



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

**STUDIUM VLASTNOSTÍ TRANZISTORŮ NA BÁZI
IONTOVÝCH KAPALIN**

STUDY OF PROPERTIES OF TRANSISTORS BASED ON IONIC LIQUIDS

AUTOREFERÁT DIZERTAČNÍ PRÁCE

SUMMARY OF DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Lucie Maráčková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.

BRNO 2023

ABSTRAKT

Disertační práce je zaměřena na iontové kapaliny, elektrochemické tranzistory a studium jejich elektrických a dielektrických vlastností. Ke studiu elektrických vlastností iontových kapalin byla použita metoda volt-ampérové charakteristiky, ke studiu dielektrických vlastností iontových kapalin byla využita impedanční spektroskopie. Pro studium organických elektrochemických tranzistorů na bázi iontových kapalin bylo použito tranzientní měření. Z volt-ampérových charakteristik a impedančních spekter byly vytvořeny modely pro každou měřenou iontovou kapalinu. Z tranzientních měření byly vytvořeny modely organických elektrochemických tranzistorů na bázi těchto měřených iontových kapalin.

ABSTRACT

The doctoral thesis is focused on ionic liquids, electrochemical transistors and the study of their electrical and dielectric properties. Current-voltage characteristics were used for determination of the electrical properties of measured ionic liquids. Impedance spectroscopy was used to determine the dielectric properties of measured ionic liquids. Transient measurement was used to determine the electrical properties of measured organic electrochemical transistors based on ionic liquids. Models of every measured ionic liquid was assembled from current-voltage characteristic and from impedance spectroscopy. Models of every measured organic electrochemical based on ionic liquids was assembled from transient measurement.

KLÍČOVÁ SLOVA

Organické tranzistory, iontové kapaliny, volt-ampérové charakteristiky, impedanční spektroskopie, tranzientní měření, modelování dat

KEYWORDS

Organic transistors, ionic liquids, current-voltage characteristics, impedance spectroscopy, transient measurement, data modelling

OBSAH

1	Úvod.....	5
2	Teoretická část.....	6
2.1	Iontové kapaliny.....	6
2.1.1	Třídy iontových kapalin.....	6
2.1.2	Využití iontových kapalin	7
3	Tranzistory	8
3.1	Organický tenkovrstvý tranzistor.....	9
3.1.1	Organický elektrochemický tranzistor.....	9
4	Organické polovodiče v tenkovrstvých tranzistorech	11
4.1	Organické polovodiče v OFET senzorech	12
4.2	Organické polovodiče v OECT senzorech.....	13
5	Substrátové materiály pro tenkovrstvé tranzistory	14
6	Cíle práce.....	15
7	Charakterizace vlastností tranzistorů	15
7.1	Elektrické vlastnosti polovodičů.....	15
7.1.1	Modelová hustota stavů	17
7.1.2	Stanovení modelové hustoty stavů	19
7.2	Dielektrické vlastnosti	19
7.2.1	Modelová impedanční spektra.....	20
7.2.2	Vyhodnocení modelových impedančních spekter	23
7.3	Tranzienní měření	23
7.3.1	Modelové tranzienní odezvy	23
7.3.2	Vyhodnocení modelových tranzienních odezev	24
8	Experimentální část	26
8.1	Charakterizace procesu přípravy tranzistoru	27
8.2	Metody studia tranzistorů	28
8.3	Vyhodnocení experimentálních dat	29
8.3.1	Elektrické vlastnosti	29
8.3.2	Dielektrické vlastnosti	32
8.3.3	Tranzienní měření.....	34
9	Výsledky a diskuze.....	35
9.1	Charakterizace vybraných iontových kapalin	35

9.1.1	Volt-ampérové charakteristiky	35
9.1.2	Impedanční spektroskopie	38
9.1.3	Tranzientní měření.....	40
10	Závěr.....	43
11	Seznam použitých zdrojů.....	45
12	Životopis.....	51

1 ÚVOD

Iontové kapaliny jsou látky skládající se z kationtů a aniontů. Jejich vlastnosti mohou být ovlivňovány kombinací různých iontů (i více druhů kationtu nebo aniontu zároveň) a zavedením funkční skupiny. Mohou být používány např. jako elektrolyty, rozpouštědla a katalyzátory. Iontové kapaliny mohou být děleny např. podle typu kationtu na imidazoliové, 1,2,3-triazoliové a thiazoliové soli a glykosidové deriváty iontových kapalin. Dalším typem jsou poly(iontové kapaliny).

