



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

VÝVOJ SENZORICKÉ PLATFORMY PRO STUDIUM FYZIOLOGICKÝCH FUNKCÍ BUNĚK

DEVELOPMENT OF A SENSING PLATFORM FOR THE STUDY OF PHYSIOLOGICAL FUNCTIONS OF
LIVING CELLS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Aneta Marková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Mgr. Martin Vala, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1145/2017
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Aneta Marková**
Studijní program: Chemie pro medicínské aplikace
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **doc. Mgr. Martin Vala, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Název diplomové práce:

Vývoj senzorické platformy pro studium fyziologických funkcí buněk

Zadání diplomové práce:

Cílem práce bude vyvinout senzorickou platformu na bázi organického elektrochemického tranzistoru pro studium fyziologických funkcí živočišných buněk. Práce se bude soustředit na přípravu vhodného elektrodového systému a na optimalizaci vlastností vrstvy organického polovodiče.

Termín odevzdání diplomové práce: 7.5.2018

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Aneta Marková
student(ka)

doc. Mgr. Martin Vala, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Cílem práce bylo vyvinout senzoričnou platformu na bázi organického elektrochemického tranzistoru (OECT). Hlavní pozornost byla soustředěna na přípravu vhodného elektrodového systému a na optimalizaci vlastností vrstvy organického polovodiče. Jako podložky byly zvoleny komerční skleněné substráty s integrovanými elektrodami z oxidu india a cínu. Tenké vrstvy byly připravovány rotačním litím z organického polovodiče poly(3,4-ethylenedioxythiofenu):poly(styrensulfony) (PEDOT:PSS). Studovány byly čtyři vybrané formulace tiskových inkoustů. Byly připraveny tenké vrstvy o různé tloušťce, u nichž byl sledován vliv tloušťky vrstvy a poměru šířky a délky vodivého kanálu na transkonduktanci. Byla řešena degradace elektrodového systému pomocí galvanického pokovování zlatem. Pozornost byla také věnována modifikacím materiálu PEDOT:PSS. Bylo zjištěno, že optimální tloušťka vrstvy pro použití v senzorech je přibližně 150 nm. Snížením sériového odporu pomocí stříbrné pasty byla pro vzorek Ink 2 zjištěna transkonduktance 23 mS, pro vzorek Ink 3 pak byla transkonduktance 44 mS. Senzorické platformy vykazující tyto hodnoty jsou již použitelné pro detekci fyziologických funkcí elektrogenických buněk, např. kardiomyocytů.

ABSTRACT

The aim was to develop a sensing platform on the base of organic electrochemical transistor (OECT). The focus was on the preparation of proper electrode system and on optimization of properties of thin layer of organic semiconductor. As a base, commercial glass substrates with integrated indium-tin oxide electrodes were chosen. Thin layers were prepared from organic semiconductor poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) by spin-coating. Four formulations of material were studied. Layers with different thickness were prepared and the dependence of transconductance on the thickness of the layer and ratio of width and length was observed. The degradation of electrode system was solved by galvanic plating with gold. Attention was also paid to modifications to PEDOT:PSS. It has been found that the optimal layer thickness for use in sensors is approximately 150 nm. By reducing the series resistance by using a silver paste, the transconductance of 23 mS was obtained for the Ink 2, for the Ink 3 the transconductance was 44 mS. Sensoric platforms with these transconductances can be used for detection of physiological functions of electrogenic cells, e.g. cardiomyocytes.

KLÍČOVÁ SLOVA

Bioelektronika, senzory, biosenzory, organický elektrochemický tranzistor, polovodivé polymery, PEDOT:PSS, sekundární dopování, charakterizace, degradace, senzoričká platforma

KEY WORDS

Bioelectronics, sensor, biosensor, organic electrochemical transistor, conducting polymer, PEDOT:PSS, secondary doping, characterization, degradation, sensing platform

MARKOVÁ, A. *Vývoj senzorické platformy pro studium fyziologických funkcí buněk*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 49 s. Vedoucí diplomové práce doc. Mgr. Martin Vala, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala vedoucímu mé diplomové práce, doc. Mgr. Martinu Valovi, Ph.D. za spoustu cenných a odborných rad, čas a vstřícný přístup. Také panu Ing. Stanislavu Stříteskému za ochotu, trpělivost, cenné rady a pomoc s experimentální částí práce. Oběma bych také ráda poděkovala za celkovou podporu ve studiu a za možnost podílet se na publikační činnosti týmu.

OBSAH

1 Úvod	6
2 Teoretická část	8
2.1 Organické tenkovrstvé tranzistory	8
2.2 Organické elektrochemické tranzistory	10
2.3 Polovodivé polymery	13
2.4 Modifikace polymerní vrstvy	16
2.5 Stabilita elektrodového systému OECT	18
3 Experimentální část	20
3.1 Použité materiály a přístroje	20
3.2 Příprava vícevrstevných vzorků	21
3.3 Úprava elektrodového systému	22
3.4 Specifika přípravy vzorků Ink 4	23
3.5 Měření OECT charakteristik	24
4 Výsledky a diskuze	26
4.1 Modifikace materiálu PEDOT:PSS	26
4.2 Vliv tloušťky vrstvy na odezvu elektrického signálu	29
4.3 Stálost vícevrstevných vzorků	30
4.4 Charakterizace OECT	34
4.5 Optimalizované OECT	38
5 Závěr	40
6 Seznam použité literatury	43
7 Seznam zkratk a symbolů	48

1 ÚVOD

V současné době je stále více vyvíjen tlak na vývoj nových léčiv a řešení v oblasti jejich testování s cílem vyvinout léčivo, které bude šetrnější a účinnější pro cílový organismus. Vyvíjejí se léčiva s cílenou distribucí, s prodlouženou dobou účinku, se zpožděným nástupem účinku a s mnoho dalšími modifikacemi šitými na míru dané aplikaci. Do popředí se také dostává tzv. personalizovaná medicína neboli vývoj léčiva pro konkrétního pacienta. Ale ať už se jedná o jakoukoliv aplikaci a modifikaci, každé léčivo musí projít zdlouhavou fází výzkumu, vývoje a testování. Součástí tohoto procesu je farmakologický screening a preklinické testy, při kterých se nejprve in vitro testuje účinnost a selektivita léčivé látky na molekulární, buněčné a orgánové úrovni, a poté i na úrovni celého organismu a in vivo testování včetně toxikologických testů. K těmto testům jsou využívány různé modelové organismy, ať už ve formě buněčných a tkáňových kultur nebo celých organismů, které se svým genetickým materiálem pouze přibližují lidskému.

V době, kdy je tak velký zájem o cílené aplikace, jsou, pomineme-li etickou otázku testování na zvířatech, testy na modelových organismech nedostatečné, jelikož v oblasti genetiky a imunitní odpovědi mnohdy hraje i ta nejmenší odchylka významnou roli. Dalším problematickým faktorem standardních testů je i v některých případech jejich doba odpovědi a omezené možnosti dynamického sledování interakce léčiva. K negativům současných technik také patří jejich nároky na prostor a celkové finanční náklady analýz.

Řešení těchto problémů můžeme nalézt v oblasti organické bioelektroniky, která propojuje svět biologie s elektronikou skrz organické polovodivé materiály neboli organické polovodiče. Tyto materiály mají většinou molekulovou strukturu tvořenou konjugovaným systémem π -vazeb. Nejvyužívanější poly(3,4-ethylendioxythiofen):poly(styrenulfonát) (PEDOT:PSS) má unikátní schopnost smíšeného transportu nosičů náboje a iontů podél hlavního řetězce. Organické polovodivé polymery jsou také tvořeny ze stejných chemických prvků jako živé organismy, a většina z nich je biokompatibilní a stabilní za fyziologických podmínek, čehož se využívá právě v oblasti bioelektroniky a biosenzoriky. Jedním z nejvíce používaných a komerčně dostupných organických polovodičů je vysoce vodivý PEDOT:PSS. Ten se využívá jako aktivní vrstva v organických tenkovrstvých tranzistorech, které tvoří základní platformu biosenzorů.

Organický tenkovrstvý tranzistor na bázi PEDOT:PSS má pak funkci nejen jako senzor a převodník iontového signálu na elektronický, ale slouží také jako zesilovač tohoto signálu. U organických tenkovrstvých tranzistorů (OTFT) rozlišujeme dva hlavní typy, a to organický tranzistor řízený polem (OFET) a organický elektrochemický tranzistor (OECT). Oba dva typy mají tři elektrodový systém v základním uspořádání, který je tvořen zdrojovou (source, S), odtokovou (drain, D) a řídicí (gate, G) elektrodou. Mezi S a D elektrodou se nachází vrstva organického polovodiče (např. PEDOT:PSS). Rozdíl mezi oběma typy je však v architektuře. OFET má G elektrodu oddělenou od organického polovodiče, S a D elektrody skrz izolátor, zatímco OECT má G elektrodu oddělenou skrz elektrolyt.

Vzhledem k tomu, že zamýšlená senzorická platforma je navrhována pro použití k měření fyziologických vlastností živých buněk v kultivačním roztoku na bázi vody, jako vhodnější se jeví OECT. Oproti OFET může OECT pracovat při mnohem nižším napětí, také je stabilnější ve vodném prostředí, má schopnost buňky stimulovat a řízeně ovlivňovat jejich biologickou

aktivitu. A proto budou v této práci diskutovány právě zmíněné OECT s aktivní vrstvou tvořenou PEDOT:PSS.

Použití OECT na bázi PEDOT:PSS má svá úskalí, která je nutno optimalizovat. Jelikož samotný PEDOT:PSS má pro použití k měření biologického signálu velmi nízkou vodivost, nepoužívá se obvykle „čistý“, ale s aditivou ve formě tzv. inkoustů neboli formulací. Bylo prokázáno, že lze jeho elektrickou vodivost také zvýšit následnou modifikací vrstvy [1]. V bakalářské práci byly studovány elektrické vlastnosti tenkých vrstev vybraných formulací materiálu PEDOT:PSS. Byl navržen způsob modifikace pro zlepšení jejich stability ve vodném prostředí pomocí ethylenglykolu a sušení [2]. Pro použití v senzoru pro měření fyziologických funkcí je očekávána vysoká vodivost vrstvy PEDOT:PSS, tedy nízký elektrický odpor a vysoká transkonduktance. Transkonduktance charakterizuje schopnost zesílení tranzistoru na vnější podnět. Aby mohl být sestaven senzor s vhodnými vlastnostmi, je nutno připravit takový OECT, který bude splňovat výše uvedené požadavky. Hlavním cílem této práce bude tedy vyvinout senzorní platformu na bázi OECT pro měření fyziologických funkcí buněk. S ohledem na výše uvedené bude práce soustředěna na přípravu vhodného elektrodového systému a na optimalizaci vlastností vrstvy organického polovodiče.

V teoretické části práce budou popsány organické tenkovrstvé tranzistory (kapitola 2.1), podrobně bude popsán především organický elektrochemický tranzistor (kapitola 2.2) a organické polovodiče (kapitola 2.3). V kapitole 2.4 budou popsány způsoby modifikace vrstvy PEDOT:PSS a v kapitole 2.5 bude rozebrána stabilita elektrodového systému. V experimentální části pak bude popsán způsob přípravy tenkých vrstev (kapitola 3.2 a 3.4), způsob úpravy elektrodového systému (kapitola 3.3) a postup při měření elektrických vlastností OECT (kapitola 3.5). V části výsledky a diskuze bude pak nejprve v kapitole 4.1 diskutována modifikace materiálu PEDOT:PSS, poté bude studován vliv tloušťky vrstvy na odezvu elektrického signálu (kapitola 4.2). U připravených vícevrstevných vzorků bude sledována stálost v čase (kapitola 4.3). Následně bude v kapitole 4.4 provedena charakterizace OECT a v kapitole 4.5 bude popsána provedená optimalizace OECT.

2 TEORETICKÁ ČÁST

Tato práce se zabývá organickými elektrochemickými tranzistory (organic electrochemical transistors, OECTs), které jsou navrhovány jako senzory fyziologických funkcí živých buněk. Tranzistory mají mnoho jedinečných vlastností, které je pro toto použití předurčují. OECTs jsou založeny na organických tenkovrstvých tranzistorech (organic thin-film transistors, OTFTs), které patří do oblasti organické elektroniky. Ta se v posledních letech stále více dostává do popředí zájmu. Za počátek lze považovat objev vodivých konjugovaných polymerů v 70. letech [3]. Tento objev umožnil rozvoj široké škály nových a levnějších elektronických aplikací. Oproti klasické „křemíkové“ elektronice se vyznačuje organická elektronika přímou přípravou a výrobou na flexibilní nízkonákladové substráty za nízkých procesních teplot.

Určitým úskalím konjugovaných polymerů je jejich nižší elektrická vodivost (nižší pohyblivost nosičů náboje), kterou je ale možné ovlivnit optimalizací podmínek přípravy a výrobního procesu. Ačkoliv organická elektronika nedosahuje takového výkonu jako anorganická, v některých nových oblastech aplikací je nenahraditelná a také je mnohdy řešením v případech, kdy je komerční výroba klasických zařízení velmi nákladná [4]. Za jednu z těchto aplikací lze považovat oblast organické bioelektroniky, kde dochází k propojení světa biologie a elektroniky. Toto propojení je umožněno využitím organických materiálů, které mají jedinečnou schopnost smíšeného elektronického a iontového transportu náboje. Také jsou tyto materiály stabilní a velmi dobře fungují za fyziologických podmínek. Organická bioelektronika nalézá uplatnění jako OTFTs senzory biologických analytů, organické elektrochemické iontové pumpy pro dynamickou kontrolu cílené distribuce léčiv a polymerní elektrody pro zaznamenávání/stimulaci buněk a nervů. Dalším uplatnění OTFTs nalézají v oblasti organické elektroniky například jako organické fotovoltaické zařízení a organické světlo emitující diody [5].

V následujících podkapitolách bude blíže přiblížen teoretický základ organických tenkovrstvých tranzistorů (kapitola 2.1) a organických polovodičů (kapitola 2.3). Podrobně bude rozebrán princip organického elektrochemického tranzistoru (kapitola 2.2). Důraz bude kladen na popis jeho elektrických vlastností a faktorů, které je ovlivňují (kapitola 2.4 a 2.5).

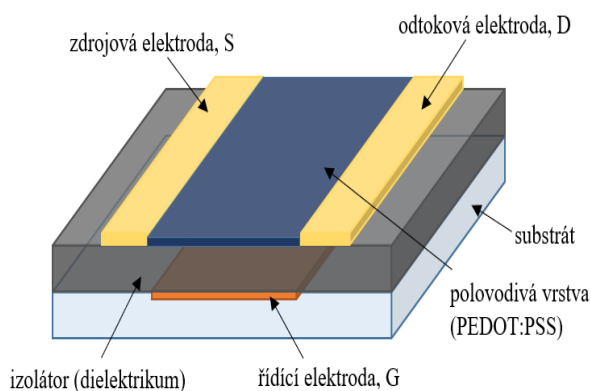
2.1 Organické tenkovrstvé tranzistory

Organické tenkovrstvé tranzistory (organic thin-film transistor, OTFT) jsou tři elektrodová elektronická zařízení [5], která dokáží nejen zesilovat a modulovat vstupní signál, ale fungují i jako spínače. Mohou být použity jako chemické a biologické senzory, které mají schopnost specificky detekovat analyt, přeměnit ho do čitelného a/nebo zaznamenaného signálu a poskytnout zpracovanou digitální odpověď. OTFT mohou být dále využity v elektronicky funkčních papírech (e-paper), plastových foliích a vláknech, používají se v solárních článcích, senzorech, v organických světlo emitujících diodách a ve flexibilních integrovaných obvodech [6]. OTFTs jsou tvořeny tenkou vrstvou z organického polovodivého materiálu, třemi elektrodami označovanými jako zdrojová (source, S), odtoková (drain, D) a řídicí (gate, G), a izolátorem (dielektrikum) [3]. Vrstva organického polovodivého materiálu se nachází mezi S a D elektrodami a tvoří tzv. aktivní kanál OTFT [5]. Ve většině senzorů na bázi OTFT je aktivní kanál v přímém kontaktu s analytem a při působení vloženého napětí na G elektrodě dochází k elektrochemickému dopování nebo zachytávání náboje do nebo z vrstvy organického

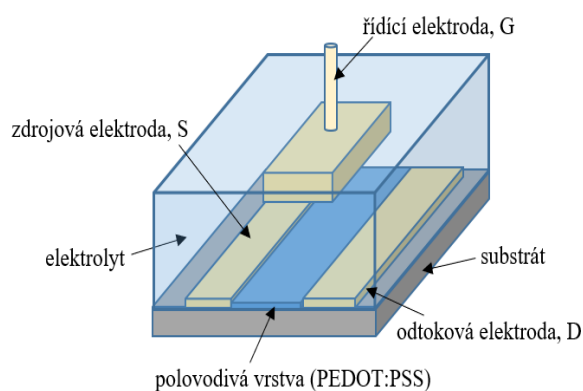
polovodiče analytem. Na základě odlišného uspořádání jsou rozlišovány dva typy OTFT, a to organický plem řízený tranzistor (organic field effect transistor, OFET) a organický elektrochemický tranzistor (organic electrochemical transistor, OECT) [3].

Typický OFET (Obr. 1) má G elektrodu oddělenou od analytu skrz dielektrikum a analyt je v přímém kontaktu s vrstvou organického polovodiče, čímž může dojít ke změně náboje aktivního kanálu skrz dopování nebo zachytávání náboje polovodičem. Při aplikaci napětí na D elektrodu protéká vrstvou organického polovodiče proud daný transportem nosičů náboje v organickém polovodiči. Pokud je aplikováno napětí na G elektrodu, dojde k modulaci toku nosičů náboje v polovodičové vrstvě dopováním elektrickým polem, které je vyvoláno napětím na G elektrodě skrz izolátor [3]. U OFET existují dvě základní uspořádání, od kterých se odvíjí mnoho dalších uspořádání. První uspořádání má G elektrodu pod vrstvou izolátoru a polovodičový kanál na horní straně izolátoru. Druhé uspořádání má naopak G elektrodu na horní straně izolátoru a kanál na spodní straně [5]. Na rozdíl od OECT, OFET pracuje v akumulacním módu, což je dáno vlastní vodivostí polovodičové vrstvy [7]. Oproti OECT také dochází vlivem elektrického pole vyvolaného napětím na G elektrodě k ovlivnění toku náboje pouze podél rozhraní s dielektrikem, a tedy nezáleží tolik na tloušťce aktivního kanálu [8], ale záleží na charakteru rozhraní s dielektrikem [7].

Stejně jako OFET je OECT (Obr. 2) tvořen třemi elektrodami (S, D a G). Od OFET se ale liší tím, že ve své struktuře neobsahuje pevný izolátor, ale jako dielektrikum je zde roztok elektrolytu. Elektrolyt je v přímém kontaktu s polymerní vrstvou a do elektrolytu je zanořena G elektroda. Proces přenosu náboje aktivní vrstvy je modulován pomocí elektrochemického dopování a de-dopování organického polovodiče ionty z elektrolytu [7], tento proces bude podrobně popsán v následujících kapitolách. OECT oproti OFET pracuje při mnohem nižších pracovních napětích [5], při nižších frekvencích dosahuje mnohem vyšší transkonduktance [8], jeho příprava je také mnohem jednodušší a vzhledem k vyšší dlouhodobé stabilitě ve vodném prostředí je vhodnější pro použití v oblasti biologických aplikací [5]. Je možné jej použít jak pro detekci fyziologických funkcí buněk (senzory), tak pro stimulaci a k řízenému ovlivňování biologické aktivity. Tento typ tranzistorů tedy představuje velmi důležitou součástku v dalším biomedicínském výzkumu a vývoji. OECT se využívají jako senzory pH, iontů, vlhkosti a jako biosenzory, např. glukózové senzory, senzory využívající vazby protilátka-antigen, DNA senzory, NADH senzory, senzory penicilínu, H_2O_2 , enzymové senzory pro detekci močoviny, lipidů a hemoglobinu, a také jako senzory buněčné aktivity [2], [3].



