. Zbog kontaktnih relaksacija, odgovarajuće promjene provodnosti ($\Delta\Sigma$, Σ je ili G ili B) računane su prema $\Delta\Sigma(t)=100 (\Sigma_c(t)-\Sigma(t))/\Sigma(t)$, $\Sigma_c(t)$ je provodnost naelektrisanog uzorka, dok je $\Sigma(t)$ provodnost uzorka mjerena prije naelektrisanja.

Na Slici 60. prikazane su relaksacione promjene komponenti AC provodnosti uzorka 1 (PEI- TiO_2 modifikovane celuloze sa antocijaninom iz ljubičastog kupusa), nakon naelektrisanja pri 9% relativne vlage. Procentualne promjene konduktanse, $\Delta G(t)$, mjerena u toku vremena nakon negativnog (Slika 60a) i pozitivnog (Slika 60b) naelektrisanja, pokazuje da naelektrisani uzorak, odmah nakon naelektrisanja, ima veću vrijednost konduktanse na najnižim frekvencijama (24 Hz i 75 Hz). U toku vremena relaksacije konduktansa na nižim frekvencijama opada, dok vrijednost konduktanse na višim frekvencijama (24 kHz i 75 kHz) pokazuje mali porast sa vremenom. Susceptansa uzorka 1, nakon pozitivnog naelektrisanja, pokazuje frekventno zavisani porast u toku vremena relaksacije (Slika 60c). Ovaj porast je veći na najvišoj mjernoj frekvenciji 75 kHz, i opada sa padom frekvencije. Promjene susceptanse nakon negativnog naelektrisanja uzorka na 9% vlage (nije prikazano na slici) veoma su slične rezultatima sa Slike 60c, samo što su promjene dva puta manje.

Ovi rezultati ukazuju na to da su relaksacije AC provodnosti nakon pozitivnog i negativnog naelektrisanja na 9% vlage slične, s tom razlikom da su promjene AC provodnosti, nakon negativnog naelektrisanja dva puta manjeg intenziteta nego one pri pozitivnom naelektrisanju. Proces naelektrisanja prvenstveno se odvija preko elektronske zamjene između grafitne elektrode i PEI-TiO₂-antocijan modifikovane celuloze. Razelektrisanje uzorka, koje se prati preko promjene AC provodnosti sa vremenom, pokazuje pad konduktanse na nižim frekvencijama i porast konduktanse i susceptanse na višim frekvencijama. Opisano relaksaciono ponašanje AC provodnosti ukazuje na postojanje dva paralelna procesa. Prvi proces, koji je i očekivan, jeste neutralizacija naelektrisanja na elektrodama; dok bi drugi proces mogao biti trapiranje naelektrisanja na putu do elektroda, a koji se vidi kao porast konduktanse i susceptanse u toku relaksacije na višim frekvencijama.



Slika 61. Relaksacija konduktanse uzorka 1 naelektrisanog na -100 V u kondenzator eksperimentalnoj postavci na 31% relativne vlažnosti.

Slika 61. pokazuje relaksaciju konduktanse uzorka 1 naelektrisanog na -100 V u kondenzator eksperimentalnoj postavci na 31% vlažnosti. Kao što je već primjećeno, naelektrisanje uzoraka pri 31% vlažnosti uzrokuje mali porast konduktanse, do 1% u slučaju pozitivnog naelektrisanja, dok se susceptansa u oba slučaja (i pozitivnog i negativnog naelektrisanja) povećava do 0,5%. Procentualni porast konduktanse ΔG na nižim frekvencijama odmah nakon negativnog naelektrisanja na 31% vlage je ΔG (24 Hz)=7,5% (Slika 61), i ovaj porast je dva puta veći nego odgovarajući porast na 9%

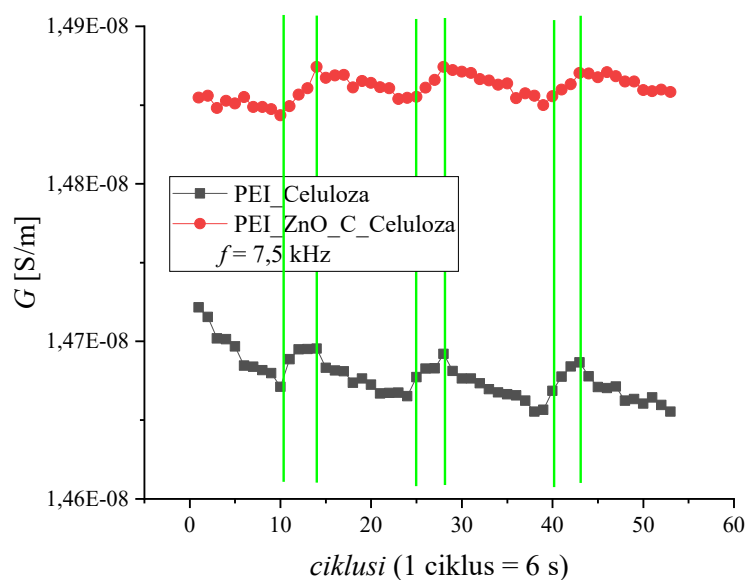
vlažnost (Slika 60a). Mali porast susceptanse uzoraka zbog naelektrisanja na 31% vlažnosti može se objasniti manjom vjerovatnoćom trapovanja zbog porasta provodnosti u odnosu na uzorak na 9% vlažnosti. Isto objašnjenje promjena vrijednosti konduktanse može se dati za zanemariv efekat pozitivnog naelektrisanja na 31% vlažnosti. Zaključuje se da je relaksacija negativnog naelektrisanja, koja se uočava kao pad konduktanse na nižim frekvencijama (Slika 61.), značajno sporija nego relaksacija pozitivnog naelektrisanja u uzorku na 31% vlažnosti. Ovo se može objasniti prisustvom elektrona u manje vlažnoj oblasti uzorka, u kojoj se protoni ili drugi pozitivni joni, zbog manje pokretljivosti, ne mogu kretati u toku 15 minuta, koliko traje proces naelektrisanja. Imajući u vidu da je značajno veća konduktansa uzoraka na 31% vlage u poređenju sa uzorcima na 9% vlažnosti (Slika 53.), 10 puta više elektrona pređe iz grafitne elektrode u uzorak nego u istom procesu na 9% vlažnosti. Slika 61. (označeno crvenom bojom), takođe pokazuje 2% veću i relativno vremenski konstantnu konduktansu na višim frekvencijama (7,5 kHz, 24 kHz i 75 kHz) u uzorku, usljed negativnog naelektrisanja na 31% vlažnosti. Ovo može biti povezano sa negativno naelektrisanim trapovima koji su pronađeni u uzorku u toku procesa naelektrisanja (15 min). Očekivan je uticaj ovih trapova na susceptansu na nižim frekvencijama, ali nažalost ovi trapovi ne mogu da se uoče zbog malih promjena vrijednosti susceptanse ($\Delta B \leq 0,5\%$). Na osnovu rezultata prikazanih na Slici 61, može se napraviti gruba procjena pokretljivosti trapiranih nosilaca naelektrisanja. Ako se pretpostavi da je najduža dimenzija trapa jednaka polovini rastojanja između elektroda (0,9 mm), postoji vjerovatnoća da najveći trapovi budu u direktnom kontaktu sa elektrodom, što vodi ka direktnom razelektrisanju. Rezultati sa Slike 61, takođe sugerišu da se na frekvencijama nižim od 5 kHz (negdje između 2,4 kHz i 7,5 kHz), trapovi ne mogu jasno uočiti, tj. prosječno vrijeme najdužeg puta negativnog naelektrisanja unutar trapa može biti polovina promjene električnog polja na 5 kHz (10^{-4} s). Na osnovu ovih pretpostavki, vrijednost brzine ovih trapiranih naelektrisanja u električnom polju je $v = 9$ m/s. Pokretljivost naelektrisanja je računata uzimajući u obzir efektivno električno polje $E = \frac{0,7 \text{ V}}{1,8 \text{ mm}} = 389 \text{ Vm}^{-1}$. Iz relacije za pokretljivost naelektrisanja [228] dobija se $\mu = \frac{v}{E} = 230 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Dobijena vrijednost za pokretljivost naelektrisanja je značajno veća od očekivane vrijednosti za pokretljivost elektrona u polimernim materijalima. Pokretljivost elektrona u nekim kompozitima je u opsegu od

$0,15 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (celulozni inogelovi [117]) do $6,3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (veoma velika pokretljivost u polimernim poluprovodnicima [229]). Očito je ova razlika nastala zbog prevelike dimenzije trapa koju smo koristili (0,9 mm). Ukoliko u račun uzmemo dimenziju trapova u polipropilenu, dobijenu pomoću mikroskopa atomskih sila (AFM), $1 \text{ }\mu\text{m}$ – $10 \text{ }\mu\text{m}$ [230], za npr. $5 \text{ }\mu\text{m}$, dobija se $\mu = 1,27 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, što je vjerovatno mnogo realniji rezultat. Bez obzira na veoma grubu procjenu pokretljivosti negativnog naelektrisanja u trapovima, ova pokretljivost (na sobnoj temperaturi) mnogo je veća od pokretljivosti negativnih jona u organskim polimerima ($\mu \ll 1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [105, 228]. Pokretljivost protona ($3,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) i hidroksilnih jona ($2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) na sobnoj temperaturi u vodi [196] takođe je mnogo manja nego dobijena vrijednost pokretljivosti u trapovima. Prikazana analiza pokretljivosti negativnih naelektrisanja u trapovima vodi ka zaključku da su to elektronski trapovi. U toku negativnog naelektrisanja na $RH=31\%$, može doći do neutralizacije protona na elektrodama i formiranja vodonika [231]. Pretpostavlja se da neutralizacija protona dovodi do formiranja hidroksilnih jona u trapovima. Uzimajući u obzir njihovu pokretljivost ($2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) i prethodni proračun, veličina trapova koji sadrže hidroksilne jone treba da je manja od 10 nm. Ovako mali trapovi prije bi sugerisali na prisustvo vezanih nego slobodnih nosilaca naelektrisanja, ali ovaj efekat je beznačajan zbog veoma male promjene susceptanse. Jasno detektovanje dugoživećih trapova sa negativnim naelektrisanjem i odsustvo trapova sa pozitivnim naelektrisanjem, kao posljedica naelektrisanja uzoraka na $RH=31\%$, ukazuje na činjenicu da su negativni trapovi smješteni u suvim dijelovima uzorka, i da moraju imati značajno veću pokretljivost nego protoni. Uzimajući u obzir sve ovo, može se zaključiti da elektronski trapovi uzrokuju povećanje konduktanse na višim frekvencijama, što se vidi na Slici 61, kao i da elektronski mehanizam provođenja igra značajnu ulogu u PEI-TiO₂- antocijanin modifikovanim celulozama sa grafitnim elektrodama. Pretpostavlja se da se povećanjem vlažnosti sa 9% na 31% poboljšavaju uslovi transporta elektrona.

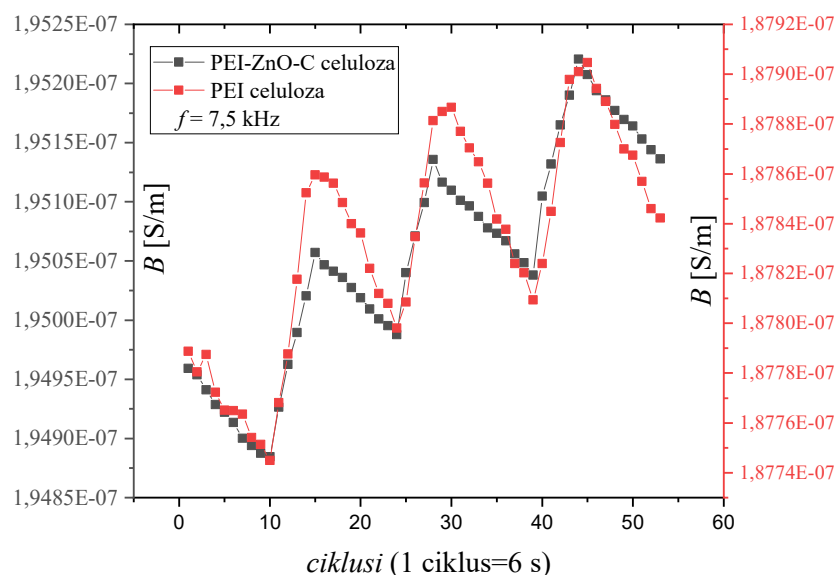
4.3.2. Fotodielektrične osobine papira modifikovanih sa polietileniminom, ZnO i C česticama.

Fotodielektrične osobine PEI-ZnO-C modifikovane celuloze na frekvenciji 7,5 kHz prikazane su na Slici 62. PEI-celuloza modifikovana sa nanočesticama cink oksida i

ugljenika pokazuje veće vrijednosti konduktanse u odnosu na nemodifikovanu celulozu (1,2%), međutim procentualne promjene konduktanse usljed osvjetljavanja su neznatne. Porast konduktanse usljed osvjetljavanja je 0,16% za nemodifikovane, dok je za modifikovanu celulozu ovaj porast 0,18%. Na frekvenciji 50 kHz porast konduktanse usljed osvjetljavanja je 0,35% kod oba uzorka.



Slika 62. Konduktansa uzoraka PEI nemodifikovane celuloze i PEI-ZnO-C modifikovane celuloze na frekvenciji 7,5 kHz.



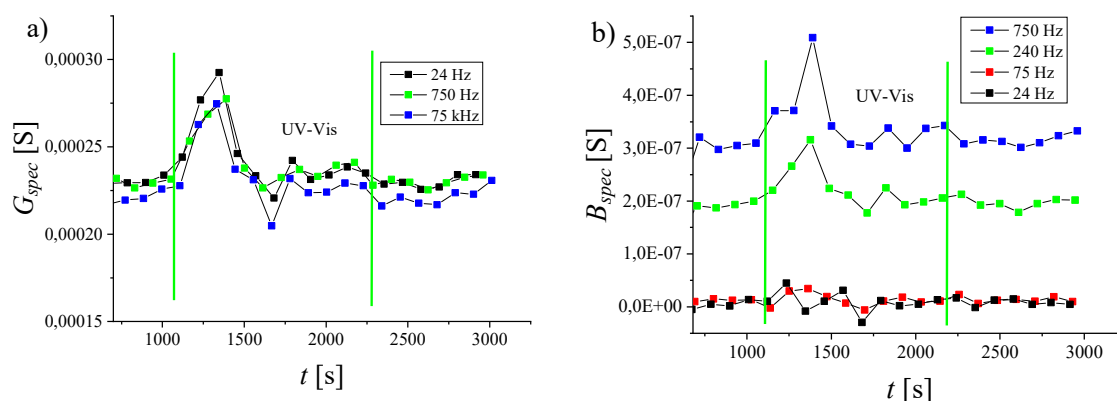
Slika 63. Susceptansa uzoraka PEI nemodifikovane celuloze i PEI-ZnO-C modifikovane celuloze na frekvenciji 7,5 kHz.

Na Slici 63. prikazane su vrijednosti susceptanse za oba uzorka; modificovani i nemodifikovani. Modifikovanjem celuloze susceptansa raste 3,8% na 7,5 kHz. Usljed osvjetljavanja susceptansa se povećava 0,06%. Na osnovu dobijenih rezultata za PEI-ZnO-C modificovane celuloze može se pretpostaviti da u uzorku nije došlo do formiranja trapova naelektrisanja, kao ni injekcije elektrona u provodnu zonu ZnO molekula.

4.3.3. Fotodielektrične osobine blende PEO/alginat modificovane sa ZnO i Cu česticama pri različitim relativnim vlažnostima

U ovom poglavlju analizirane su dielektrične i fotodielektrične osobine blende PEO/Alg sa i bez ZnO i Cu nanočestica. Ispitivane su površinske fotodielektrične osobine u širokom frekventnom opsegu i pri dvije relativne vlažnosti 30% i 60% na sobnoj temperaturi.

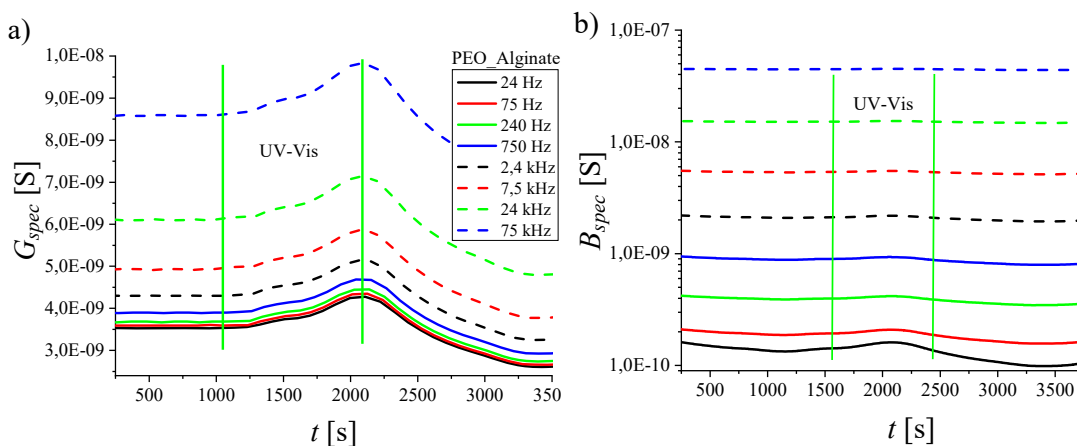
Specifična površinska konduktansa i susceptansa za sve uzorke mjerena je u frekventnom opsegu od 24 Hz do 75 kHz na sobnoj temperaturi i relativnoj vlazi od 60%. Sva mjerenja su vršena u dinamičkom režimu; određen period u mraku, a potom pri osvjetljavanju i ponovo u mraku bez prekida. U toku mjerenja praćena je promjena temperature uzoraka.



Slika 64. Površinska a) konduktansa i b) susceptansa čistog PEO na 24 Hz, 750 Hz i 2,4 kHz. Period osvjetljavanja ograničen je zelenim linijama.

Na Slikama 64a i 64b prikazana je zavisnost specifične površinske konduktanse i susceptanse čistog PEO mjerene u mraku i u toku UV-Vis zračenja pri različitim frekvencijama na 60% RH. Na Slici 64a prikazane su vrijednosti konduktanse za uzorak PEO na frekvencijama 24 Hz, 750 Hz i 75 kHz; ostale frekvencije pokazuju veoma

slično ponašanje, tj. konduktansa se veoma malo mijenja sa frekvencijom. Vrijednost specifične površinske susceptanse raste sa porastom frekvencije za oko dva reda veličine u frekventnom opsegu od 24 Hz do 750 Hz. Poređenjem vrijednosti zapaža se da je specifična površinska konduktansa i do 4 reda veličine veća od specifične površinske susceptanse.

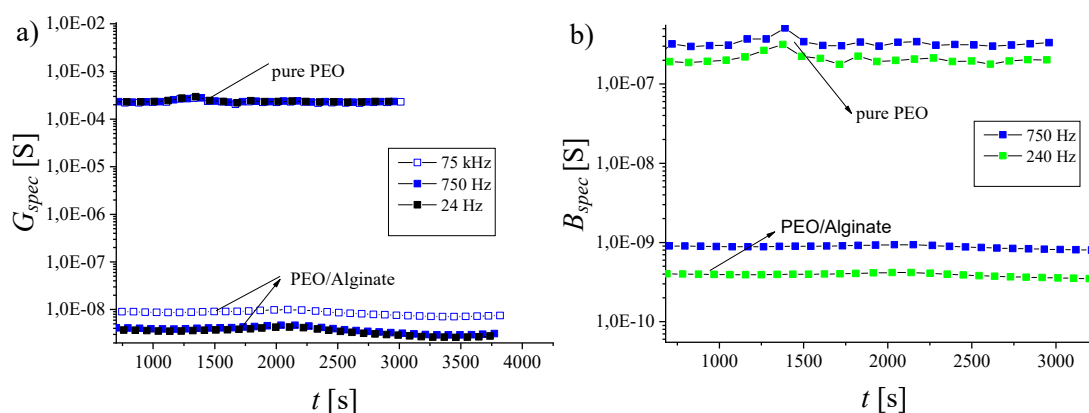


Slika 65. Površinska a) konduktansa i b) susceptansa PEO/Alginat kompozita na nekoliko frekvencija. Period osvjetljavanja ograničen je crnim linijama.

Na Slikama 65a i 65b prikazana je zavisnost specifične površinske konduktanse i susceptanse blende PEO sa alginatom mjerene u mraku i u toku UV-Vis zračenja pri različitim frekvencijama na 60% RH. Na Slici 65a prikazane su vrijednosti specifične površinske konduktanse za uzorak PEO sa alginatom u frekventnom opsegu od 24 Hz do 75 kHz. Vrijednost specifične površinske konduktanse raste sa porastom frekvencije za red veličine u mjenom frekventnom opsegu. Na Slici 65b prikazana je specifična površinska susceptansa za uzorak PEO sa alginata u frekventnom opsegu od 24 Hz do 75 kHz. Vrijednost specifične površinske susceptanse raste sa porastom frekvencije za tri reda veličine u mjenom frekventnom opsegu.