Tranzistory jsou polovodičové součástky, skládající se obvykle ze tří elektrod. Dělí se na bipolární a unipolární. Liší se od sebe pojmenováním elektrod, principem vedení proudu a závislostí na teplotě. V bipolárních tranzistorech se na vedení proudu podílí jak elektrony, tak díry, zatímco v unipolárních tranzistorech se na vedení proudu podílí pouze jeden typ nosiče náboje. Unipolární tranzistory mohou být s přechodovým hradlem nebo s izolovanou řídicí elektrodou, který se dále dělí na s trvalým a indukovaným kanálem. Kanál v tranzistoru může být tvořen anorganickým nebo organickým materiálem.

Organický tenkovrstvý tranzistor se skládá ze tří elektrod (zdrojová, odtoková a řídicí), kde zdrojová a odtoková elektroda jsou propojeny pomocí polovodičového kanálu, kterým protéká proud. Tento proud je ovlivňován napětím přiloženým na řídicí elektrodu, která je s polovodičovým kanálem spojena pomocí dielektrika (v případě organického polem řízeného tranzistoru) nebo elektrolytu (v případě organického elektrochemického tranzistoru).

Organický polovodičový kanál může být tvořen polovodičivými polymery (např. poly(3,4-ethylendioxythiofen), polypyrol polyanilin) nebo malými molekulami založenými na polovodičivých polymerech (např. pentacen). Pro tvorbu tenkovrstvého tranzistoru mohou být použity různé substrátové materiály, tuhé nebo flexibilní. Mezi tuhé substrátové materiály patří planparalelní sklo pokryté např. vrstvou z fluorem dopovaným oxidu cínu a z oxidu indium a cínu, křemíkové pláty, mezi flexibilní substráty pak např. polyethylen tereftalát, polyimidový film, parylen C, polydimethylsiloxan a kyselina polymléčná.

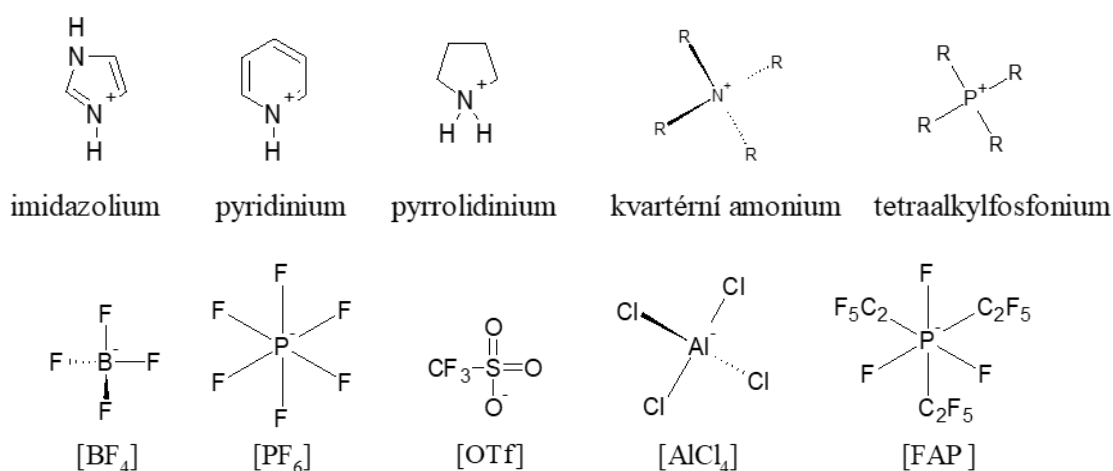
Tato disertační práce se zabývá studiem elektrických a dielektrických vlastností vybraných iontových kapalin, přípravou organického elektrochemického tranzistoru (na třech typech substrátů: melinexový, oxidu indium a cínu – ITO a kyselina polymléčná – PLA) na bázi těchto iontových kapalin, měřením jeho elektrických a dielektrických vlastností a vytvořením šablony pro vyhodnocení naměřených charakteristik.