Obr. 1: Schéma OFET [3]

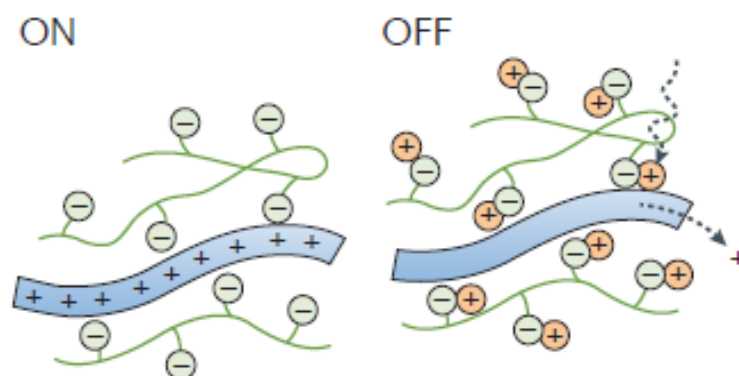


Obr. 2: Schéma OECT [3]

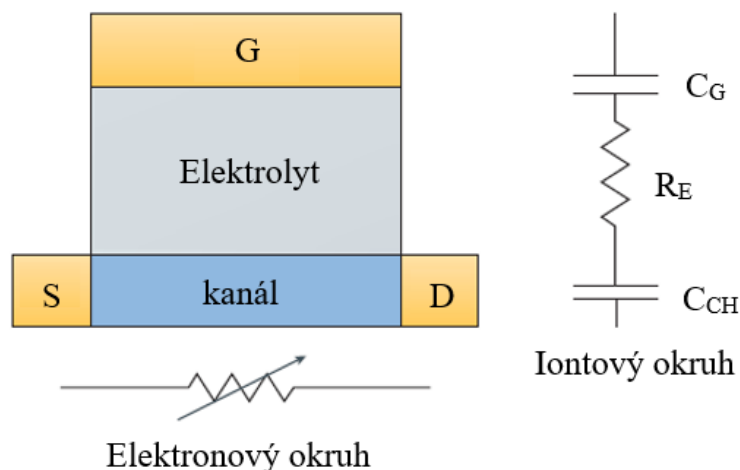
2.2 Organické elektrochemické tranzistory

Organický elektrochemický tranzistor (OECT) se sestává z organického polovodičového filmu, který je v přímém kontaktu s elektrolytem, v němž je zanořena G elektroda a ze dvou elektrod, označovaných jako zdrojová (S, source) a odtoková (D, drain). S a D elektrody jsou v přímém kontaktu s organickým polovodičovým filmem a utvářejí tak aktivní kanál, v němž dochází k toku nosičů náboje (děr nebo elektronů) [8]. OECT je primárně založen na elektrochemickém dopování a de-dopování ionty, které modulují vodivost organického polovodiče tím, že kompenzují elektrický náboj v organickém polovodiči (oxidace a redukce). Proces dopování a de-dopování je reversibilní a je spojený s migrací iontů do a ven z vrstvy organického polovodiče [5]. Celý proces je řízen přiloženým napětím U_G na G elektrodě a napětím U_D na D elektrodě. U_G řídí průnik iontů do polymerní vrstvy a tím i míru dopingu (redoxní stav) organického polovodiče. U_D vyvolává tok proudu I_D mezi S a D elektrodami v polymerním filmu, který je úměrný množství pohybujících se děr nebo elektronů v aktivním kanálu, a proto odráží míru dopování organického filmu [8]. Organické elektrochemické tranzistory jsou proto velmi účinné jako měniče iontové vodivosti na elektrickou, založené na schopnosti vodivé vrstvy/polymerního filmu vést jak ionty, tak díry a elektrony [9]. OECT tak může pracovat buď jako spínač, ve kterém U_G (vstupní signál) kontroluje I_D (výstupní signál), nebo jako zesilovač, kde dochází k zesílení vstupního signálu na výstupu, a to již při nízkém U_G [8], které je běžně nižší než 1 V [3].

V závislosti na charakteru použitého organického polovodiče OECT pracuje buď v módu ochuzení („depletion mode“) nebo v akumulčním módu [10]. V organické bioelektronice doposud nejvíce zkoumaný a v této práci diskutovaný OECT je založený na organickém polymeru p-typu, a to poly(3,4-ethylendioxythiofenu):poly(styrenulfonátu) neboli PEDOT:PSS, kde náboj (díry) na PEDOT řetězci je kompenzován sulfonátovými anionty na řetězcích PSS. Takové OECT pracuje v módu ochuzení. V případě, že není aplikováno napětí na G elektrodu, protéká vrstvou organického polovodiče proud, který je dán pohyblivostí děr na řetězcích polymeru, OECT je v tzv. „ON“ stavu. Když dojde k aplikaci kladného napětí na G elektrodu, kationty z elektrolytu začnou pronikat do polymerní vrstvy a interagují s řetězci PSS. Tím dojde k poklesu děr v polymerním kanálu a PEDOT:PSS je de-dopován. To vede k poklesu výstupního proudu a OECT je ve stavu „OFF“ (Obr. 3) [8].



Obr. 3: Schéma uspořádání PEDOT (modrý řetězec) a PSS řetězců (zelené) v polymerní vrstvě bez aplikovaného napětí na G elektrodu („ON“) a při aplikovaném napětí („OFF“) [8]



Obr. 4: Elektronový a iontový okruh popisující model OEET [8]

V roce 2007 Bernards a Malliaras představili model, který popisuje chování OEET v modu ochuzení. Tento model rozděluje OEET na dva samostatné okruhy, a to elektronový a iontový okruh Obr. 4. Elektronový okruh zahrnuje transport děr v organickém polovodiči p-typu mezi S a D elektrodami a je dán Ohmovým zákonem, zatím co součástí iontového okruhu je pohyb iontů v elektrolytu mezi G elektrodou a vrstvou organického polovodiče [10].

Elektronový okruh popisuje koncentraci nosičů náboje v organickém polovodiči při aplikovaném napětí na G elektrodě, kdy dochází vlivem aplikovaného napětí k injekci kationtů z elektrolytu do polymerního filmu, a tím dochází k redukci organického polovodiče. Každý kation interaguje s jedním akceptorem na PSS řetězci, vzniklé díry na PEDOT řetězci jsou odčerpány S elektrodou a jelikož nejsou doplňovány D elektrodou, dojde k přerušení toku proudu polymerní vrstvou, která se tak nachází v ustáleném stavu („steady-state“) neboli dojde k saturaci vrstvy. Vliv aniontů na vodivost polymerní vrstvy je považován za bezvýznamný.

Iontový okruh tvořený především elektrolytem je popisován jako rezistor (R_E) a kondenzátor (C_{CH}) zapojený v sérii. Rezistor popisuje vodivost elektrolytu a je dán jeho iontovou silou. Kondenzátor je pak určen polarizací na rozhraní vrstvy organického polovodiče a elektrolytu a na rozhraní G elektrody a elektrolytu. Jelikož kapacita PEDOT:PSS odpovídá superkondenzátoru, je přirozeně mnohem větší než kapacita G elektrody. Z tohoto důvodu mají vlastnosti G elektrody (materiál, rozměry apod.) výrazný vliv na výsledné vlastnosti OEET včetně rozsahu velikosti vyvolaného elektrického pole a rychlosti odezvy tranzistoru [10]. Tento model tedy předpokládá, že probíhá čistě kapacitní proces, ve kterém nedochází ke změně náboje organického filmu, ale dochází pouze k elektrostatickému kompenzování přítomných opačných nábojů [8].

Vzhledem k tomu, že v OEET dochází ke změně elektrické vodivosti skrz celý systém, lze pracovní režim OEET rozdělit na ustálený stav a přechodový stav. Při ustáleném stavu je hustota náboje mezi S a D elektrodami konstantní v celém objemu vrstvy a OEET může pracovat buď v prvním kvadrantu, ($U_D > 0, I_D > 0$), nebo ve třetím kvadrantu, ($U_D < 0, I_D < 0$). Vzhledem k tomu, že úplné de-dopování aktivní vrstvy při $U_D > 0$ je sice možné, ale vyžaduje vysoké napětí na G elektrodě, probíhá charakterizace OEET ve třetím kvadrantu, tedy při $U_D < 0$. V místě, kde lokální hustota injektovaných nábojů je rovna hustotě náboje na dopující molekule polymeru, je možné při $U_D < 0$ úplně de-dopovat část organického

polovodiče. Při tomto úplném de-dopování organického filmu dochází k saturaci. Toho lze dosáhnout, když $(U_G - U_D) \geq U_P$, kde U_P je „pinch-off“ napětí. Z čehož vyplývá, že k saturaci dochází, když je na D elektrodě dosaženo napětí $U_D^{\text{sat}} = U_G - U_P$. Organický polovodič tak bude v blízkosti D elektrod redukovaný a nově přitékající nekompenzované díry do tohoto místa budou odváděny D elektrodou. Přechodový stav je pak dán dvěma efekty, a to injekcí kationtů z elektrolytu do organického filmu a odtokem děr S elektrodou ($U_D > 0$) [10].

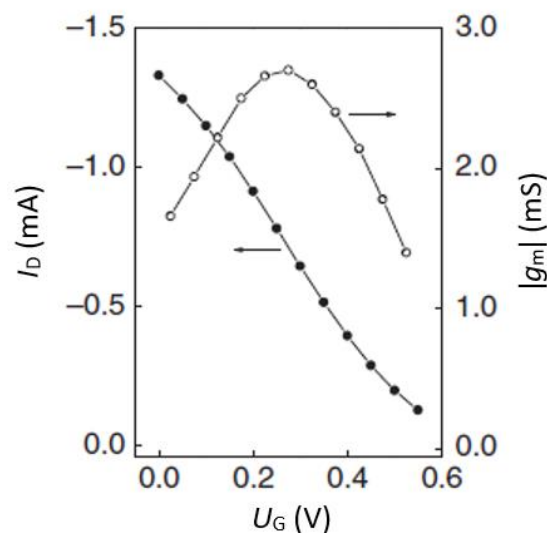
Jelikož charakteristickým znakem OEECT je schopnost změn v dopingu organického polovodiče skrz celý objem a OEECT je podle výše popsaného modelu charakterizován především jako kondenzátor, je změna kapacity závislá na parametrech aktivního kanálu. Odezva OEECT skrz celý objem vrstvy vede k závislosti transkonduktance na rozměrech zařízení [11]. Podstatou OEECT je převod malého signálu vyvolaného napětím na G elektrodě do velkých změn ve výstupním proudu. Tento proces popisují převodní charakteristiky OEECT, které popisují závislost výstupního proudu I_D na napětí U_G na G elektrodě. Čím je tato závislost strmější, tím větší je změna v I_D pro dané U_G . Míra převodu je vyjádřena pomocí první derivace převodní charakteristiky (1.) a označuje se jako transkonduktance neboli g_m [12]:

$$g_m = \frac{\partial I_D}{\partial U_G}, \quad 1.$$

Závislost transkonduktance na parametrech aktivního kanálu a kapacitě vychází z výše popsaného modelu a umožňuje kvantitativní popis transkonduktance. Pro zařízení v saturovaném stavu a v módu ochuzení je tato závislost popsána následující rovnicí (2.):

$$g_m = \frac{w}{L} d\mu C(U_{Th} - U_G), \quad 2.$$

kde W je šířka kanálu, L je délka kanálu a d je tloušťka vrstvy, μ je pohyblivost nosičů náboje, C^* je kapacita kanálu na jednotku objemu a U_{Th} je prahové napětí [8]. Z této závislosti tedy vyplývá, že změnou geometrických parametrů aktivního kanálu lze zlepšit transkonduktanci [11] a na rozdíl od OFET má tloušťka vrstvy v OEECT na transkonduktanci vliv [8]. Typická převodní charakteristika a k ní vypočtená transkonduktance lze vidět v grafu na Obr. 5.



Obr. 5: Typická převodní charakteristika OEECT pro $U_D = -0,6$ V a pro tuto závislost vypočtená transkonduktance [12]

2.3 Polovodivé polymery

Polovodivé polymery (organické polovodiče) jsou jedním z nejdůležitějších prvků v OEET, kde tvoří tzv. aktivní kanál interagující přímo s elektrolytem [3]. Jejich počátek lze nalézt v 70. letech minulého století, kdy Shirakawa a spol. objevili vysoce vodivý polyacetylen. Jsou to polymery, které jsou tvořeny π -konjugovaným hlavním řetězcem a druhým řetězcem, který nejenom že slouží jako protiiont, který dorovná náboj na řetězci organického polovodiče, ale také zvyšuje jejich stabilitu a rozpustnost. Samostatné π -konjugované organické polovodiče jsou sice vysoce vodivé, ale nerozpustné v jakémkoliv rozpouštědle [7]. Pro jejich elektrické, elektronické, magnetické a optické vlastnosti, které se vyrovnají anorganickým polovodičům a kovům, jsou často označovány jako „syntetické kovy“. Vodivost těchto polymerů je dána jejich nízkým ionizačním potenciálem, vysokou elektronovou afinitou a delokalizovaným systémem π -vazebných elektronů skrz celý polymerní řetězec. Vzhledem k tomuto systému dochází k výraznému zesílení vnějšího signálu skrz celý systém, což organickým polymerům dává vysokou citlivost i na velmi nepatrnou změnu [13]. Organické polovodiče můžeme rozdělit na polymerní (vysokomolekulární) polovodiče a na skupinu malých organických molekulových (nízkomolekulárních) polovodičů. Tyto polovodiče mají extrémně vysokou elektrickou vodivost a tvoří uspořádané krystalové struktury s pohyblivostí nosičů náboje srovnatelnou a mnohdy i vyšší než u amorfních křemíkových polovodičů. Avšak i přes jejich mnohé výhody se používají spíše jen v oblasti plynových senzorů a solárních článků, k detekci v oblasti biologie jsou vhodnější polymerní (vysokomolekulární) polovodiče [5].

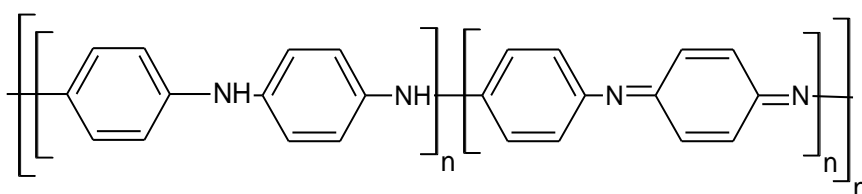
Většina organických polovodičů má souvislou sp^2 -hybridizaci uhlíkových atomů hlavního řetězce [5], která má za následek vznik delokalizovaného systému π -vazebných elektronů [13]. Delokalizací π -vazebných elektronů vzniká konjugovaný systém zodpovědný za optické vlastnosti a vysokou vodivost těchto polymerů (široký rozsah vodivostí, více než 15 řádů) [5]. I přes obrovskou různorodost chemických struktur těchto polymerů, mechanismus elektrické vodivosti je u všech velmi podobný a může být popsán pomocí několika modelů založených na procesu přeskočení náboje („hopping proces“) [7]. Elektrická vodivost v těchto polymerech je charakterizována dvěma faktory popisujícími nosiče nábojů (elektrony a díry), a to jejich pohyblivostí a hustotou. Avšak organické polovodiče mají relativně nízkou pohyblivost nábojů a limitovanou hustotu těchto nábojů. To je ovlivněno mnoha faktory jako je např. vnitřní uspořádání polovodiče, struktura vrstvy, podmínky měření apod. Nízká pohyblivost nábojů je také dána slabými vazebnými interakcemi mezi jednotlivými řetězci organického polovodiče jako jsou např. van der Waalovy síly nebo dipól-dipól interakce. Podle toho, zda jsou hlavními nosiči náboje na polymerním řetězci elektrony nebo díry, rozlišujeme organické polovodiče na polovodiče *n*-typu a *p*-typu. Polovodiče *n*-typu mají ve své struktuře elektronově deficientní skupiny a transport náboje je zajišťován pomocí nejnižšího neobsazeného molekulového orbitalu (LUMO). Polovodiče *p*-typu mají naopak ve své struktuře elektron-donorní skupiny a transport náboje probíhá skrz nejvyšší obsazený molekulový orbital (HOMO) [5].

Některé polovodivé polymery (PEDOT:PSS) vynikají především svou schopností smíšené vodivosti jak iontů, tak elektronických nosičů náboje (elektrony a díry). Jelikož slabé van der Waalovy interakce mezi jednotlivými polymerními řetězci vytvářejí dostatečný prostor, mohou ionty z elektrolytu pronikat do polymerního filmu a interagovat s řetězci

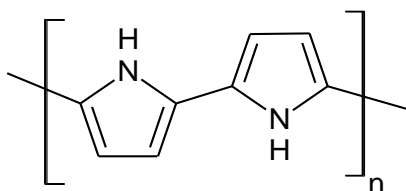
polymeru, čímž dojde ke změně hustoty elektronických nosičů náboje na řetězci, a tím i v celém objemu polymerního filmu. Tento proces je reverzibilní v závislosti na tom, zda je aplikováno napětí na G elektrodu či nikoliv. Schopnosti přeměnit ionty v elektrickou vodivost se využívá právě v oblasti bioelektroniky, kde tok iontů v médiu slouží jako zdroj informací o studovaném biologickém systému [5].

Vlastnosti organických polovodičů mohou být dále upravovány pomocí procesu dopování. K dopování může být použito velké množství molekul, jako jsou malé ionty solí, peptidy, biomakromolekuly, polysacharidy, proteiny a další. Dopující molekula poskytne neutrálnímu polymeru protiiont, a tím jej zredukuje (*n*-doping) nebo zoxiduje (*p*-doping). Dopování může probíhat jak chemicky, tak elektrochemicky v závislosti na oxidačním potenciálu. Vlivem působení náboje dopující molekuly získá odpovídající náboj i polovodivý polymer tak, aby celkový náboj byl nulový. Snahou dorovnat náboj dopující molekuly dojde ke zvýšení hustoty nosičů náboje (děr nebo elektronů), které jsou zodpovědné za elektrickou vodivost organického polovodiče [5].

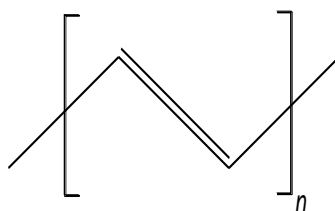
Na organických polovodičích je založena organická elektronika. Mezi nejčastěji využívané vodivé polymery patří například polyanilín (Obr. 6), polypyrroly (Obr. 7), polyacetyleny (Obr. 8), polythiofeny (Obr. 9 a Obr. 10), polykarbazoly (Obr. 11), polyfenoly, a polyfurany [13]. Jejich velkou výhodou je, že mohou být naneseny na velké množství různých substrátů pomocí mnoha rozličných postupů přípravy včetně tepelného napařování, rotačního nanášení („spin-coating“), sítotisku („screen printing“) a bezkontaktního inkoustového tisku („inkjet printing“) [3]. Organické polovodiče jsou využívány v zařízeních jako světlo emitující organické diody (OLEDs), organické solární články a organické tenkovrstvé tranzistory (OTFTs) [3], flexibilní displeje s aktivní maticí, radiofrekvenční identifikační čipy (RFID), senzory a biosenzory [3], [5]. Například polythiofeny se využívají jako elektrické vodiče, v nelineárních optických zařízeních, v elektrochromních nebo smart displejích, v bateriích, jako antistatické povrchy, fotorezistory, elektromagnetické stínící materiály, mikrovlnné absorpční materiály, nové typy paměťových zařízení, nanospínače, zobrazovací materiály, polymerní elektronická propojení, umělé nosy a svaly [13].



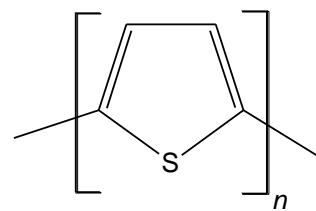
Obr. 6 Polyanilín [5]



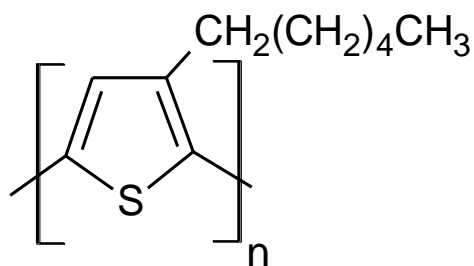
Obr. 7 Polypyrrol [5]



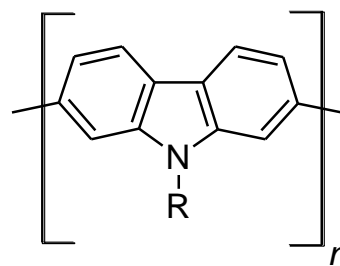
Obr. 8 Polyacetylen [4]



Obr. 9 Polythiofen [4]



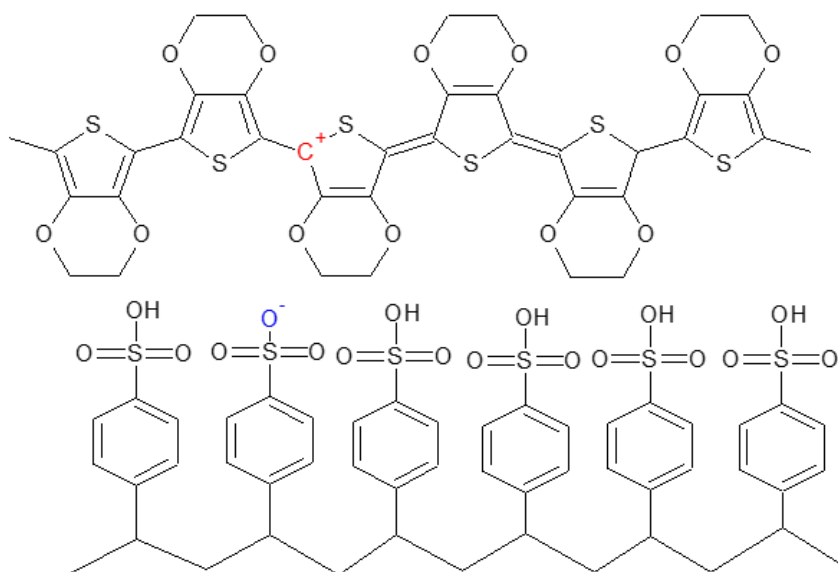
Obr. 10 Poly(3-hexylthiopen) [4]



Obr. 11 Polykarbazol [7]

Jedním z nejvíce v současnosti používaných a zkoumaných organických polovodičů *p*-typu je poly(3,4-ethylendioxythiopen) dopovaný poly(styrensulfonyátem) (PEDOT:PSS), chemickou strukturu lze vidět na Obr. 12. Tento polovodič je tvořen dvěma polymery, a to vysoce vodivým poly(3,4-ethylendioxythiopenem) (PEDOT) a nevodivým poly(styrensulfonyátem) (PSS), jehož elektron deficientní skupiny (SO_3^-) na řetězci PSS kompenzují náboj na PEDOT řetězci [14]. PEDOT:PSS může být dispergován ve vodě nebo v některých polárních organických rozpouštědlech a jeho tenká vrstva může být ve vysoké kvalitě připravena přímo na substrát za pomoci konvenčních technik pro zpracování roztoků [15] jako je např. rotační nanášení, bezkontaktní inkoustový tisk nebo sítotisk [7]. PEDOT:PSS film má vysokou transparentnost ve viditelné oblasti světla, vysokou mechanickou flexibilitu, výbornou tepelnou stabilitu [15] a dobrou stabilitu v širokém rozsahu pH [16]. „Čistý“ PEDOT:PSS má ale obvykle poměrně nízkou elektrickou vodivost [15], kterou lze zvýšit pomocí sekundárního dopování (kapitola 2.4).