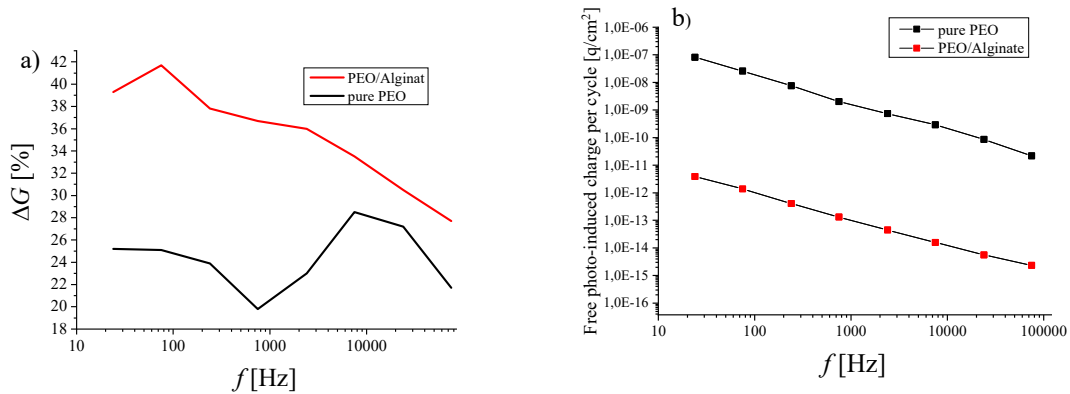
Vrijednosti specifične površinske konduktanse čistog PEO su za 4 reda veličine veće od vrijednosti konduktanse blende PEO i alginata. Dodavanjem alginata u PEO matricu smanjuje se provodnost kompozita, ovakvo ponašanje kompozita moglo bi se dovesti u vezu sa interakcijom PEO i alginata, koji u PEO matrici prelazi u oblik nanovlakana [121, 122]. Na Slici 66a prikazane su vrijednosti ovih konduktansi za oba uzorka na frekvencijama 24 Hz, 750 Hz i 75 kHz. Vrijednost specifične površinske susceptanse čistog PEO je za 3 reda veličine veća od susceptanse blende PEO i alginata.

Na Slici 66b prikazane su vrijednosti ovih susceptansi za oba uzorka na frekvencijama 240 Hz i 750 Hz.

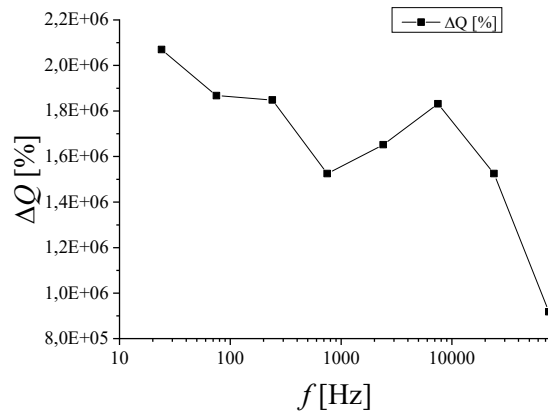


Slika 66. Specifična površinska a) konduktansa i b) susceptansa za čisti PEO i PEO/Alginat na 60% vlažnosti i na različitim frekvencijama.

Kod oba uzorka (čist PEO i PEO/Alginat) primijećen je porast specifične površinske konduktanse i susceptanse u toku perioda osvjetljavanja uzoraka. Ovaj porast dostiže maksimum u prvih 5 min osvjetljavanja. Na Slici 67a prikazan je porast specifične površinske konduktanse oba uzorka u funkciji frekvencije. Za uzorak čistog PEO ovaj porast je maksimalan na 7,5 kHz i iznosi 28,5%, dok je za uzorak PEO sa alginatom maksimalan porast konduktanse na 75 Hz i iznosi 41,7%. Porast konduktanse pri osvjetljavanju je veći za uzorak PEO sa alginatom u cijelom frekventnom opsegu. Može se pretpostaviti da do ovih promjena dolazi ne samo zbog interakcije PEO i alginata preko vodonične veze, već i zbog postojanja hidroksilnih grupa u alginatu koje se spojene preko ugljenika unutar prstena [123, 125]. Porast susceptanse za uzorak čistog PEO na 240 Hz iznosi 58%, a na 750 Hz iznosi 64,4%; na nižim frekvencijama nisu primijećene promjene susceptanse pri UV-Vis zračenju. Ove promjene susceptanse pri UV-Vis zračenju nisu predstavljene grafikonom. Porast susceptanse za uzorak blende PEO sa alginatom na 24 Hz iznosi 46%, a na 75 Hz iznosi 23,2%. Na višim frekvencijama nisu primijećene promjene susceptanse pri UV-Vis zračenju.



Slika 67. a) Frekventna zavisnost promjena konduktansi PEO i PEO/Alginata u toku osvjetljavanja (20 mina) na 60% vlažnosti. b) Vrijednosti fotogenerisanih naelektrisanja koja su u fazi sa primjenjenim električnim poljem, računato za jedan period za PEO i PEO/Alginat.



Slika 68. Promjena vrijednost Q u funkciji frekvencije za čisti PEO u odnosu na PEO/Alginat.

Na Slici 67b prikazana je frekventna zavisnost slobodnih fotoindukovanih naelektrisanja po jednom ciklusu, dok su na Slici 68. prikazane promjene vrijednosti Q za blendu PEO/alginata u odnosu na čist PEO. Vrijednosti ΔQ su računate prema formuli:

$$\Delta Q = 100 \times (Q_n - Q_0)/Q_0 \quad (48)$$

U formuli (48) sa Q_0 je označena vrijednost fotoindukovanih naelektrisanja za PEO, dok je sa Q_n označena ova vrijednost za PEO/alginat kompozit.

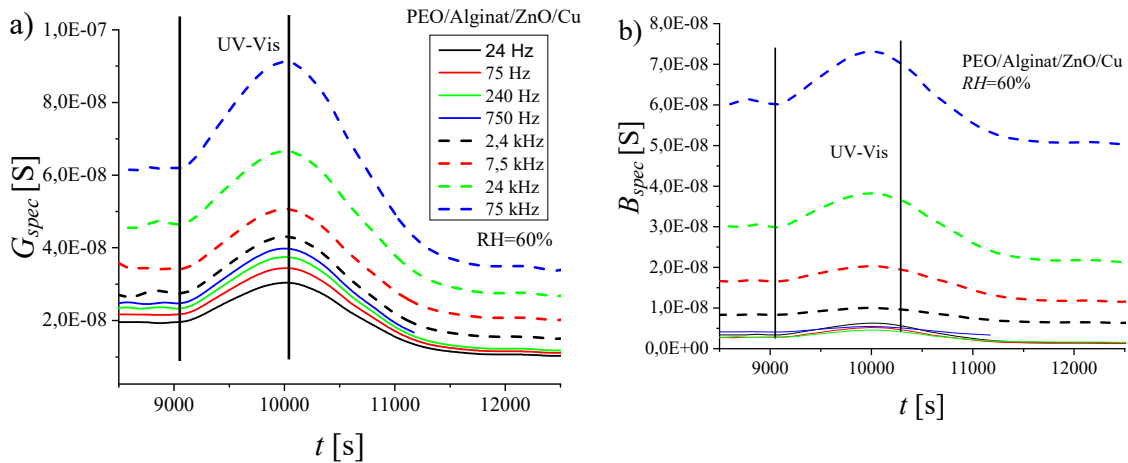
Računajući provodni temperaturski koeficijent, kao i normalizovanu vrijednost ovog koeficijenta, analiziran je mogući uticaj zagrijavanja uzoraka u toku UV-Vis osvjetljavanja na promjenu površinske specifične konduktanse. Za uzorak čistog PEO mjerili smo površinsku specifičnu konduktansu u toku zagrijavanja i dobili sljedeće rezultate:

$$TCC_G = \frac{\Delta G_h}{\Delta T} = 4,52 \cdot 10^{-6} \left[\frac{S}{K} \right] \quad (49)$$

$$normTCC_G = \frac{\Delta G_h}{G_0 \Delta T} = 4,0 \left[\frac{\%}{K} \right] \quad (50)$$

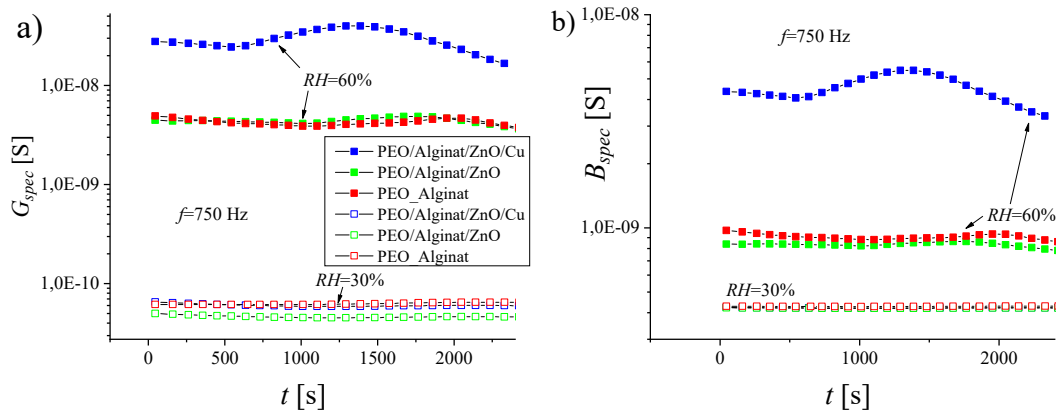
U formulama (49) i (50) je ΔG_h promjena konduktanse pri promjeni temperature za ΔT , dok je G_0 početna vrijednost konduktanse. Vrijednosti provodno temperaturskog koeficijenta za konduktansu ne prelaze 4% u cijelom mjernom opsegu frekvencija. Budući da su promjene provodnosti usljed zračenja na ovim frekvencijama preko 20%, može se zaključiti da je dominantan mehanizam povećanja provodnosti netermalno fotoindukovano naelektrisanje, dok na uticaj temperature odlazi 20% ukupnog povećanja provodnosti.

Na Slikama 69a i 69b prikazana je zavisnost specifične površinske konduktanse i susceptanse mjerene u mraku i u toku UV-Vis zračenja pri različitim frekvencijama na 60% RH. Na slici 69. prikazan je uzorak PEO/Alginat/ZnO/Cu nanokompozit dok ostali uzorci pokazuju veoma slično ponašanje; samo su vrijednosti komponenti provodnosti niže u odnosu na vrijednosti uzorka sa bakrom. Specifična konduktansa PEO/Alginat/ZnO/Cu je 800% veća od specifične konduktansa PEO/Alginat/ZnO na 750 Hz, dok je specifična susceptansa PEO/Alginat/ZnO/Cu 500% veća od specifične susceptanse PEO/Alginat/ZnO na istoj frekvenciji. Specifična konduktansa PEO/Alginat/ZnO je 14% veća od specifične konduktanse PEO/Alginat, dok je specifična susceptansa PEO/Alginat/Zn 10% manja od specifične susceptanse PEO/Alginat. Do povećanja provodnosti kompozita dodavanjem nanočestica bakra i cink oksida dolazi usljed međuslojne polarizacije heterogenog sistema, što je detaljno opisano u literaturi [136].



Slika 69. Vremenska zavisnost površinske a) konduktanse i b) susceptanse PEO/Alginat/cink oksid/bakar nanokompozita na različitim frekvencijama. Vrijeme osvjetljavanja je ograničeno između crnih linija.

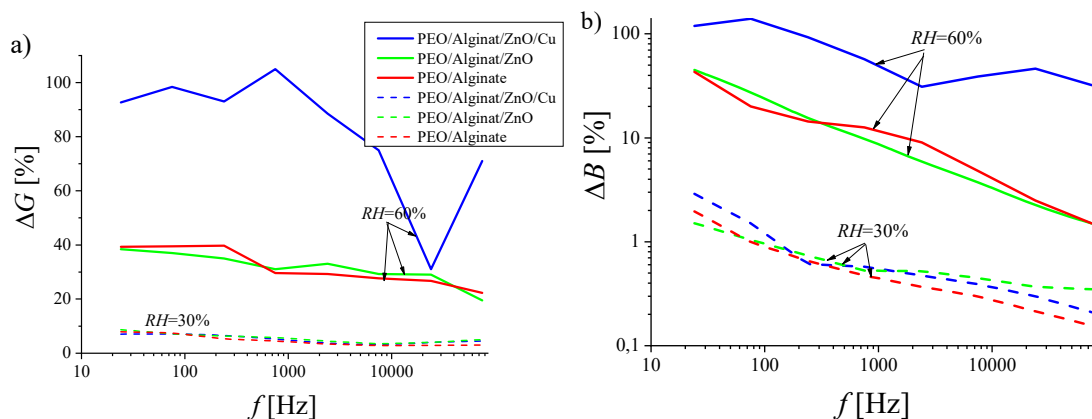
Vrijednosti specifičnih površinskih konduktansi i susceptansi rastu sa porastom frekvencije za oko red veličine. Kod svih uzoraka su primijećeni porasti specifičnih površinskih konduktansi i suscepataansi u toku perioda osvjetljavanja uzoraka. Ovaj porast je najizraženiji za prikazani uzorak. Po prestanku osvjetljavanja ne dolazi do naglog pada provodnosti, već se lagani pad manifestuje relaksacionim prelazom.



Slika 70. Specifična površinska a) konduktansa i b) susceptansa na 750 Hz pri dvije različite relativne vlažnosti 30% i 60%.

Na Slikama 70a i 70b prikazne su specifične površinske konduktanse i susceptanse na 750 Hz za sve uzorke pri uslovima od 30% i 60% relativne vlažnosti. Period osvjetljavanja uzoraka je od 500 s do 1500 s. Vrijednost specifične površinske konduktanse za uzorak PEO/Alginat/ZnO/Cu nanokompozit je tri reda veličine veća na relativnoj vlazi od 60% u odnosu na isti uzorak na 30% vlage. Za ostale uzorke ovaj porast je dva reda veličine. Uočava se i porast specifične površinske susceptanse na

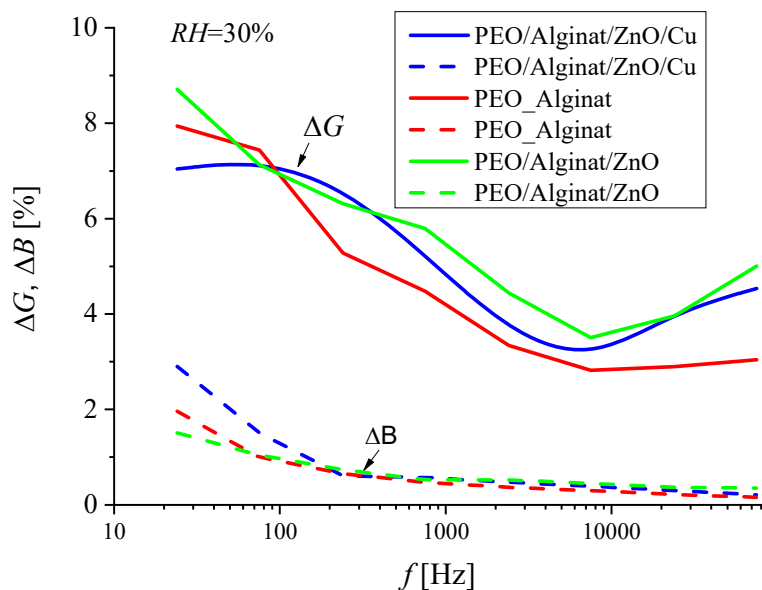
većoj relativnoj vlazi za red veličine za uzorak sa bakrom, dok je za ostale uzorke ovaj porast nešto niži. Pretpostavlja se da do povećanja provodnosti usljed povećanja relativne vlažnosti sredine dolazi usljed jake interakcije između molekula vode i nanočestica, ova interakcija je i do 10 puta veća od interakcije između vode i polimerne matrice [137]. Možemo zaključiti da uzorak sa bakrom pokazuje najveće promjene pri promjeni relativne vlage.



Slika 71. Frekventna zavisnost promjena a) konduktanse i b) susceptanse uzoraka usljed osvjetljavanja (20 minuta) na 30% i 60% relativne vlažnosti za PEO/Alginat, PEO/Alginat/cink oksid nanokompozit i PEO/Alginat/cink oksid/bakar nanokompozit.

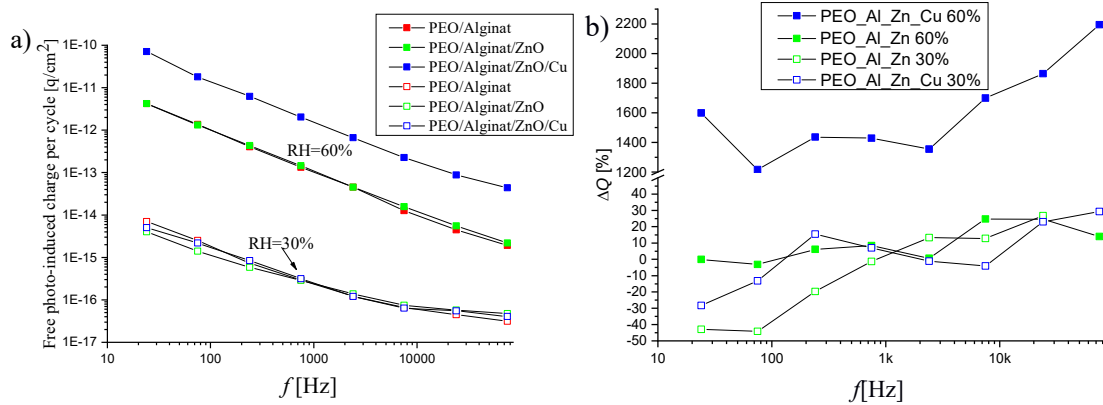
Pri osvjetljavanju UV-Vis zračenjem dolazi do povećanja provodnosti uzoraka, ove promjene su prikazane na Slikama 71a i 71b. Pri nižoj vrijednostima RH ova promjena je manje izražena u odnosu na promjene nastale na $RH=60\%$. Porast specifične površinske konduktanse za uzorak sa bakrom je najveća i prelazi 100% na frekvenciji 1 kHz. Ostali uzorci pokazuju trend smanjenja ΔG sa porastom frekvencije u mjernom opsegu frekvencija. Uzorci PEO/Alginat, PEO/Alginat/cink oksid na 60% RH pokazuju promjene konduktanse usljed zračenja oko 40%. Uzorak sa alginatom pokazuje nešto veće promjene konduktanse od uzorka sa cinkom na nižim frekvencijama, dok je na frekvencijama iznad 1 kHz promjena konduktanse usljed zračenja za uzorak sa cinkom nešto veća nego za uzorak sa alginatom. Ovo ukazuje da ZnO postaje aktivniji na višim frekvencijama što se može povezati sa smanjenjem trapiranja naelektrisanja usljed interakcije PEO matrice i cink oksida, što vodi ka suzbijanju rekombinacije naelektrisanja [129], dok na višim frekvencijama dolazi do preskoka naelektrisanja oslobođenih iz trapova [87] što vodi kao povećanju provodnosti kompozita. Promjene specifične površinske susceptanse pri UV-Vis zračenju su prikazane na Slici 71b. Najizraženiji efekat se ponovo uočava kod uzorka sa Cu i on iznosi oko 100% na nižim

frekvencijama i opada sa porastom frekvencije, dok je na višim frekvencijama zabilježen porast ΔG . Poznato je da alginat može da trapira metalne čestice [134], tako da se povećanje provodnosti usljed osvjetljavanja može povezati sa aktiviranjem preskoka naelektrisanja sa čvora na čvor, što postaje izraženo na višim frekvencijama. Za ostale uzorke ova promjena je manja, sa tom razlikom da je na nižim frekvencijama veća promjena kod uzorka sa ZnO nego kod čiste blende.



Slika 72. Frekventna zavisnost promjena konduktanse i susceptanse uzoraka usljed osvjetljavanja (20 minuta) na 30% vlažnosti za PEO/Alginat, PEO/Alginat cink oksid nanokompozit i PEO/Alginat cink oksid i bakar nanokompozit.

Porast specifične površinske konduktanse na 30% vlage je ispod 10% i opada sa porastom frekvencije, što se bolje vidi na Slici 72, dok se porast specifične površinske susceptanse na ovoj vlazi može zanemariti. Uzorci u mjernoj ćeliji na 60% vlage pokazuju značajne promjene i konduktanse i susceptanse, a uzorak sa bakrom pokazuje najveće promjene provodnosti, koje su za neke frekvencije i preko 100%. Promjene provodnosti usljed UV-Vis zračenja smanjuju se sa povećanjem frekvencije, dok se na višim frekvencijama uočava porast ΔG .



Slika 73. a) Vrijednosti fotogenerisanih naelektrisanja koja se kreću u fazi sa primjenjenim električnim poljem računata za jedan period promjene električnog polja: a) apsolutna vrijednost za PEO sa alginatom, PEO/Alginat sa cink oksidom i PEO/Alginat sa cink oksidom i bakrom. b) Rezultati sa slika pod „a“ izraženi kao procentualna razlika između vrijednosti za PEO/Alginat (Q_0) i PEO/Alginat/ZnO (Q_2); i PEO/Alginat (Q_0) i PEO/Alginat/ZnO/Cu (Q_3).