K modelování dielektrických vlastností iontových kapalin budou použity ekvivalentní obvody s využitím prvku konstantní fáze, pro každou měřenou iontovou kapalinu bude sestaven příslušný ekvivalentní obvod a stanovena hodnota permitivity. Pomocí tranzientních měření budou vypočteny spínací poměry a časové konstanty pro otevírání a zavírání tranzistorů na melinexovém substrátu s použitím vybraných iontových kapalin jako elektrolytů. Pomocí modelování volt-ampérových charakteristik bude určena hodnota mikroskopické pohyblivosti, koncentrace volných a zachycených nosičů náboje iontových kapalin měřených pomocí tranzistorů na PLA substrátu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Iontové kapaliny

Iontové kapaliny (Ionic Liquid, IL) jsou roztavené soli, skládají se z kationtů a aniontů. Jejich bod tání je nižší než 100 °C. V poslední době se využívají jako náhrada běžných organických rozpouštědel. Mezi jejich základní vlastnosti patří nízký tlak par, nízký bod tání, vysoká tepelná a chemická stabilita, nehořlavost, dobré solvatační schopnosti a recyklovatelnost [1], [2]. Jsou opticky průhledné a netěkavé. Díky kombinaci různých kationtů a aniontů (příklady viz Obr. 1) můžeme měnit vodíkové vazby, elektrostatické a van der Waalsovy interakce. Tyto interakce ovlivňují fyzikálně-chemické vlastnosti jako je viskozita a iontová vodivost. Vlastnosti je možno také ovlivnit smícháním iontové kapaliny s rozpouštědlem [3], přidáním funkční skupiny [1].



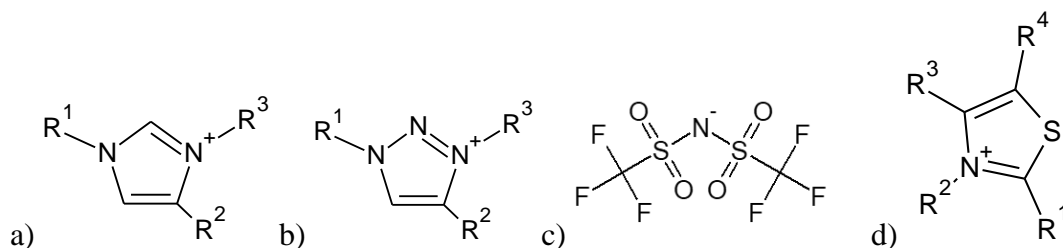
Obr. 1: Příklady kationtů a aniontů tvořící iontové kapaliny [4]

Iontové kapaliny se používají díky své netěkavosti a nehořlavosti jako rozpouštědla pro organickou i anorganickou syntézu, biokatalyzátory, média pro skladování enzymů a jejich reakce [3], elektrolyty v elektrochemických zařízeních, např. v kondenzátorech, lithiových bateriích, solárních člancích, organických tranzistorech a palivových člancích. Když se zvažuje použití iontové kapaliny jako elektrolytu, je nutné vzít v potaz její elektrochemickou stabilitu vůči elektrodě. Potřebujeme tedy znát rozsah elektrochemických potenciálů (začíná v místě, kde ještě neprobíhá elektrochemická reakce). K určení rozsahu potenciálů a potenciálových rozdílů se často používá tzv. elektrochemické okno. Jedná se o rozdíl oxidačního a redukčního potenciálu. K určení elektrochemického okna iontové kapaliny se používá cyklická voltametrie (Cyclic Voltametry, CV) nebo stejnosměrná voltametrie (Linear Sweep Voltametry, LSV) [5].