PEDOT:PSS je využíván v OECT, kde podléhá vlivu elektrického pole vyvolaného G elektrodou skrz elektrolyt. Při aplikaci kladného napětí U_G na G elektrodu putují kationty z elektrolytu do vrstvy polymeru. To způsobí de-doping PEDOT:PSS a dojde k poklesu náboje v kanálu. De-doping je způsoben redukcí vysoce vodivé formy PEDOT^+ na méně vodivou



Obr. 12: Struktura PEDOT:PSS [37]

formu PEDOT⁰. Tento proces popisuje následující elektrochemická reakce (3.) probíhající mezi PEDOT:PSS a elektrolytem:



kde M^{n+} je kation v elektrolytu, n je počet nábojů kationtu, e^- je elektron pocházející ze zdrojové elektrody. Když napětí U_G přestane působit na elektrolyt, kationty z polymerní vrstvy začnou putovat zpět do elektrolytu a počáteční vodivost PEDOT:PSS je obnovena [16].

2.4 Modifikace polymerní vrstvy

Samotné řetězce PEDOT jsou sice vysoce vodivé, avšak nerozpustné v jakémkoliv rozpouštědle. Aby byla zvýšena jejich rozpustnost je nutné PEDOT dopovat pomocí protiiontu, jakým je např. PSS, který je však nevodivý. Vzniklý PEDOT:PSS je pak rozpustný ve vodě a v některých polymerních organických rozpouštědlech. Vysokomolekulární řetězec PSS nejenom že dorovná náboj na řetězci PEDOT, ale také PEDOT v rozpouštědle stabilizuje. Řetězce PEDOT jsou mnohem kratší než řetězce PSS a jsou k PSS přitahovány pomocí Coulombických sil. Jelikož PEDOT řetězce jsou hydrofobní, kdežto řetězce PSS jsou hydrofilní, vytváří PEDOT:PSS ve vodě řetízkovitou strukturu. Z důvodu rozdílných Coulombických interakcí a interakcí obou polymerů s vodou, zaujímá PEDOT:PSS dvě různé konformace.

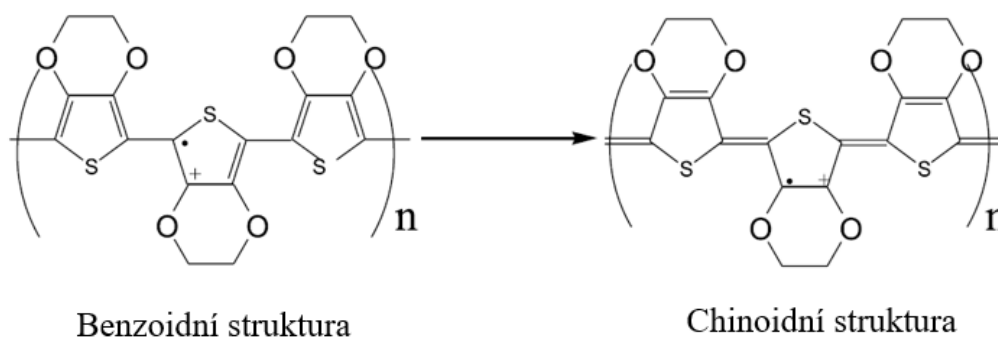
V oblastech, kde dochází k interakcím mezi PEDOT a PSS řetězci, jsou na řetězcích vyrovnány náboje a PEDOT:PSS zaujímá tzv. spirálovitou konformaci, kdy PSS řetězce obklopují PEDOT tak, aby byly minimalizovány interakce mezi PEDOT řetězci a vodou, a vytvářejí tak shluky s PSS na povrchu. Části PSS, které neinteragují s PEDOT, disociují na PSS anionty a protony. Tyto části řetězce pak zaujímají lineární konformaci tak, aby naopak minimalizovaly mezi sebou Coulombické interakce a zesílily hydrofilní interakce. Řetězce PSS na povrchu shluku se také snaží minimalizovat energii mezi jednotlivými shluky a mezi lineárními částmi PSS. Výsledkem je struktura, kde jednotlivé vodivé PEDOT řetězce jsou od sebe maximálně vzdáleny a izolovány nevodivým PSS řetězcem. PSS tak tvoří energetickou bariéru pro transport náboje mezi řetězci PEDOT. A jelikož spirálovitá konformace PEDOT řetězců vede k shlukování nosičů nábojů na jednotlivých izolovaných PEDOT řetězcích, je elektrická vodivost takového PEDOT:PSS poměrně nízká [15].

Kim a spol. již v roce 2002 publikovali, že vodivost PEDOT:PSS lze zvýšit přidáním polárních organických rozpouštědel jako je dimethylsulfoxid (DMSO), tetrahydrofuran (THF) nebo N,N-dimethylformamid (DMF) do vodného roztoku PEDOT:PSS [17]. Od té doby bylo publikováno mnoho způsobů zvýšení vodivosti. Nejprve bylo studováno zvýšení vodivosti přidáním rozpouštědla do roztoku, bylo zkoumáno mnoho organických rozpouštědel a organických pevných látek jako například ethylenglykol (EG), nitromethanol nebo glycerol a D-sorbitol. Všechny tyto látky patří mezi vysokovroucí polární organická rozpouštědla nebo obsahují ve své struktuře vícenásobný počet hydroxylových skupin. Dále byl zkoumán vliv přísady iontových kapalin, například 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborát nebo 1-butyl-3-methylimidazolium bromid, na vodivost, přičemž bylo zjištěno, že záleží na hmotnostním obsahu iontové kapaliny v roztoku a její struktuře. Také bylo zjištěno, že k největšímu zvýšení vodivosti dojde v případě použití aniontových povrchově aktivních

látek, v případě neiontových je zvýšení poměrně malé a při použití kationtových povrchově aktivních látek ke zvýšení vodivosti nedojde vůbec [15].

Ouyang a spol v roce 2004 publikovali, že lze také zvýšit vodivost i u již vytvořené tenké vrstvy. Vysušené vrstvy PEDOT:PSS ponořili na několik minut do ethylenglykolu a po vytažení pozorovali změnu vodivosti z 0,4 na 200 S·cm⁻¹. Zjistili také, že působení ethylenglykolu na vrstvu ovlivňuje její rozpustnost a vrstva se stává nerozpustnou, jelikož ethylenglykol zvyšuje interakce mezi řetězci a mění tak jejich konformaci. Ramanovou spektroskopií bylo zjištěno, že se konformace řetězce PEDOT vlivem ethylenglykolu mění z benzoidní na chinoidní strukturu (Obr. 13). PEDOT má benzoidní strukturu, pokud zaujímá spirálovitou konformaci, zatím co chinoidní strukturu má v případě lineární nebo rozvinuté spirálovité konformace. Při změně na lineární nebo rozvinutou-spirálovitou konformaci dojde ke zvýšení vodivosti, jelikož interakce mezi řetězci PEDOT budou silnější než mezi řetězci ve spirálovité konformaci, a tím se usnadní výměna náboje mezi řetězci. Hlavním faktorem těchto změn je interakce mezi dipóly přidané látky a dipólem nebo nábojem PEDOT řetězce v PEDOT:PSS vrstvě. Ethylenglykol ve své struktuře obsahuje dvě polární skupiny, jedna interaguje s dipólem nebo nábojem PEDOT řetězce, druhá vytváří vodíkové můstky s PSS řetězcem [18]. Tím dochází k fázové segregaci, která vede k částečnému odstranění PSS řetězců z PEDOT:PSS vrstvy a ke změně spirálovité konformace PEDOT řetězců do lineární nebo rozvinuté-spirálovité struktury. Vodivost je pak zvýšena jako výsledek částečného vymývání řetězců z povrchu PEDOT:PSS vrstvy [15]. Změnou v konformaci PEDOT řetězců dochází k zeslabení interakcí s PSS řetězci, což vede k delokalizaci polaronů a nábojů, a tedy ke změně elektronového transportu [19].

Kromě ethylenglykolu vykazují stejný efekt na vrstvu PEDOT:PSS také DMSO a další molekuly organických rozpouštědel, které mají ve své struktuře vícenásobné množství hydroxylových skupin, např. glycerol nebo hexafluoroaceton (HFA), který hydrolyzuje na geminální diol. Dále bylo pozorováno zvýšení elektrické vodivosti vrstvy při použití nižších alkoholů, avšak s narůstajícím počtem methylových skupin se tento vliv snižuje. Zvýšení vodivosti bylo pozorováno i u mnoho dalších sloučenin, např. u některých solí, zwitteriontů. Podstatou je vždy použít takovou sloučeninu, která zeslabí Coulombické interakce mezi PEDOT řetězci a PSS řetězci a vyvolá tak fázovou segregaci, aby mohlo dojít ke změně konformace PEDOT řetězců. Působením sloučeniny na již připravenou vrstvu PEDOT:PSS umožňuje této sloučenině vyvolat strukturální změny, které nejsou možné v případě přidání dané sloučeniny přímo do roztoku PEDOT:PSS, proto většina sloučenin, které dokážou zvýšit



Obr. 13: Schéma přeměny PEDOT řetězce z benzoidní struktury do chinoidní [18]

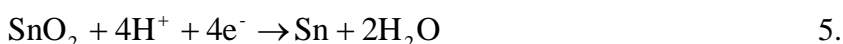
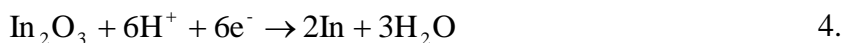
vodivost u vrstvy, nedokáže zvýšit vodivost v případě přidání přímo do roztoku. Působení již na hotovou vrstvu je také výhodnější, jelikož lze nadbytečné množství snadno odstranit [15].

2.5 Stabilita elektrodového systému OECT

Nejenom samotná vrstva PEDOT:PSS má vliv na transkonduktanci OECT. Velmi podstatnou roli má i elektrodový systém, jehož vliv na celkovou vodivost OECT systému vzrůstá se vzrůstajícím napětím na G elektrodě [20]. V této práci připravovaných senzorech na bázi OECT je zamýšlen k použití S a D elektrodový systém z oxidu india a cínu neboli ITO elektrodový systém.

ITO elektrodový systém je používán v mnoha optoelektronických zařízeních jako jsou elektronické displeje, fotovoltaiická a elektrochromní zařízení [21]. Z důvodu jeho relativně nízkému elektrickému odporu, který je $1-3 \cdot 10^{-4} \Omega \text{cm}$, je ITO elektrodový systém vhodný i k použití v zamýšleném OECT. ITO je anorganický polovodič n-typu, který má výborné elektrické a optické vlastnosti [22], a to především vysokou transparentnost v UV oblasti a v oblasti viditelného světla (transmitance je vyšší než 90 %) [21]. ITO běžně obsahuje ve své struktuře různé bodové defekty včetně volného kyslíku a india, také dochází k určité substituci In^{3+} za Sn^{4+} , přičemž všechny tyto defekty vedou k vyšší koncentraci nosičů náboje a přispívají tak k vyšší vodivosti ITO. Existují dvě formy ITO, a to krystalická a amorfnní. Oproti krystalické formě je ITO v amorfnní formě mnohem méně vodivé a vzniká při nižších procesních teplotách. Takové ITO je pak více náchylné k chemické degradaci [22].

Degradace amorfnní ITO vrstvy vede k redukci transmitance, dochází ke zvýšení celkového elektrického odporu vrstvy, a také dochází k podstatným změnám v povrchové struktuře a složení z důvodu uvolňování a koalescence klastrů tvořených uvolněným indiem a cínem [22]. Bylo zjištěno, že strukturální změny ITO vrstvy jsou funkcí potenciálu elektrolýzy a jak anodický, tak i katodický potenciál může ovlivnit vlastnosti ITO vrstvy. Aplikací potenciálu tak nejen dojde k odpovídající elektrochemické reakci, ale také dojde k chemickým reakcím, které způsobí porušení povrchových vazeb. Bylo zjištěno, že k rychlejší korozi dochází při nízkém pH roztoku, tedy v kyselém prostředí. A tedy, že kyselé podmínky vyvolávají chemickou reakci na povrchu ITO vrstvy a míra leptání, koroze, vzrůstá se snižujícím se pH okolního prostředí [23]. Při uvolňování klastrů india z povrchu vrstvy dochází k redukci ITO vrstvy, kdy dochází k následujícím reakcím (4. a 5.) [21]:



Jelikož PEDOT:PSS je vodná disperze většinou o velmi nízkém pH (1-3 při 20 °C [24]), dochází při nanášení vrstev pomocí rotačního nanášení vlivem tohoto pH k povrchovému leptání ITO vrstvy. Vysušením PEDOT:PSS vrstvy při vyšší teplotě dojde k odstranění vody a proces leptání je zastaven, tím dojde k ustálení a ITO/PEDOT:PSS systém je již nadále stabilní [25]. K obnovení leptání tak dojde vlivem vystavení vrstvy vodnému prostředí (PBS), kdy dochází k bobtnání PEDOT:PSS a aplikací elektrického potenciálu jak bylo popsáno výše. Leptáním dochází k difuzi uvolněných klastrů india a cínu do vrstvy PEDOT:PSS, s kterým následně interagují, a tím dojde k degradaci celého systému [26].

Bylo publikováno, že jako jedno z možných řešení této degradace je použit PEDOT:PSS o neutrálním pH, který nejen nebude způsobovat leptání ITO vrstvy, ale tím také nebude docházet k difuzi kationtů india a cínu do vrstvy PEDOT:PSS [27], [24]. Další možností, jak zabránit leptání ITO vrstvy je nanést na ITO nějakou vrstvu samouspořádáním. Bylo publikováno vytvoření takovéto vrstvy ze směsi silanu a PEDOT:PSS [27] a Kim a spol. publikovali přidání 0,2 M NaOH do disperze PEDOT:PSS tak, aby upravily jeho pH [28]. Jelikož elektroodový systém v OECT nemusí být zcela transparentní jako je tomu v solárních článcích a dalších optoelektronických zařízeních, je možné k zamezení leptání ITO vrstvy chránit pomocí galvanického pokovení zlatem, které je v některých OECT již využíváno [29]. Thaning a spol. také publikovali, že PEDOT:PSS nanesený na zlato vykazuje mnohem vyšší stálost v adhezi vrstvy a nedochází k delaminaci, tak jako při nanesení na ITO vrstvu [30]. Zlato má také vynikající elektrickou vodivost a jeho výstupní práce W_F („work function“) je velmi podobná jako má PEDOT:PSS, přibližně 5 eV. Vzhledem k nízké energetické bariéře rozhraní mezi zlatem a PEDOT:PSS (platí i pro většinu dalších *p*-typových organických polovodičů) se mezi nimi vytváří ohmický kontakt, což umožňuje výměnu velkého množství nosičů náboje [4]. Pracovní funkce zlata je $(5,10 \pm 0,10)$ eV, stříbra $(4,60 \pm 0,06)$ eV, PEDOT:PSS $(4,90 \pm 0,06)$ eV a ITO $(4,62 \pm 0,06)$ eV [31].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V následující části bude podrobně popsána příprava vzorků a postup prováděných experimentů, které budou diskutovány v části 4. V kapitole 3.1 budou uvedeny všechny použité materiály a přístroje, následovat bude popis přípravy tenkých vrstev PEDOT:PSS (kapitola 3.2), poté bude popsán způsob úpravy elektrodového systému (kapitola 3.3). V kapitole 3.4 bude popsán způsob přípravy vrstev formulace Ink 4, dále bude popsán způsob měření tloušťky vrstev a způsob modifikace vrstev. Na závěr bude popsán způsob charakterizace elektrických vlastností připravených OECT za fyziologických podmínek (kapitola 3.5).

3.1 Použité materiály a přístroje

Byly testovány 4 různé formulace materiálu PEDOT:PSS od 3 různých dodavatelů, které jsou dále označovány jako Ink 1 až 4, (Tab. 1). K čištění substrátů byl používán ultrazvuk (POWERSONIC PS02000A), hydroxid sodný (1709060912, p.a., PENTA) a propan-2-ol (isopropanol, PENTA, 2105120516, p.a.). Vrstva materiálu byla na substrát nanášena pomocí rotačního lití, odpor kanálů byl měřen multimetrem (METEX M-4660A, UNI-T UT108). K úpravě vrstev byl používán ethan-1,2-diol (ethylenglykol, SIGMA ALDRICH 293237), topná deska („hot-plate“, PRÄZITHERM PZ28-2, 7250512) a dimethylsulfoxid (DMSO, SIGMA ALDRICH, 67-68-5, p.a.). Tloušťka vrstev byla měřena profilometrem (BRUKER, DektakXT) s programem VISION 64. K přípravě a lepení silikonových rámečků byl použit silikon připravený ze silikonového elastomeru (SYLGARD, 184) a forma negativu vytištěná na 3D tiskárně. K měření elektrických vlastností vrstev byl použit voltmetr (analog input ± 10 V, National instruments 9201), ampermetr (analog input ± 20 mA, National instruments 9203) a zdroj napětí (analog output ± 10 V, National instruments 9263). Měření probíhalo v prostředí 0,01 M fosfátového tlumivého roztoku (PBS) a jako G elektroda sloužil zlatý drátek o průměru (484 ± 7) μm a délce ($1,0 \pm 0,1$) cm ponořený do tlumivého roztoku.

Tab. 1: Použité formulace materiálu PEDOT:PSS, jejich označení, komerční název a dostupné informace o jejich složení a vlastnostech

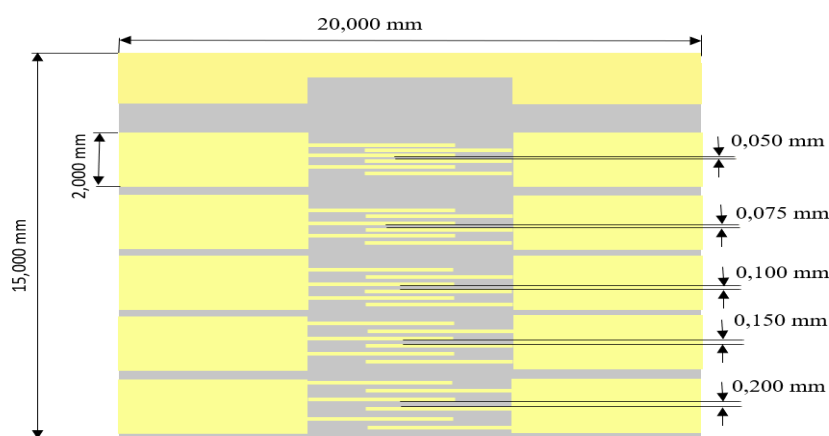
Označení	Komerční název	Složení a vlastnosti
Ink 1	COC Pardubice 1124/182C	PEDOT 0,4 hm. %, PSS 0,6 hm. %, celková koncentrace 1 hm. % v H ₂ O, bez dalších příměsí
Ink 2	Sigma Aldrich 739 316	Vodivý, koncentrace PEDOT 0,5 hm. %, PSS 0,8 hm. %, celková koncentrace 1,3 hm. % v H ₂ O, pH 1,5-2,5, obsahuje 1-5 % ethanolu, 5-10 % diethylenglykolu
Ink 3	Heraeus Clevios™ P JET HC V2	Ink-jet formulace, vysoce vodivá verze Clevios™ P, pH 2-4, celková koncentrace 0,6-1,2 hm. %
Ink 4	Sigma Aldrich 739 324	Vysoce vodivý, 1,1 hm. % v H ₂ O, pH 5-7 (neutrální)

3.2 Příprava vícevrstvých vzorků

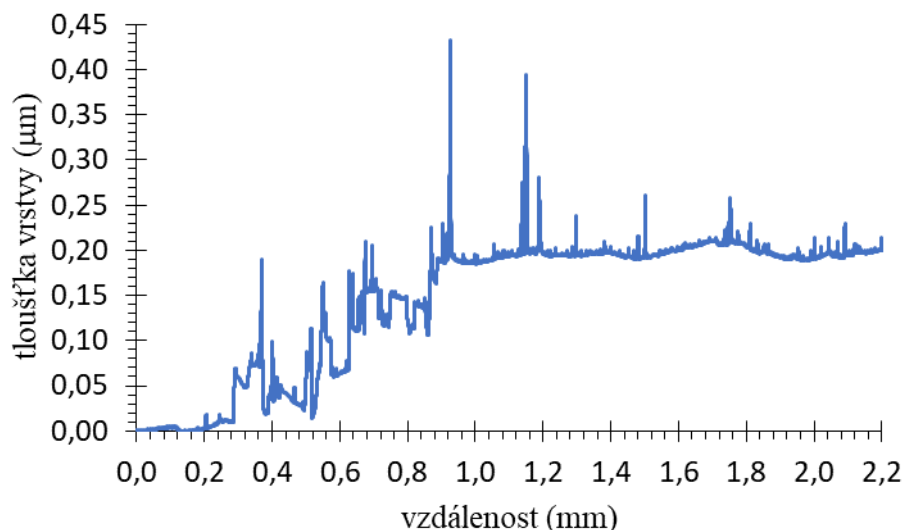
Příprava substrátů k nanášení tenkých vrstev vycházela z poznatků získaných v průběhu bakalářské práce [2]. Jako senzorické platformy byly použity skleněné substráty o velikosti 20 mm x 15 mm s integrovanými elektrodami z oxidu india a cínu (indium-tin oxide, ITO) s variabilní délkou kanálů (50, 75, 100, 150 a 200 μm) a konstantní šířkou kanálu 30 mm. Schéma použitého substrátu lze vidět na Obr. 14. Před nanášením vrstvy pomocí rotačního nanášení bylo nutné zbavit substráty nečistot. Pro každý vzorek roztoku PEDOT:PSS bylo potřeba očistit čtyři, respektive pět substrátů. Ty byly nejprve čištěny po dobu 10 minut ultrazvukem v připraveném 5% roztoku hydroxidu sodného, poté byly vloženy do destilované vody a opět čištěny po dobu 10 minut ultrazvukem, dále pak ponořeny do roztoku isopropanolu a čištěny pomocí ultrazvuku 10 minut. Nakonec byly vysušeny suchým a čistým vzduchem. V případě vzorků připravovaných na substrátech se zlatem pokovenými elektrodami následovalo pokovení, a až poté samotné nanášení vrstev PEDOT:PSS. U vzorků připravených na substrátech s ITO elektrodami následovalo po očištění substrátů nanášení vrstev.