Vrijednosti svih fotogenerisanih naelektrisanja koja su u fazi sa primijenjenim električnim poljem, mjerene za jedan period za sve uzorke, prikazane su na Slici 73a. Na Slici 73b prikazan je procentualni priraštaj slobodnih fotoindukovanih naelektrisanja po ciklusu za uzorke sa cink oksidom i za uzorak sa ZnO/Cu u odnosu na uzorak PEO sa alginatom. Uzorak PEO/Alginat/ZnO/Cu nanokompozit na 60% relativne vlage pokazuje najveće vrijednosti fotoindukovanih naelektrisanja. Svi uzorci na nižoj relativnoj vlazi pokazuju četiri reda veličine manju vrijednost fotoindukovanih naelektrisanja u odnosu na uzorke na relativnoj vlazi od 60%. Procentualna razlika fotoindukovanih naelektrisanja uzorka sa ZnO/Cu u odnosu na PEO/Alginat je preko 2.000% na višim frekvencijama.

Konačno, analiziran je i mogući uticaj zagrijavanja u toku osvjetljavanja na promjene konduktanse i susceptanse uzoraka. Za uzorke na 30% relativne vlažnosti ovaj uticaj je zanemariv, dok su za uzorke na 60% RH zabilježene sljedeće promjene: $\Delta G_h = \pm 4\%$ i $\Delta B_h = \pm 1\%$. U Tabeli 6. prikazane su vrijednosti provodnog temperaturnog koeficijenta na različitim frekvencijama. Vrijednosti provodnih temperaturnih koeficijenata su računate prema sljedećim formulama:

$$TCC_G = \frac{\Delta G_h}{\Delta T} \left[\frac{S}{K} \right] \quad (51)$$

$$normTCC_G = \frac{\Delta G_h}{G_0 \Delta T} \left[\frac{\%}{K} \right] \quad (52)$$

Tabela 6. Srednje vrijednosti provodno temperaturnih koeficijenata za konduktansu (TCC_G) u funkciji frekvencije.

f [Hz]	TCC_G	
	S/K	%/K
24	3,32E-06	2,85699
75	2,62E-06	2,27058
240	3,78E-06	3,2875
750	4,53E-06	3,93908
2,4 k	4,39E-06	3,81959
7,5 k	4,38E-06	3,82755
24 k	3,61E-06	3,19032
75 k	2,16E-06	1,93364

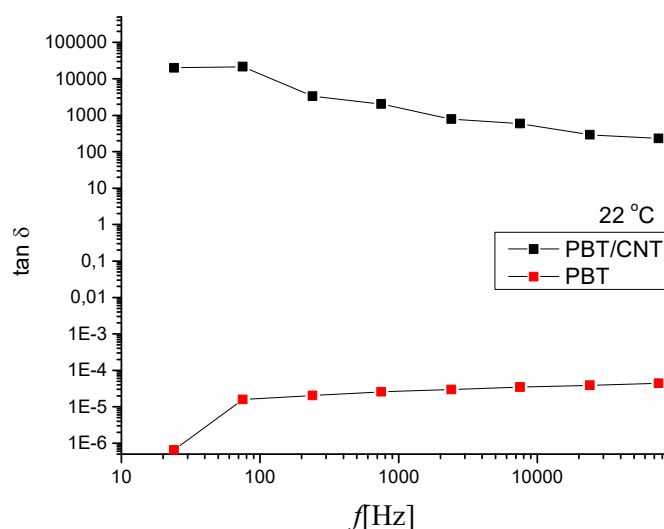
Vrijednosti provodno temperaturnog koeficijenta za konduktansu ne prelaze 4% u cijelom mijernom opsegu frekvencija. Uočava se da je ovaj porast najveći na frekvencijama oko 1 kHz gdje smo ranije uočili maksimum promjene provodnosti usljed zračenja za uzorak sa bakrom na relativnoj vlazi 60%. Budući da su promjene provodnosti usljed zračenja na ovim frekvencijama preko 100% može se zaključiti da je dominantan mehanizam povećanja provodnosti za uzorak sa bakrom netermalno fotoindukovano naelektrisanje.

4.4. Fotodielektrične osobine polimernih kompozita sa karbonskim nanotubama

U ovom poglavlju istraživane su površinske fotodielektrične osobine polimernih (PC i PBT) kompozita sa 15% masenog udjela ugljeničnih nanotuba. Karbonske nanotube u polimeru formiraju provodnu mrežu koja dovodi do povećanja provodnosti. Rezultati ovih istraživanja prezentovani su na konferenciji Savremeni materijali 2016. godine u Banjaluci.

Metodom dielektrične spektroskopije, detaljno su analizirani specifična površinska konduktansa i susceptansa polikarbonata (PC) i polibutilen tereftalata (PBT) sa 15% ugljeničkih nanotuba (PC/CNT i PBT/CNT). Prikazana je i temperaturna zavisnost površinskih dielektričnih osobina ovih nanokompozita. Na kraju je ispitan uticaj UV-Vis zračenja na površinsku konduktansu i susceptansu PC/CNT i PBT/CNT. Oba

kompozita imaju visoku koncentraciju ugljeničkih nanotuba, daleko iznad perkolacionog praga, što znači da su veoma provodni. Na Slici 74. prikazana je provodnost čiste polimerne matrice i polimernog nanokompozita. Tangens dielektričnih gubitaka za čisti PBT označen je crvenim kvadratićima, dok je tangens za PBT/CNT označen crnim kvadratićima. Tangens dielektričnih gubitaka čistog PBT pokazuje tipično ponašanje izolatora [232], dok se PBT/CNT ponaša kao provodnik [9]. Vrijednost specifične površinske konduktanse za čisti PBT na 24 Hz je $4,09 \cdot 10^{-15}$ S, dok je na 75 kHz ova vrijednost $5,91 \cdot 10^{-11}$ S. Vrijednost specifične površinske susceptanse za čisti PBT na 24 Hz je $4,69 \cdot 10^{-12}$ S, dok je na 75 kHz ova vrijednost $1,50 \cdot 10^{-8}$ S. Vrijednost specifične površinske susceptanse na sobnoj temperaturi je tri reda veličine veća od vrijednosti konduktanse. Susceptansa i konduktansa rastu sa porastom frekvencije četiri reda veličine. Slično ponašanje je uočeno i za uzorak PC. Srednji fotoindukovani porast konduktanse PC i PBT je oko 3%, dok je odgovarajući porast susceptanse 0,5%.

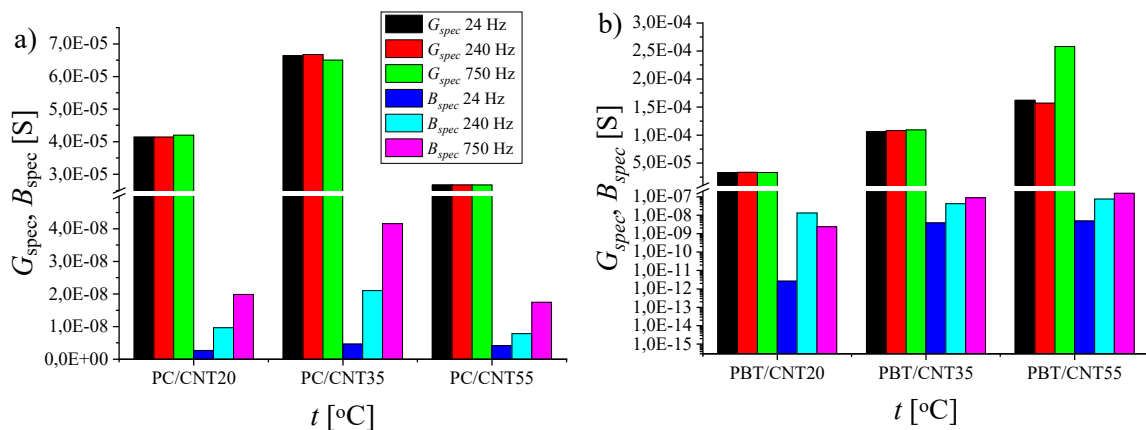


Slika 74. Tangens dielektričnih gubitaka u funkciji frekvencije za uzorak čistog PBT i PBT/CNT na 22 °C.

4.4.1. Površinske AC osobine PC/CNT i PBT/CNT kompozita

Površinske AC osobine (površinska konduktansa i susceptansa) mjerene su u mraku sa površinski pozicioniranim aluminijskim elektrodama sa provodnim lijepkom. Površinska konduktansa i susceptansa kompozita PC/CNT u zavisnosti od temperature na nekoliko frekvencija prikazane su na Slici 75a. Kao što se vidi na slici, promjene površinske konduktanse sa frekvencijom su zanemarive, ali površinska susceptansa

raste sa porastom frekvencije u frekventnom opsegu do 750 Hz. Frekventno nezavisno ponašanje konduktanse kompozita iznad perkolacionog praga je potvrđeno u literaturi [150]. Ovaj fenomen je objašnjen doprinosom DC provodnosti prema relaciji $\sigma_{AC} = \sigma_{DC} + 2\pi f \varepsilon''$, gdje je ε'' faktor gubitaka, a f je frekvencija (Hz). Doprinos σ_{DC} je dominantan na nižim frekvencijama. Za kompozite ispod perkolacionog praga provodnost je frekventno zavisna. Frekventno nezavisno ponašanje provodnosti na nižim frekvencijama je uglavnom zbog DC struje, dok je na višim frekvencijama dominantan mehanizam preskoka elektrona, tako da AC provodnost raste sa porastom frekvencije. Može se spomenuti da sa povećanjem frekvencije dipolima ostaje veoma malo vremena da se orijentišu u pravcu primijenjenog polja i zbog toga i dielektrična propustljivost i faktor gubitaka opadaju sa porastom frekvencije za kompozite sa koncentracijom punilaca iznad perkolacione koncentracije. I dielektrična propustljivost i tangens gubitaka rastu sa povećanjem koncentracije punilaca na određenoj frekvenciji, uglavnom zbog međugranične polarizacije naelektrisanja [141, 142, 150]. U stvari, individualne CNT čestice mogu se u polimernoj matrici predstaviti kao nanokondenzatori. Sa povećanjem koncentracije CNT u kompozitu raste broj ovih nanokondenzatora, što dovodi do povećanja kapaciteta mreže (tj. dielektrične propustljivosti) kao i tangensa dielektričnih gubitaka.



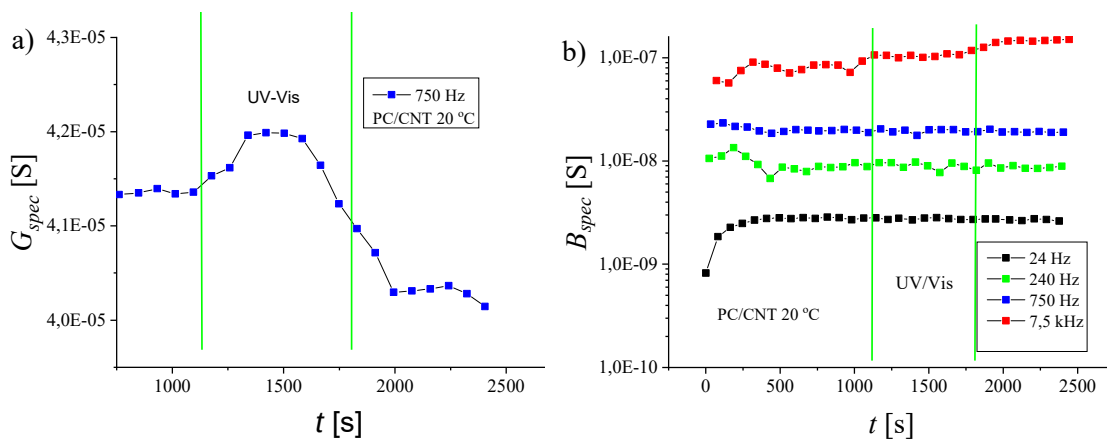
Slika 75. Specifična površinska konduktansa i susceptansa na 20 °C, 35 °C, 55 °C na određenim frekvencijama za a) PC/CNT i b) PBT/CNT.

Vrijednosti površinske konduktanse i susceptanse za uzorak PC/CNT imaju maksimum na 35 °C. Vrijednost površinske konduktanse uzorka je četiri reda veličine veća od vrijednosti susceptanse. Na Slici 75b predstavljene su površinska konduktansa i susceptansa kompozita PBT/CNT u odnosu na temperaturu na određenim

frekvencijama. Vrijednost površinske konduktanse uzorka PBT/CNT raste sa porastom temperature, dok se frekventna zavisnost uočava na povišenoj temperaturi (55 °C). Vrijednost površinske susceptanse za uzorak PBT/CNT raste sa porastom frekvencije na povišenim temperaturama; na temperaturi od 20 °C ovaj efekat nije zabilježen. Površinska konduktansa i susceptansa PBT/CNT rastu sa porastom temperature, tj. kompozit se ponaša kao poluprovodnik [129]. Veličina površinske konduktanse je 3 do 6 redova veličine veća od vrijednosti površinske susceptanse.

4.4.2. Površinske fotodielektrične osobine

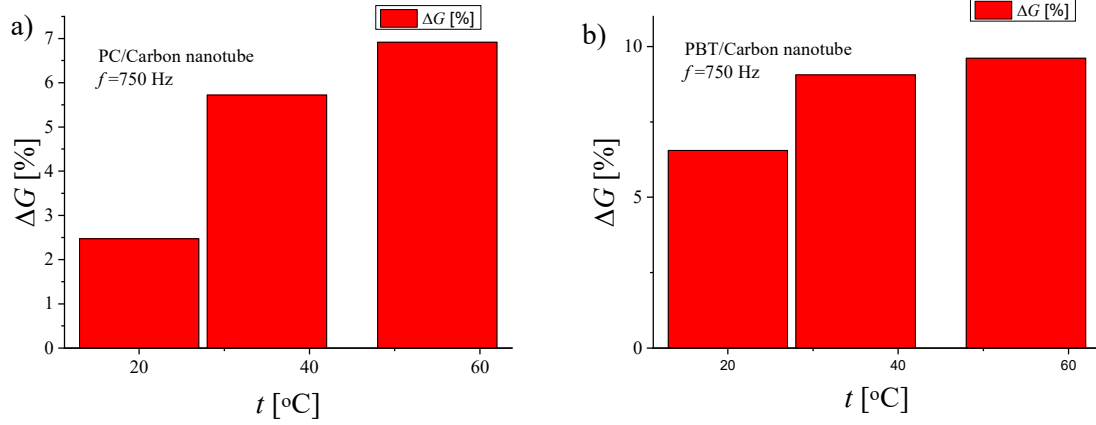
U ovom potpoglavlju ispitan je uticaj UV-Vis zračenja na specifičnu površinsku konduktansu i susceptansu nanokompozita PC/CNT i PBT/CNT. Mjerenja su vršena u mraku i u toku osvjetljavanja uzorka LED lampom $P=0,0007 \text{ Wcm}^{-2}$ i $\lambda \geq 405 \text{ nm}$, veoma male IR radijacije. Osvjetljavanje je trajalo 15 minuta. Kod oba polimera uočen je porast konduktanse usljed osvjetljavanja [13, 152, 153]. Povećanje površinske konduktanse moglo bi biti posljedica UV iniciranih radikala, što je u literaturi potvrđeno elektronskom paramagnetnom rezonantnom (*electron paramagnetic resonance EPR*) spektroskopijom [34], i/ili oslobađanjem trapiranih elektrona u kompozitu [100].



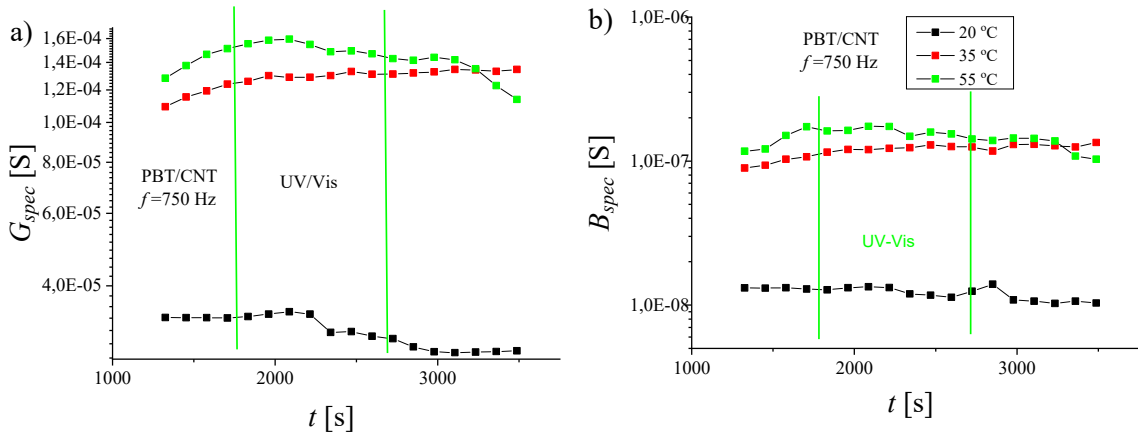
Slika 76. Specifična površinska a) konduktansa i b) susceptansa kompozita PC/CNT na 20 °C i 750 Hz pri UV/Vis zračenju.

Na Slici 76a prikazana je specifična površinska konduktansa G_{spec} u funkciji vremena na frekvenciji 750 Hz. Zelenom linijom je ograničeno vrijeme UV/Vis zračenja uzorka, tj. fotokonduktansa. Fotokonduktansa ne pokazuje značajnu frekventnu zavisnost. Mjerenjem fotokonduktanse na drugim frekvencijama dobijen je sličan trend. Na Slici 76b prikazana je specifična površinska susceptansa u funkciji vremena na

određenim frekvencijama. Uočava se porast B_{spec} sa porastom frekvencije. B_{spec} ima negativne vrijednosti na frekvencijama 7,5 kHz i 24 kHz. UV/Vis uticaj na B_{spec} je zanemariv.



Slika 77. Relativne promjene specifične površinske konduktanse pri UV/Vis zračenju za: a) PC/CNT i b) PBT/CNT na 750 Hz i na temperaturama 20 °C, 35 °C i 55 °C.



Slika 78. Specifična površinska a) konduktansa i b) susceptansa u funkciji vremena mjerena u mraku i u toku UV-Vis zračenja na temperaturama 20 °C, 35 °C i 55 °C.

Relativna promjena konduktanse dobijena je pomoću izraza:

$$\Delta G_{light} = 100 \cdot (G_{light} - G_{dark}) / G_{dark} \quad (53)$$

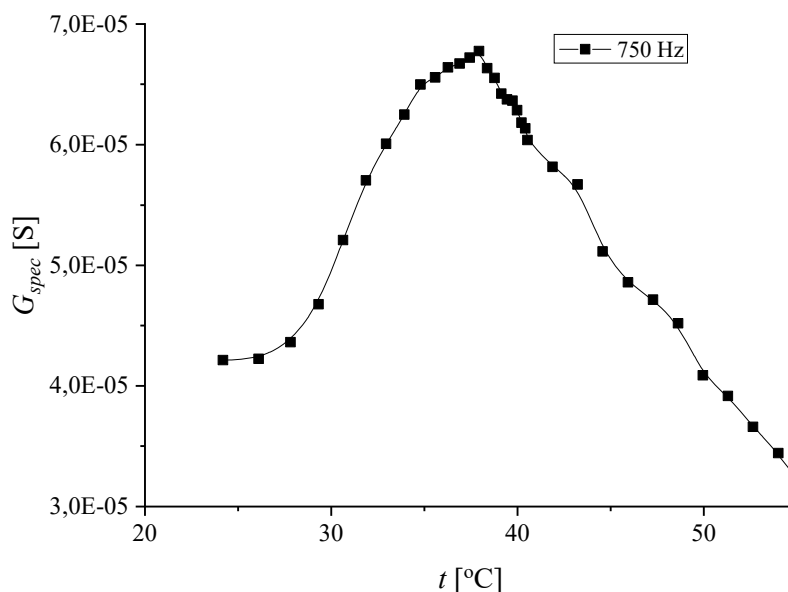
gdje je G_{dark} specifična površinska konduktansa mjerena u mraku, dok je G_{light} specifična površinska konduktansa mjerena u toku izlaganja UV-Vis zračenju. Relativne promjene ΔG konduktanse na 750 Hz, za oba uzorka u toku osvjetljavanja, prikazane su na Slici 77. Oba uzorka pokazuju porast konduktanse u toku osvjetljavanja. Ovaj efekat je izraženiji kod kompozita PBT/CNT, koji ima vrijednost ΔG iznad 6% na sobnoj temperaturi. Primijećen je porast ΔG sa porastom temperature kod oba uzorka.

Specifična površinska konduktansa i specifična površinska susceptansa kompozita PBT/CNT na određenim temperaturama i na frekvenciji 750 Hz prikazana je na Slici 78a. Dobijen je porast G_{spec} od jednog reda veličine sa temperaturom. Isti porast se uočava i za B_{spec} , vidjeti Sliku 78b.