2.1.1 Třídy iontových kapalin

Existuje mnoho typů iontových kapalin, nejčastěji jsou děleny dle druhu kationtu. Iontové kapaliny na bázi heterocyklických sloučenin obsahují např. imidazolium, thiazolium, tetrazolium a pyridinium [6]. V této dizertační práci budou studovány iontové kapaliny **na bázi imidazolia**. Jedná se (Obr. 2a) o nejčastěji využívanou třídou obsahující N-heterocyklický kationt. Změnou substituentů na dusíku nebo změnou aniontu je možno značně ovlivnit jejich vlastnosti, jako jsou teplota tání, rozpustnost a viskozita. Tyto soli se často používají

v organické syntéze a katalýze. Za silně zásaditých podmínek ale dochází k deprotonaci na druhém uhlíku za vzniku N-heterocyclických karbenů [6]. Imidazoliové iontové kapaliny mají nízké teploty tání, vysokou vodivost a elektrochemickou stabilitu. Mají nižší body tání a jsou tepelně stabilnější než sloučeniny, které obsahují ionty lithia. Dále mají nízký tlak par až do okamžiku jejich rozkladu. Jejich tepelnou stabilitu lze zvýšit vhodnou substitucí na alkylovém řetězci. Pokud dusík obsahuje alkylové substituenty, dochází ke snížení tepelné stability v důsledku snadného odstranění stabilizovaných alkylkationtů [7]. Délka alkylového řetězce kationtu má významný vliv na fyzikální a chemické vlastnosti iontových kapalin, zejména na tvorbu kapalných krystalů [8].



Obr. 2: a) Imidazolium, b) triazolium, c) bis (trifluoromethylsulfonyl) imid, d) thiazolium

Další třídou jsou **1,2,3-triazoliové soli** (viz Obr. 2b), které nemají uhlíkatý kruh propojený dvěma atomy dusíku, takže nedochází k deprotonaci. Jejich soli s méně objemnými protiionty (např. jodidy nebo trifluoromethan sulfonát ([OTf]⁻, viz Obr. 1) nejsou dostatečně tepelně stálé, proto se musí použít více objemné protiionty, jako je např. bis (trifluormethylsulfonyl) imid viz Obr. 2c), hexafluorofosfát ([PF₆]⁻ a tetrafluorborát [BF₄]⁻, Obr. 1.

Thiazoliové iontové kapaliny (kation na Obr. 2c) jsou biodegradabilní, mohou se používat např. jako organické katalyzátory a katalyzátory s přechodnými kovy. Dále se využívají pro detekci plynů. Pokud je provedena substituce na třetím uhlíku, tak čím větší molekulovou hmotnost má tento substituent, tím menší je tepelná stabilita, tím vyšší je skelný přechod a tím větší má iontová kapalina viskozitu. Čím nižší je molekulová hmotnost substituentu, tím vyšší je propustnost plynů [9].

V neposlední řadě existují také glykosidové deriváty iontových kapalin a poly(iontové kapaliny) jsou makromolekulární iontové kapaliny, které mají opakující se monomerní jednotky připojené přes polymerní páteř. Zpočátku neměly tak široké spektrum využití jako iontové kapaliny, v současnosti se však díky pokrokům v chemii a fyzice začínají využívat v mnoha aplikacích v oblasti energie, životního prostředí a katalýzy [10].