Na připravené očištěné substráty byly nanášeny vrstvy PEDOT:PSS. Nejprve bylo nutné materiály připravit. Jelikož PEDOT:PSS je tvořen koloidní disperzí, je nutné jeho roztok zbavit aglomerátů. Toho bylo dosaženo přefiltrováním materiálu přes celulózový filtr o velikosti pórů 0,45 μm . Vrstvy byly vytvářeny rotačním nanášením při nastavených 3000 otáček za minutu (rounds per minute, rpm). K vytvoření jedné vrstvy bylo nanášeno 60 μl roztoku PEDOT:PSS. Po nanesení vrstvy byly očištěny elektrody (kontakty) okolo středového kanálu destilovanou vodou a takto připravený vzorek byl sušen při 150 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 10 minut. Poté byla nanesena za stejných podmínek další vrstva materiálu PEDOT:PSS, znovu byly očištěny kontakty a vrstva vysušena. Tento postup byl opakován, dokud nebylo dosaženo požadovaného množství vrstev na vzorku. Druhá až předposlední vrstva byla sušena při 150 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 5 minut. Po nanesení poslední vrstvy byl vzorek sušen při 150 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 15 minut. Na substráty se samotnými ITO elektrodami byly připraveny vzorky o počtu vrstev 2, 4, 6 a 8, na substráty se zlatem pokovenými elektrodami byly připraveny vzorky o počtu vrstev 1, 2, 4, 6 a 8.

Dále byl na vrstvy nanesen ethylenglykol a ponechán působit po dobu 15 minut, poté byly vrstvy omyty v destilované vodě, následně v isopropanolu a osušeny suchým a čistým



Obr. 14: Schéma skleněného substrátu s integrovanými ITO elektrodami (žlutě jsou znázorněny ITO elektrody tvořící ve středové části kanály o různé šířce, horní žlutá ITO elektroda je G elektroda pro planární uspořádání OEET) [36]



Obr. 15: Profil a tloušťka vrstvy dvouvrstvého vzorku formulace s označením Ink 2

vzduchem. Na závěr byly vrstvy sušeny při 150 °C po dobu 15 minut. Po vychladnutí byl změřen elektrický odpor pomocí multimetru. Elektrický odpor byl měřen na rozhraní ITO elektrod a PEDOT:PSS vrstvy překrývající středové kanály. Následně byla změřena tloušťka vrstev.

Tloušťka vrstev byla měřena profilometrem. Po automatické kalibraci přístroje byl substrát s vrstvou PEDOT:PSS umístěn na stolek pod hrot profilometru, vrstvou PEDOT:PSS nahoru. Vzorek byl otočen tak, aby elektrody byly ve směru měření a nemohlo dojít k jejich poškození a k poškození vrstvy PEDOT:PSS na nich v průběhu měření. Tloušťka vrstvy byla měřena mezi jednotlivými elektrodovými kanály, vždy ve směru z oblasti bez vrstvy do oblasti s vrstvou PEDOT:PSS. Tloušťky vrstev byly měřeny s rozlišením 0,045 $\mu\text{m}/\text{Pt}$ (μm na měřicí bod) a přítlak hrotu byl nastaven na 0,6 mg. Změřená tloušťka a profil vrstvy pro Ink 2 je zaznamenán na Obr. 15.

Po změření tloušťky vrstvy byl na vrstvu PEDOT:PSS na substrátech s nepokovenými ITO elektrodami nanesen DMSO a ponechán působit po dobu 30 minut. Poté byl DMSO smyt v destilované vodě, vrstvy byly opláchnuty v isopropanolu a sušeny při 150 °C po dobu 15 minut. Následně byl změřen elektrický odpor vrstev pomocí multimetru.

3.3 Úprava elektrodového systému

U vzorků, jejichž vrstvy PEDOT:PSS byly připravovány na zlatem pokovených substrátech, bylo nutné ITO elektrody nejdříve pokovit zlatem. Na očištěné substráty byl nanesen tenký pruh stříbrné pasty tak, aby propojil ITO elektrody na jedné straně. Stříbrný pruh byl nanášen k okraji substrátu, co nejdále od středového kanálu. Tento pruh byl ponechán zaschnout při 100 °C, poté byly tyto propojené ITO elektrody pokoveny. Substrát byl uchycen kovovou svorkou v místě stříbrného pruhu, tato svorka byla připojena k vodiči. K druhému vodiči byl přichycen nerezový plech o velikosti 34 x 20 x 0,1 mm. Vodiče byly připojeny ke zdroji stejnosměrného proudu. Vodič se substrátem jako katoda, vodič s nerezovým plechem jako anoda. Substrát byl otočen ITO elektrodami směrem k nerezovému plechu, a to tak, aby byl přímo naproti plechu a přibližně ve stejné výšce. Obě tyto elektrody byly uchyceny v jednom

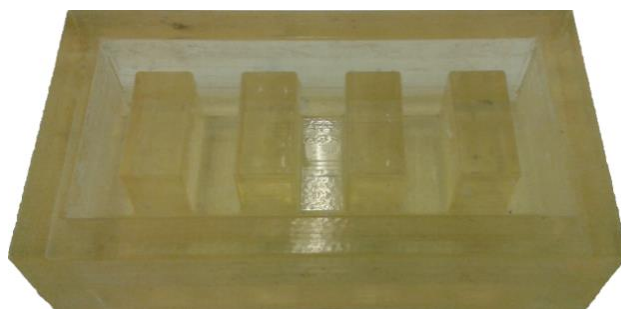
držáku s posuvným šroubem tak, aby bylo možné ponořit a vytáhnout obě elektrody z roztoku ve stejný čas. Po zapnutí stejnosměrného proudu bylo vyčkáno několik sekund, aby došlo k ustálení přikládaného napětí, poté byly elektrody ponořeny do roztoku zlata. Elektrody byly ponořeny tak, aby byla ponořena co největší plocha substrátu a zároveň, aby svorka a stříbrný pruh nepřišel do kontaktu s roztokem. Ke galvanickému pokovení zlata bylo přikládáno napětí 4 V po dobu 40 s. Po vytažení byly substráty lehce opláchnuty destilovanou vodou od zlatého roztoku a sušeny při 100 °C po dobu 5 minut. Poté byl odstraněn pruh stříbrné pasty tak, aby elektrody na straně pruhu již nebyly nadále vodivě propojeny. Následně byl pruh stříbrné pasty nanesen na druhou polovinu, nepokovenou část, ITO elektrod a vysušen při 100 °C. Poté byla tato strana ITO elektrod pokovená stejným způsobem, jako v předchozím případě. Substráty byly opět opláchnuty destilovanou vodou od zlatého roztoku a sušeny při 100 °C po dobu 5 minut. Na závěr byl odstraněn pruh stříbrné pasty, substrát byl opláchnut destilovanou vodou, následně isopropanolem a vysušen suchým a čistým vzduchem. Na takto připravené substráty byly nanášeny vrstvy PEDOT:PSS.

3.4 Specifika přípravy vzorků Ink 4

Substráty pro nanášení Ink 4 byly očištěny v poslední fázi čištění odlišně. Celkem bylo čištěno 6 substrátů pro vrstvy této formulace. Polovina substrátů byla očištěna standardně, jak bylo popsáno v kapitole 3.2, posledním krokem čištění bylo působení isopropanolu v ultrazvukové lázni. Druhá polovina substrátů byla po působení destilované vody ponořena do čisté destilované vody a ponechána působit v ultrazvukové lázni po dalších 10 minut (pro sledování rozdílné smáčivosti povrchu). Ink 4 byl jeden týden před plánovaným použitím rozdělen do tří vialek a do všech vialek bylo vloženo magnetické míchadlo. Vznikly tak tři varianty:

1. Vialka byla umístěna na magnetickou míchačku a ponechána zde po 3 dny, poté byla na jeden den umístěna do třepačky a následně byl PEDOT:PSS opět míchán další 3 dny.
2. K PEDOT:PSS ve vialce bylo přidáno malé množství ethylenglykolu, a tato směs byla 24 hodin před použitím míchána na magnetické míchačce.
3. PEDOT:PSS ve třetí vialce byl nejprve 30 minut míchán na magnetické míchačce, poté byl ponechán 30 minut v ultrazvukové lázni a následně třepán na po dobu jednoho týdne.

Po čištění byly substráty vytaženy a sušeny suchým a čistým vzduchem. Vrstvy PEDOT:PSS byly nanášeny rotačním litím při nastavených otáčkách 6000 rpm. Jedna varianta materiálu byla vždy nanášena na dva substráty, a to tak, aby koncové čištění jednoho substrátu bylo působením destilované vody a druhého působením isopropanolu. Vzorky byly připravovány jednovrstevné, po nanášení vrstev byly očištěny elektrody okolo středového kanálu destilovanou vodou, a takto připravený vzorek byl sušen při 150 °C po dobu 30 minut. Poté byl nanesen ethylenglykol a ponechán působit po dobu 30 minut, opláchnut v destilované vodě a isopropanolu. Vrstvy sušeny vzduchem. Následně sušeny při 150 °C po dobu 30 minut. Následně byl změřen elektrický odpor vrstev.

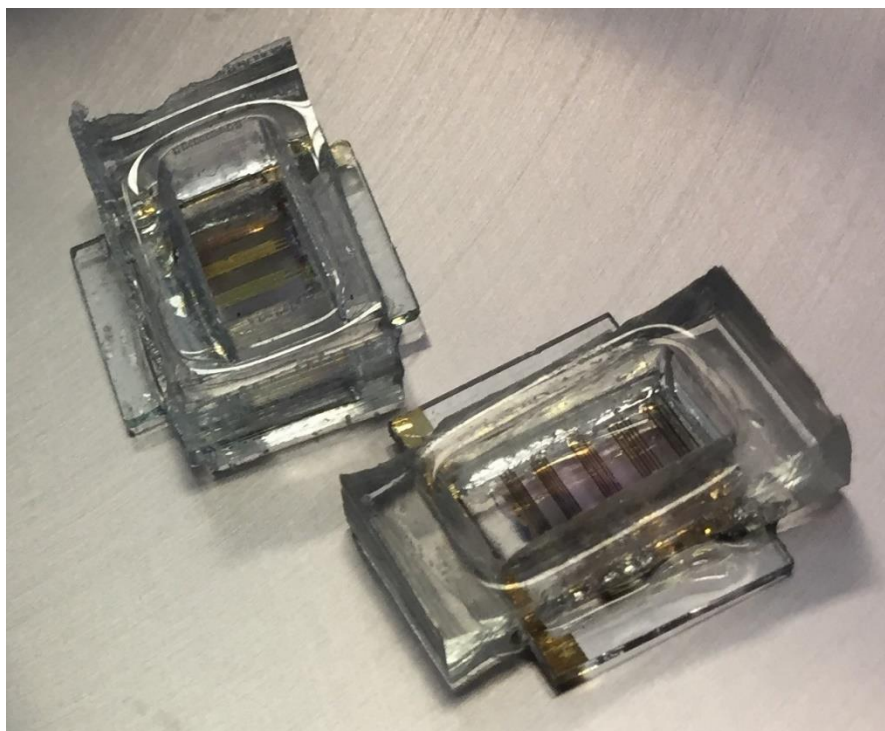


Obr. 16: Pryskyřicová forma pro přípravu silikonových rámečků speciálně navržená pro daný typ skleněných substrátů

3.5 Měření OECT charakteristik

Před měřením OECT charakteristik byly ke vzorkům přilepeny silikonové rámečky. Tyto rámečky sloužily k vymezení prostoru nad středovým kanálem pro roztok PBS (fosfátový tlumivý roztok, phosphate buffer saline). Rámečky byly připravovány smícháním silikonového elastomeru se síťovacími činidly v poměru 10:1, směs byla důkladně promíchána a zbavena vzduchových bublin. Připravený silikon byl aplikován do speciálně pro daný typ substrátů navržené a na 3D tiskárně vytištěné pryskyřicové formy (Obr. 16) a ponechán při 100 °C vytvrdit.

Poté byl silikon z formy vytažen a rozřezán na jednotlivé rámečky. Plochy v místě styku rámečku se substrátem byly potřeny malou vrstvou silikonu a k nim byl přilepen substrát s vrstvou PEDOT:PSS. Vrstvou směrem k rámečku. Malá vrstva silikonu byla nanesena z venkovní strany na všechna rozhraní styku substrátu a rámečku tak, aby později nedocházelo k úniku kapaliny z prostoru rámečku. Silikon byl vytvrzen při 100 °C. U takto připravených



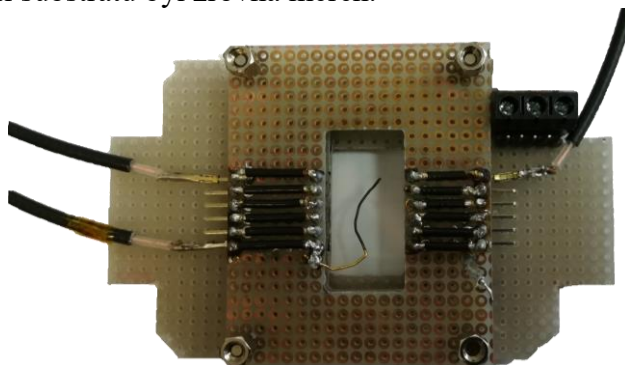
Obr. 17: Fotografie hotových vzorků připravených k měření OECT charakteristik

vzorků byly měřeny tranzistorové charakteristiky v prostředí PBS. Na Obr. 17 je fotografie hotových vzorků připravených k měření. Tabulka (Tab. 2) shrnuje přehled připravených vzorků.

Tab. 2: Přehled připravených vzorků pro jednotlivé formulace s rozlišením použitých elektrod, čísla vyjadřují počet nanesených vrstev PEDOT:PSS

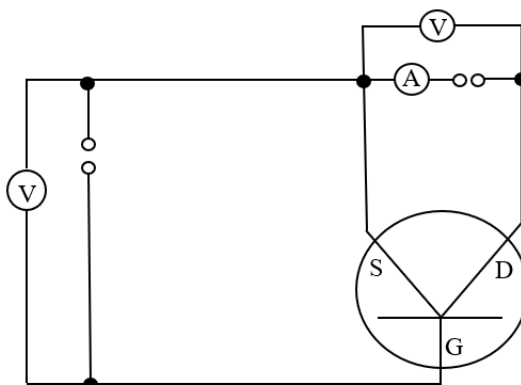
Elektrody	Ink 1	Ink 2	Ink 3	Ink 4
ITO	2, 4, 6, 8	2, 4, 6, 8	x	1
Au	x	1, 2, 4, 6, 8	1, 2, 4, 6, 8	1, 2, 4, 6, 8

Vzorek byl umístěn do měřicí desky (Obr. 18) směrem G elektrodou substrátu k místu upevnění zlatého drátu, který sloužil při měření jako G elektroda. Rámeček byl až po okraj naplněn roztokem PBS, do kterého byl ponořen zlatý drát. K měřicí desce byl připojen vodič propojující měřicí aparaturu s deskou pro G elektrodu ke kontaktu, z něhož vystupuje zlatý drát. Dále byly připojeny vodiče pro S a D elektrody, které byly přemístovány podle toho, který elektrodový kanál substrátu byl zrovna měřen.



Obr. 18: Měřicí aparatura pro měření tranzistorových charakteristik, uprostřed lze vidět zlatou G elektrodu a k ní připojený vodič (černý drát připojený na levé straně níže), dále 5 dvojic konektorů pro měření jednotlivých elektrodových kanálů OEET, k poslednímu je připojena dvojice vodičů (černé dráty naproti sebe)

Měření OEET charakteristik probíhalo za pomoci programu LabVIEW. Nejprve byla vždy pro daný elektrodový kanál změřena výstupní charakteristika, poté převodní. Elektrické schéma zapojení měřicí aparatury je na Obr. 19.



Obr. 19: Schéma zapojení měřicí aparatury pro měření OEET charakteristik, kde V je voltmetr, A je ampérmetr, S, D a G jsou elektrody OEET

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Cílem práce bylo připravit senzorkou platformu pro měření fyziologických funkcí živých buněk. V následujících podkapitolách proto budou postupně řešeny kritické části vývoje takovéto platformy. Bude vycházeno z poznatků získaných při řešení bakalářské práce, kdy byly vybrány vhodné formulace materiálu PEDOT:PSS z hlediska jejich stálosti ve vodném prostředí a schopnosti vrstvy dané formulace vést elektrický proud. Nyní budou tyto vybrané formulace posuzovány z hlediska funkčnosti a vhodnosti pro použití v senzorkém zařízení na bázi OECT. U připravovaných OECT bude studován vliv tloušťky vrstvy dané formulace na celkovou odezvu elektrického signálu – transkonduktanci, ale i na schopnost vrstvy vést elektrický proud. Sledována bude také stabilita z hlediska funkčnosti celého zařízení při vlivu fyziologických podmínek za průchodu elektrického proudu. Bude řešena problematika degradace elektrodového systému za pomoci galvanického pokovování zlatem, posuzován bude také vliv pH materiálu na tuto degradaci. Pozornost bude také věnována sekundárnímu dopování vrstvy PEDOT:PSS pro zlepšení jejich vlastností. Cílem těchto kroků bude připravit takovou senzorkou platformu, která bude vykazovat velmi dobrou odezvu elektrického signálu, např. vysokou transkonduktanci, co nejnižší elektrický odpor vrstev a dostatečně dlouhodobou stabilitu.

4.1 Modifikace materiálu PEDOT:PSS

Zamýšlená senzorká platforma založená na OECT má být připravena na substrátech s integrovanými ITO elektrodami, které ovšem, jak bylo popsáno v teoretické části (kapitola 2.5), interagují s PEDOT:PSS s nízkým pH. Při průchodu elektrického proudu dochází k zesílení této interakce, a tím i k urychlení leptání a pasivaci ITO elektrod, a tedy k degradaci celého systému. Jako vhodné řešení se tedy jeví nahradit tento PEDOT:PSS materiálem o formulaci s neutrálním pH.

Materiál PEDOT:PSS formulace Sigma Aldrich 739 324 (dále označován jako Ink 4) má $\text{pH} = 5-7$, tedy neutrální. Při tomto pH ale materiál vytváří výrazné polymerní shluky a chová se jako suspenze a bez úpravy z něj nelze vytvořit tenkou celistvou vrstvou. Z tohoto důvodu je potřeba nejprve materiál dispergovat. Byly zvoleny tři metody dispergace, při 1. metodě bylo kombinováno míchání materiálu na magnetické míchačce s třepáním na elektrické třepačce. 2. metoda obnášela malý přídavek roztoku ethylenglykolu k suspenzi a následné míchání na míchačce, 3. metoda byla složena z míchání, působení ultrazvukové lázně a třepání.

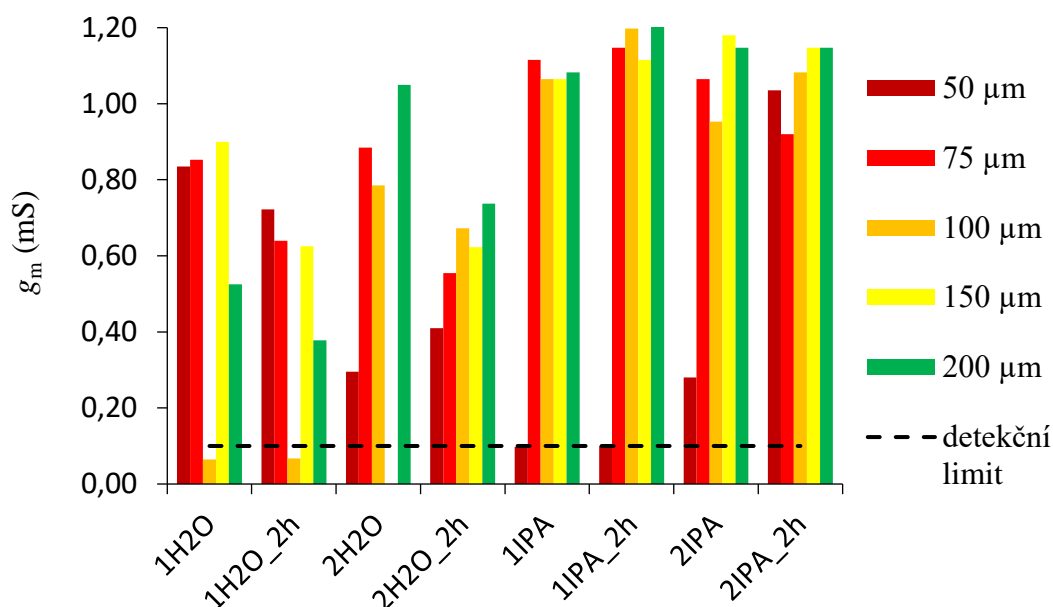
Aby byla podpořena co nejlepší tvorba celistvých tenkých vrstev a zároveň finanční náročnost procesu přípravy vrstvy byla co nejnižší, bylo sledováno, jaký vliv má změna koncové fáze čištění substrátu. Zda při použití destilované vody ke koncovému čištění dojde ke změně výsledných vlastností vrstev, jelikož destilovaná voda je podstatně finančně méně náročnější než isopropanol, ale má vyšší povrchové napětí, které by mohlo naopak adhezní vlastnosti vrstev zhoršit. Proto byl u poloviny substrátů ke koncovému čištění v ultrazvukové lázni použit isopropanol (IPA), u druhé poloviny destilovaná voda (H_2O). Vzorky byly na takto očištěné substráty připraveny podle postupu uvedeného v kapitole 3.4. Všechny vzorky pro Ink 4 byly připraveny jako jednovrstvé. U těchto vzorků pak byly změřeny převodní charakteristiky, z nichž byly vypočítány transkonduktance, které jsou pro jednotlivé vzorky uvedeny na Obr. 20. Ink 4 homogenizovaný metodou 3 se nepodařilo touto metodou dostatečně

dispergovat. Nanašené vrstvy vykazovaly výraznou nehomogenost a necelistvost, a proto byly z měření vyřazeny.