Konačno, izlaganje uzoraka UV-Vis zračenju može dovesti do povećanja temperature uzorka, ovaj porast temperature može dovesti do povećanja provodnosti. U cilju nalaženja doprinosa UV-Vis zračenja porastu konduktanse neophodno je razdvojiti ova dva procesa. Kako bi se smanjio uticaj temperature na fotodielektrični odziv, korišćena je LED lampa male snage i veoma niske radijacije u infracrvenom dijelu spektra. Bez obzira na to, za kompozite su mjereni provodno temperaturski koeficijenti (*temperature conductive coefficient-TCC*) kako bi se utvrdio porast provodnosti sa temperaturom.

4.4.3. Uticaj temperature na površinsku konduktansu

Na osnovu prethodno izloženih rezultata može se zaključiti da je temperaturska zavisnost dielektričnih osobina nanokompozita veoma kompleksna. Opšte je prihvaćeno da je uticaj temperature na provodnost polimernih kompozita povezan sa različitim toplotnim širenjem polimerne matrice i nanokompozita. Na temperaturama ispod tačke topljenja, širenje matrice dovodi do razdvajanja punilaca koji su prije toga bili u kontaktu, što dovodi do pada provodnosti sa povećanjem temperature. Kada je temperatura veća od temperature topljenja, polimer počinje da se topi što omogućava puniocima da se lakše spoji. S druge strane, elektroni će imati veću energiju da savladaju potencijalnu barijeru tako da će doći do povećanja provodnosti sa porastom temperature. Ako su punioci CNT, temperatursko ponašanje postaje veoma kompleksno i ova teorija ne vrijedi za sve polimerne matrice i sve koncentracije punilaca. Ovo može biti povezano sa jednodimenzionom strukturom CNT i provodnom mrežom formiranom u kompozitu. CNT mrežu je jako teško uništiti, a i vjerovatnoća postojanja kontakata između CNT je veća nego između čestica veličine mikrometra. Ovo uzrokuje odsustvo negativnog provodno temperaturskog koeficijenta (*negative temperature conductive coefficient-NTCC*) kod ovih kompozita.



Slika 79. Specifična površinska konduktansa u funkciji temperature za PC/CNT u temperaturskom opsegu od 24 °C do 55 °C.

Na Slici 79. prikazana je promjena G_{spec} sa temperaturom za kompozit PC/CNT. Kao što se vidi sa slike, površinska konduktansa raste do 38 °C i kompozit ima pozitivan provodno temperaturski koeficijent (PTCC) [23]. Isto se uočava i kod kompozita PBT/CNT, ali u cijelom mjernom opsegu. Kada provodnost opada sa porastom temperature, efekat se naziva negativni provodno temperaturski koeficijent NTCC. Ovaj efekat je uočen kod nanokompozita PC/CNT na temperaturama iznad 38 °C. Ovo ponašanje TCC može biti zbog različite toplotne ekspanzije između polimerne matrice PC i nanopunioca MWCNT. Koeficijent toplotne ekspanzije polimera je veći od koeficijenta provodnog punioca. Zbog toga se provodna mreža, nastala uvođenjem nanopunilaca, uništava sa povećanjem temperature iznad 38 °C. Raste srednje rastojanje između provodnih nanotuba, što uzrokuje smanjenje provodnosti. PTCC ponašanje nanokompozita PBT/CNT na temperaturama do 38 °C moglo bi biti zbog velike koncentracije CNT. U literaturi je zabilježeno da nanokompozit HDPE/CNT ima NTCC, dok je kod nanokompozita CNT/PEEK uočeno PTCC [151, 233]. Može se pretpostaviti da efekat temperature na površinsku provodnost zavisi od prirode polimerne matrice kao i od interakcije između CNT i polimerne matrice.

U Tabeli 1. prikazane su srednje vrijednosti provodno temperaturskih koeficijenata i srednje vrijednosti normalizovanih provodno temperaturskih koeficijenata za nanokompozite PC/CNT i PBT/CNT u različitim temperaturskim intervalima i na

frekvenciji 750 Hz. TCC izražen u [S/K] i normalizovani TCC u [%/K] dobijeni su pomoću izraza:

$$TCC_G = \frac{G_2 - G_1}{T_2 - T_1}, \quad (54)$$

$$TCC_G = 100 \cdot (G_2 - G_1) / (G_1(T_2 - T_1)) \quad (55)$$

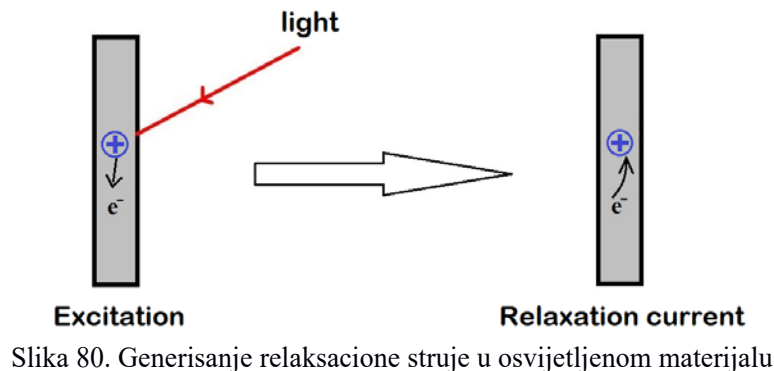
Tabela 7. Srednji provodno temperaturski koeficijenti TCC i normalizovani TCC za PC i PBT sa 15% CNT u različitim temperaturskim opsezima na frekvenciji 750 Hz.

Uzorak	t [°C]	TCC [S/K]	$normTCCG$ [%/K]
PC/CNT	24–38	$1,82 \cdot 10^{-6}$	+3,35
	38–55	$2,49 \cdot 10^{-6}$	–4,64
PBT/CNT	24–38	$7,47 \cdot 10^{-6}$	+10,84
	38–55	$1,27 \cdot 10^{-5}$	+8,78

Konačno, poredeći Tabelu 7. (normalizovani TCC) i Sliku 77, koja predstavlja UV/Vis doprinos porastu provodnosti, može se zaključiti da temperaturski indukovani porast provodnosti polimernih nanokompozita dominira u fotodielektričnom odzivu.

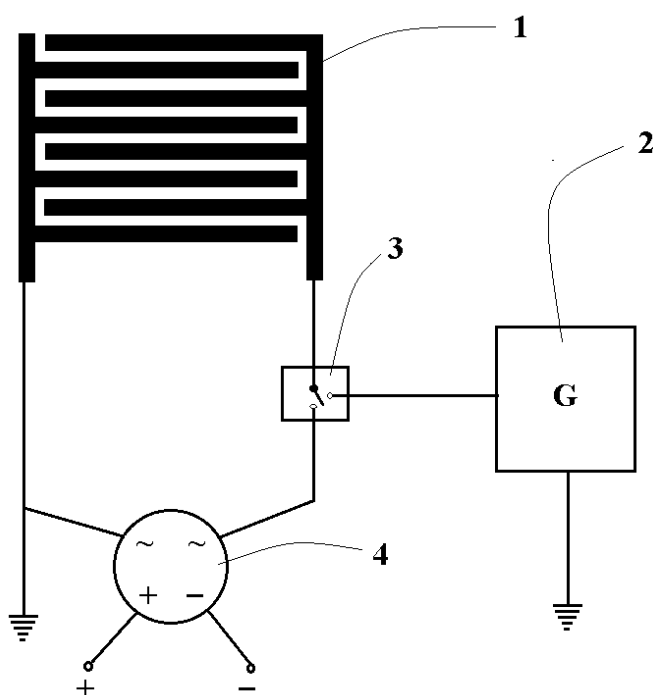
4.5. Jednoslojna stimulirana polimerna fotoćelija

Nove tehnologije proizvodnje fotonaponske energije mogu se opisati kao ekološki čiste tehnologije, koje smanjuju emisiju ugljen dioksida na planeti, a koji je neminovan pratilac korišćenja fosilnih goriva i biomase. Najnovija tehnologija proizvodnje polimernih solarnih ćelija, bazirana je na polimernim kompozitima i konjugovanim polimerima i molekulima. Polimerne solarne ćelije su predmet velikog broja istraživanja zbog potencijalne sigurnosti za okolinu, fleksibilnosti ćelije, male težine, pristupačne cijene proizvodnje, kao i dostizanja sve veće efikasnosti.

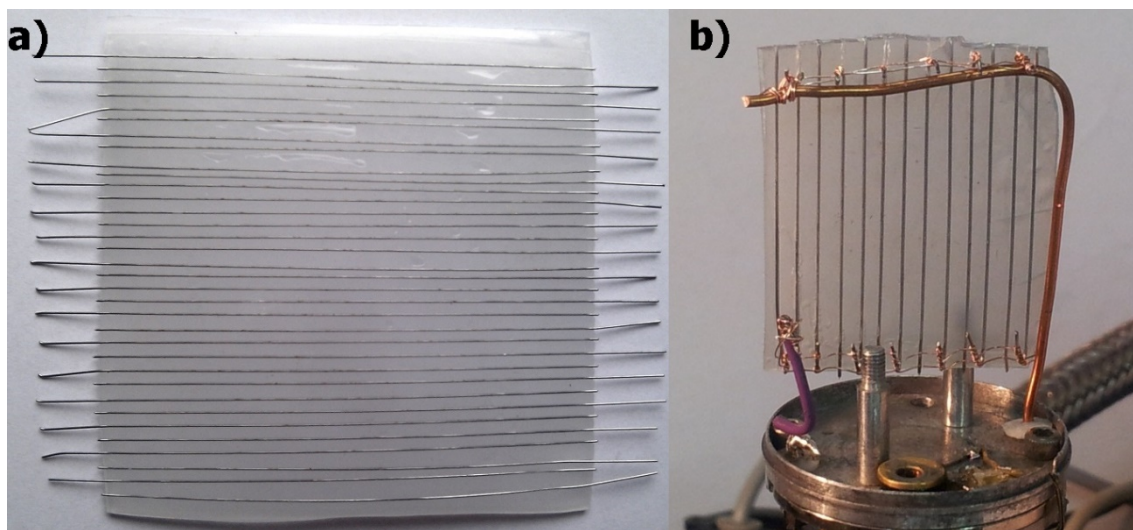


Slika 80. Generisanje relaksacione struje u osvijetljenom materijalu

Princip rada jednoslojne stimulisane fotoćelije, koja je tema ovog potpoglavlja, se zasniva na drugačijem mehanizmu sakupljanja fotoindukovanog naelektrisanja u osvijetljenom materijalu u odnosu na konvencionalne fotoćelije. Rad fotoćelije baziran je na skupljanju struja nastalih relaksacijom fotoindukovanog naelektrisanja, Slika 81. Jedno tehničko rešenje koje omogućava kolekciju relaksacionih struja koje potiču od fotoindukovanih naelektrisanja je prikazano na Slici 81. (P-2015/0529). Relaksacije fotoindukovanih naelektrisanja su stimulirane pomoću kratkog primijenjenog električnog polja na sistemu elektroda (jedan položaj komutatora), koje se takođe koriste za skupljanje relaksacionih struja (drugi položaj komutatora).

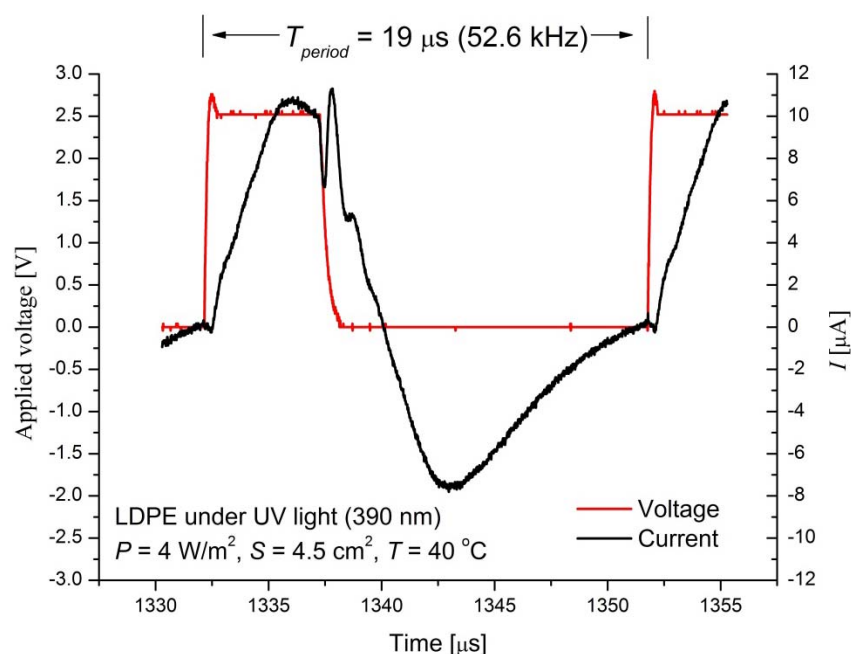


Slika 81. Šema kola jednoslojne stimulirane fotoćelije. Elektrode 1 pozicionirane su na površini polimernog filma. Generator napona 2 povezan je sa elektrodama preko komutatora 3. Diodni ispravljač 4 skuplja relaksacione struje sa uzorka kada mu komutator dozvoljava.



Slika 82. Uzorak LDPE sa elektrodama od kantala: a) pripremljen uzorak;
b) uzorak montiran u mjernu ćeliju.

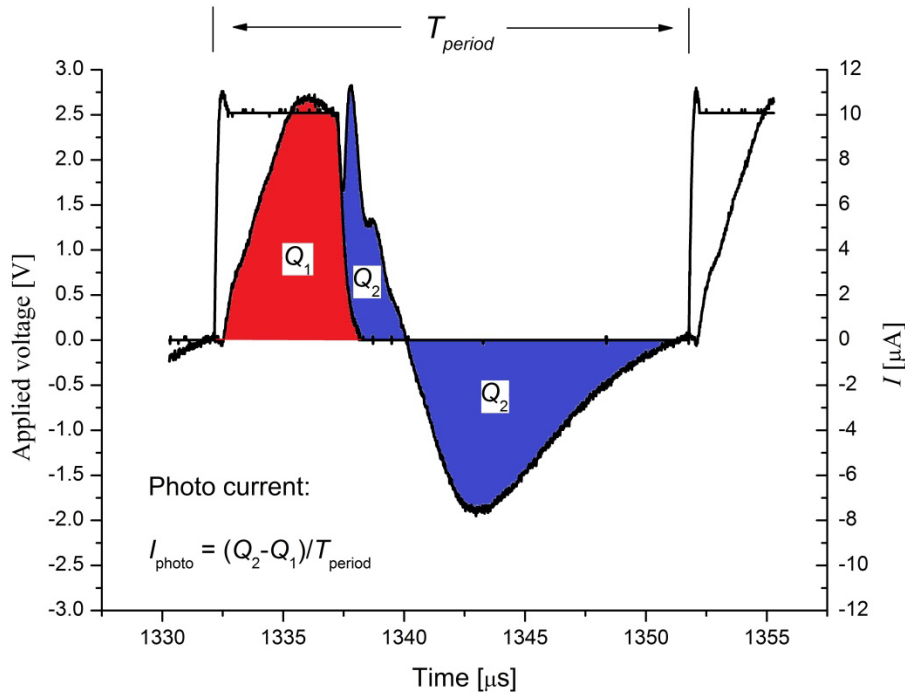
Relaksacije su stimulirane pomoću primijenjenog električnog polja na sistemu elektroda, koje se takođe koriste za skupljanje relaksacione struje, Slika 83. Za ovakvo tehničko rješenje solarne ćelije, pobuđeni elektron ne mora biti u provodnoj zoni polimernog materijala. Radno vrijeme ćelije sastoji se od vremena trajanja primijenjenog napona i vremena trajanja sakupljanja relaksacione struje. Prezentovano tehničko rješenje mnogo je detaljnije opisano u patentnom dokumentu P-2015/0529.



Slika 83. Primijenjeni napon i struja u uzorku mjereni u toku osvjetljavanja uzorka LDPE na 40 °C.

Rezultati prezentovani u predhodnim potpoglavljima (od 4.1. do 4.4) ukazuju na to da fotoindukovana naelektrisanja u polimerima imaju izražene relaksacije. Ideja da se iskoriste relaksacione struje fotoindukovanih naelektrisanja za rad opisane jednoslojne fotoćelije je jedan od razloga izučavanja fotodielektričnih osobina polimera u ovoj tezi. Mogućnost korišćenja jeftinih npr. nepolarnih polimera, kao što su polietilen i polipropilen, pri dizajniranju fotoćelija mogao bi da bude od velike tehnološke važnosti.

Ispitivanja su vršena na uzorku čistog LDPE sa elektrodama od kantala (legure željeza i hroma), Slika 82. Uzorak je osvijetljivao UV lampom talasne dužine 390 nm i snage zračenja 4 W/m^2 . Na Slici 84. dat je šematski prikaz grafičkog određivanja fotostruje u uzorku u toku osvijetljavanja i pri djelovanju primijenjenog napona na osnovu rezultata sa Slike 83.

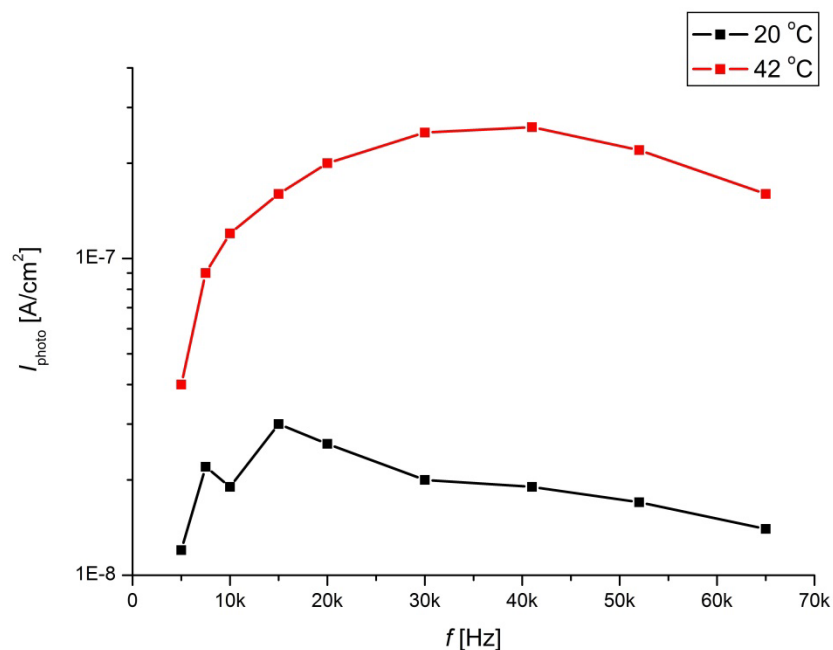


Slika 84. Relaksacione struje i primijenjeni električni napon

Relaksacione struje su računate prema formuli (56):

$$I_{photo} = \frac{(Q_2 - Q_1)}{T_{period}} \quad (56)$$

Na Slici 85. prikazane su vrijednosti fotoindukovanih (relaksacionih) struja u funkciji frekvencije na temperaturama 20°C i 42°C .



Slika 85. Fotoindukovane (relaksacione) struje na temperaturama 20 °C i 42 °C.

Predstavljeni rezultati u ovom potpoglavlju su samo početak ispitivanja rada opisane stimulirane jednoslojne fotoćelije. Rezultati na Slici 85. ukazuju da i veoma jednostavni i jeftini materijali, kao što je LDPE, mogu poslužiti za konverziju svetlosne u električnu energiju. U narednom periodu slijede ispitivanja efikasnosti ćelije u zavisnosti od izbora radnog materijala i frekventno-naponskih karakteristika pobude ćelije.

5. Zaključak

U disertaciji su ispitivane dielektrične i fotodielektrične osobine polimera i polimernih kompozita. Fotoindukovane promjene komponenti AC provodnosti mjerene su u zavisnosti od frekvencije, spektra primijenjene svjetlosti, a kod nekih od pomenutih materijala ispitivane su fotodielektrične osobine u zavisnosti od temperature i relativne vlažnosti sredine. Kao polimerne matrice korišćeni su: celuloza, polietilen niske gustine, izotaktički polipropilen, polikarbonat, polibutilen tereftalat, polivinil difluorid, polimetilmetakrilat, polietilen oksid i poliestar. Polimerni kompoziti su dobijani unošenjem različitih čestičnih ili molekularnih punilaca u polimernu matricu: različite prirodne boje (antocijani, emodin), kvinolat (Alq_3), alginat, ugljeničke nanotube, TiO_2 , BaTiO_3 , Fe_3O_4 , $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$, oksid cinka, srebro i bakar. Osnovni cilj istraživanja prikazanih u disertaciji jeste analiza fotoindukovanih promjena komponenti AC provodnosti nepolarnih i polarnih linearnih organskih polimera i njihovih kompozita.