2.1.2 Využití iontových kapalin

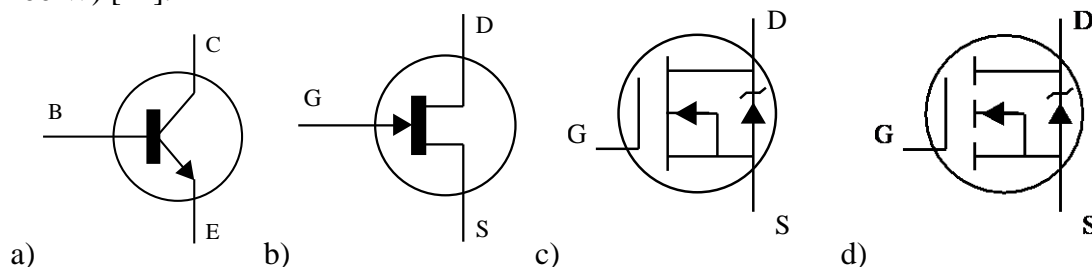
Iontové kapaliny se dají použít nejen jako elektrolyty, ale i jako látky bránící např. korozi [11] nebo jako separační média pro organické sloučeniny ([12], [13], [14], [15] a [16]), detekci léčiv, např. tramadolu [17], v biologických vzorcích, katalyzátory (např. při výrobě bionafty [18]), k detekci karmoisinu a tartrazinu v potravinách [19], monitorování Bisfenolu A ve vodě a v nealkoholických nápojích [20], získávání prvků vzácných zemin z uhelného popílku [21] a k odstraňování těžkých kovů z průmyslových odpadních vod [22], [23].

3 TRANZISTORY

Tranzistory jsou polovodičové součástky, skládající se obvykle ze tří elektrod. Mohou být tvořeny anorganickým polovodivým materiálem (např. křemík: Si, germanium: Ge, arsenid gallitý: GaAs) nebo organickým materiálem (např. polythiofen, pentacen, polypyrol, polyanilin, detailně viz kapitola 4). Výhodou organických tranzistorů je větší výběr polovodivých materiálů, levnější výroba a různé technologie přípravy tranzistorů.

Dále se tranzistory dělí na bipolární a unipolární (schématické značky viz Obr. 3), mezi kterými je několik rozdílů. Liší se např. druhem elektrod: u bipolárních tranzistorů se nazývají emitor, báze a kolektor, u unipolárních tranzistorů pak zdrojová, odtoková a hradlová. Dále pak principem vedení proudu: u bipolárních tranzistorů se na vedení proudu podílí jak elektrony, tak díry, tedy minoritní (báze) i majoritní (emitor a kolektor) nosiče náboje, zatímco u unipolárních tranzistorů se na vedení proudu podílí pouze jeden typ nosiče náboje, tedy majoritní nosiče náboje. Také se liší tím, že chování bipolárních tranzistorů je závislé na teplotě, unipolárních tranzistorů nikoliv. V neposlední řadě bipolární tranzistor je aktivní elektronická součástka řízená proudem, zatímco unipolární tranzistor je aktivní elektronická součástka řízená napětím.

Nejčastěji se tranzistory využívají ke spínání nebo zesilování proudu, napětí nebo výkonu. Dle kmitočtových vlastností máme nízkofrekvenční, vysokofrekvenční a mikrovlnné tranzistory, dle výkonu pak běžné tranzistory (do 3 W), výkonové (od 3 W) a vysoko-výkonové (od 100 W) [24].

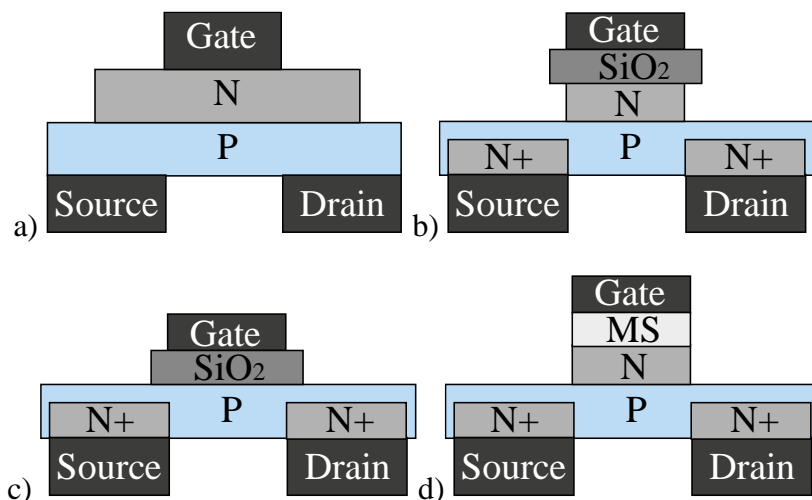


Obr. 3: Schématická značka a) bipolárního, b) unipolárního tranzistoru, c) MOSFET s vodivým kanálem, d) MOSFET s indukovaným kanálem