Z Obr. 20 lze vidět, že vzorky na substrátech s koncovou fází čištění isopropanolem vykazovali vyšší transkonduktanci a lepší stabilitu PEDOT:PSS pro různé délky kanálu. U vzorků s koncovou fází čištění destilovanou vodou také došlo k poklesu v transkonduktanci při druhém měření, kdežto u vzorků s koncovou fází čištění isopropanolem tento pokles nebyl pozorován. Elektrický rozdíl mezi metodami přípravy roztoku PEDOT:PSS nebyl pozorován, avšak při přípravě vrstev byl roztok metodou 2 homogennější a měl lepší filmotvornost.

Výsledkem je tedy zjištění, že nejlepším způsobem dispergace neutrálního PEDOT:PSS byla metoda 2, kdy k disperzi PEDOT:PSS byl přidán ethylenglykol, a také, že koncová fáze čištění substrátu má značný vliv na výsledné parametry vrstev, a tedy vhodnější je použít ke koncovému čištění isopropanol. Vzorky vykazovaly transkonduktanci okolo 1 mS a stabilitu po dobu dvou hodin, kdy nebyla pozorována žádná interakce mezi PEDOT:PSS a ITO elektrodami, a tedy nedocházelo k degradaci systému z důvodu kyselého prostředí. Neutrální pH Ink 4 je tedy řešením pro přípravu vzorků, avšak stabilita po dobu 2 hodin není dostatečná pro zamýšlené aplikace. Detekovaná transkonduktance je také nedostačující, avšak je významně vyšší než u vrstev Ink 1 a Ink 2 (Obr. 24) připravených také přímo na ITO elektrodách, kde významnou roli hraje právě kyselé pH materiálu.

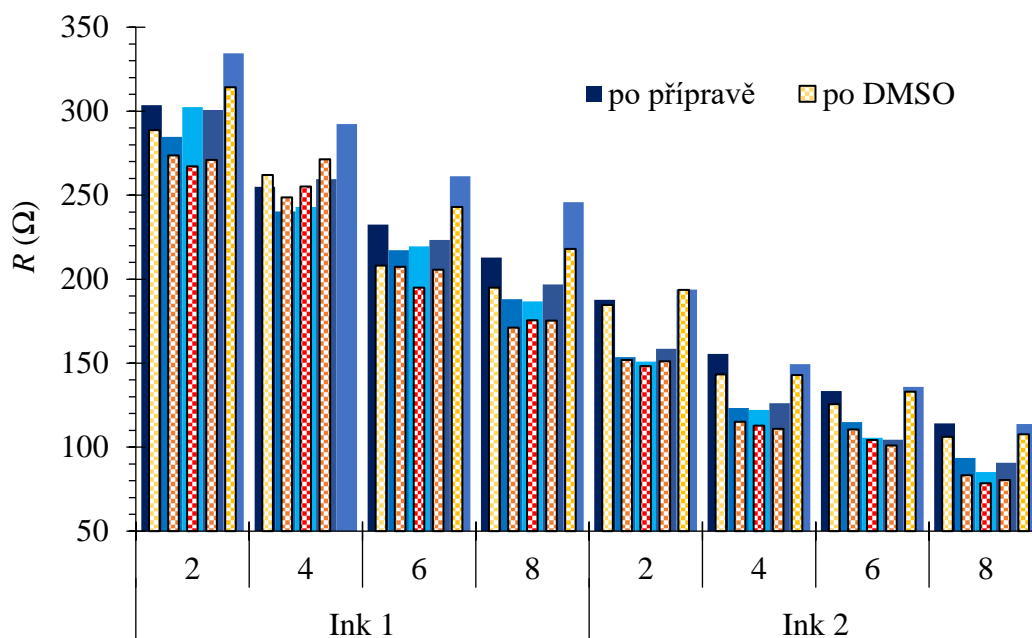
Jelikož hodnota transkonduktance je jedním ze základních parametrů popisujících sensorický systém a vyjadřuje míru schopnosti průniku iontů z elektrolytu vyvolanou vloženým napětím na G elektrodě do polymerní vrstvy, čímž je ovlivněna celková vodivost polymerního filmu, je pro získání maximální hodnoty transkonduktance velmi důležité, aby polymerní



Obr. 20: Naměřené hodnoty transkonduktance pro jednotlivé kanály jednovrstvých vzorků Ink 4 v závislosti na metodě přípravy a povrchové úpravě substrátu (první číslo znamená metodu homogenizace materiálu: 1 znamená, že materiál byl míchaný, třepaný a míchaný, 2 znamená materiál míchaný s přísadkou ethylenglykolu; H2O nebo IPA značí, zda byla ke koncovému čištění substrátu použita voda nebo isopropanol; 2h pak značí měření po 2 hodinách), legenda udává délku kanálu

vrstva, PEDOT:PSS, měla co nejvyšší elektrickou vodivost neboli minimální elektrický odpor. Bylo publikováno, že elektrické vlastnosti vrstvy PEDOT:PSS lze optimalizovat pomocí sekundárního dopování za použití polárních organických rozpouštědel [15]. Jedním z nejčastěji používaných je ethylenglykol, jehož pozitivní vliv na elektrické vlastnosti PEDOT:PSS byl již velmi dobře znám, viz. kapitola 2.4, a pro zde vybrané formulace byl zkoumán v mojí bakalářské práci [2]. Dalším velmi dobře známým organickým rozpouštědlem, které svým působením na PEDOT:PSS dokáže zvýšit jeho vodivost nejméně o jeden řád je dimethylsulfoxid (DMSO) [15], [18].

Z důvodu snahy připravit vrstvy s co nejnižším celkovým elektrickým odporem, bylo studováno, zda následným působením DMSO po sekundárním dopingu ethylenglykolem dojde k dalšímu poklesu elektrického odporu. Na vrstvy připravené standardním postupem uvedeným v kapitole 3.2, kdy byl na vrstvy aplikován ethylenglykol, byl následně nanesen DMSO. Před i po nanesení DMSO byl změřen pomocí multimetru elektrický odpor, naměřené hodnoty jsou pro Ink 1 a Ink 2 uvedeny v grafu na Obr. 21, u Ink 4 nebyl DMSO aplikován. Z grafu lze vidět, že po aplikaci DMSO k určitému poklesu v elektrickém odporu došlo u obou sledovaných formulací. U Ink 1 byl pozorovaný pokles v průměru o 20 Ω , u Ink 2 byl tento pokles v průměru jen o 6 Ω , tento rozdíl mezi formulacemi byl způsoben jejich rozdílným složením, jelikož Ink 2 obsahuje ve své směsi i další přidané složky jako např. diethylenglykol, které přispívají k nižšímu elektrickému odporu, kdežto Ink 1 takové složky neobsahuje, jak je uvedeno v Tab. 1. Výsledný pokles odporu je ale z pohledu celkového odporu zanedbatelný, a proto je aplikace DMSO nadbytečná a lze ji vynechat, a to především v případě použití formulací s různými aditivami ovlivňujícími vodivost PEDOT:PSS. Z tohoto důvodu při přípravě dalších vrstev již DMSO nebyl používán.



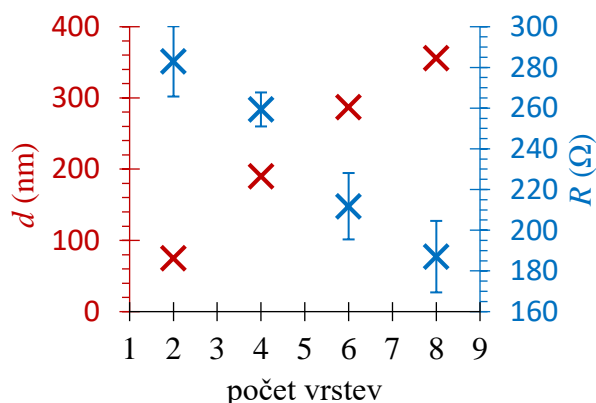
Obr. 21: Srovnání elektrického odporu u vícevrstevných vzorků před a po působení DMSO s následným vysušením při 150 °C pro jednotlivé délky kanálů substrátu (5 sloupců), hodnoty elektrického odporu jsou uvedeny před nanesením DMSO (po přípravě) a po působení a opláchnutí DMSO (po DMSO), jednotlivé sloupce vyjadřují délku kanálu, respektive pořadí v OECT

4.2 Vliv tloušťky vrstvy na odezvu elektrického signálu

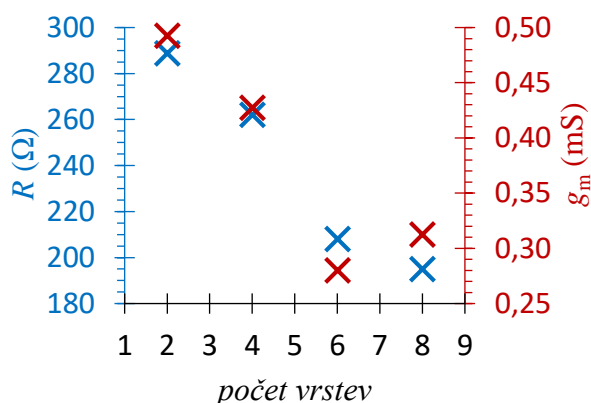
Vrstva PEDOT:PSS je zásadní strukturální složka OECT. Aby bylo možné sestavit takovou senzorickou platformu, která by vyhovovala požadavkům na použití pro aplikace v bioelektronice uvedeným výše, je nutné optimalizovat parametry této vrstvy. Jedním z parametrů, kterým lze ovlivnit výslednou schopnost transkonduktance, je tloušťka vrstvy PEDOT:PSS. Velmi tenká vrstva nemá dostatečnou kapacitu na to, aby dokázala pojmout větší množství iontů z elektrolytu, a také ionty pronikají do celého objemu vrstvy příliš rychle. Dojde k velmi rychlé saturaci vrstvy, což bude mít za následek podstatně nižší výslednou transkonduktanci. Se vzrůstající tloušťkou vrstvy PEDOT:PSS vzrůstá také vodivost, avšak pokud má vrstva příliš velkou tloušťku, ionty z elektrolytu nedokáží její celý objem penetrovat. Tok nosičů náboje těmito ionty nebude výrazně ovlivněn a transkonduktance bude minimální.

Na Obr. 22 lze vidět, že s rostoucí tloušťkou vrstvy klesá elektrický odpor vrstvy (stoupá vodivost). Z tohoto grafu lze také vidět, že tloušťka vrstvy narůstá téměř lineárně s narůstajícím počtem vrstev, případné odchylky jsou dány vlivem přípravy, jelikož vrstvy byly připravovány rotačním nanášením a filmotvornými vlastnostmi PEDOT:PSS. Z grafu na Obr. 23 lze vidět, že naopak s rostoucí tloušťkou vrstvy klesá transkonduktance, což je dáno ztíženou penetrací iontů elektrolytu (kultivačního média PBS) pronikat do celého objemu vrstvy, a tím neschopností ovlivnit tok elektrického proudu ve vrstvě PEDOT:PSS. Nejlepší transkonduktanci vykazoval dvouvrstvý vzorek s nejmenší tloušťkou vrstvy, naopak nejhorší transkonduktanci měl šestivrstvý vzorek. Osmivrstvý vzorek vykazoval mírně vyšší transkonduktanci než šestivrstvý, a to pravděpodobně proto, že transkonduktance také závisí na celkové schopnosti vrstvy vést elektrický proud, což popisuje elektrický odpor, který je v případě osmivrstvého vzorku nižší než u šestivrstvého.

Bylo tedy zjištěno, že pro získání co nejvyšší transkonduktance je vhodnější připravovat vzorky s nižším počtem nanesených vrstev neboli s menší tloušťkou vrstvy a s co nejmenším elektrickým odporem, respektive s co nejvyšší vodivostí. Větší tloušťka ovlivňuje míru prostupu iontů z elektrolytu do vrstvy, a proto je transkonduktance u těchto vzorků minimální.



Obr. 22: Závislost průměrné tloušťky vrstvy a průměrného elektrického odporu na počtu vrstev Ink 1 na substrátu s ITO elektrodami

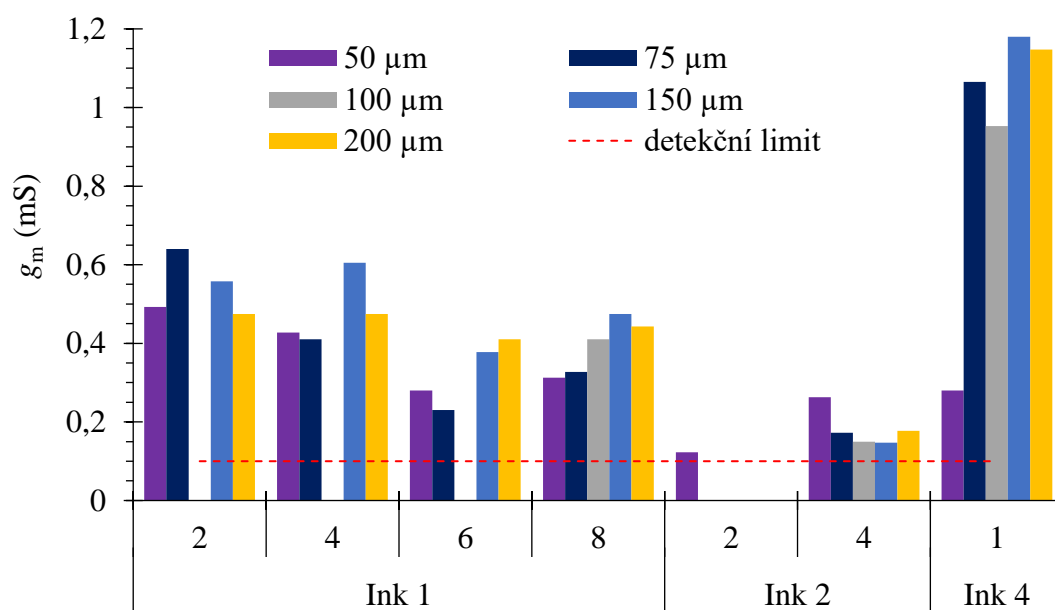


Obr. 23: Vliv tloušťky vrstvy na elektrický odpor a transkonduktanci vícevrstevých vzorků Ink 1 pro kanál $50 \mu\text{m}$ na substrátu s ITO elektrodami

4.3 Stálost vícevrstvých vzorků

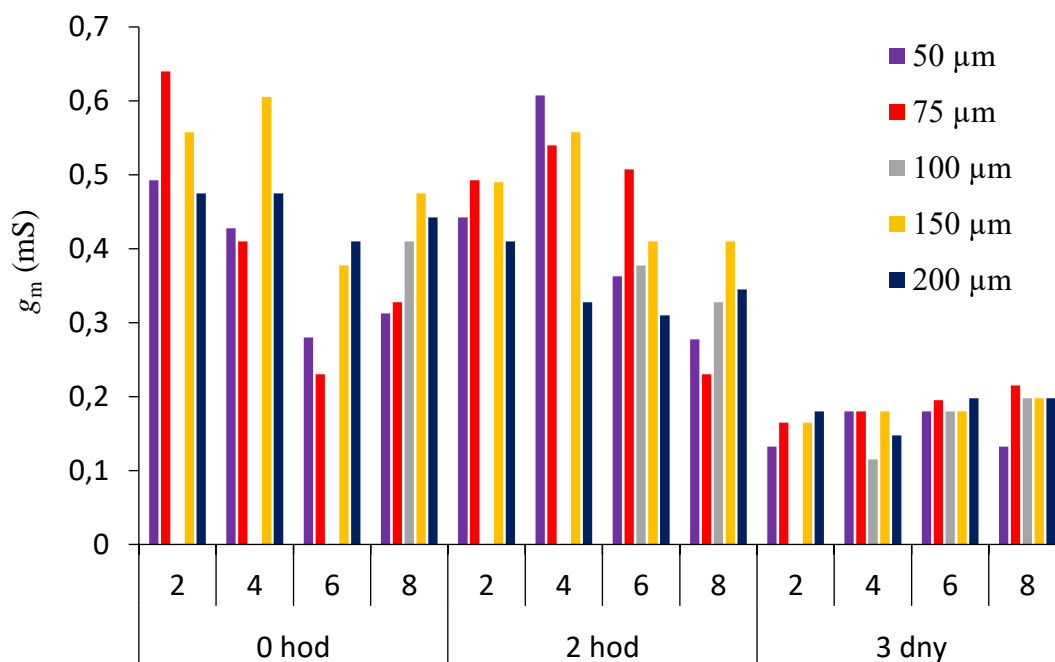
Aby mohla být nalezena nejvhodnější formulace s co nejvyšší transkonduktancí, byly připraveny vícevrstvé vzorky formulace Ink 1 a Ink 2. V grafu na Obr. 24 jsou uvedeny naměřené transkonduktance pro jednotlivé vzorky těchto formulací. Pro srovnání jsou uvedeny i transkonduktance pro jednotlivé elektrodové kanály jednovrstvého vzorku formulace Ink 4. Jak lze vidět, nejvyšší naměřenou transkonduktanci vykazoval právě jednovrstvý vzorek formulace Ink 4. Naměřená transkonduktance je u této formulace téměř o polovinu vyšší než u vzorků zbývajících formulací. Jak bylo uvedeno v Tab. 1, formulace Ink 4 se výrazně liší od ostatních svým složením, a to především svým slabě kyselým až neutrálním pH. Zbývající formulace mají pH silně kyselé. Takto kyselá pH reagovala s ITO elektrodami substrátu a způsobovala jejich leptání a pasivaci, a tím i celkovou degradaci systému. Z důvodu obzvláště kyselého pH u formulace Ink 2 docházelo u všech vzorků téměř k okamžité degradaci. Transkonduktance z tohoto důvodu nemohla být pro většinu elektrodových kanálů dvouvrstvého a celý šestivrstvý a osmivrstvý vzorek této formulace změřena. Naměřena byla pouze pro nejmenší elektrodový kanál (50 μm) dvouvrstvého vzorku a pro čtyřvrstvý vzorek. Zjištěná transkonduktance byla minimální a pohybovala se v oblasti detekčního limitu měřicí aparatury. Transkonduktance pro kanál 100 μm u většiny vzorků formulace Ink 1 nebyla změřena z důvodu poškození elektrod při přípravě vzorků. Detekovaná transkonduktance není ani u jedné formulace dostatečná k použití v OECT senzorech a je tedy nutné řešit degradaci systému z důvodu interakce kyselého pH PEDOT:PSS a ITO elektrod. Z grafu na Obr. 24 lze jednoznačně vidět, že pH, kterým se od sebe liší formulace Ink 1 a 2 od formulace Ink 4, má zásadní vliv na výslednou transkonduktanci.

U vzorků formulace Ink 1 byla sledována stálost po dobu několika dnů. Cílem bylo zjistit jaký vliv má působení PBS za průchodu proudu na stabilitu vrstvy v čase a jak rychle probíhá degradace systému, jelikož v případě použití v senzorech fyziologických funkcí buněk je nutné,



Obr. 24: Srovnání vybraných formulací PEDOT:PSS, porovnávána je transkonduktance naměřená pro jednotlivé elektrodové kanály substrátů, čísla 1, 2, 4, 6, 8 značí počet vrstev PEDOT:PSS

aby OECT měl stabilní odezvu signálu nejméně po dobu 5 dnů. Připravené vzorky po prvním měření byly ponechány ležet v PBS po dobu dvou hodin za laboratorních podmínek, poté byly znovu proměřeny jak výstupní, tak i převodní charakteristiky a zjištěna transkonduktance. Poté byl PBS z vrstev odstraněn a vzorky byly uschovány na temném místě za laboratorních podmínek, třetí den od prvního měření pak byl PBS opět nanesen na vrstvy PEDOT:PSS a vzorky byly znovu změřeny. V grafu na Obr. 25 jsou vyneseny vypočtené transkonduktance na počátku měření, po dvou hodinách a po třech dnech. Jak bylo popsáno výše v kapitole 4.2, při měření na počátku bylo zjištěno, že nejnižší transkonduktanci vykazoval šestivrstvý vzorek a nejvyšší pak byla zjištěna u dvouvrstvého vzorku. Při měření po dvou hodinách byl pozorován mírný nárůst v transkonduktanci u čtyřvrstvého a šestivrstvého vzorku, naopak u dvouvrstvého a osmivrstvého došlo k poklesu v transkonduktanci. Nárůst transkonduktance byl způsoben tím, že před prvním měřením je vrstva PEDOT:PSS vlivem přípravy a modifikací upravujících její vlastnosti tzv. uzavřená, celistvá a ionty elektrolytu (PBS) mají ztíženou schopnost penetrace do celého objemu vrstvy. Ionty putují do vrstvy delší dobu, a tím nedochází k tak výraznému ovlivnění proudu v kanálu, z čehož vychází i nižší hodnota transkonduktance. Po prvním měření, kdy, již došlo k určitému prostupu iontů do vrstvy, se vrstva tzv. otevírá a penetrace vrstvy ionty elektrolytu je ustálená. U dvouvrstvého vzorku při druhém měření naopak došlo k ustálení transkonduktance v rámci vzorku a k mírnému poklesu z důvodu nasycení ionty ihned při prvním měření z důvodu menší tloušťky vrstvy. U osmivrstvého vzorku došlo také k poklesu v transkonduktanci po dvou hodinách, a to z důvodu naopak větší tloušťky vrstvy oproti ostatním vzorkům, kdy ani po dvou hodinách nedojde k dostatečnému nasycení vrstvy PEDOT:PSS ionty elektrolytu. Z grafu na Obr. 25 lze také vidět, že vzorky formulace Ink 1 byly stabilní po dobu 2 hodin, ale po 3 dnech došlo k poklesu transkonduktance o více než polovinu.