Rezultati istraživanja nepolarnih polimera, polietilena niske gustine i izotaktičkog polipropilena, ukazuju na male promjene konduktanse i susceptanse, oko 1%, pri osvjetljavanju UV-Vis svjetlom snage zračenja reda nekoliko vati po kvadratnom metru na sobnoj temperaturi. Uočena fotoindukovana povećanja AC provodnosti kod poliolefina uglavnom su posljedica trapiranja fotoelektrona. Stvaranje radikala kod ovih materijala usljed UV-Vis zračenja je dokazano, te se može očekivati da radikali zajedno sa efektom grijanja polimera usljed osvjetljavanja ubrzavaju preskočne mehanizme provodnosti. Uočeno je takođe da u režimu grijanja LDPE i iPP pokazuju značajno veće vrijednosti fotoindukovane konduktanse (AC provodnost u fazi), na temperaturama oko 60 °C. Pomenuti fenomen je teško objasniti bez dodatnih ispitivanja. Na osnovu postojećih iskustava može se pretpostaviti da su za velike vrijednosti fotoindukovane konduktanse na povišenim temperaturama kod poliolefina (9000% kod uzorka LDPE i 750% kod uzorka iPP) odgovorni procesi ubrzane kreacije i dekompozicije radikala i detrapiranje elektrona iz trapova koji su stvoreni na nižim temperaturama.

U odnosu na nepolarne polimere, svi polarni polimeri koji su u tezi bili predmet istraživanja pokazali su veće fotoindukovane promjene komponenti AC provodnosti. Takvo ponašanje može se objasniti većom sposobnošću polarnih polimera da trapiraju fotoelektrone u odnosu na nepolarne polimere. Uticaj vlage na fotodielektrične osobine

je takođe evidentan kod polarnih polimera, a naročito se po tom uticaju ističu poliestar, polietilen oksid i celuloza.

Poliestar tkanina, zbog dobre kombinacije električnih, mehaničkih i hemijskih osobina, jednostavne i jeftine pripreme i nabavke, kao i izražene UV-Vis osjetljivosti na površini uzorka predstavlja interesantan materijal za primjenu u oblasti senzora i fotoćelija. Ispitan je uticaj UV-Vis zračenja na dielektrične osobine poliestar tkanine. Mjerene su površinske fotodielektrične osobine metodom dielektrične spektroskopije, na uzorku sa elektrodama od aluminijumske trake sa provodnim lijepkom. Specifična površinska konduktansa i susceptansa, mjerene u mraku, mijenjaju se u toku vremena mjerenja, što se može objasniti izraženim i usporenim procesom kontaktne polarizacije. U prvih 10 minuta mjerenja u mraku kontaktne relaksacije uzrokuju pad komponenti AC provodnosti i do 60%. Vrijednosti površinske konduktanse i susceptanse poliestar tkanine rastu u toku UV-VIS zračenja. Provodno temperaturski koeficijent je veoma izražen na višim frekvencijama, tj. ne mogu se pouzdano razdvojiti efekti UV-Vis zračenja i time izazvanog porasta temperature na porast provodnosti.

Kao punioci u kompozitima na bazi nepolarnih polimera korišćeni su emodin, ferocen, fenilfosfonska kiselina, itrijum aluminijum galijum oksid u LDPE i nanočestice srebra u iPP. Svi navedeni punioci apsorbuju svjetlost u vidljivom dijelu spektra. Najveće vrijednosti fotoindukovane provodnosti pri istim uslovima osvjetljavanja su uočene kod LDPE/emodin kompozita, one mogu da iznose više stotina procenata u odnosu na vrijednosti koje su mjerene u mraku, zatim slijedi LDPE/ferocen sa fotoindukovanim provodnostima do 13%. Najmanje fotoindukovane provodnosti pokazali su kompoziti sa itrijum aluminijum galijum oksidom i nanočesticama srebra – one su iznosile oko 1%. Najveće unapređenje fotodielektričnog odziva kod poliolefina postignuto je korišćenjem organskih boja, emodina i ferocena, kao punilaca, dok su metaloksidne i metalne čestice dale zanemarivo male efekte. Treba imati u vidu da je LDPE/emodin ekološki potpuno prihvatljiv materijal i da bi naredna istraživanja ovog materijala mogla doprinijeti njenoj primjeni u konstrukciji solarnih ćelija i fotosenzora.

U grupi polarnih polimera koji su analizirani u tezi nalaze se: poliestar, polietilen oksid (PEO), polikarbonat (PC), polibutilen tereftalat (PBT), polivinildiflorid (PVDF), polimetilmetakrilat (PMMA) i celuloza. Pomenuti polimeri pokazuju nešto veće

fotoindukovane promjene provodnosti u odnosu na nepolarne polimere. Najinteresantniji predstavnik ove grupe, polimer koji ima veliku primjenu u konstrukciji optičkih sočiva, LE dioda i fotoćelija, je PMMA.

Kao punilac u PMMA matrici korišćen je kvinolat Alq3 (Tris (8-hidroksihinolinato) aluminijum), fotoaktivna supstanca poznata po svojoj primjeni u organskim LE diodama. Dielektrična i fotodielektrična mjerenja kompozita PMMA/Alq3 vršena su u frekventnom opsegu od 24 Hz do 24 kHz na sobnoj temperaturi. Do povećanja konduktanse prilikom osvjetljavanja čistog PMMA dolazi samo na nižim frekvencijama pri osvjetljavanju zelenom LED lampom 520 nm. Pri povećanju koncentracije kvinolata Alq3 u PMMA fotoinduktivne promjene postaju izraženije; takođe ove promjene se povećavaju sa povećanjem frekvencije, što je potvrdilo našu pretpostavku da će Alq3 doprinijeti fototrapiranju naelektrisanja u PMMA matrici.

Polietilen oksid je polimer kod koga mehanizmi jonske provodnosti mogu biti izraženi. Cilj istraživanja ovog polimera je utvrđivanje uticaja tih mehanizama provodnosti na fotodielektrične osobine. Zbog prethodno navedenog kao punioci izabrani su stabilan metal-oksidi (ZnO) i metal Cu. Površinske fotodielektrične osobine PEO/Alginat blende modifikovane sa ZnO i Cu nanočesticama, pri relativnim vlažnostima 30% i 60% i na sobnoj temperaturi, izložene su u potpoglavlju 4.3. Kompozit PEO/Alg sa cinkom pokazuje 14% veću vrijednost konduktanse u odnosu na čistu blendu, dok uzorak sa bakrom pokazuje 800% veću vrijednost konduktanse. Takođe je uočen i porast susceptanse pri dodavanju cink oksida i bakra u blendu. Kod svih uzoraka je primijećen porast specifične površinske konduktanse i susceptanse u toku perioda osvjetljavanja uzoraka. Ovaj porast je najizraženiji za uzorak sa bakrom. Prisustvo bakra u kompozitima doprinijelo je i tome da je uticaj temperature na provodnost kompozita postao zanemariv, bez obzira na nivo vlažnosti kojom je kompozit bio izložen. Može se zaključiti da se modifikovanjem blende PEO/Alg mogu značajno poboljšati njene fotodielektrične osobine. Kao što je i očekivano, povećanje relativne vlažnosti indukuje povećanje provodnosti kompozita, što se ogleda u većoj koncentraciji slobodnih fotoindukovanih naelektrisanja.

Polivinilfluorid (PVDF) je najpolarniji polimer izučavan u tezi. Njegovi kompoziti sa Fe_3O_4 i BaTiO_3 izučavani su uz očekivanja da će velika polarnost polimerne matrice i

prisutnih punilaca doprinijeti fototrapiranju naelektrisanja. Međutim, pokazalo se da ove kompozite karakterišu veoma male fotoindukovane provodnosti i nema naznaka da u njima dolazi do značajnijeg stvaranja i zadržavanja fotonaelektrisanja.

Kompoziti PC i PBT sa ugljeničkim nanotubama (CNT) su materijali sa najvećom električnom provodnošću od svih materijala koji su izučavani u tezi. Uticaj temperature na fotodielektrične osobine PC i PBT sa ugljeničkim nanotubama (CNT) izložen je u potpoglavlju 4.4. Do povećanja provodnosti u ovim kompozitima dolazi zbog formiranja CNT provodnih staza u polimernoj matrici. Oba kompozita imaju koncentraciju nanotuba od 15%, što je znatno iznad perkolacionog nivoa, tj. kompoziti su veoma provodni. Provodnost kompozita je 10 redova veličine veća od provodnosti čistog polimera. Analiziran je uticaj UV-Vis zračenja na realni i imaginarni dio provodnosti kompozita PC/CNT i PBT/CNT. Uočen je porast konduktanse usljed osvjetljavanja kod oba uzorka. Ovaj efekat je izraženiji kod kompozita PBT/CNT, koji pokazuje fotoindukovani porast konduktanse preko 6% na sobnoj temperaturi. S obzirom na visok nivo elektroprovodnosti ovih kompozita, pomenutih 6% fotoindukovane provodnosti ukazuje da su PC/CNT i PBT/CNT kompoziti generisali ubjedljivo najveće količine fotonaelektrisanja u poređenju sa svim ostalim polimerima i kompozitima izučavanim u disertaciji. Očigledno je da su ugljenične nanotube, u pomenutim polimernim matricama, pokazale veliku sposobnost generisanja fotoelektrona, što može biti iskorišćeno za rad fotoćelije bazirane na kolekciji relaksacionih fotostruja.

Veliki prostor u disertaciji posvećen je kompozitu celuloze sa TiO_2 i antocijanima, razlog za to je poznata fotoaktivnost kompleksa TiO_2 -antocijan i potpuna ekološka prihvatljivost ovog kompozita. Pored fotodielektričnih osobina PEI- TiO_2 -antocijan modifikovanih celuloznih vlakana, urađena je i detaljna analiza mehanizama provodnosti u ovom kompozitu. Uočeno je da primijenjene modifikacije ne mijenjaju značajno hidrofilnost celuloznih vlakana. Povećanje vlažnosti sredine dovodi do povećanja konduktanse i susceptanse uzoraka na nižim frekvencijama. Na višim frekvencijama efekat je suprotan. Konduktansa i susceptansa opadaju sa porastom vlažnosti na višim frekvencijama, što se može dovesti u vezu sa efektom starenja uzorka. Fotodielektrična mjerenja ukazuju da je doprinos procesa elektronske injekcije u antocijan- TiO_2 kompleksu na provodnost zanemariv pri relativnim vlažnostima ispod

80%. Rezultati sugerišu na važnu ulogu vlage u transferu elektrona sa pobuđene molekule boje na TiO_2 . Vjerovatno je da u prisustvu molekula vode dolazi do promjene u geometriji LUMO antocijan kompleksa, koja može da favorizuje proces elektronske injekcije. U slučaju bojama senzitiviranih solarnih ćelija DSSC, prezentovani rezultati sugerišu da tzv. jonski rastvor, pored njegove osnovne uloge u neutralizaciji pozitivnog naelektrisanja na molekulima boja, podstiče proces elektronske injekcije sa antocijana na površinu poluprovodnika. Naelektrisanje uzoraka pozitivnim i negativnim naelektrisanjem na 9% relativne vlažnosti dovodi do nastajanja trapova sa pozitivnim i negativnim naelektrisanjima. Kod naelektrisanog uzorka na 31% vlažnosti došlo je do formiranja samo negativnih trapova; gruba procjena pokretljivosti ovih naelektrisanja je veoma visoka, $230 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Ovo dovodi do pretpostavke da se u uzorku formiraju elektronski trapovi, kao i činjenice da se u PEI- TiO_2 -antocijanin modifikovanim celulozama ne može ignorisati mehanizam elektronske provodnosti. Uočeno je i da povećanje vlažnosti promoviše elektronski transport u kompozitu.

U posljednjem dijelu četvrtog poglavlja prikazani su rezultati istraživanja jednoslojne stimulisane fotoćelije. Opisan je princip rada ove ćelije koji je baziran na sakupljanju struja nastalih relaksacijom fotoindukovanog naelektrisanja. Rezultati prezentovani u ovom dijelu ukazuju na to da fotoindukovana naelektrisanja nastala u LDPE, koji je nepolaran i fotoneaktivan, pokazuju izražene relaksacije. Prvi rezultati testiranja jednoslojne stimulisane fotoćelije sugerišu da veoma jednostavni i jeftini materijali, kao što je LDPE, mogu poslužiti za konverziju svjetlosne u električnu energiju. Primjena drugih polimera i polimernih kompozita, koji proizvode veće količine fotonaelektrisanja sa odgovarajućim relaksacionim osobinama, može dovesti do značajno većeg prinosa fotostruja u opisanoj fotoćeliji u odnosu na prezentovane rezultate.

U literaturi koja je danas dostupna nedostaju opisi fotodielektričnog ponašanja polimernih materijala. Drugim riječima, fotoindukovane promjene AC provodnosti polimera i njihovih kompozita, koje su predstavljene u ovoj tezi, nisu mogle biti upoređene sa rezultatima drugih autora. Pokušaj da se predstavi fotodielektrično ponašanje šire klase polimera i polimernih kompozita, predstavlja najveću vrijednost ove disertacije.

6. Literatura

- [1] D. Dimova-Malinovska, "Photovoltaic materials, an overview of historical development, current state of the art and future scope," *Photovoltaic and Photoactive Materials*, vol. 80, pp. 11-48, doi:10.1007/978-94-010-0632-3, 2002.
- [2] B. O'Regan, M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, vol. 353, pp. 737–740, doi:10.1038/353737a0, 1991.
- [3] A. Polizzotti, J. Schual-Berke, E. Falsgraf, M. Johal, "Investigating New Materials and Architectures for Grätzel Cells," *Third generation photovoltaics*, doi:10.5772/28223, 2012.
- [4] E.F.C. Driessen, F.R. Braakman, E.M. Reiger, S.N. Dorenbos, V. Zwiller, M.J.A. de Dood, "Impedance model for the polarization-dependent optical absorption of superconducting single-photon detectors," *The European Physical Journal Applied Physics*, vol. 47, doi:10.1051/epjap/2009087, 2009.
- [5] S.M. Sze, Kwok K Ng, *Physics and Properties of Semiconductors-A Review*, doi: 10.1002/9780470068328.ch1: John Wiley & Sons, 2006.
- [6] B. G. Streetman, *Solid State Devices* (5th ed.), New Jersey: Prentice Hall, 2000: ISBN 0-13-025538-6.
- [7] M. Pope, C.E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Second Edition, New York: Oxford University Press, 1999.
- [8] F.A. Carey, *Organic Chemistry* 4th Edition, Mcgraw-Hill Companies, 2000.
- [9] C. Kingston, R. Zepp, A. Andradý, D. Boverhof, R. Fehir, D. Hawkins, J. Roberts, P. Sayre, B. Shelton, Y. Sultan, V. Vejins, W. Wohlleben, "Release characteristics of selected carbon nanotube polymer composites," *Carbon*, vol. 68, pp. 33-57, doi:10.1016/j.carbon.2013.11.042, 2014.

- [10] T. Nguyen, B. Pellegrin, A. Shapiro, X. Gu, J. Chin, "Network aggregation of CNTs at the surface of epoxy/MWCNT composite exposed to UV radiation.," in Nanotech 09 Conference, Houston, 2009.
- [11] L. Csóka, D. Dudić, I. Petronijević, C. Rozsa, K. Halasz, V. Đoković, "Photo-induced changes and contact relaxation of the surface AC-conductivity of the paper prepared from poly(ethyleneimine)–TiO₂–anthocyanin modified cellulose fibers, Cellulose," Cellulose, pp. 779–788, doi:10.1007/s10570-014-0537-3, 2015.
- [12] D. Dudić, B. Škipina, J. Dojčilović, L. Novaković, D. Kostoski, "Effects of charge trapping on the electrical conductivity of low-density Polyethylene–Carbon black composites," Journal of Applied Polymer Science, vol. 120, no. 1, pp. 138-143, doi:10.1002/app.33421 , 2011.
- [13] M.P. Aleksandrova, I.N. Cholakova, G.K. Bodurov, G.D. Kolev, G.H. Dobrikov, "Influence of UV Treatment on the Electro-optical Properties of Indium Tin Oxide Films Used in Flexible Displays," International Journal of Materials and Metallurgical Engineering, vol. 6, no. 11, doi:10.5281/zenodo.1080816, 2012.
- [14] "Norrish Type II Reaction," Norrish Type II Process, Norrish Type II Photoreaction, Yang Cyclization, doi:10.1002/9780470638859.conrr465.
- [15] M. Smith, March's advanced organic chemistry: Reactions, mechanisms, and structure, 7th ed., New Jersey: Wiley, 2013.
- [16] W. Wohlleben, M. Meier, S. Vogel, R. Landsiedel, G. Cox, S. Hirth, Ž. Tomović, "Elastic CNT–polyurethane nanocomposite: synthesis, performance and assessment of fragments released during use," Nanoscale, no. 1, pp. 369-380, doi:10.1039/C2NR32711B, 2013.
- [17] G. Vilar, E. Fernández-Rosas, V. Puentes, V. Jamier, L. Aubouy, S. Vázquez-Campos, "Monitoring migration and transformation of nanomaterials in polymeric composites during accelerated aging," Journal of Physics: Conference Series, vol. 429.
- [18] M.S. Han, Y.K. Lee, W.N. Kim, H.S. Lee, J.S. Joo, M. Park, H.J. Lee, C.R. Park, "Effect of multi-walled carbon nanotube dispersion on the electrical, morphological and rheological properties of polycarbonate/multi-walled carbon nanotube composites," Macromolecular Research, pp. 863-869, doi:10.1007/BF03218627, 2009.

- [19] M.M. Shokrieh, A. Bayat, "Effects of Ultraviolet Radiation on Mechanical Properties of Glass/Polyester Composites," *Journal of Composite Materials*, vol. 41, doi:10.1177/0021998307075441, 2007.
- [20] S. Günes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci., "Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells," *Chemical Reviews*, vol. 107, pp. 1324-1338, doi:10.1021/cr050149z, 2007.
- [21] N A. Davidenko, S.V. Dekhtyarenko, A.V. Kozinets, A.S. Lobach, E.V. Mokrinskaya, V.A. Skryshevsky, N.G. Spitsyna, S.L. Studzinsky, O.V. Tretyak, L.S. Tonkopieva, "Photoconductive and Photodielectric Properties of Heterostructures Composed of Poly-N-Epoxypropylcarbazole and MEH-PPV Films with a Zinc Octabutylphthalocyanine Additive," *Technical Physics*, vol. 56, pp. 259-263, doi:10.1134/S1063784211020101, 2011.
- [22] N. Gokilamani, N. Muthukumarasamy, M. Thambidurai, A. Ranjitha, D. Velauthapillai, "Utilization of natural anthocyanin pigments as photosensitizers for dye-sensitized solar cells," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 66, no. 2, pp. 212–219, doi:10.1007/s10971-013-2994-9, 2013.
- [23] N. Koratkar, A. Modi, E. Lass, P. Ajayan, "Temperature effects on resistance of aligned multiwalled carbon nanotube films," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 4, no. 7, pp. 744-748, doi:10.1166/jnn.2004.109, 2004.
- [24] T. Yamada, Y. Hayamizu, Y. Yamamoto, Y. Yomogida, A.I. Najafabadi, D.N. Futaba, K. Hata, "A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection," *Nature Nanotechnology*, vol. 6, pp. 296-301, doi:10.1038/nnano.2011.36, 2011.
- [25] W.A. Daoud, J.H. Xin, Y.S. Szeto, "Polyethylenedioxythiophene coatings for humidity, temperature and strain sensing polyamide fibers," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 109, no. 2, pp. 329-333, doi:10.1016/j.snb.2004.12.067, 2005.
- [26] M. Ghalamboran, Y. Saedi, "TiO₂-TiO₂ composite resistive humidity sensor: ethanol crosssensitivity," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2016.
- [27] P.G. Su, L.N. Huang, "Humidity sensors based on TiO₂ nanoparticles/polypyrrole composite thin films," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 123, no. 1, pp. 501-507, doi:10.1016/j.snb.2006.09.052, 2007.