Unipolární tranzistor je založen na principu řízení nosičů náboje elektrickým polem (Field Effect Transistor, FET). Elektrody se zde nazývají zdrojová (Source, S), odtoková (Drain, D) a řídicí/hradlová (Gate, G), jsou kovové a jsou ve styku s polovodivým materiálem. U unipolárních tranzistorů se uplatňují tři složky proudu: proud tekoucí mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou I_{SD} , proud tekoucí mezi zdrojovou a řídicí elektrodou I_{SG} , proud tekoucí mezi odtokovou a řídicí elektrodou I_{DG} a dvě složky napětí: napětí přiložené na řídicí elektrodu U_G , napětí přiložené mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou U_{SD} .

Podle způsobu řízení proudu kanálem se dělí na unipolární tranzistor s přechodovým hradlem (Junction FET, JFET, Obr. 4a) a unipolární tranzistor s izolovaným hradlem, který může být trojího typu: s přechodem kov-oxid s vodivým kanálem (Metal Oxid Semiconductor FET, MOSFET, Obr. 4b), s přechodem kov-oxid s indukovaným kanálem (Obr. 4c) a s přechodem kov-polovodič (Metal Semiconductor FET, MESFET, Obr. 4d), např. Mott-Schottky přechod (MS). Dále se unipolárních tranzistorů dělí dle typu vodivosti kanálu, a to s kanálem typu N nebo s kanálem typu P. Všechny druhy FETů mají uvnitř zabudované PN přechody, ale jen u JFETů je přechod PN použit k řízení tloušťky kanálu

elektrickým polem (u ostatních nejsou použity k funkci tranzistoru, tedy PN přechod musí mít v nepropustném směru) [24], [25].



Obr. 4: Typy unipolárních tranzistorů a) JFET, b) MOSFET s vodivým kanálem, c) MOSFET s indukovaným kanálem, d) MESFET

3.1 Organický tenkovrstvý tranzistor

Organické tenkovrstvé tranzistory (Organic Thin Film Transistor, OTFT) se skládají ze tří elektrod: zdrojová (S), odtoková (D) a řídicí (G) a polovodivého organického materiálu (Organic Semiconductor, OSC). Tyto tranzistory mají spínací a zesilovací vlastnosti využitelné pro detekci malých signálů generovaných analyty. Nízké přiložené napětí mezi řídicí a odtokovou elektrodou ($U_G \approx 1V$) může způsobit významnou změnu v hodnotách proudu I_{SD} tekoucího mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou. Využívají se např. v oblastech bioelektroniky, distribuce léků, diagnostice nebo v životním prostředí. Dělí se na polem řízený tranzistor (Organic Field-Effect Transistor, OFET) a organický elektrochemický tranzistor (Organic Electro Chemical Transistor, OECT, struktura na Obr. 5) [26].

OFET (struktura Obr. 5 a) má všechny tři zmíněné elektrody, navíc má vrstvu zvanou dielektrikum, která je v kontaktu jak s řídicí elektrodou, tak s OSC vrstvou, která je mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou. Na řídicí elektrodu se přikládá napětí U_G , které generuje proud I_{GS} mezi zdrojovou a řídicí elektrodou. Mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou se přikládá napětí U_{SD} , díky kterému pak prochází proud I_{SD} [27], [28].