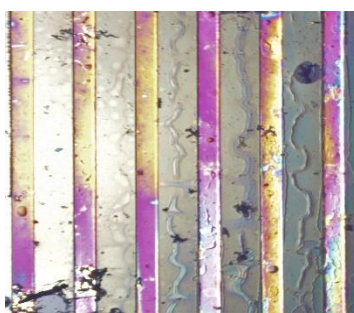
Obr. 25: Změna transkonduktance v čase (na počátku, po 2 hodinách a po 3 dnech) pro jednotlivé kanály vícevrstvých vzorků materiálu PEDOT:PSS formulace Ink 1

Bylo zjištěno, že nejlepší elektrickou odezvu poskytuje formulace Ink 4 a nejhorší formulace Ink 2. K degradaci zařízení po určité době dochází u všech zkoumaných formulací ať už okamžitě u Ink 2, po dvou hodinách u Ink 4 nebo po 3 dnech u Ink 1. Z uvedeného vyplývá, že složení materiálu nemá příliš velký vliv na degradaci, jen vzorky s vrstvami formulací slabě kyselých až neutrálních PEDOT:PSS podléhají degradaci při průchodu proudem pomaleji. Žádný vzorek nebyl stabilní dostatečně dlouho tak, aby mohl být zvažován pro použití v senzorech fyziologických funkcí buněk. Z tohoto důvodu bylo nutné řešit zjištěnou degradaci, především pasivací ITO elektrodového systému vlivem interakce s PEDOT:PSS. Pro použití v senzorech je dále potřeba vyvinout platformu s několikanásobně vyšší transkonduktancí.

Jako řešení výše zjištěné degradace bylo z důvodu vynikající elektrické vodivosti, inertnosti, netoxicity pro buňky a s výstupní prací elektrod W_F („work function“) ležící mezi W_F ITO elektrod a PEDOT:PSS zvoleno galvanické pokovování ITO elektrod substrátu zlatem. ITO elektrody substrátu byly pokoveny zlatem způsobem popsáným v kapitole 3.3 a následně byly připraveny více vrstvé vzorky podle postupu uvedeného v kapitole 3.2. Byly připraveny vzorky formulace Ink 2, Ink 3 a Ink 4. Formulace Ink 1 byla z dalších experimentů vyřazena z důvodu vyšších elektrických odporů, než vykazovaly ostatní formulace, a horší stability ve vodném prostředí, jak bylo popsáno v bakalářské práci [2] a v publikovaném článku [1]. Na Obr. 26 je fotografie vrstvy jednovrstvého vzorku formulace Ink 3 na zlatem pokoveném substrátu pořízená mikroskopem. Na Obr. 27 je fotografie vrstvy jednovrstvého vzorku Ink 4 na zlatem pokoveném substrátu pořízená po jednom měření OECT charakteristik, tmavé paprskovité útvary na povrchu jsou krystalky PBS roztoku a na Obr. 28 je fotografie vrstvy jednovrstvého vzorku Ink 2 na zlatem pokoveném substrátu. Jak lze z těchto fotografií vidět, formulace Ink 2 a Ink 3 tvoří celistvé vrstvy, homogenní vrstvy bez výrazných nerovností a shluků na povrchu. Na druhou stranu vrstva formulace Ink 4 vykazuje výraznou necelistvost. Lze zde pozorovat popraskání vrstvy, což je známkou značného pnutí ve vrstvě způsobeného větší tloušťkou připravených vrstev. Určitá nehomogenita vrstvy je dána působením roztoku PBS při měření OECT charakteristik, který na povrchu vykrytalizoval.



Obr. 26 Fotografie vrstvy Ink 3 na zlatem pokoveném substrátu pořízená mikroskopem

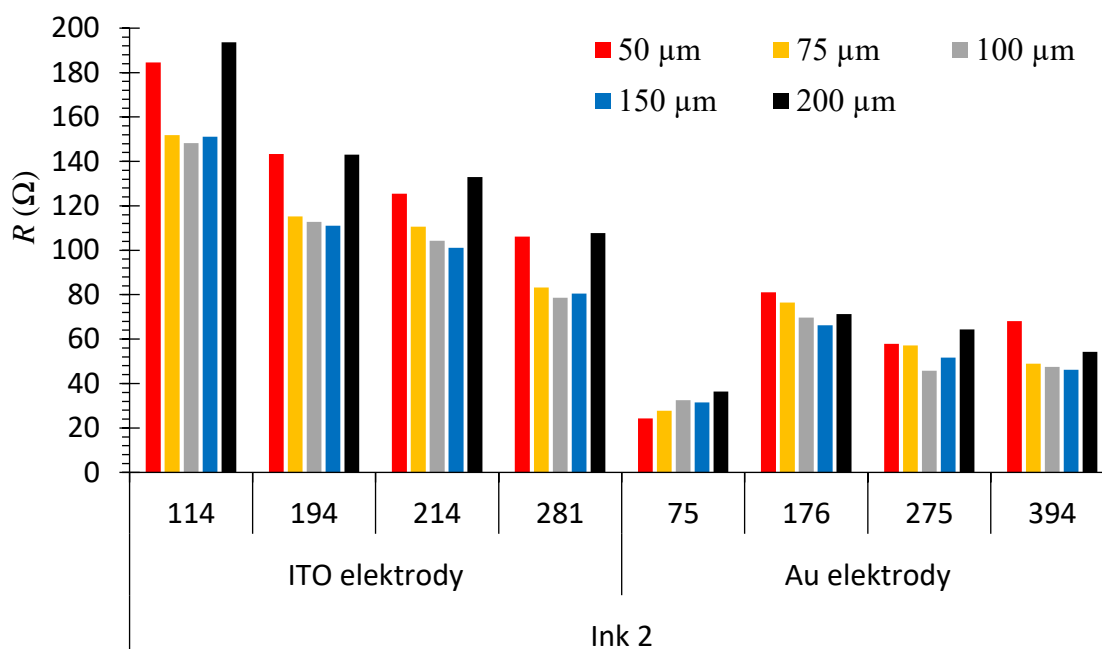


Obr. 27 Fotografie vrstvy Ink 4 na zlatem pokoveném substrátu pořízená po 1. měření v prostředí PBS



Obr. 28 Fotografie vrstvy Ink 2 na zlatem pokoveném substrátu pořízená mikroskopem

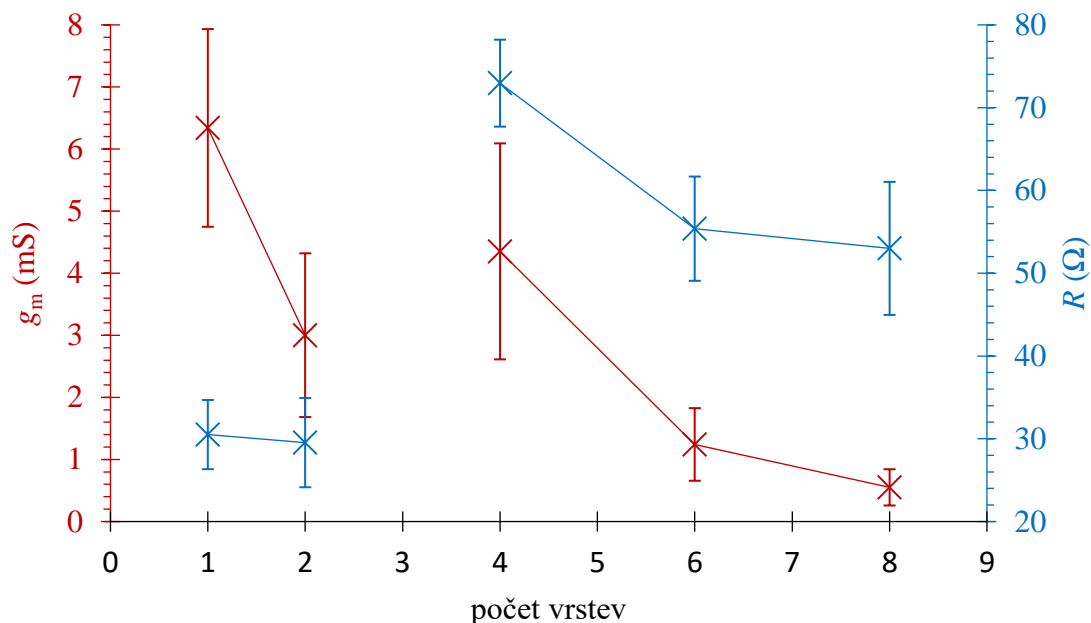
U takto připravených vzorků byl změřen elektrický odpor, který byl následně porovnán s elektrickým odporem zjištěným pro vzorky připravené na substrátech s ITO elektrodami (Obr. 29). Bylo zjištěno, že pokováním elektrod zlatem poklesl elektrický odpor vrstev



Obr. 29: Srovnání elektrického odporu vzorků připravených na neupravených ITO elektrodách a na zlatem pokovených elektrodách (Au elektrody) pro různé tloušťky vrstev vybraných formulace Ink 2, tloušťka vrstev uvedena v nanometrech

přibližně o polovinu a nebyl pro jednotlivé kanály substrátu vyšší než 100Ω . I u zlatem pokoveného elektrodového systému lze pozorovat klesající tendenci elektrického odporu s rostoucí tloušťkou vrstvy, avšak zde se velmi významně projevují případné nehomogenity zlatého pokovení, které stojí za případným poklesem nebo nárůstem elektrického odporu. K poklesu elektrického odporu, respektive k nárůstu vodivosti mohlo dojít dvěma faktory. Prvním je změna výstupní práce zlatých elektrod W_F a druhá je lepší vodivost zlatých elektrod než ITO elektrod. Jelikož zlato má W_F velmi blízkou W_F PEDOT:PSS, dochází při galvanickém pokovení ITO elektrod k vytvoření ohmického kontaktu, a tedy ke snížení energetické bariéry při přenosu nosičů náboje mezi vrstvou PEDOT:PSS a elektrodovým systémem. Kontrola této hypotézy je provedena v kapitole 4.5.

U těchto nově připravených vrstev byla změřena transkonduktance a bylo sledováno, zda pokovení elektrodového systému substrátu bude mít vliv na výsledné parametry vrstvy. Také bylo sledováno, k jakým změnám oproti nepokoveným elektrodám došlo. Na Obr. 30 lze vidět závislost průměrné transkonduktance a průměrného elektrického odporu a jejich odchylky pro daný vzorek na počtu vrstev formulace Ink 2. Lze pozorovat, že se vzrůstajícím počtem vrstev klesá transkonduktance i přes vzrůstající vodivost tlustších vrstev. Tato závislost byla pozorována i v grafu na Obr. 23. Porovnáním Obr. 23 s Obr. 30 lze zjistit, že u vzorků se zlatem pokovenými elektrodami došlo již k avizovanému výraznému poklesu elektrického odporu, a především došlo k více než k desetinásobnému nárůstu transkonduktance. Bylo však pozorováno, že na výsledné závislosti má velký vliv kvalita pokovení elektrod a tloušťka nanesených vrstev. Závislosti vynesené v grafu na Obr. 30 pro jednovrstvý a dvouvrstvý vzorek se liší především právě proto, že elektrodový systém substrátů pro dané vzorky byl velmi dobře pokoven zlatem, čemuž také odpovídá nízký naměřený elektrický odpor těchto vrstev.

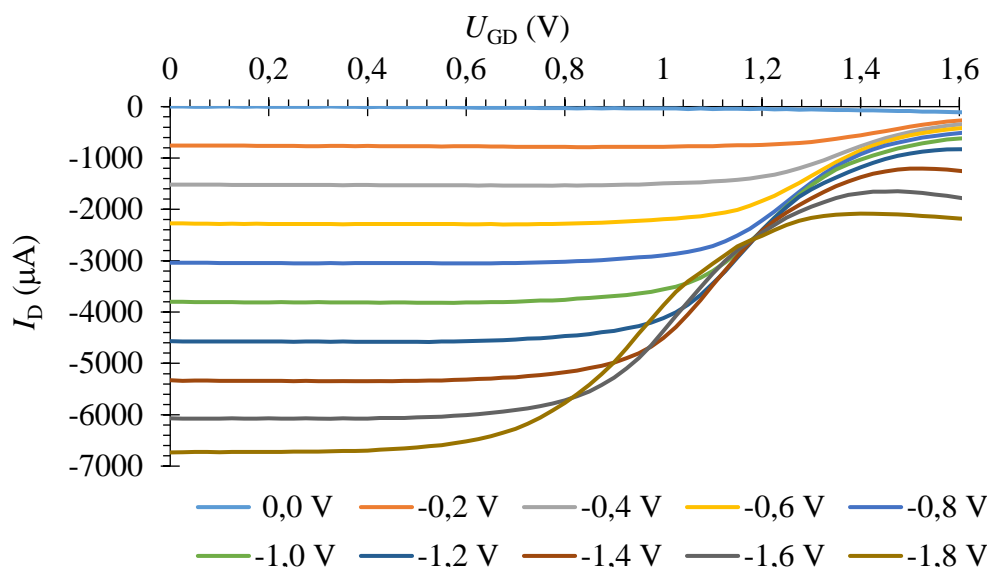


Obr. 30: Závislost průměrných transkonduktancí (modrá osa) a elektrických odporů (červená osa) vzorků na počtu vrstev materiálu PEDOT:PSS formulace Ink 2 na zlatem pokovených elektrodách substrátu, chybové úsečky vyjadřují odchylky hodnot transkonduktancí v rámci vzorku

Bylo tedy zjištěno, že původně navrhované senzory na substrátech s ITO elektrodami není možné z důvodu interakce s PEDOT:PSS, velmi nízké transkonduktanci a celkově velmi rychlé degradaci použít bez další modifikace. Původně navrhované použití PEDOT:PSS o neutrálním pH se ukázalo jako nedostatečné a z tohoto důvodu bylo navrženo řešení pomocí galvanického pokovování ITO elektrod zlatem. Pokovením elektrod došlo k výraznému poklesu elektrického odporu (až o polovinu), a také k více než desetinásobnému nárůstu transkonduktance. Pozorované závislosti elektrického odporu i transkonduktance zůstaly i po pokovení stejné, tj. elektrický odpor i transkonduktance klesá s rostoucí tloušťkou vrstvy PEDOT:PSS. Vlivem pokovení ale dochází k větším odchylkám v naměřených hodnotách než u vzorků s ITO elektrodami.

4.4 Charakterizace OECT

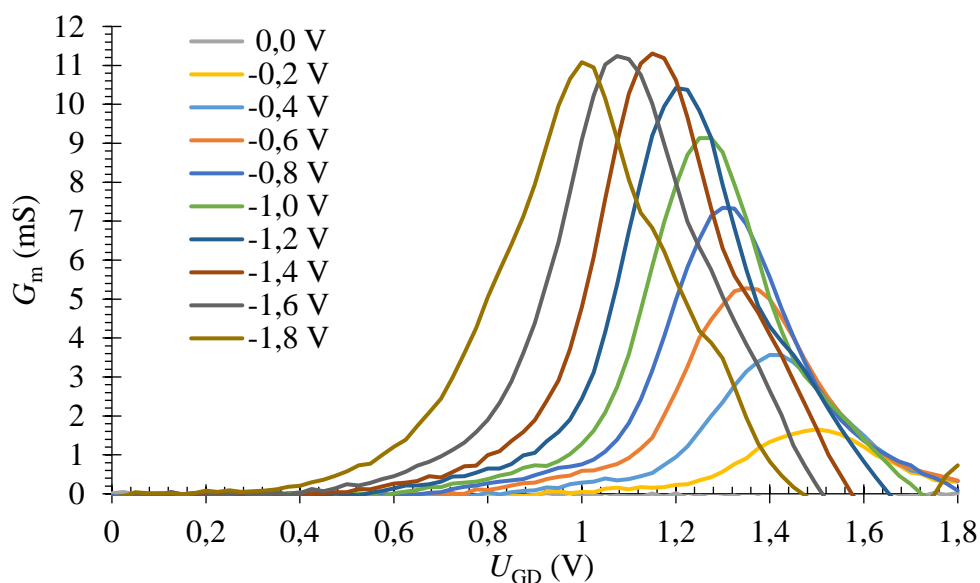
Jedním z nejdůležitějších parametrů charakterizace OECT je vedle rychlosti odezvy hodnota transkonduktance, která vyjadřuje míru účinnosti převodu malého vstupního napětí U_{GD} aplikovaného na G elektrodu do změn ve výstupním proudu I_D . Aby bylo možné připravené OECT využít jako senzory fyziologických funkcí buněk a dalších analytů, je nutné, aby zamýšlený OECT vykazoval co nejvyšší hodnotu transkonduktance. Jelikož hodnota transkonduktance je vyjádřena první derivací převodní charakteristiky, bylo nutné nejprve tyto charakteristiky pro všechny kanály všech vzorků změřit. Pro dosažení co nejvyšší hodnoty transkonduktance by převodní charakteristiky měly mít co nejstrmější tvar. Převodní charakteristiky byly pro každý elektrodový kanál změřeny pro různá přikládána napětí na D elektrodu (Obr. 31). Na připravené OECT na bázi PEDOT:PSS bylo na G elektrodu přikládáno kladné napětí pro měření v ochuzovacím módu OECT senzoru a mezi elektrodami S a D bylo napětí záporné. Hodnoty maximálního napětí byly zjištěny experimentálně a byly nastavovány tak, aby bylo dosaženo saturace, ale nedocházelo k elektrolytické reakci.



Obr. 31: Převodní charakteristiky při různých nastavených napětích U_{SD} (legenda, uvedeno ve voltech) naměřené pro kanál $100 \mu\text{m}$ 4 vrstvého vzorku Ink 3 při 2. měření

Při saturaci vrstvy dochází k uzavření kanálu, PEDOT:PSS je v redukovaném stavu a vrstvou neprochází proud. Při překročení určitého napětí U_{GD} , většinou při reálném napětí větším než 1,4 V, dojde k elektrolyze elektrolytu. Při měření převodních charakteristik byl použit měkký zdroj, a proto reálná napětí mezi S a D elektrodou jsou nižší než napětí, která jsou uvedena v následujících grafech (odpor roztoku, respektive odpor mezi S a G elektrodou je mnohonásobně vyšší, než odpor mezi S a D elektrodou, tudíž nastavené napětí na G elektrodě odpovídá nastaveným napětím) (Obr. 31 a Obr. 32).

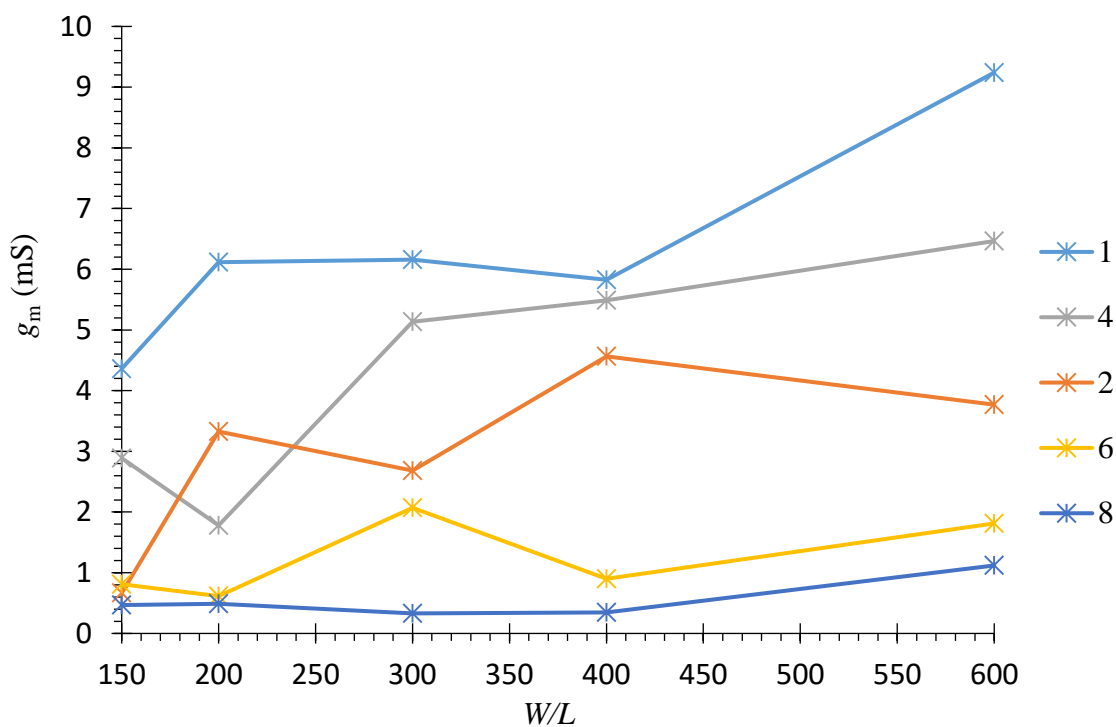
Pro změřené převodní charakteristiky (nastavené konstantní U_D) byly následně vypočteny první derivací podle rovnice (1) transkonduktance. Pro každý kanál jednotlivých vzorků byla vynesena závislost transkonduktancí na napětí U_{GD} , pro kanál $100 \mu\text{m}$ čtyřvrstvého vzorku



Obr. 32: Závislost transkonduktance na napětí mezi G a D elektrodou (U_{GD}) při různých nastavených napětích U_{SD} (legenda, uvedeno ve voltech) naměřené pro kanál $100 \mu\text{m}$ 4 vrstvého vzorku Ink 3 při 2. měření

Ink 3 je tato závislost v grafu na Obr. 32. Z těchto závislostí pak byla pro každý elektrodový kanál nalezena hodnota maximální transkonduktance. Jak lze vidět z Obr. 32, s rostoucím záporným napětím přikládaným na D elektrodu roste hodnota transkonduktance téměř lineárně, dokud nedojde k saturaci vrstvy (U_p , pinch-off). Získané maximální transkonduktance vzorků budou dále posuzovány z hlediska vlivu tloušťky vrstvy a parametrů elektrodového systému.