- [28] M. Ghadiry , M. Gholami, C.K. Lai, H. Ahmad, W.Y. Chong, "Ultra-Sensitive Humidity Sensor Based on Optical Properties of Graphene Oxide and Nano-Anatase TiO₂," doi:10.1371/journal.pone.0153949, 2016.
- [29] K.S. Karimov, T.A. Qasuria, T.A. Qasuria, Z. Ahmad, "Impedance hygrometer based on natural organic material," Eurasian Chemico-Technological Journal, 2010.
- [30] H. Farahani, R. Wagiran, M.N. Hamidon, "Humidity Sensors Principle, Mechanism, and Fabrication Technologies: A Comprehensive Review," Sensors, vol. 14, no. 5, pp. 7881-7939, doi:10.3390/s140507881, 2014.
- [31] A.N. Fraga, E. Frulloni, O.de la Osa, J.M. Kenny, A. Vázquez, "Relationship between water absorption and dielectric behaviour of natural fibre composite materials," Polymer Testing, vol. 25, no. 2, pp. 181-187, doi:10.1016/j.polymertesting.2005.11.002, 2006.
- [32] J.D. Reid, W.H. Lawrence. R.P. Buck, "Dielectric properties of an epoxy resin and its composite I. Moisture effects on dipole relaxation," Journal of Applied Polymer Science, vol. 31, no. 6, pp. 1771-1784, doi:10.1002/app.1986.070310622, 1986.
- [33] S. Ito, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M.K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida, M. Grätzel, "High-Efficiency Organic-Dye- Sensitized Solar Cells Controlled by Nanocrystalline-TiO₂ Electrode Thickness," Advanced Materials, vol. 18, no. 9, pp. 1202-1205, doi:10.1002/adma.200502540, 2006.
- [34] D. Dudić, A.S. Luyt, "Monolayer polymer photo cells.The opportunities," Contemporary Materials, vol. 6, no. 2, pp. 218-223, doi:10.7251/COMEN1502221D, 2015.
- [35] H. Sezen, H. Shang, F. Bebensee, C. Yang, M. Buchholz, A. Nefedov, S. Heissler, C. Carbogno, M. Scheffler, P. Rinke, C. Wöll, "Evidence for photogenerated intermediate hole polarons in ZnO," Nature Communications, vol. 6, doi:10.1038/ncomms7901, 2015.
- [36] P. Sarkar, S.V. Koushik, S.S. Vogel, I. Gryczynski, Z.K. Gryczynski, "Photophysical properties of Cerulean and Venus fluorescent proteins," Journal of Biomedical Optics, vol. 14, no. 3, doi:10.1117/1.3156842, 2009.

- [37] H. Pal, S. Nad, M. Kumbhakar, "Photophysical properties of coumarin-120: Unusual behavior in nonpolar solvents," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 119, doi:10.1063/1.1578057, 2003.
- [38] A.H. Sidarai, V.R. Desai, S.M. Hunagund, M. Basanagouda, J.S. Kadadevarmath, "Study of Photophysical Properties on Newly Synthesized Coumarin Derivatives," *Journal of Fluorescence*, vol. 27, no. 6, pp. 2223–2229, doi:10.1007/s10895-017-2163-6, 2017.
- [39] S. Niziński, M. Wendel, M.F. Rode, D. Prukała, Marek Sikorski, S. Wybraniec, G. Burdziński, "Photophysical properties of betaxanthins: miraxanthin V – insight into the excited-state deactivation mechanism from experiment and computations," *RSC Advances*, no. 11, pp. 6411–6421, doi:10.1039/c6ra28110a, 2017.
- [40] R. Kanazawa, T. Nakashima, T. Kawai, "Photophysical Properties of a Terarylene Photoswitch with a Donor–Acceptor Conjugated Bridging Unit," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 121, no. 8, pp. 1638–1646, doi:10.1021/acs.jpca.7b00296, 2017.
- [41] A.M. Grabarz, B. Jędrzejewska, A. Zakrzewska, R. Zaleśny, A.D. Laurent, D. Jacquemin, B. Ośmiałowski, "Photophysical Properties of Phenacylphenanthridine Difluoroboranyls: Effect of Substituent and Double Benzannulation," *Journal of Organic Chemistry*, vol. 82, no. 3, pp. 1529–1537, doi:10.1021/acs.joc.6b02732, 2017.
- [42] K. Uchida, T. Kubo, D. Yamanaka, A. Furube, H. Matsuzaki, R. Nishii, Y. Sakagami, A. Abulikemu, K. Kamadade, "Synthesis, crystal structure, and photophysical properties of 2,9-disubstituted peropyrene derivatives," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 95, no. 4, pp. 432–444, doi:10.1139/cjc-2016-0569, 2017.
- [43] A. Bolduc, S. Barik, M.R. Lenze, K. Meerholz, W.G. Skene, "Polythiophenoazomethines – alternate photoactive materials for organic photovoltaics," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, pp. 15620–15626, doi:10.1039/C4TA03202K, 2014.
- [44] P.A. Troshin, R. Koeppe, D.K. Susarova, N.V. Polyakova, A.S. Peregudov, V.F. Razumov, N.S. Sariciftib, R.N. Lyubovskaya, "Trannulenes: a new class of photoactive materials for organic photovoltaic devices," *Journal of Materials Chemistry*, no. 41, pp. 7738–7744, doi:10.1039/B908377D, 2009.

- [45] M. Oldenburg, A. Turshatov, D. Busko, S. Wollgarten, M. Adams, N. Baroni, A. Welle, E. Redel. C. Wöll, B.S. Richards, I.A. Howard, "Photon Upconversion at Crystalline Organic–Organic Heterojunctions," *Advanced Materials*, vol. 28, no. 38, pp. 8477-8482, doi:10.1002/adma.201601718, 2016.
- [46] C. Wöll, "Probing UV photo-oxidation on oxide surfaces," *SPIE Newsroom*, doi:10.1117/2.1201012.003336, 2011.
- [47] E. Palao, R. Sola-Llano, A. Tabero, H. Manzano, A.R. Agarrabeitia, A. Villanueva, I. López-Arbeloa, V. Martínez-Martínez, M.J. Ortiz, "AcetylacetonateBODIPY-Biscyclometalated Iridium(III) Complexes: Effective Strategy towards Smarter Fluorescent Photosensitizer Agents," *Chemistry A European Journal*, vol. 23, no. 42, pp. 10139-10147, doi:10.1002/chem.201701347, 2017.
- [48] N. Tsutsumi, "Recent advances in photorefractive and photoactive polymers for holographic applications," *Polymer International*, vol. 66, no. 2, pp. 167-174, doi:10.1002/pi.5096, 2016.
- [49] E.F.C. Driessena, M.J.A. de Dood, "The perfect absorber," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 17, doi:10.1063/1.3126062, 2009.
- [50] J.W.Rumer, I. McCulloch, "Organic photovoltaics: Crosslinking for optimal morphology and stability," *Materials Today*, vol. 18, no. 8, pp. 425-435, doi:10.1016/j.mattod.2015.04.001, 2015.
- [51] E.L. Tae, S.H. Lee, J.K. Lee, S.S. Yoo, E.J. Kang, K.B. Yoon, "A Strategy To Increase the Efficiency of the Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells Operated by Photoexcitation of Dye-to-TiO₂ Charge-Transfer Bands," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 47, pp. 22513–22522, doi:10.1021/jp0537411, 2005.
- [52] J. Li, X. Qian. J. Chen, C. Ding, X. An, "Conductivity decay of cellulose–polypyrrole conductive paper composite prepared by in situ polymerization method," *Carbohydrate Polymers*, vol. 82, no. 5, pp. 504-509, doi:10.1016/j.carbpol.2010.05.036, 2010.
- [53] M.R. Narayan, "Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 1, pp. 208-215, doi:10.1016/j.rser.2011.07.148, 2012.

- [54] H. Chang, M.J. Kao, T.L. Chen, C.H. Chen, K.C. Cho, X.R. Lai, "Characterization of Natural Dye Extracted from Wormwood and Purple Cabbage for Dye-Sensitized Solar Cells," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2013, doi:10.1155/2013/159502, 2013.
- [55] G. Kaur, R. Adhikari, P. Cass, M. Bowna, P. Gunatillake, "Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications," *RSC Advances*, vol. 5, pp. 37553-37567, doi:10.1039/C5RA01851J, 2015.
- [56] H.A Rahim, F.Malek, M.F.A. Malek, "The Influence of Textile Dielectric Properties in On-body Radio Communication Channel Performance at 2.45 GHz," in *Conference: Progress in Electromagnetics Research Symposium (PIERS)*, Stockholm, 2013.
- [57] S. Bhattacharya, S.B. Chaudhari, "Study on Structural, Mechanical and Functional Properties of Polyester Silica Nanocomposite Fabric," *International Journal Of Pure And Applied Science and Technology*, vol. 21, no. 1, pp. 43-52, 2014.
- [58] K. Bal, V. K. Kothari, "Measurement of dielectric properties of textile materials and their applications," *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, Vol.34, (2009), vol. 34, pp. 191-199, 2009.
- [59] D. Pathania, D. Singh, "A review on electrical properties of fiber reinforced polymer composites," *International Journal of Theoretical & Applied Sciences*, vol. 1, no. 2, pp. 34-37, 2009.
- [60] T. Pepper, *Polyester Resins*, Ashland Chemical Company, 2001.
- [61] D. Saravanan, "UV Protection Textile Materials," *AUTEX Research Journal*, vol. 7, no. 1, pp. 53--62, 2007.
- [62] E. Jayamani, S. Hamdan, Md R. Rahman, M.K.B. Bakri, "Comparative Study of Dielectric Properties of Hybrid Natural Fiber Composites," *Procedia Engineering*, vol. 97, pp. 536-544, doi:10.1016/j.proeng.2014.12.280, 2014.
- [63] O. Demirović, A. Tarbuk, A.M. Grancarić, "EDA Modified Polyester Fabric for Better UV Protection," in *International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology"*, Turkey, 2018.

- [64] U.B. Bashtanova, K.P. Beckett, T.J. Flowers , "Review: Physiological Approaches to the Improvement of Chemical Control of Japanese Knotweed (*Fallopia japonica*)," *Weed Science*, vol. 57, no. 6, pp. 584-592, doi:10.1614/ws-09-069.1, 2009.
- [65] J.M. Wells, R.J. Cole, J.W. Kirksey, "Emodin, a Toxic Metabolite of *Aspergillus wentii* Isolated from Weevil - Damaged Chestnuts," *Applied Microbiology*, pp. 26-28, 1975.
- [66] G. Fabriciova, S. Sanchez-Cortes. J.V. Garcia-Ramos, P. Miskovsky, "Surface-enhanced Raman spectroscopy study of the interaction of the antitumoral drug emodin with human serum albumin," *Biopolymers*, vol. 74, no. 1, pp. 125-130, doi:10.1002/bip.20058, 2004.
- [67] C. Lu H. Wang, W. Lu, P. Xu, J. Zhu, J. Xie, B. Liu, Z. Lou, "Antibacterial properties of anthraquinones extracted from rhubarb against *Aeromonas hydrophila*," *Fisheries Science*, doi:10.1007/s12562-011-0341-z, 2011.
- [68] G. Srinivas, S. Babykutty, P.P. Sathiadevan, P. Srinivas, "Molecular mechanism of emodin action: Transition from laxative ingredient to an antitumor agent," *Medical Research Reviews*, vol. 27, no. 5, pp. 591-608, doi:10.1002/med.20095, 2007.
- [69] M.R. Kazimi, S.B. Jamari, T. Shah, C.K.M. Faizal, "Characterization of Functionalized Low Density Polyethylene/Polyaniline Nano Fiber Composite," *Journal of Medical and Bioengineering*, vol. 3, no. 4, pp. 306-310, doi:10.12720/jomb.3.4.306-310, 2014.
- [70] D. Tripathi, T.K. Dey, "Thermal conductivity, coefficient of linear thermal expansion and mechanical properties of LDPE/Ni composites," *Indian Journal of Physics*, vol. 87, no. 5, pp. 435–445, doi:10.1007/s12648-013-0256-x, 2013.
- [71] K. Ishimoto, T. Tanaka, Y. Ohki, Y. Sekiguchi, Y. Murata, M. Gosyowaki, "Comparison of Dielectric Properties of Low-density Polyethylene/MgO Composites with Different Size Fillers," in 2008 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Quebec, 2008.
- [72] S.O.Adeosun, M.A.Usman, E.I.Akpan, W.I. Dibie, "Characterization of LDPE Reinforced with Calcium Carbonate—Fly Ash Hybrid Filler," *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, vol. 2, no. 4, doi:10.4236/jmmce.2014.24038, 2014.

- [73] S. Salih, A. Hamood, A. Alsabih , "Comparison of the Characteristics of LDPE : PP and HDPE : PP Polymer Blends," *Modern Applied Science*, vol. 7, no. 3, doi:10.5539/mas.v7n3p33, 2013.
- [74] H.S. Yang, M.P. Wolcott, H.S. Kim, S. Kim, H.J. Kim, "Effect of different compatibilizing agents on the mechanical properties of lignocellulosic material filled polyethylene bio-composites," *Composite Structures*, vol. 79, no. 3, pp. 369-375, doi:10.1016/j.compstruct.2006.02.016, 2007.
- [75] K. Gaska, X. Xu, S. Gubanski, R. Kádár, "Electrical, Mechanical, and Thermal Properties of LDPE Graphene Nanoplatelets Composites Produced by Means of Melt Extrusion Process," *Polymers*, vol. 9, no. 1, doi:10.3390/polym9010011, 2017.
- [76] M. Sabet, H. Soleimani, "Mechanical and electrical properties of low density polyethylene filled with carbon nanotubes," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 64, doi:10.1088/1757-899x/64/1/012001, 2014.
- [77] S.M. Zebarjad, S.A. Sajjadi, T.E. Sdrabadi, A. Yaghmaei, B. Naderi, "A Study on Mechanical Properties of PMMA/Hydroxyapatite Nanocomposite," *Engineering*, vol. 8, no. 3, doi:10.4236/eng.2011.38096, 2011.
- [78] M. Wieckiewicz, V. Opitz, G. Richter, K.W. Boening, "Physical Properties of Polyamide-12 versus PMMA Denture Base Material," *BioMed Research International*, vol. 2014, doi:10.1155/2014/150298, 2014.
- [79] A. Tanwar, K.K. Gupta, P.J. Singh, A.K. Vijay, "Dielectric measurements on PWB materials at microwave frequencies," *Bulletin of Materials Science*, vol. 29, no. 2, pp. 181-185, doi:10.1007/BF02704613, 2006.
- [80] H.P. Fu, R.Y. Hong, Y.J. Zhang, H.Z. Li, B. Xu, Y. Zheng, D.G. Wei, "Preparation and properties investigation of PMMA/silica composites derived from silicic acid," *Polymers For Advanced Technologies*, vol. 20, no. 2, pp. 84-91, doi:10.1002/pat.1226, 2009.
- [81] H. Lin, D.E. Day, J.O. Stoffer, "Optical and mechanical properties of optically transparent poly(methyl methacrylate) composites," *Polymer Engineering and Science*, vol. 32, no. 5, pp. 344-350, doi:10.1002/pen.760320507, 1992.

- [82] C.F. Bohren, D.R. Huffman, Absorption and Scattering of Light by Small Particles, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, doi:10.1002/9783527618156.
- [83] E.J.A. Pope, M. Asami, J.D. Mackenzie, "Transparent silica gel-PMMA composites," Journal of Materials Research, vol. 4, no. 4, pp. 1018-1026, doi:10.1557/JMR.1989.1018, 1989.
- [84] M.A. Reyes-Acosta, A.M. Torres-Huerta, M.A. Domínguez-Crespo, A.I. Flores-Vela, H.J. Dorantes-Rosales, J.A. Andraca-Adame, "Thermal, Mechanical and UV-Shielding Properties of Poly(Methyl Methacrylate)/Cerium Dioxide Hybrid Systems Obtained by Melt Compounding," Polymers, vol. 7, no. 9, doi:10.3390/polym7091474, 2015.
- [85] A. Tanwar, K.K. Gupta, P.J. Singh, Y.K. Vijay, "Dielectric parameters and a.c. conductivity of pure and doped poly (methyl methacrylate) films at microwave frequencies," Bulletin of Materials Science, vol. 29, no. 4, pp. 397-401, doi:10.1007/BF02704142, 2006.
- [86] P. Thomas, R.S.E. Ravindran, K.B.R. Varma, Structural, Thermal and Electrical properties of Poly(methyl methacrylate)/CaCu₃Ti₄O₁₂ composite sheets fabricated via melt mixing, Bangalore: Dielectric Materials Division, 2013.
- [87] B. Hussien, "The D.C and A.C Electrical Properties of (PMMA -Al₂O₃) Composites," European Journal of Scientific Research, vol. 52, no. 2, pp. 236-242, 2011.
- [88] W. Zheng, S.C. Wong, "Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/expanded graphite composites," Composites Science and Technology, vol. 63, no. 2, pp. 225-235, doi:10.1016/S0266-3538(02)00201-4, 2003.
- [89] C. W. Tang, S.A. Van Slyke, "Organic electroluminescent diodes," Applied Physics Letters, vol. 51, no. 12, doi:10.1063/1.98799, 1987.
- [90] J.G. Mahakhod, S.J. Dhoble, C.P. Joshi, S.V. Moharil, "Blue-shifted photoluminescence of Alq₃ dispersed in PMMA," Bulletin of Materials Science, vol. 34, no. 7, pp. 1649-1651, doi:10.1007/s12034-011-0372-1, 2011.

- [91] C.Y. Kwong, B.Djurišić, W.C.H. Choy, D. Li, M.H.Xie, W.K. Chan, K.W. Cheah, P.T.Lai, P.C.Chui, "Efficiency and stability of different tris(8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq3) derivatives in OLED applications," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 116, no. 1, pp. 75-81, doi:10.1016/j.mseb.2004.09.024, 2005.
- [92] I. Thurzo, H. Méndez, C. Iacovița, D.R.T.Zahn, "Inhomogeneous transport property of Alq3 thin films: Local order or phase separation?," *Synthetic Metals*, vol. 156, no. 16, pp. 1108-1117, doi:10.1016/j.synthmet.2006.07.002, 2006.
- [93] I. Černiukė, K. Šliužienė, G. Grigaliūnaitė-Vonsevičienė, V. Lisauskas, A. Maneikis, B. Vengalis, "Influence of Preparation Conditions on Electrical Properties of the Al/Alq3/Si Diode Structures," *Materials Science (Medžiagotyra)*, vol. 19, no. 4, doi:10.5755/j01.ms.19.4.2733, 2013.
- [94] J.Y. Koay, K.A.M. Sharif, S.A. Rahman, "Influence of film thickness on the structural, electrical and photoluminescence properties of vacuum deposited Alq3 thin films on c-silicon substrate," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 17, pp. 5298-5300, doi:10.1016/j.tsf.2009.03.145, 2009.
- [95] J. Chan, A.D. Rakić, C.Y. Kwong, Z.T Liu, A.B. Djurišić, M.L. Majewski, W.K. Chan, P.C. Chui, "Device optimization of tris-aluminum (Alq3) based bilayer organic light emitting diode structures," *Smart Materials and Structures*, vol. 15, no. 1, doi:10.1088/0964-1726/15/1/015, 2005.
- [96] G. Baldacchini, T. Baldacchini, A. Pace, R.B. Podec, "Emission Intensity and Degradation Processes of Alq3 Films," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 8, no. 10, doi:10.1149/1.2035748, 2005.
- [97] J. Sito, M. Grodzicki, K. Lament, R. Wasielewski, P. Mazur, A. Ciszewski, "Electronic Properties of Structures Containing Films of Alq3 and LiBr Deposited on Si(111) Crystal," in *46th International School and Conference on the Physics of Semiconductors*, Szczyrk, 2017, doi:10.12693/APhysPolA.132.357.
- [98] J.G.Mahakhode, B.M.Bahirwar, S.J.Dhoble, S.V.Moharil, "Tunable Photoluminescence from tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq3)," in *Asian Symposium on Information Display*, New Delhi, 2006.
- [99] D. Ray, M.P. Patankar, N. Periasamy, K.L. Narasimhana, "Photoconduction in Alq3," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 12, doi:10.1063/1.2143119, 2005.

- [100] H. Jin, Y. Hou, X. Meng, A. Tang, F. Teng, "Photoconductive properties of PVK:Alq3 blend films studied by steady-state and time-resolved transient photocurrent spectra," *Chinese Journal of Polymer Science*, vol. 26, no. 3, pp. 249-254, doi:10.1142/S0256767908002893, 2008.
- [101] B Škipina, D. Lj. Mirjanić, S.M. Vučenović, J.P. Šetrajčić, I.J. Šetrajčić, A.J. Šetrajčić-Tomić, S.S. Pelemiš, B Markoski, "Selective IR absorption in molecular nanofilms," *Optical Materials*, vol. 33, no. 11, pp. 1578-1584, doi:10.1016/j.optmat.2011.04.008, 2011.
- [102] V.I. Arkhipov, P. Heremans, "Charge carrier mobility in doped semiconducting polymers," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 19, doi:10.1063/1.1572965, 2003.
- [103] H. Bässler, A. Köhler, "Charge Transport in Organic Semiconductors," *Unimolecular and Supramolecular Electronics I. Topics in Current Chemistry*, vol. 312, pp. 1-65, doi:10.1007/128_2011_218, 2011.
- [104] H. Kott, "Radiation filter and method for utilizing the same". USA Patent N° 2 109 235, 01 06 1935.
- [105] J.H. Christie, I.M. Woodhead, "A New Model of DC Conductivity of Hygroscopic Solids. Part I: cellulosic materials," *Textile Research Journal*, vol. 72, no. 3, pp. 273 - 278, doi:10.1177/004051750207200315, 2002.
- [106] J.H. Christie, S.H. Krenek, I.M. Woodhead, "The electrical properties of hygroscopic solids," *Biosystems Engineering*, vol. 102, no. 2, pp. 143-152, doi:10.1016/j.biosystemseng.2008.09.023, 2009.
- [107] J.H. Christie, S.R. Sylvander, I.M. Woodhead, K. Irie, "The dielectric properties of humid cellulose," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 341, no. 1, pp. 115-123, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2004.05.014, 2004.
- [108] S.K. Shukla, "Synthesis and characterization of polypyrrole grafted cellulose for humidity sensing," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 62, pp. 531-536, doi:10.1016/j.ijbiomac.2013.10.014, 2013.
- [109] T. Chani, F.A. Khalid, K.S. Karimov, M. Shah, "Organic Cu/cellulose/ PEPC/Cu humidity sensor," *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, vol. 4, no. 6, pp. 888-892, 2010.