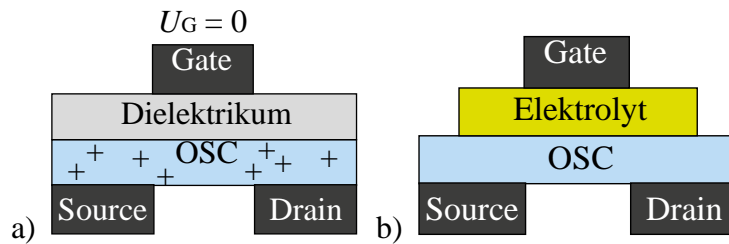
3.1.1 Organický elektrochemický tranzistor

OECT neobsahuje dielektrikum, ale k propojení řídicí elektrody s polovodivým organickým kanálem dochází pomocí elektrolytu [29]. Mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou je přiloženo napětí U_{SD} , které generuje proud I_{SD} tekoucí mezi těmito dvěma elektrodami. Tento proud je ovlivňován přiloženým stejnosměrným elektrickým napětím U_G na řídicí elektrodu pomocí vrstvy elektrolytu, který umožňuje (při přiloženém napětí U_G) dopování polovodivého organického polymeru a ovlivňuje tak výsledný proud I_{SD} [26], který je v případě,

že $|U_{SD}| \ll |U_p - U_G^{eff}|$ dán vztahem

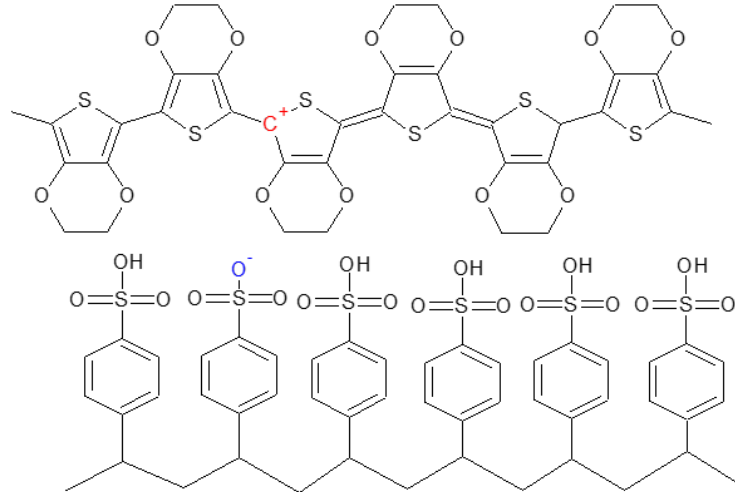
$$I_{SD} = \frac{q\mu_p p_0 W d}{L U_p} (U_p - U_G^{\text{eff}} + U_{SD}/2) U_{SD}, \quad (1)$$

kde $U_p = qp_0 t / C_i$ je prahové napětí, $U_G^{\text{eff}} = U_G + U_{\text{offset}}$ je efektivní řídicí napětí, q je elektrický náboj, μ_p je děrová pohyblivost, p_0 je počáteční hustota děr v aktivní vrstvě bez přiloženého napětí na řídicí elektrodě, d je tloušťka aktivní vrstvy, C_i je efektivní kapacitance řídicí elektrody a U_{offset} je napětí určené poklesem potenciálu na rozhraní řídicí elektroda-elektrolyt a elektrolyt-kanál, podle toho zda je odpověď zařízení dominantní nad difúzním procesem iontů v aktivní vrstvě při přiloženém U_G napětí či nikoliv [28].



Obr. 5: Struktura a) OFET, b) OECT tranzistoru [4]

Organický polovodivý kanál OECT tranzistoru je tvořen organickým π -konjugovaným systémem. Nejčastěji využívaným materiálem je poly(3,4-ethylendioxythiofen):poly(styren sulfonát), PEDOT:PSS, (struktura viz Obr. 6), který má nejen elektronovou, ale i iontovou vodivost. Molekula PSS tvoří nevodivou část [29], [30].