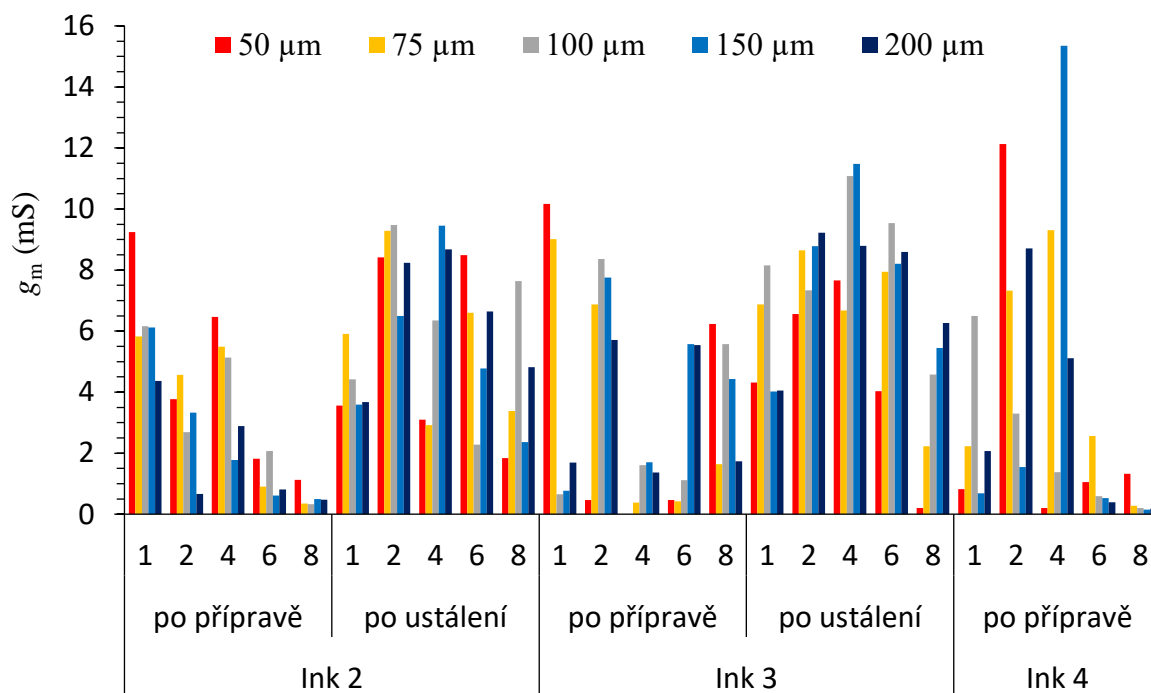
Vzorky byly připravovány na OFET substráty s integrovanými ITO elektrodami, které byly následně pokoveny zlatem (Obr. 14). Elektrodový systém substrátu měl 5 elektrodových kanálů o různé délce L . Délky kanálů byly následující: 50, 75, 100, 150 a 200 μm . Šířka W aktivního kanálu byla 30 μm . Jelikož byly použity komerční substráty a elektrodový systém byl z tohoto důvodu neměnný, je jediným geometrickým parametrem, kterým lze ovlivnit míru transkonduktance, tloušťka vrstvy PEDOT:PSS, jak vyplývá z rovnice (2) v kapitole 2.2. Elektrodový systém byl charakterizován poměr W/L , který je pro všechny substráty stejný a mění se pouze pro jednotlivé elektrodové kanály substrátu. S rostoucím W/L se zmenšuje délka kanálu. V grafu na Obr. 33 je vynesena závislost transkonduktancí na poměru W/L pro vzorky o různých tloušťkách vrstev pro formulaci Ink 2. Jak lze vidět, s rostoucím poměrem W/L dochází u této formulace k nárůstu transkonduktance. Přičemž, jak lze vidět v grafu na Obr. 34, tato závislost lze pozorovat i pro formulace Ink 3 a Ink 4, avšak výraznou roli hraje kvalita zlatého pokovení elektrodového systému. Obr. 33 také vyplývá, že s narůstající tloušťkou vrstvy dochází k poklesu transkonduktance, to je dáno zhoršenou schopností penetrace iontů elektrolytu do větších tlouštěk vrstvy, a také s rostoucí tloušťkou vrstvy narůstá objem vrstvy PEDOT:PSS, a tím i počet nosičů náboje, které je nutné kompenzovat ionty elektrolytu, aby došlo k saturaci vrstvy. Z Obr. 33 tedy vyplývá, že ze vzorků formulace Ink 2 vykazoval nejvyšší transkonduktanci jednovrstvý vzorek,



Obr. 33: Závislost transkonduktance na parametrech vrstvy PEDOT:PSS, kde W je šířka kanálu a L je délka kanálu, pro vícevrstvé vzorky (počet vrstev udává legenda) Ink 2 s Au elektrodami

pro jeho nejkratší kanál, tedy nejvyšší W/L dosahovala transkonduktance 9 mS. Dvouvrstvý vzorek vykazoval velmi obdobnou transkonduktanci jako čtyřvrstvý vzorek, to bylo dáno jejich velmi blízkou tloušťkou vrstvy PEDOT:PSS. Tloušťky vrstev pro zde připravené vzorky jsou uvedeny v Tab. 3.

V grafu na Obr. 34 jsou uvedeny transkonduktance pro všechny elektrodové kanály, pro všechny připravené vzorky, a to pro měření ihned po přípravě vrstvy a po ustálení. Jak lze vidět, výše popsaná závislost u Ink 2, kdy s narůstající tloušťkou vrstvy klesá transkonduktance, lze pozorovat pouze pro tuto formulaci a pouze pro měření po přípravě vrstev. U formulace Ink 3 a Ink 4 tuto závislost nelze pozorovat, a to především proto, že velká část měření u těchto vzorků se pohybovala mimo rozsah měřicí aparatury a skutečná transkonduktance nemohla být naměřena. Vzorky těchto formulací také vykazovaly velmi nízké elektrické odpory vrstvy oproti formulaci Ink 2. U formulace Ink 4 bylo při měření po přípravě dosaženo transkonduktance 15 mS pro čtyřvrstvý vzorek, avšak vrstvy tohoto materiálu vykazovaly výraznou nehomogenitu a necelistvost a jejich tloušťka byla také mnohem větší než u zbývajících formulací. Tato výrazně vyšší tloušťka má výrazně negativní vliv na transkonduktanci a nejvíce se projevila při měření těchto vzorků po ustálení, kdy byla pozorována úplná degradace, a to především z důvodu velkého pnutí ve vrstvě, které vlivem předchozího nabobtnání vrstvy při prvním měření a jejím následným vysušením podpořilo její popraskání. Pro vzorky formulace Ink 3 bylo měření po ustálení provedeno až po pěti měsících od měření po přípravě. Jak lze pozorovat, dlouhodobé skladování za laboratorních podmínek v temném prostředí nemá na vrstvu, a tím i na transkonduktanci žádný vliv. Také je v tomto grafu možné pozorovat, že při měření po ustálení došlo ke změně závislosti transkonduktance na tloušťce vrstvy. Jak u vzorků formulace Ink 2, tak i u vzorků formulace Ink 3 po ustálení vykazovaly nejvyšší transkonduktanci vzorky dvouvrstvé, případně čtyřvrstvé. Tato změna



Obr. 34: Srovnání transkonduktance vybraných formulací PEDOT:PSS pro jednotlivé vzorky a elektrodové kanály (legenda)

v transkonduktanci při měření po ustálení je dána tím, že při měření po přípravě jsou vrstvy vlivem modifikací tzv. uzavřené, vazebné interakce v PEDOT:PSS vrstvě nejsou nijak narušené a vrstvy jsou kompaktní. Z tohoto důvodu je také ztížena penetrace iontů z média do vnitřního objemu vrstvy. Po prvním měření však dochází k zeslabení vazebných interakcí, řetězce jsou vlivem bobtnání vrstvy PEDOT:PSS ve vodném prostředí od sebe více vzdáleny, a propustnost pro ionty elektrolytu/média je tedy mnohem větší. Určitý vliv mají také ionty, které nestihly po prvním měření difundovat zpět do elektrolytu a zůstaly tak uvnitř vrstvy.

Tab. 3: Průměrná tloušťka připravených vrstev

počet vrstev	<i>d</i> (nm)				
	ITO		Au		
	Ink 1	Ink 2	Ink 2	Ink 3	Ink 4
1			75	79	212
2	75	114	145	94	467
4	190	194	176	148	1090
6	287	214	275	285	1974
8	356	281	394	313	2796

Ke změně v nejvyšší transkonduktanci z jednovrstvého vzorku na více vrstvé došlo zřejmě z důvodu malé tloušťky jednovrstvého vzorku, kdy k celkové penetraci objemu vrstvy dostačuje mnohem kratší doba, a tedy difuze do vrstvy probíhá rychleji, což má za následek celkovou penetraci ionty z elektrolytu ihned při měření po přípravě vrstev, kdežto u vícevrstevých vzorků je potřeba delší čas. Na druhou stranu, tloušťka vrstev u šestivrstevých a osmivrstevých vzorků je příliš velká a k saturaci vrstvy nedochází ani při opakovaném měření.

Vzhledem k zamýšlené aplikaci jsou vhodné vzorky s dlouhodobější stálostí a co nejvyšší transkonduktancí. Těmto požadavkům nejvíce vyhovují dvouvrstvé a čtyřvrstvé vzorky a při porovnání transkonduktancí vzorků uvedených v grafu na Obr. 34 s jednotlivými tloušťkami těchto vzorků v Tab. 3 je patrné, že optimální tloušťka vrstvy PEDOT:PSS pro použití v senzorech na bázi OECT je přibližně 150 nm pro formulaci Ink 2 i Ink 3.

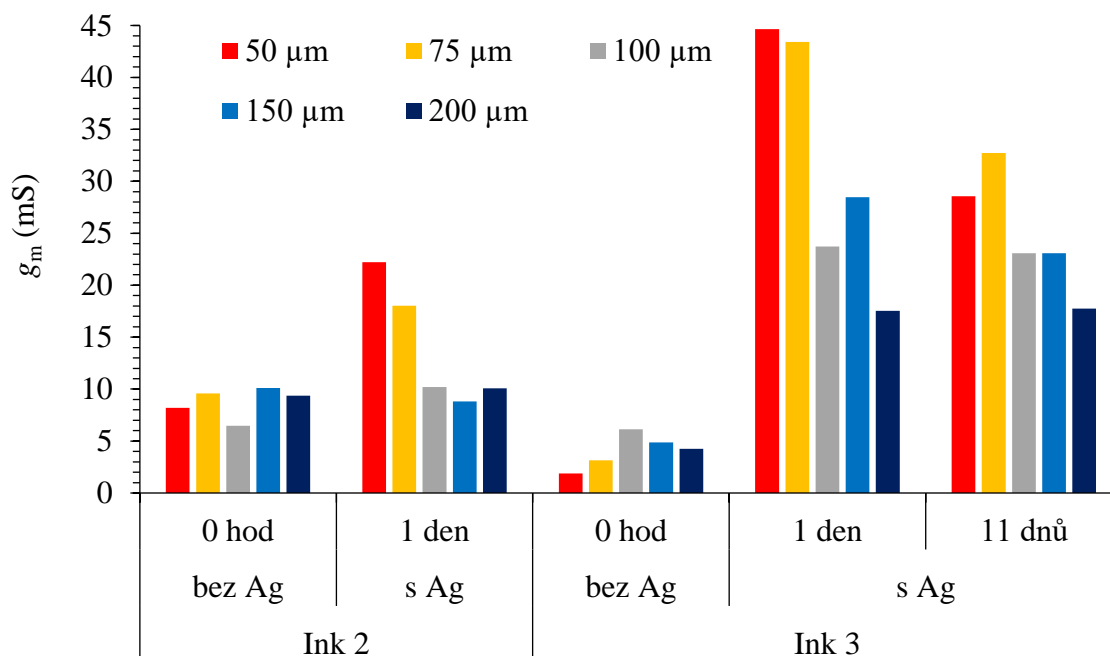
4.5 Optimalizované OECT

Na základě předchozích výsledků byly připraveny nové jednovrstvé vzorky formulací Ink 2 a Ink 3. Cílem tohoto experimentu byla snaha o potvrzení domněnky z kapitoly 4.3 Obr. 29, zda zvýšení vodivosti a následné zvýšení transkonduktance je dáno změnou výstupní práce W_F elektrod po galvanickém pokovení zlatem, nebo zda výsledné zvýšení vodivosti a transkonduktance je dáno lepší vodivostí zlatých elektrod než ITO elektrod, a tím došlo i k poklesům ztrát napětí na elektrodách.

Oba jednovrstvé vzorky byly připraveny na zlatem pokovených substrátech standardním způsobem popsaným v kapitole 3.2. Pro takto připravené vzorky byly změřeny převodní charakteristiky a vypočteny hodnoty transkonduktancí. Tyto hodnoty transkonduktancí jsou uvedeny v grafu na Obr. 35 s označením 0 hod bez Ag. Následně byla na vnější nepokovenou část ITO elektrodového systému nanášena stříbrná pasta (Ag) a vysušena při 100 °C. Pro takto upravené vzorky byly opět změřeny převodní charakteristiky a vypočteny hodnoty transkonduktancí. Jak lze pozorovat na Obr. 35, nanášením stříbrné pasty na ITO elektrody

došlo k výraznému zvýšení hodnot transkonduktancí u obou vzorků. Pro vzorek Ink 2 bylo zvýšení pro kanál 50 μm a 75 μm téměř dvojnásobné, u zbylých kanálů k tak výraznému zvýšení již nedošlo. Avšak pro vzorek Ink 3 bylo zvýšení transkonduktance vlivem této úpravy velmi výrazné, pro kanál 50 μm bylo toto zvýšení téměř čtyřiceti násobné a hodnota transkonduktance na tomto kanálu byla 44 mS. Pro zbylé elektrodové kanály toto zvýšení nebylo tak výrazné, ale i pro kanál 200 μm byla naměřena hodnota transkonduktance mnohem vyšší než u kteréhokoliv z předchozích vzorků, a to 17,5 mS. Pro vzorek Ink 3 byly převodní charakteristiky proměřeny následně ještě po 11 dnech od přípravy. Lze vidět, že po této době došlo k určitému poklesu transkonduktancí, a to pravděpodobně i vlivem dvou předchozích měření. I přesto tento vzorek vykazoval transkonduktanci okolo 23 mS. Je tedy patrné, že vzorek formulace Ink 3 je z pohledu transkonduktancí výrazně lepší než vzorek Ink 2. Navíc vykazuje i dlouhodobou stálost, což bylo prokázáno i v kapitole 4.4 v grafu na Obr. 34. Pro zamýšlené aplikace je tedy z důvodu dlouhodobější stability v PBS i vyšší transkonduktance vhodnější formulace Ink 3. Z Obr. 35 lze také pozorovat výše zmíněnou závislost transkonduktance na parametrech kanálu W/L (Obr. 33), kdy se zvyšujícím se W/L roste transkonduktance. Odchytky jsou dány vlivem zlatého pokovení a případnou lokální odchylkou v tloušťce vrstvy.

Bylo tedy zjištěno, že ke zvýšení vodivosti i transkonduktance dochází především vlivem lepší vodivosti zlatých elektrod, čímž nedochází k tak velkým ztrátám napětí jako u ITO elektrod. Tyto pozorování ovšem nevyvrací ani první hypotézu, že zvýšení vodivosti i transkonduktance je dáno změnou výstupní práce W_F . Zvýšení vodivosti elektrod má pravděpodobně větší vliv.



Obr. 35: Srovnání transkonduktance před nanesením stříbrné pasty na vnější část elektrodového systému (bez Ag) a po nanesení stříbrné pasty (s Ag) pro jednovrstvé vzorky vybraných dvou formulací PEDOT:PSS, včetně časové stálosti pro vzorek formulace Ink 3

5 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo vyvinout senzorkou platformu na bázi OECT pro měření fyziologických funkcí buněk, a to především s důrazem na přípravu vhodného elektrodového systému a na optimalizaci vrstvy organického polovodiče. Vytvořená senzorká platforma má vykazovat velmi dobrou odezvu transkonduktance, má mít co nejnižší elektrický odpor organické vrstvy, a především vykazuje dlouhodobou stabilitu. Tyto cíle byly splněny. V práci byly studovány OECT připravené ze čtyř různých formulací (Ink 1, Ink 2, Ink 3 a Ink 4) materiálu PEDOT:PSS. Pro každou formulaci byly připraveny vícevrstvé vzorky, a to o počtu vrstev: 2, 4, 6 a 8. Jako platformy byly použity komerční skleněné substráty s integrovanými elektrodami z oxidu indium a cín, které pak byly pokovovány zlatem.

Aby mohla být nalezena taková platforma, která by splňovala požadavky na použití v senzorkém zařízení, bylo nutné připravené OECT posuzovat z hlediska maximální transkonduktance a dlouhodobé stability. Jelikož transkonduktance závisí na parametrech aktivního kanálu, a to na šířce W a délce L elektrodového systému a tloušťce vrstvy, byl u zde připravených OECT sledován vliv různé tloušťky vrstvy, také závislost na W/L .

Nejprve byl studován vliv různých modifikací materiálu PEDOT:PSS. Vzhledem k tomu, že bylo známo, že vlivem nízkého pH dochází k leptání a k pasivaci ITO elektrodového systému, bylo zkoumáno, jaký vliv bude mít změna pH materiálu na tuto interakci. K přípravě vrstev byl použit materiál PEDOT:PSS o neutrálním pH (Ink 4). Jelikož PEDOT:PSS při tomto pH vytváří polymerní shluky a chová se jako suspenze, byly zvoleny pro jeho dispergaci 3 metody. Jako nejvhodnější se jevila metoda míchání po dobu 24 hodin (metoda 2), která zahrnovala malý přídavek ethylenglykolu. Také byl v rámci tohoto kroku studován vliv koncového čištění na smáčivost povrchu. Bylo zjištěno, že koncové čištění má zásadní vliv na celkové vlastnosti nejen vrstvy, ale i na transkonduktanci. Z tohoto důvodu se jako vhodnější jeví ke koncovému čištění použití isopropanolu. Vzorky neutrálního PEDOT:PSS dispergované metodou 2 a připravené na isopropanolem čištěných substrátech vykazovaly stabilitu po dobu 2 hodin a transkonduktanci 1 mS.

Jelikož elektrický odpor vrstev by měl být co nejnižší, bylo studováno, zda dojde k dodatečnému snížení tohoto odporu, když bude na již hotové vrstvy ponechán působit dimethylsulfoxid (DMSO). Jelikož v rámci standardní přípravy je jako sekundární doping pro zvýšení vodivosti používán ethylenglykol, mělo následné působení DMSO na vodivost vrstev minimální vliv a při přípravě vrstev nebyl nadále používán.

Dále byl u vícevrstevných vzorků formulací Ink 1, Ink 2 a Ink 4 studován vliv tloušťky vrstvy na její elektrické vlastnosti. Jak vyplývá z modelu OECT, tloušťka aktivního kanálu (vrstvy PEDOT:PSS) má zásadní vliv na výslednou transkonduktanci. Bylo zjištěno, že pokud je vrstva příliš tenká dochází k velmi rychlé penetraci vrstvy ionty elektrolytu, a tím i k rychlé saturaci vrstvy, což má za následek velmi malou transkonduktanci. Také bylo zjištěno, že čím je větší tloušťka vrstvy, tím je nižší elektrický odpor, respektive vyšší elektrická vodivost. Tento jev je ovšem kompenzován ztíženou penetrací iontů do vrstvy, a pro maximalizaci transkonduktance je tedy nutné nalézt určitou optimální tloušťku.

Následně byla u těchto vzorků studována stálost v prostředí PBS při průchodu elektrického proudu. Zde se výrazně projevilo kyselé pH PEDOT:PSS, které leptá a pasivuje ITO elektrody. U formulace Ink 2 došlo z důvodu její silně kyselé povahy k okamžité degradaci a vzorky

nemohly být vůbec proměřeny. U ostatních dvou formulací byla stabilita maximálně tři dny, což je zcela nedostatečné s ohledem na zamýšlené aplikace. Naměřená transkonduktance také u žádné z daných formulací není dostačující. A protože k poměrně rychlé degradaci došlo i u vzorků Ink 4 o neutrálním pH, bylo nutné nalézt nové řešení degradace OECT.