- [110] J. Kim, S. Yun, Z. Ounaies, "Discovery of Cellulose as a Smart Material," *Macromolecules*, vol. 39, no. 12, pp. 4202-4206; doi:10.1021/ma060261e, 2006.
- [111] L. Nyholm, G. Nyström, A. Mihranyan, M. Strømme, "Toward Flexible Polymer and Paper-Based Energy Storage Devices," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 33, doi:10.1002/adma.201004134, 2011.
- [112] A. Chiappone, F. Bella, J.R. Nair, G. Meligrana, R. Bongiovanni, C. Gerbaldi, "Structure–Performance Correlation of Nanocellulose-Based Polymer Electrolytes for Efficient Quasi-solid DSSCs," *ChemElectroChem*, vol. 1, no. 8, pp. 1350-1358, doi:10.1002/celc.201402051, 2014.
- [113] P. Li, Y. Zhang, W. Fa, Y. Zhang, B. Huang, "Synthesis of a grafted cellulose gel electrolyte in an ionic liquid ([DBmim]I) for dye-sensitized solar cell," *Carbohydrate Polymers*, vol. 86, no. 3, pp. 1216-1220, doi:10.1016/j.carbpol.2011.06.017, 2011.
- [114] A.J. Gimenez, J.M. Yáñez-Limón, J.M. Seminario,, "Paper-based photoelectrical devices," *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, vol. 24, no. 18, pp. 2255-2261, doi:10.1177/1045389x12457836, 2012.
- [115] J. Shah, R.M. Brown Jr, "Towards electronic paper displays made from microbial cellulose," *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 66, no. 4, pp. 352–355, doi:10.1007/s00253-004-1756-6, 2005.
- [116] Y.H. Jung, T.H. Chang, H. Zhang, C. Yao, Q. Zheng, V.W. Yang, H. Mi, M. Kim, S.J. Cho, D.W. Park, H. Jiang, J. Lee, Y. Qiu, W. Zhou, Z. Cai, S. Gong, Z. Ma, "High-performance green flexible electronics based on biodegradable cellulose nanofibril paper," *Nature Communications*, vol. 6, doi:10.1038/ncomms8170, 2015.
- [117] S. Thiemann, S.J. Sachnov, F. Pettersson, R. Bollström, R. Österbacka, P. Wasserscheid, J. Zaumseil, "Cellulose-Based Ionogels for Paper Electronics," *Advanced Functional Materials*, vol. 24, no. 5, pp. 625-634, doi:10.1002/adfm.201302026, 2014.
- [118] Edited by Theo G.M. Van De Ven, *Cellulose, Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications*, doi:10.5772/3470, 2013.

- [119] S.I. Jeong, M.D. Krebs, C.A. Bonino, J.E. Samorezov, S.A. Khan, E. Alsberg., "Electrospun Chitosan–Alginate Nanofibers with In Situ Polyelectrolyte Complexation for Use as Tissue Engineering Scaffolds," *Tissue Engineering Part A*, vol. 17, no. 1, doi:10.1089/ten.tea.2010.0086, 2010.
- [120] R. Baba, C.J. Angammana, S.H. Jayaram, L.T. Lim, "Electrospinning of Alginate and Poly-ethylene Oxide Blends Using Pulsed Electric Fields to Fabricate Chopped Nanofibres," in *ESA Annual Meeting on Electrostatics*, Charlotte, 2010.
- [121] C. Hu, R.H. Gong, F.L. Zhou, "Electrospun Sodium Alginate/Polyethylene Oxide Fibers and Nanocoated Yarns," *International Journal of Polymer Science*, vol. 2015, doi:10.1155/2015/126041, 2015.
- [122] O. Jeon, K.H. Bouhadir, J.M. Mansour, E. Alsberg, "Photocrosslinked alginate hydrogels with tunable biodegradation rates and mechanical properties," *Biomaterials*, vol. 30, no. 14, pp. 2724-2734, doi:10.1016/j.biomaterials.2009.01.034, 2009.
- [123] T.C. Mokhena, V. Jacobs, A.S. Luyt, "A review on electrospun bio-based polymers for water treatment," *eXPRESS Polymer Letters*, vol. 9, no. 10, pp. 839-880, doi:10.3144/expresspolymlett.2015.79, 2015.
- [124] C.D. Saquing, C. Tang, B. Monian, C.A. Bonino, J.L. Manasco, E. Alsberg, S.A. Khan, "Alginate–Polyethylene Oxide Blend Nanofibers and the Role of the Carrier Polymer in Electrospinning," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 52, no. 26, pp. 8692-8704, doi:10.1021/ie302385b, 2013.
- [125] C.A. Bonino, M.D. Krebs, C.D. Saquing, S.I. Jeong, K.L. Shearer, E. Alsberg, S.A. Khan, "Electrospinning alginate-based nanofibers: From blends to crosslinked low molecular weight alginate-only systems," *Carbohydrate Polymers*, vol. 85, no. 1, pp. 111-119, doi:10.1016/j.carbpol.2011.02.002, 2011.
- [126] A.A. Azeez, K.Y. Rhee, S.J. Park, D. Huia, "Epoxy clay nanocomposites – processing, properties and applications: A review," *Composites Part B: Engineering*, vol. 45, no. 1, pp. 308-320, doi:10.1016/j.compositesb.2012.04.012, 2013.
- [127] M.I. Aranguren, M.A. Mosiewicki, N.E. Marcovich, "Biopolymer Nanocomposites: Processing, Properties, and Applications," in *Spectroscopic Characterization of Renewable Nanoparticles and Their Composites*, New Jersey, John Wiley & Sons, 2013, doi:10.1002/9781118609958.ch21.

- [128] Z. Han, J. Zhanga, X. Yang, H. Zhu, W. Cao, "Synthesis and photoelectric property of poly (3-octylthiophene)/zinc oxide complexes," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, no. 2, pp. 194-200, doi:10.1016/j.solmat.2009.09.001, 2010.
- [129] S. Shao, K. Zheng, T. Pullerits, F. Zhang, "Enhanced Performance of Inverted Polymer Solar Cells by Using Poly(ethylene oxide)-Modified ZnO as an Electron Transport Layer," *ACS Applied Materials and interfaces*, vol. 5, pp. 380-385, doi:10.1021/am302408w, 2013.
- [130] K. Sonoda, Y. Moriya, H. Jantunen, "Dielectric property of Cu powder/polymer composites," *Materials Science-Poland*, vol. 29, no. 1, pp. 63-69, doi:10.2478/s13536-011-0011-y, 2011.
- [131] M. Grace, N. Chand, S.K. Bajpai, "Copper Alginate-Cotton Cellulose (CACC) Fibers with Excellent Antibacterial Properties," *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, vol. 4, no. 3, 2009.
- [132] N. Cioffi, L. Torsi, N. Ditaranto, G. Tantillo, L. Ghibelli, L. Sabbatini, T. Bleve-Zacheo, M. D'Alessio, P.G. Zambonin, E. Traversa, "Copper Nanoparticle/Polymer Composites with Antifungal and Bacteriostatic Properties," *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 21, pp. 5255–5262, doi:10.1021/cm0505244, 2005.
- [133] H. Palza, "Antimicrobial Polymers with Metal Nanoparticles," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 16, no. 1, pp. 2099-2116, doi:10.3390/ijms16012099, 2015.
- [134] J. Díaz-Visurraga, C. Daza, C. Pozo, A. Becerra, C. von Plessing, A. García, "Study on antibacterial alginate-stabilized copper nanoparticles by FT-IR and 2D-IR correlation spectroscopy," *International Journal of Nanomedicine*, vol. 7, pp. 3597-3612, doi:10.2147/IJN.S32648, 2012.
- [135] L.N. Shubha, P.M. Rao, "Temperature characterization of dielectric permittivity and AC conductivity of nano copper oxide-doped polyaniline composite," *Journal of Advanced Dielectrics*, vol. 06, no. 03, doi:10.1142/S2010135X16500181, 2016.
- [136] Azizurrahman, A.K. Jha, M.J. Akhtar, "Thermal and microwave dielectric properties of Cu/polyethylene oxide composite powder prepared by mechanical blending method," *Advanced Powder Technology*, vol. 26, no. 5, pp. 1281-1286, doi:10.1016/j.apr.2015.06.011, 2015.

- [137] S.K. Fullerton-Shirey, L.V.N.R. Ganapatibhotla, W. Shi, J.K. Maranas, "Influence of thermal history and humidity on the ionic conductivity of nanoparticle-filled solid polymer electrolytes," *Journal of Polymer Science Part B, Polymer Physics*, vol. 49, pp. 1496-1505, doi:10.1002/polb.22330, 2011.
- [138] M. Esch, V.L. Sukhorukov, M. Kurschner, U. Zimmermann, "Dielectric Properties of Alginate Beads and Bound Water Relaxation Studied by Electrorotation," *Biopolymers*, vol. 50, pp. 227-237, doi:10.1002/(SICI)1097-0282(199909)50:3<227::AID-BIP1>3.0.CO;2-Y, 1999.
- [139] A.M.El Sayed, S. El-Gamal, "Synthesis and investigation of the electrical and dielectric properties of Co₃O₄/(CMC+PVA) nanocomposite films," *Journal of Polymer Research*, vol. 22, no. 97, doi:10.1007/s10965-015-0732-4, 2015.
- [140] T. Sheela, R.F. Bhajantri, V. Ravindrachary, "Ionic conductivity studies in crystalline PVA/NaAlg polymer blend electrolyte doped with alkali salt KCl," in *AIP Conference Proceedings*, 2014, doi:10.1063/1.4872544.
- [141] S.S. Ibrahim, A.S. Ayesh,, "Electrical and optical properties of functionalized multiwalled carbon nanotubes/poly (3-octylthiophene)/polystyrene composites," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 28, no. 2, pp. 225-240, doi:10.1177/0892705713480517, 2013.
- [142] R. Ram, M. Rahaman, D.Khastgir, "Electrical properties of polyvinylidene fluoride (PVDF)/multi-walled carbon nanotube (MWCNT) semi-transparent composites: Modelling of DC conductivity," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 69, pp. 30-39, doi:10.1016/j.compositesa.2014.11.003, 2015.
- [143] K. Goswami, A.E. Daugaard, A.L. Skov, "Dielectric properties of ultraviolet cured poly(dimethyl siloxane) sub-percolative composites containing percolative amounts of multi-walled carbon nanotubes," *RSC Advances*, no. 17, pp. 12792-12799, doi:10.1039/c4ra14637a, 2015.
- [144] C.R. Biswal, K. Mishra, P.L. Nayak, "Preparation and characterization of MWCNT with poly (Meta-toluidine) polymer composite for electrical properties," *International Journal of Applied Engineering Research*, vol. 11, no. 2, pp. 976-979, 2016.

- [145] H.J. Salavagione, A.M. Díez-Pascual, E. Lázaro, S. Verab, M.A. Gómez-Fatoua , "Chemical sensors based on polymer composites with carbon nanotubes and graphene: the role of the polymer," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 35, pp. 14289-14328, doi:10.1039/c4ta02159b, 2014.
- [146] N. Hu, Z. Masuda, C. Yan, G. Yamamoto, H. Fukunaga, T. Hashida, "The electrical properties of polymer nanocomposites with carbon nanotube fillers," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 21, doi:10.1088/0957-4484/19/21/215701, 2008.
- [147] S. Bastani, M.K. Darani, "Carbon Nanotube-Based UV-Curable Nanocomposite Coatings," in *Carbon Nanotubes*, 2016, doi:10.5772/62507, doi:10.5772/62507.
- [148] D. Bikiaris, "Microstructure and Properties of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites," *Materials*, vol. 3, no. 4, pp. 2884-2946, doi:10.3390/ma3042884, 2010.
- [149] S.G. Bachhav, D.R. Patil, "Synthesis and Characterization of Polyaniline-Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites and Its Electrical Percolation Behavior," *American Journal of Materials Science*, vol. 5, no. 4, pp. 90-95, doi:10.5923/j.materials.20150504.03, 2015.
- [150] G.A. Evingür, Ö. Pekcan, "Optical, Mechanical, and Electrical Properties of Polymer Composites Doped by Multiwalled Carbon Nanotubes," in *Carbon nanotubes*, Intech, 2015, doi:10.5772/63054.
- [151] Q. Li, Q.Z. Xue, X.L. Gao, Q.B. Zheng, "Temperature dependence of the electrical properties of the carbon nanotube/polymer composites," *eXPRESS Polymer Letters*, vol. 3, no. 12, pp. 769–777, doi:10.3144/expresspolymlett.2009.95, 2009.
- [152] D. Gupta, T.J.K. Brenner, S. Albert-Seifried, M.J. Lee, M. Heeney, I. McCulloch, H. Sirringhaus, "Photoconductivity anisotropy study in uniaxially aligned polymer based planar photodiodes," *Organic Electronics*, vol. 13, no. 1, pp. 36-42, doi:10.1016/j.orgel.2011.08.034, 2012.
- [153] E. Kim, H.W. Leea , "Photo-induced electrical switching through a mainchain polymer," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, pp. 1384-1389, doi:10.1039/B517175J, 2006.

- [154] K.R. Girijan, E. Purushothaman, "Synthesis and photoinduced conductivity changes of polyesters with ortho-hydroxyazo groups," *Indian Journal of Chemical Technology*, vol. 15, pp. 197-200, 2008.
- [155] B. Škipina, A. S. Luyt, L. Csóka, V. Đoković, D. Dudić, "Generation of Photo Charge in Poly(athyleneimine)-TiO₂-Anthocyanin Modified Papers Conditioned at Different Humidities," *Dyes and Pigments*, vol. 149, pp. 51-58, 2017.
- [156] Benxin Wu, Yung C. Shina, "Absorption coefficient of aluminum near the critical point," *APPLIED PHYSICS LETTERS*, vol. 89, pp. 111902, doi:10.1063/1.2352804, 2006.
- [157] T. C. Wilson, "Photoconductivity of Metal Films," *Physics Review*, vol. 55, no. 316, doi:10.1103/PhysRev.55.316.2, 1939.
- [158] L. Heijne, "PHYSICAL PRINCIPLES OF PHOTOCONDUCTIVITY," *PHILIPS TECHNICAL REVIEW*, vol. 25, no. 5, pp. 120-131, 1964.
- [159] K. Yoshino, X. Hong Yin, K. Muro, S. Kiyomatsu, S. Morita, A. A. Zakhidov, T. Noguchi, T. Ohnishi, "Marked Enhancement of Photoconductivity and Quenching of Luminescence in Poly(2,5-dialkoxy-p-phenylene vinylene) upon C₆₀ Doping," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 2, doi:10.1143/JJAP.32.L357, 1993.
- [160] R. L. Petritz, "Theory of Photoconductivity in Semiconductor Films," *Physics Review*, vol. 104, no. 1508, doi:10.1103/PhysRev.104.1508, 1956.
- [161] N. E. Geacintov, M. Pope, "Intrinsic photoconductivity in organic crystals," *Solid State Communications*, vol. 7, no. 11, 1969.
- [162] A. Gilbert, J. Baggott, *Essentials of Molecular Photochemistry*, Oxford: Blackwell Scientific Publications, doi:10.1002/ange.19911031143, 1991.
- [163] E.B. Priestley, A. Haug, "Phosphorescence Spectrum of Pure Crystalline Naphthalene," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 49, no. 2, doi:10.1063/1.1670118, 2003.
- [164] V. Balzani, P. Ceroni, A. Juris, *Photochemistry and Photophysics: Concepts, Research, Applications*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014.
- [165] U. Noomnarm, R.M. Clegg, "Fluorescence lifetimes: fundamentals and

- interpretations.," *Photosynthesis Research*, vol. 101, pp. 181–194, doi:10.1007/s11120-009-9457-8, 2009.
- [166] G. Malliaras, R. Friend, "An Organic Electronics Primer," *Physics Today*, vol. 58, no. 5, doi:10.1063/1.1995748, 2005.
- [167] R. Balint, N.J.Cassidy, S.H.Cartmell, "Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering," *Acta Biomaterialia*, vol. 10, no. 6, doi:10.1016/j.actbio.2014.02.015, 2014.
- [168] H. Bässler, "Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study," *Basic Solid State Physics*, vol. 175, no. 1, pp. 15-56, doi:10.1002/pssb.2221750102, 1993.
- [169] S.V. Novikov, "Charge-carrier transport in disordered polymers," *Journal of Polymer Science Part B, Polymer physics*, vol. 41, no. 21, pp. 2584-2594, doi:10.1002/polb.10643, 2003.
- [170] D.H. Dunlap, P.E. Parris, V.M. Kenkre, "Charge-Dipole Model for the Universal Field Dependence of Mobilities in Molecularly Doped Polymers.," *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 3, pp. 542-545, doi:10.1103/PhysRevLett.77.542, 1996.
- [171] P.E. Parris, V.M. Kenkre, D.H. Dunlap, "Nature of Charge Carriers in Disordered Molecular Solids:," *Physical Review letters*, vol. 87, no. 12, doi:10.1103/PhysRevLett.87.126601, 2001.
- [172] W. Brütting, *Physics of Organic Semiconductors*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [173] N. Karl, "Charge carrier transport in organic semiconductors," *Synthetic Metals*, vol. 133, pp. 649-657, doi:10.1016/S0379-6779(02)00398-3, 2003.
- [174] A. Miller, E. Abrahams, "Impurity Conduction at Low Concentrations," *Physical Review*, vol. 120, no. 3, pp. 745-755, 1960.
- [175] N. Craciun, J. Wildeman, P.W. Blom, "Universal Arrhenius Temperature Activated Charge Transport in Diodes from Disordered Organic Semiconductors," *Physical Review Letters*, vol. 100, no. 5, doi:10.1103/PhysRevLett.100.056601, 2008.
- [176] P.E. Parris, D.H. Dunlap, V.M. Kenkre, "Energetic Disorder, Spatial Correlations, and the High-Field Mobility of Injected Charge Carriers in Organic Solids," *Physica Status*

- Solidi (b), vol. 218, no. 1, pp. 47-53, doi:10.1002/(SICI)1521-3951(200003)218:1, 2000.
- [177] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Brédas, M. Lögdlund, W.R. Salaneck, "Electroluminescence in conjugated polymers," *Nature*, vol. 397, pp. 121-128, doi:10.1038/16393, 1999.
- [178] M. Castellani, D. Berner, "Competition between excitons and exciplexes: Experiments on multilayered organic light emitting diodes," *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 2, doi:10.1063/1.2757204, 2007.
- [179] M. Knupfer, "Exciton binding energies in organic semiconductors," *Applied Physics A*, vol. 77, no. 5, pp. 623–626, doi:10.1007/s00339-003-2182-9, 2003.
- [180] S.F. Alvarado, P.F. Seidler, D.G. Lidzey, and D.D.C. Bradley, "Direct Determination of the Exciton Binding Energy of Conjugated Polymers Using a Scanning Tunneling Microscope," *Physical Review Letters*, vol. 81, no. 5, doi:10.1103/PhysRevLett.81.1082, 1998.
- [181] T. Förster, "Transfer Mechanisms of Electronic Excitation Energy," *Radiation Research Supplement*, vol. 2, pp. 326-339, doi:10.2307/3583604, 1960.
- [182] D.L. Dexter, "A Theory of Sensitized Luminescence in Solids," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, no. 5, doi:10.1063/1.1699044, 1953.
- [183] ChemWiki, "Dexter Energy Transfer," [Online]. Available: http://chemwiki.ucdavis.edu/Theoretical_Chemistry/Fundamentals/Dexter_Energy_Transfer.
- [184] H.R. Kerp, H. Donker, R.B.M. Koehorst, T.J. Schaafsma, E.E. van Faassen, "Exciton transport in organic dye layers for photovoltaic applications," *Chemical Physics Letters*, vol. 298, doi:10.1016/S0009-2614(98)01217-2, 1998.
- [185] J. Mijovic, B. Fitz, "Dielectric spectroscopy of reactive polymers," *Applications of dielectric relaxation spectroscopy*, 1998.
- [186] S. Pfeifer, S.H. Park, P.R. Bandarua, "Modeling the Relative Dielectric Permittivity