Z důvodu vynikající elektrické vodivosti, netoxičtější, inertnosti a výstupní práce (W_F) ležící mezi W_F ITO a PEDOT bylo jako řešení zvoleno galvanické pokovování ITO elektrod zlatem. Na takto pokovené substráty byly připraveny nové vrstvy PEDOT:PSS. Byly připraveny vzorky opět o různém počtu vrstev, a to 1, 2, 4, 6 a 8. Zde již nebyly připravovány vzorky Ink 1, z důvodu jejich vyššího elektrického odporu a horší stability ve vodném prostředí. Byly ale připraveny vzorky formulace Ink 3. U vrstev formulace Ink 4 bylo pozorováno výrazné pnutí vrstvy a z toho vyplývající nehomogenita a necelistvost. Po pokovení elektrod zlatem byl pozorován pokles elektrického odporu vrstev téměř o polovinu. Zde byl také pozorován trend, že s narůstající tloušťkou vrstvy klesá její elektrický odpor, avšak zde se výrazně projevovala i kvalita pokovení daného elektrodového kanálu. Na základě tohoto pozorování byly stanoveny dvě hypotézy, a to, že pokles elektrického odporu vrstvy je dán změnou výstupní práce zlatých elektrod, nebo že z důvodu lepší vodivosti zlatých elektrod než ITO elektrod. Dále bylo zjištěno, že s klesajícím elektrickým odporem klesá transkonduktance. Pravděpodobně je to dáno sníženou schopností iontů elektrolytu penetrovat do celého objemu vrstvy u silnějších vrstev. Oproti vzorkům se zlatem nepokovenými elektrodami došlo k více než k desetinásobnému nárůstu transkonduktance, přičemž na její hodnotu má vliv kvalita pokovení a tloušťka vrstvy PEDOT:PSS.

Následně byla provedena detailnější charakterizace OECT. U vzorku Ink 2 bylo pozorováno, že s rostoucím poměrem šířky a délky kanálu (W/L) roste transkonduktance. Bylo také zjištěno, že dlouhodobé skladování nemá na výsledné vlastnosti žádný vliv. Nejvyšší transkonduktance byly zjištěny u vzorků Ink 4, avšak tyto vzorky měly výrazně větší tloušťku vrstev než u jiných formulací, z tohoto důvodu byla u vrstev pozorována značná nehomogenita a necelistvost, a také vzorky po prvním měření degradovaly. Bylo pozorováno, že transkonduktance po přípravě vrstev je nižší než po ustálení. To je pravděpodobně dáno bobtnáním vrstvy PEDOT:PSS, kdy dojde k zeslabení elektrostatických interakcí mezi řetězci PEDOT:PSS a ionty tak mohou lépe pronikat do vrstvy. Na počátku tedy vykazovaly nejlepší transkonduktanci jednovrstvé vzorky, po ustálení pak vzorky dvouvrstvé a čtyřvrstvé. Pro dvouvrstvé a čtyřvrstvé vzorky formulace Ink 2 byla zjištěna transkonduktance přibližně 9 mS, pro tyto vzorky formulace Ink 3 byla transkonduktance přibližně 11 mS. Optimální tloušťka vrstvy byla na základě těchto pozorování stanovena přibližně na 150 nm.

Na závěr byla diskutována výše vyslovená hypotéza, a to, zda pokles elektrického odporu vrstvy je dán změnou výstupní práce zlatých elektrod, nebo lepší vodivostí zlatých elektrod než ITO elektrod. K ověření této hypotézy byly připraveny jednovrstvé vzorky formulací Ink 2 a Ink 3. Pro tyto vzorky byly změřeny převodní charakteristiky a zjištěny hodnoty transkonduktancí, poté byla na vnější část elektrodového systému nanášena stříbrná pasta a opět byly změřeny převodní charakteristiky a vypočteny hodnoty transkonduktancí. Po nanášení stříbrné pasty byla pro vzorek Ink 2 získána transkonduktance přibližně 23 mS a pro vzorek Ink 3 přibližně 44 mS. Vzorek Ink 3 také vykazoval lepší dlouhodobou stálost. Bylo tedy zjištěno, že ke zvýšení vodivosti i transkonduktance dochází především vlivem lepší vodivosti

zlatých elektrod, čímž nedochází k tak velkým ztrátám napětí jako u ITO elektrod. Toto zjištěné ovšem nevyvrací ani první hypotézu, že zvýšení vodivosti i transkonduktance je dáno změnou výstupní práce W_F . Zvýšení vodivosti elektrod má pravděpodobně vliv větší.

OECT připravené v rámci této diplomové práce vykazují velmi vysokou transkonduktanci oproti většině v literatuře publikovaným senzorům. Doposud snad nejvyšší transkonduktance byla publikována na počátku tohoto roku (2018), kdy Donahue a spol. sestavili vertikální OECT, jehož $L = 450$ nm, $W = 70$ μ m a $d = 180$ nm získaly transkonduktanci 24 mS (vlastní transkonduktance byla 57 mS) [32]. Hempel a spol. v roce 2016 připravili litograficky 16 kanálové OECT a v prostředí buněčné kultury získali po 3 dnech transkonduktanci 8,9 mS [33]. V tomto stejném roce Kaphle a spol. obdrželi u OECT s 60 μ m kanálem transkonduktanci 4,5 mS [20]. V roce 2013 Rivnay a spol. u OECT s parametry $W = 10$ μ m, $L = 5$ μ m, $d = 140$ nm u fotolitograficky připraveného OECT získali transkonduktanci 2 mS při měření v roztoku NaCl s G elektrodou z Ag/AgCl [34]. A Khodagholy a spol. ve stejném roce u OECT s parametry $L = 10$ μ m, $W = 10$ μ m při měření v prostředí NaCl získal transkonduktanci 4 mS [12].

Takto připravenou senzorickou platformu je možné již využít k detekci analytu, ale pouze pro nespecifickou detekci. K použití v oblasti biosenzoriky, a to především v oblasti detekce fyziologických funkcí je nutné povrch senzoru pokrýt kolagenem IV pro zvýšení jeho biokompatibility [35]. Také je nutné u těchto senzorů definovat rychlost odpovědi, která by pro aplikace v biosenzorice měla být v jednotkách až desítkách milisekund. A také vyšší operační napětí blíží se napětím elektrolýze (disociaci) vody, nepředurčuje tyto připravené senzory k přímému použití s biologickými vzorky, avšak jednoduchost přípravy jinak strukturovaných ITO elektrod, především změna W/L , předurčuje získané informace v této práci k vytvoření senzoru s přímým použitím v kontaktu s biologickými vzorky.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] STŘÍTESKÝ, Stanislav, Aneta MARKOVÁ, Jan VÍTEČEK et al. Printing inks of electroactive polymer PEDOT: PSS. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2018, 106 (4), 1121-1128. DOI: 10.1002/jbm.a.36314. ISSN 15493296. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jbm.a.36314>
- [2] MARKOVÁ, Aneta. *Organické tranzistory pro senzoriku*. Brno, 2016. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Doc. Mgr. Martin Vala, Ph.D.
- [3] LIN, Peng a Feng YAN. Organic Thin-Film Transistors for Chemical and Biological Sensing. *Advanced Materials*. 2012, 24 (1), 34-51. DOI: 10.1002/adma.201103334. ISSN 09359648. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201103334>
- [4] KUMAR, Brijesh, Brajesh Kumar KAUSHIK a Yuvraj Singh NEGI. Organic Thin Film Transistors: Structures, Models, Materials, Fabrication, and Applications. *Polymer Reviews*. 2014, 54 (1), 33-111. DOI: 10.1080/15583724.2013.848455. ISSN 1558-3724. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15583724.2013.848455>
- [5] LIAO, Caizhi, Meng ZHANG, Mei Yu YAO, Tao HUA, Li LI a Feng YAN. Flexible Organic Electronics in Biology: Materials and Devices. *Advanced Materials*. 2015, 27 (46), 7493-7527. DOI: 10.1002/adma.201402625. ISSN 09359648. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201402625>
- [6] MITTAL, Poornima, Y.S. NEGI a R.K. SINGH. A depth analysis for different structures of organic thin film transistors: Modeling of performance limiting issues. *Microelectronic Engineering*. 2016, 150, 7-18. DOI: 10.1016/j.mee.2015.10.014. ISSN 01679317. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167931715300794>
- [7] LIAO, Caizhi a Feng YAN. Organic Semiconductors in Organic Thin-Film Transistor-Based Chemical and Biological Sensors. *Polymer Reviews*. 2013, 53 (3), 352-406. DOI: 10.1080/15583724.2013.808665. ISSN 1558-3724. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15583724.2013.808665>
- [8] RIVNAY, Jonathan, Sahika INAL, Alberto SALLES, Róisín M. OWENS, Magnus BERGGREN a George G. MALLIARAS. Organic electrochemical transistors. *Nature Reviews Materials*. 2018, 3 (2), 17086-. DOI: 10.1038/natrevmats.2017.86. ISSN 2058-8437. Dostupné také z: <http://www.nature.com/articles/natrevmats201786>
- [9] INAL, Sahika, Jonathan RIVNAY, Anna I. HOFMANN et al. Organic electrochemical transistors based on PEDOT with different anionic polyelectrolyte dopants. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2016, 54 (2), 147-151. DOI: 10.1002/polb.23938. ISSN 08876266. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/polb.23938>

- [10] BERNARDS, D. A. a G. G. MALLIARAS. Steady-State and Transient Behavior of Organic Electrochemical Transistors. *Advanced Functional Materials*. 2007, 17 (17), 3538-3544. DOI: 10.1002/adfm.200601239. ISSN 1616301X. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.200601239>
- [11] RIVNAY, J., P. LELEUX, M. FERRO et al. High-performance transistors for bioelectronics through tuning of channel thickness. *Science Advances*. 2015, 1 (4), 1400251-1400251. DOI: 10.1126/sciadv.1400251. ISSN 2375-2548. Dostupné také z: <http://advances.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/sciadv.1400251>
- [12] KHODAGHOLY, Dion, Jonathan RIVNAY, Michele SESSOLO et al. High transconductance organic electrochemical transistors. *Nature Communications*. 2013, 4, -. DOI: 10.1038/ncomms3133. ISSN 2041-1723. Dostupné také z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/ncomms3133>
- [13] ATES, Murat. A review study of (bio)sensor systems based on conducting polymers. *Materials Science and Engineering: C*. 2013, 33 (4), 1853-1859. DOI: 10.1016/j.msec.2013.01.035. ISSN 09284931. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493113000489>
- [14] STRAKOSAS, Xenofon, Manuelle BONGO a Róisín M. OWENS. The organic electrochemical transistor for biological applications. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015, 132 (15), -. DOI: 10.1002/app.41735. ISSN 00218995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.41735>
- [15] OUYANG, Jianyong. "Secondary doping" methods to significantly enhance the conductivity of PEDOT: PSS for its application as transparent electrode of optoelectronic devices. *Displays*. 2013, 34 (5), 423-436. DOI: 10.1016/j.displa.2013.08.007. ISSN 01419382. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141938213000668>
- [16] CONTAT-RODRIGO, Laura, Clara PÉREZ-FUSTER, José LIDÓN-ROGER, Annalisa BONFIGLIO a Eduardo GARCÍA-BREIJO. Characterization of Screen-Printed Organic Electrochemical Transistors to Detect Cations of Different Sizes. *Sensors*. 2016, 16 (10), 1599-. DOI: 10.3390/s16101599. ISSN 1424-8220. Dostupné také z: <http://www.mdpi.com/1424-8220/16/10/1599>
- [17] KIM, J.Y., J.H. JUNG, D.E. LEE a J. JOO. Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents. *Synthetic Metals*. 2002, 126 (2-3), 311-316. DOI: 10.1016/S0379-6779(01)00576-8. ISSN 03796779. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677901005768>
- [18] OUYANG, Jianyong, Qianfei XU, Chi-Wei CHU, Yang YANG, Gang LI a Joseph SHINAR. On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment. *Polymer*. 2004, 45 (25), 8443-8450. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.10.001. ISSN 00323861. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386104009668>

- [19] WANG, Tiejun, Yingqun QI, Jingkun XU, Xiujie HU a Ping CHEN. Effects of poly(ethylene glycol) on electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–poly(styrenesulfonic acid) film. *Applied Surface Science*. 2005, 250 (1-4), 188-194. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.12.051. ISSN 01694332. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433205000036>
- [20] KAPHLE, Vikash, Shiyi LIU, Akram AL-SHADEEDI, Chang-Min KEUM a Björn LÜSSEM. Contact Resistance Effects in Highly Doped Organic Electrochemical Transistors. *Advanced Materials*. 2016, 28 (39), 8766-8770. DOI: 10.1002/adma.201602125. ISSN 09359648. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201602125>
- [21] LIU, Liang, Shai YELLINEK, Ido VALDINGER, Ariela DONVAL a Daniel MANDLER. Important Implications of the Electrochemical Reduction of ITO. *Electrochimica Acta*. 2015, 176, 1374-1381. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.07.129. ISSN 00134686. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468615301961>
- [22] BEJITUAL, T.S., K. RAMJI, A.J. KESSMAN, K.A. SIERRAS a D.R. CAIRNS. Corrosion of an amorphous indium tin oxide film on polyethylene terephthalate at low concentrations of acrylic acid. *Materials Chemistry and Physics*. 2012, 132 (2-3), 395-401. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.11.043. ISSN 02540584. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058411009576>
- [23] CHOI, Jae-Hyeok, Seong-Oh KIM, Diana L. HILTON a Nam-Joon CHO. Acid-catalyzed kinetics of indium tin oxide etching. *Thin Solid Films*. 2014, 565, 179-185. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.06.053. ISSN 00406090. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609014007172>
- [24] MENG, Yanhong, Zhanhao HU, Na AI, Zhixiong JIANG, Jian WANG, Junbiao PENG a Yong CAO. Improving the Stability of Bulk Heterojunction Solar Cells by Incorporating pH-Neutral PEDOT: PSS as the Hole Transport Layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014, 6 (7), 5122-5129. DOI: 10.1021/am500336s. ISSN 1944-8244. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/am500336s>
- [25] DE JONG, M. P., L. J. van IJZENDOORN a M. J. A. de VOIGT. Stability of the interface between indium-tin oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes. *Applied Physics Letter*. 2000, 77 (14), 2255-2257. DOI: 0003-6951/2000/77(14)/2255/3/\$17.00.
- [26] WANG, Xue-Jin, Zheng-Fei GUO, Jing-Yu QU, Kun PAN, Zheng QI a Li HONG. In-situ characterization of electrochromism based on ITO/PEDOT: PSS towards preparation of high performance device. *Chinese Physics B*. 2016, 25 (2), 028201-. DOI: 10.1088/1674-1056/25/2/028201. ISSN 1674-1056. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/1674-1056/25/i=2/a=028201?key=crossref.216f94dfe05229fba97f5712c5b91855>

- [27] WU, Sha, Shaohu HAN, Yina ZHENG, Hua ZHENG, Nanliu LIU, Lei WANG, Yong CAO a Jian WANG. PH-neutral PEDOT: PSS as hole injection layer in polymer light emitting diodes. *Organic Electronics*. 2011, 12 (3), 504-508. DOI: 10.1016/j.orgel.2010.12.015. ISSN 15661199. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566119910004131>
- [28] KIM, Hwajeong, Sungho NAM, Hyena LEE, Sungho WOO, Chang-Sik HA, Moonhor REE a Youngkyoo KIM. Influence of Controlled Acidity of Hole-Collecting Buffer Layers on the Performance and Lifetime of Polymer: Fullerene Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011, 115 (27), 13502-13510. DOI: 10.1021/jp2028615. ISSN 1932-7447. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp2028615>
- [29] GU, Xi, Chunlei YAO, Ying LIU a I-Ming HSING. 16-Channel Organic Electrochemical Transistor Array for In Vitro Conduction Mapping of Cardiac Action Potential. *Advanced Healthcare Materials*. 2016, 5 (18), 2345-2351. DOI: 10.1002/adhm.201600189. ISSN 21922640. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adhm.201600189>
- [30] THANING, Elin M., Maria L. M. ASPLUND, Tobias A. NYBERG, Olle W. INGANÄS a Hans VON HOLST. Stability of poly(3,4-ethylene dioxythiophene) materials intended for implants. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2010, 93 (2), 407-415. DOI: 10.1002/jbm.b.31597. ISSN 15524973. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jbm.b.31597>
- [31] ZHOU, Y., C. FUENTES-HERNANDEZ, J. SHIM et al. A Universal Method to Produce Low-Work Function Electrodes for Organic Electronics. *Science*. 2012, 336 (6079), 327-332. DOI: 10.1126/science.1218829. ISSN 0036-8075. Dostupné také z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1218829>
- [32] DONAHUE, Mary J., Adam WILLIAMSON, Xenofon STRAKOSAS, Jacob T. FRIEDLEIN, Robert R. MCLEOD, Helena GLESKOVA a George G. MALLIARAS. High-Performance Vertical Organic Electrochemical Transistors. *Advanced Materials*. 2018, 30 (5), 1705031-. DOI: 10.1002/adma.201705031. ISSN 09359648. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201705031>
- [33] HEMPEL, Felix, Jessica Ka-Yan LAW, Thanh Chien NGUYEN et al. PEDOT: PSS organic electrochemical transistor arrays for extracellular electrophysiological sensing of cardiac cells. *Biosensors and Bioelectronics*. 2017, 93, 132-138. DOI: 10.1016/j.bios.2016.09.047. ISSN 09565663. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956566316309320>
- [34] RIVNAY, Jonathan, Pierre LELEUX, Michele SESSOLO, Dion KHODAGHOLY, Thierry HERVÉ, Michel FIOCCHI a George G. MALLIARAS. Organic Electrochemical Transistors with Maximum Transconductance at Zero Gate Bias. *Advanced Materials*. 2013, 25 (48), 7010-7014. DOI: 10.1016/j.bios.2016.09.047. ISSN 09359648. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201303080>

- [35] ŠAFAŘÍKOVÁ, Eva, Lenka ŠVIHÁLKOVÁ ŠINDLEROVÁ, Stanislav STRÍTESKÝ, Lukáš KUBALA, Martin VALA, Martin WEITER a Jan VÍTEČEK. Evaluation and improvement of organic semiconductors' biocompatibility towards fibroblasts and cardiomyocytes. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018, 260, 418-425. DOI: 10.1016/j.snb.2017.12.108. ISSN 09254005. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400517324401>
- [36] Interdigitated ITO Substrates for OFET and Sensing. In: *Ossila: enabling materials science* [online]. Sheffield, UK: Copyright © 2018 Ossila, 2018 [cit. 2018-04-08]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/products/interdigitated-ito-ofet-substrates>
- [37] JIMISON, Leslie H., Dion KHODAGHOLY, Thomas DOUBLET, Christophe BERNARD, George G. MALLIARAS a Róisín M. OWENS. Applications of conducting polymer devices in life sciences. In: *Sigma-Aldrich: A Part of Merck* [online]. Germany: Merck KGaA, 2016 [cit. 2018-04-30]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/applications-of-conducting-polymer-devices-in-life-sciences.html>

7 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

Ag	stříbro
Ag/AgCl	chlorido-stříbrná elektroda
Au	zlato
C*	kapacita kanálu na jednotku objemu
C _{CH}	kondenzátor – kanál
C _G	kondenzátor – G elektroda
D	odtoková elektroda (drain)
<i>d</i>	tloušťka vrstvy
DMF	N,N-dimethylformamid
DMSO	dimethylsulfoxid
DNA	deoxyribonukleová kyselina
<i>e</i> ⁻	elektron
EG	ethan-1,2-diol (ethylenglykol)
G	řídící elektroda (gate)
<i>g</i> _m	transkonduktance
HFA	hexafluoroaceton
hm. %	hmotnostní procenta
HOMO	nejvyšší obsazovaný molekulový orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
H ₂ O	destilovaná voda
H ₂ O ₂	peroxid vodíku
<i>I</i> _D	výstupní elektrický proud
IPA	propan-2-ol (isopropanol)
Ink	inkoust/formulace PEDOT:PSS
ITO	oxid india a cínu (indium-tin oxide)
<i>L</i>	délka kanálu
LUMO	nejnižší neobsazovaný molekulový orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
M	mol·dm ⁻³
M ⁿ⁺	kation v elektrolytu
mA	miliampér
mg	milig, kde g je přítlak hrotu
mm	milimetr
mS	milisiemens
<i>n</i>	počet nábojů kationtu
NADH	dehydrogenáza
NaCl	chlorid sodný
nm	nanometr
Obr.	obrázek
OEET	organický elektrochemický tranzistor (organic electrochemical transistor)
OFET	organický polem řízený tranzistor (organic field-effect transistor)

OLED	organické světlo emitující diody (organic light-emitting diode)
OTFT	organický tenkovrstvý tranzistor (organic thin-film transistor)
p.a.	pro analýzu
PBS	fosfátový tlumivý roztok (phosphate buffer saline)
PEDOT	poly(3,4-ethylenedioxythiolen)
PEDOT:PSS	poly(3,4-ethylenedioxythiolen):poly(styren sulfonát)
PSS	poly(styren sulfonát)
Pt	měřicí bod
R	elektrický odpor
R_E	rezistor
RFID	radiofrekvenční identifikační čipy (radiofrequency identification)
rpm	otáček za minutu (rounds per minute)
S	zdrojová elektroda (source)
s	sekunda
Tab.	tabulka
THF	tetrahydrofuran
U_G	napětí na G elektrodě
U_{GD}	napětí mezi G a D elektrodou
U_D	napětí na D elektrodě
U_D^{sat}	napětí na D elektrodě při saturaci vrstvy
U_p	napětí v polymerní vrstvě
U_{SD}	napětí mezi S a D elektrodou
U_{Th}	prahové napětí (threshold voltage)
V	volt, voltmetr
W	šířka kanálu (width)
W_F	pracovní funkce (work function)
Ω	ohm
μ	pohyblivost nosičů náboje
μl	mikrolitr
μm	mikrometr
$^{\circ}\text{C}$	stupňů celsia
2h	po dvou hodinách