- and Impedance," *ECS Solid State Letters*, vol. 2, no. 1, doi:10.1149/2.006301ssl, 2012.
- [187] G. Polizos, E. Tuncer, V. Tomer, I. Sauers, C.A. Randall, E. Manias, "Dielectric Spectroscopy of Polymer-Based Nanocomposite Dielectrics with Tailored Interfaces and Structured Spatial Distribution of Fillers," in *Nanoscale Spectroscopy with Applications*, Boca Raton, CRC Press, 2013, pp. 10.1201/b15615-4.
- [188] Edited by F. Kremer, A. Schönhal, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Berlin: Springer-Verlag, 2003.
- [189] M.T. Connor, S. Roy, T.A. Ezquerra, F.J B. Calleja, "Broadband ac conductivity of conductor-polymer composites," *Physical Review B*, vol. 57, no. 4, doi:10.1103/PhysRevB.57.2286, 1998.
- [190] D. van der Putten, J. T. Moone, H. B. Brom, J. C. M Brokken-Zijp, A. J. Michels, "Evidence for superlocalization on a fractal network in conductive carbon-black-polymer composites," *Physical review letters*, vol. 69, pp. 494, doi:10.1103/PhysRevLett.69.494, 1992.
- [191] P. Sheng, E. K. Sichel, J. I. Gittleman, "Fluctuation-Induced Tunneling Conduction in Carbon-Polyvinylchloride Composites," *Physical review letters*, vol. 40, p. 1197, 1978.
- [192] Edited by J.D. Menczel, R.B. Prime, *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
- [193] F. Dimroth, M. Grave, P. Beutel, U. Fiedeler, C. Karcher, T.N.D. Tibbits, E. Oliva, G. Siefer, M. Schachtner, A. Wekkeli, "Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency," *Progress in Photovoltaics*, vol. 22, no. 3, pp. 277-282, doi:10.1002/pip.2475, 2014.
- [194] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B.F.E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers," *Nature Chemistry*, vol. 6, pp. 242–247, doi:10.1038/nchem.1861, 2014.
- [195] R. Janssen, *Introduction to polymer solar cells*, Eindhoven: Departments of Chemical Engineering & Chemistry and Applied Physics, Eindhoven University of Technology,

- 2005.
- [196] P. Atkins, J. de Paula, J. Keeler, Atkins' Physical Chemistry, Eleventh Edition, London: Oxford University Press, 2017.
- [197] G. Calogero, J.H. Yum, A. Sinopoli, G. Di Marco, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, "Anthocyanins and betalains as light-harvesting pigments for dye-sensitized solar cells," *Solar Energy*, vol. 86, no. 5, pp. 1563-1575, doi:10.1016/j.solener.2012.02.018, 2012.
- [198] G.N. Gol'tsman, O. Okunev, G. Chulkova, A. Lipatov, A. Semenov, K. Smirnov, B. Voronov, A. Dzardanov, "Picosecond superconducting single-photon optical detector," *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 6, doi:10.1063/1.1388868, 2001.
- [199] M.R. Derrick, D.C. Stulik, J.M. Landry, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, Los Angeles: The J. Paul Getty Trust, 1999.
- [200] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*, Weinheim: VCF, 1995.
- [201] R.J. Markovich, C. Pidgeon, "Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Applications in Pharmaceutical Sciences," *Pharmaceutical research*, vol. 8, no. 6, pp. 663-675, 1991.
- [202] M.N. Dole, P.A. Patel, S.D. Sawant, P.S. Shedpure, "Advance applications of fourier transform infrared spectroscopy," *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, vol. 7, no. 2, pp. 159-166, 2011.
- [203] H. Yoshida, B. Ranby, "Electron Spin Resonance Study of Oriented Polypropylene," *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 19, no. 72, 1965.
- [204] P. O'Neill, C. Birkinshaw, J.J. Leahy, R. Barklie, "The role of long lived free radicals in the ageing of irradiated ultra high molecular weight polyethylene," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 63, pp. 31-39, 1999.
- [205] B. Škipina, D. Grujić, A.S. Luyt, D. Dudić, "Fotodielektrične osobine i provodni temperaturski koeficijenti poliesterskog vlakna," in *XI Conference of Chemists, Technologists and Environmentalists of Republic of Srpska*, Teslić, 2016.
- [206] J. Mecheels, *Körper - Klima - Kleidung : Wie funktioniert unsere Kleidung?*, Berlin:

- Schiele & Schön, 1998.
- [207] J.W.S. Hearle, W.E. Morton, *Physical Properties of Textile Fibres*, 4th Edition, Cambridge: Woodhead Publishing, 2008.
- [208] B. Škipina, Z. Kukrić, M. Milošević, A.S. Luyt, D. Dudić, "Enhancement of the surface dielectric and photodielectric properties of low density polyethylene by adding emodin," *Contemporary Materials*, vol. 9, no. 1, pp. 96-105, doi:10.7261/comen1801096s, 2018.
- [209] J. Gulmine, P. Janissek, H. Heise, L. Akcelrud, "Polyethylene characterization by FTIR," *Polymer Testing*, vol. 21, no. 5, pp. 557 - 563, doi:10.1016/S0142-9418(01)00124-6, 2002.
- [210] A.A. Ashraf, "FTIR & UV-Vis analysis of Polymer (Polystyrene, LDPE) samples," doi:10.13140/2.1.3819.0880, 2014.
- [211] D. Singh, M.S.M. Rawat, A. Semalty, M. Semalty, "Emodin–phospholipid complex," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 108, no. 1, pp. 289–298, doi:10.1007/s10973-011-1759-3, 2012.
- [212] S.T. Saito, G.Silva, C. Pungartnik, M. Brendel, "Study of DNA–emodin interaction by FTIR and UV–vis spectroscopy," *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol. 111, pp. 59-63, doi:10.1016/j.jphotobiol.2012.03.012, 2012.
- [213] M.P. Molaba, D. Dudić, A.S. Luyt, "Influence of the presence of medium-soft paraffin wax on the morphology and properties of iPP/silver nanocomposites," *eXPRESS Polymer Letters*, vol. 9, no. 10, doi:10.3144/expresspolymlett.2015.82, 2015.
- [214] X. Qiu, S. Hu, "'Smart' Materials Based on Cellulose: A Review of the Preparations, Properties, and Applications," *Materials*, vol. 6, no. 3, pp. 738-781, doi:10.3390/ma6030738, 2013.
- [215] M.C. Barr, J.A. Rowehl, R.R. Lunt, J. Xu, A. Wang, C.M. Boyce, S.G. Im, V. Bulović, K.K. Gleason, "Direct Monolithic Integration of Organic Photovoltaic Circuits on Unmodified Paper," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 31, pp. 3500-3505, doi:10.1002/adma.201101263, 2011.

- [216] R.W. Glazebrook, A. Thomas , "Solar energy conversion via a photodielectric effect," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, vol. 78, no. 12, pp. 2053-2065, doi:10.1039/F29827802053, 1982.
- [217] A. L. D. Dudić, "Monolayer polymer photo cell stimulated by alternating voltage". Serbia Patent P-2015/0529, 10 08 2015.
- [218] D. Duca, C. Farrugia, "Development And Validation Of HPLC-PDA Assay Method Of Frangula Emodin," *Mediterranean Journal Of Chemistry*, vol. 5, no. 2, pp. 374-386, doi:10.13171/mjc52/016030217/duca, 2016.
- [219] H.T. Sahin, M.B. Arslan, "A Study on Physical and Chemical Properties of Cellulose Paper Immersed in Various Solvent Mixtures," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 9, no. 1, pp. 78–88, doi:10.3390/ijms9010078, 2008.
- [220] G. Torgovnikov, "Dielectric properties of wood and wood-based material," in *Dielectric properties of wood and wood-based material*, Berlin, Springer-Verlag, 1993, pp. 135-159, doi:10.1007%2F978-3-642-77453-9_8.
- [221] D. Valtakari, M. Stepien, J. Haapanen, H. Teisala, M. Tuominen, J. Kuusipalo, J. Mäkelä, M. Toivakka, J.J. Saarinen, "Planar fluidic channels on TiO₂ nanoparticle coated paperboard," *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, vol. 31, no. 2, pp. 232-238, doi:10.3183/NPPRJ-2016-31-02-p232-238, 2016.
- [222] P. Tiwana, P. Docampo, M.B. Johnston, H.J. Snaith, L.M. Herz, "Electron mobility and injection dynamics in mesoporous ZnO, SnO₂, and TiO₂ films used in dyesensitized solar cells," *ACS Nano*, vol. 5, no. 6, pp. 5158–5166, doi:10.1021/nn201243y, 2011.
- [223] E. Rowicka, D. Kashyn, M.A. Reagan, T. Hirano, P.B. Paramonov, I. Dolog, R.R. Mallik, S.F. Lyuksyutov, "Influence of Water Condensation on Charge Transport and Electric Breakdown Between an Atomic Force Microscope Tip, Polymeric, and (Semiconductor) CdS Surfaces," *Current Nanoscience*, vol. 4, no. 2, pp. 166 - 172, doi:10.2174/157341308784340868, 2008.
- [224] N.J. Cherepy, G.P. Smestad, M. Grätzel, J.Z. Zhang, "Ultrafast Electron Injection: Implications for a Photoelectrochemical Cell Utilizing an Anthocyanin Dye-Sensitized TiO₂ Nanocrystalline Electrode," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 45, pp. 9342–9351, doi:10.1021/jp972197w, 1997.

- [225] Q. Dai, J. Rabani, "Photosensitization of nanocrystalline TiO₂ films by pomegranate pigments with unusually high efficiency in aqueous medium," *Chemical Communications*, no. 20, doi:10.1039/b106197f, 2001.
- [226] A. Calzolari, S. Monti, A. Ruini, A. Catellani, "Hydration of cyanin dyes," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 132, no. 11, doi:10.1063/1.3352380, 2010.
- [227] A. S. Luyt, B. Škipina, L. Csóka, D. Dudić, "Charge-trapping capability and AC conductivity at different humidities of poly(ethyleneimine)-TiO₂-anthocyanin modified cellulose fibres," *Wood Science and Technology*, vol. 52, no. 3, pp. 637–651, doi:10.1007/s00226-018-0994-1, 2018.
- [228] C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant, "Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics," *Advanced Materials*, vol. 14, no. 2, pp. 99-116, doi:10.1002/1521-4095(20020116)14:2<99::AID-ADMA99>3.0.CO;2-9, 2002.
- [229] B. Sun, W. Hong Z. Yan, H. Aziz, Y. Li, "Record High Electron Mobility of 6.3 cm²V⁻¹s⁻¹ Achieved for Polymer Semiconductors Using a New Building Block," *Advanced Materials*, vol. 26, no. 17, pp. 2636-2642, doi:10.1002/adma.201305981, 2014.
- [230] V. Albrecht, A. Janke, E. Németh, S. Spang, G. Schubert, F. Simon, "Some aspects of the polymers' electrostatic charging effects," *Journal of Electrostatics*, vol. 67, no. 1, pp. 7-11, doi:10.1016/j.elstat.2008.10.002, 2009.
- [231] A.K. Jonscher, "An electrochemical model of low-frequency dispersion," *Journal of Materials Science*, vol. 30, no. 10, pp. 2491–2495, doi:10.1007/BF00362124, 1995.
- [232] S. Vishn, *Handbook of plastics testing technologies*, New York: Wiley Intersciences, 1984.
- [233] M. Mohiuddin, S.V. Hoa, "Temperature dependent electrical conductivity of CNT–PEEK composites," *Composites Science and Technology*, vol. 72, no. 1, pp. 21-22, doi:10.1016/j.compscitech.2011.08.018, 2011.

Biografija

Mr Blanka Škipina je rođena 3. 1. 1976. godine u Kotor-Varošu, gdje je završila osnovnu i srednju školu. PMF u Banjaluci - odsjek fizika, upisala je 1998, a diplomirala 2002. godine, sa temom PROVODLJIVOST ZRNA I GRANICE ZRNA U POLIKRISTALNOJ MAGNEZIJUMOVOJ SOLI VOLFRAMFOSFORNE KISELINE. Prosječna ocjena osnovnih studija je 8,63. Školske 2003/04. godine upisala je magistarske studije na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu, gdje je magistrirala 2009. godine sa temom UTICAJ ČAĐI NA PROVODNOST I DIELEKTRIČNE OSOBINE POLIETILENA NISKE GUSTINE. Prosječna ocjena magistarskih studija je 9,20. Školske 2013/14. godine upisala je doktorske studije na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu.

U redovnom je radnom odnosu od 2003. godine kao asistent, a od 2010. kao viši asistent na Katedri za Fiziku Tehnološkog fakulteta Univerziteta u Banjaluci na predmetima Tehnička fizika, Tehnička fizika 1 i Tehnička fizika 2.

Njen naučni rad je iz oblasti fizike kondenzovane materije gdje je do sada objavila 23 naučna rada, od toga 13 u časopisima međunarodnog značaja i 10 puta je naučne rezultate saopštila na naučnim skupovima. U koautorstvu je objavila 2 univerzitetska udžbenika.

Blanka Škipina je stalno nastanjena u Banjaluci, udata je i majka dvoje djece.

Spisak publikacija

Radovi u međunarodnim časopisima:

1. **B. Škipina**, A. S. Luyt, L. Csóka, V. Đoković, D. Dudić, Generation of photo charge in poly(ethyleneimine)-TiO₂-anthocyanin modified pappers conditioned at different humidities, *Dyes and Pigments* 149 (2018) pp. 51-58, DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.08.064

[M21a, IF=3.417]

2. **Škipina B.**, Mirjanić D., Vučenović S., Šetrajčić J., Šetrajčić I., Šetrajčić-Tomić A., Pelemiš S., Markoski B., Selective IR absorption in molecular nanofilms, *OPTICAL MATERIALS*, (2011), vol. 33 br. 11, pp. 1578-1584, DOI: 10.1016/j.optmat.2011.04.008

[M21a, IF=2.023]

3. A. S. Luyt, **Blanka Škipina**, L Csóka, D Dudić, Charge-trapping capability and AC conductivity at different humidities of poly (ethyleneimine)–TiO₂–anthocyanin-modified cellulose fibres, *Wood Science and Technology* (2018) 52:637. DOI: 10.1007/s00226-018-994-1, Online ISSN1432-5225

[M21a, IF=1.509]

4. Dudić D., **Škipina B.**, Dojčilović J., Novaković L., Kostoski D., Effect of charge trapping on the electrical conductivity of low-density polyethylene-carbon black composites, *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE*, (2011), vol. 121 br. 1, pp. 138-143, DOI: 10.1002/app33421

[M21, IF=1.289]

5. **B. Škipina**, D. Dudić, D. Kostoski, J. Dojčilović, Dielektrične osobine kompozita polietilena niske gustine i čađi, Hem. Ind. 64 (3) pp. 187-191 (2010)
DOI: 10.2298/hemind091221035s
[M23]
6. **B. Škipina**, T. Čajkovski, M. Davidović, D. Čajkovski, V. Likar-Smiljanić and U. B. Mioč, Conductivity of grains and grain boundaries in polycrystalline heteropoly acid salts, Materials Science Forum Vol. 494, pp. 101-106, (2005)
[M23]
7. **B. Škipina**, Z. Kukrić, M. Milošević, A. S. Luyt, D. Dudić, Enhancement of the surface dielectric and photodielectric properties of low density polyethylene by adding emodin, Contemporary Materials, IX-1 (2018)
DOI: 10.7261/comen1801096s
[M23]
8. Vučenović S, **Škipina B.**, Grujić T. Šetrajčić J., Refractive properties of molecular crystalline superlattices, Journal of nonlinear optical physics and materials, (2013), vol. 22 DOI: 10.1142/s0218863513500288
[M22, IF=0.33]
9. D. Rodić, **Škipina B.**, Pelemiš S., Jaćimovski S. Šetrajčić J., Selective infrared absorptio and refraction of symmetrical two-layered molecular nanofilms, OPTICA APPLICATA (2013), vol. 43 br. 4, pp. 641-649 DOI: 10.5277/oa130402
[M22, IF=0.643]
10. Šetrajčić J., Markoski B., Rodić D., Pelemiš S., Vučenović S., **Škipina B.**, Mirjanić D., Absorption features of symmetric molecular nanofilms, NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY LETTERS (2013), vol. 5 br. 4 , pp. 493-497, DOI: 10.1166/nnl.2013.1559

[M22, IF=1.45]

11. S. Armaković, S. J. Armaković, S. S. Pelemiš, **B. Škipina**, I. Hut, Transport properties of pentacene, hexacene and their BN analogues, Contemporary Materials, VII-1 (2016) DOI: 10.7251/comen1601037a

[M23]

12. Vučenović S., Šetrajčić J., Markoski B., Mirjanić D., Pelemiš S., **Škipina B.**, Changes in optical properties of molecular nanostructures, ACTA PHYSICA POLONICA A, (2010), vol. 117 br. 5, pp. 764-767

[M23]

13. Šetrajčić J., Ilić D., Markoski B., Šetrajčić A., Vučenović S., Mirjanić D., **Škipina B.**, Pelemiš S., Adaption and application of green function method to research on molecular ultrathin film optical properties, PHYSICA SCRIPTA, (2009), vol. T135 br. 014043 DOI: 10.1088/0031-8949

[M23]

14. S. M. Vučenović, J. P. Šetrajčić, D. Lj. Mirjanić and **B.Škipina**, Boundery influence on permittivity in molecular films, Acta Physica Polonica A, 112, pp. 963-968 (2007).

[M23]

Radovi u zbornicima međunarodnih konferencija štampani u cjelosti:

1. S. Pelemiš, **B. Škipina**, D. Lj. Mirjanić, I. Hut, Biomedical application and nanotoxicity of nanostructured materials, Proceedings of Cotemporary Materials, pp. 31-37. (Banja Luka, 2015)

[M33]

2. J. P. Šetrajčić, D. Rodić, A. J. Šetrajčić, S. S. Pelemiš, S. M. Vučenović, **B. Škipina**, Dielectric and optical properties of symmetrically perturbed molecular crystalline nanofilms, IV međunarodni kongres „Inženjerstvo, ekologija i materijali u procesnoj industriji“, Jahorina 2015

[M33]

3. **Škipina B.**, Pelemiš S., Vučenović S., New dielectric nanofilms for optical application, Proceedings of Contemporary Materials, (Banja Luka, 2014), pp. 113-121.

[M33]

4. **Škipina B.**, Vučenović S., Džambas D., Šetrajčić J., Optičke karakteristike asimetričnog nanofilma, Proceedings of Contemporary Materials, (Banja Luka, 2013)

[M33]

5. J. Šetrajčić, N. Delić, I. Šetrajčić, D. Rodić, S. Armaković, A. Šetrajčić-Tomić, S. Pelemiš, **B. Škipina**, Changes in optical characteristic of dielectric nanofilm structures in relation to bulk ones, IEEE –Electron Devices Society, Proceedings of MIEL Conference (Niš, 2012), pp. 125-128.

[M33]

6. Vučenović S., Pelemiš S., **Škipina B.**, Markoski B., Mirjanić D., Šetrajčić J., Eksitoni u višeslojnim materijalima-superrešetkama, Proceedings of Contemporary Materials, (Banja Luka, 2010), pp. 137-148.

[M33]

Radovi u zbornicima domaćih konferencija štampani u cjelosti:

1. **B. Škipina**, D. Grujić, A. S. Luyt and D. Dudić, Fotodielektričke osobine i provodni temperaturski koeficijenti poliesterskog vlakna, XI CONFERENCE OF CHEMISTS, TECHNOLOGISTS AND ENVIRONMENTALISTS OF REPUBLIC OF SRPSKA, Teslić, 2016
[M63]
2. S. Vučenović, **B.Škipina**, S.S.Pelemiš, D.Rodić, I.J.Šetrajčić, S.Armaković, J.P.Šetrajčić, Neke optičke karakteristike simetrično perturbovanih 4-slojnih kristalnih ultra-tankih filmova, Zbornik radova X Naučno-stručni simpozij MNM Zenica, pp. 297-303 (2014).
[M63]
3. S.M.Vučenović, S.S.Pelemiš, **B.Škipina**, D.Lj.Mirjanić and J.P.Šetrajčić, Absorption characteristics of ultrathin nonmetallic film-structures, 7th MNM, Zenica (BiH) 2008.
[M63]
4. S.M.Vučenović, J.P.Šetrajčić, **B.Škipina**, S.S.Pelemiš and D.Lj.Mirjanić, Changes of the optical properties in non-metallic nanostructured films, 7th MNM, Zenica (BiH) 2008.
[M63]

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Бланка Шкипина

Број индекса 2017/8018

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Фотодиелектричне особине полимера и полимерних композита

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 16.10.2018.



**Изјава о истоветности штампане и електронске
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора _____ Бланка Шкипина _____

Број индекса _____ 2017/8018 _____

Студијски програм ___Физика_кондензоване_материје_и_статистичка_физика___

Наслов рада ___Фотодиелектричне_особине_полимера_и_полимерних_композита

Ментор _____ др Душко Дудић _____

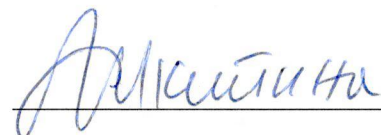
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, 16. 10. 2018.



Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Фотодиелектричне особине полимера и полимерних композита

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

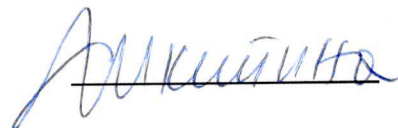
Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
- ☒ 3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, 16.10.2018.



1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.