Obr. 6: Struktura PEDOT:PSS [4]

Princip tohoto tranzistoru je založen na modulaci proudu pomocí dopování objemu organického kanálu ionty z elektrolytu. K tomu dochází právě přiložením napětí mezi odtokovou a řídicí elektrodou. V takovém případě se reversibilně redistribuuji ionty uvnitř kanálu a elektrolytu a zároveň je injektován náboj mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou [31]. Pokud se PEDOT:PSS dostane do kontaktu s elektrolytem a je současně na řídicí elektrodu aplikované napětí, dojde k oxidačně-redukční reakci popsané následující rovnicí



PEDOT:PSS je nejprve v oxidovaném stavu, je vodivý (jedná se tzv. ON stav), kdy není přiloženo žádné napětí, tedy $U_G = 0\text{ V}$ [32], [33]. PEDOT:PSS se při zvýšení napětí U_G na hodnotu větší než 0 V dostane do kontaktu s elektrolytem, což způsobí elektrochemickou reakci, při které elektrolyt poskytne kationty M^+ do polovodivého kanálu. Pokud je napětí přiložené mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou kladné, PEDOT⁺ se oxiduje a stane více vodivým [32]. Jestliže je ale napětí $U_{SD} < 0$, PEDOT⁺ je redukován a stává se z něj nevodivý PEDOT⁰ a jedná se tedy o tzv. zavřený (OFF) stav [32], [33].

U OECT se používají různé typy elektrolytů např. vodné, organické elektrolyty, iontové kapaliny, micelární elektrolyty, s elektrochemickými částicemi v roztoku a iontové gely. Aby byly elektrolyty vhodné, musí mít široké elektrochemické okno, dobrou iontovou vodivost a malou viskozitu [26].

OECT tranzistory lze rozdělit do čtyř kategorií: dle typu transportu nosičů náboje na p nebo n typ a dle režimu na akumulární a extrakční mód. U OECT pracujících v akumulárním módu je polovodivý kanál velmi špatně vodivý, pro zvýšení vodivosti v kanálu je nutné přiložit napětí na řídicí elektrodu. Zatímco kanál u OECT s extrakčním režimem je často samo-dopován a při přiložení U_G dojde k elektrochemickému zmenšení koncentrace dopantů a tím snížení vodivosti kanálu. Na tomto principu je založen již zmíněný polovodivý materiál PEDOT:PSS. Elektron-donorový charakter 3,4-dioxyalkylových můstků na thiofenu vytváří elektronově bohatý konjugovaný řetězec na PEDOTu, což způsobuje, že PEDOT:PSS má vodivost typu p. PEDOT je částečně oxidován sulfonovou skupinou PSS, takže funguje v ochuzeném módu. Po přiložení záporného napětí na odtokovou elektrodu, při nulovém napětí na zdrojové a řídicí elektrodě, jsou díry lokalizované podél PEDOTového řetězce po celé délce kanálu. Zvýšení U_G napětí způsobí, že se anionty z elektrolytu přesouvají směrem k řídicí elektrodě a vytvoří tak elektrickou dvojvrstvu. Současně jsou kationty vsřikovány z elektrolytu do materiálu tvořící kanál, tím dojde k vyrovnávání aniontů PSS⁻ a oddopování PEDOTové řetězce, což způsobí snížení I_{SD} a vypnutí tranzistoru [34].

Vlastnosti OECT jsou též velmi závislé na výběru řídicí elektrody a elektrolytu, na geometrii (délka kanálu a jeho vzdálenosti k řídicí elektrodě), mechanické odolnosti, době odezvy, polarizaci a propustnosti např. specifických enzymů v elektrolytu [30], [28], [34].

4 ORGANICKÉ POLOVODIČE V TENKOVRSŤVÝCH TRANZISTORECH

Organické polovodiče mají konjugovanou molekulární strukturu a vykazují elektrické a optické vlastnosti jako jejich anorganické protějšky. Dělí se na elektron donorové organické polovodiče (typu p), které mají obsazené nejvyšší molekulové orbitály (HOMO) a elektron akceptorové polovodiče (typu n) okupující nejnižší molekulární orbital (LUMO). Další možností klasifikace je na polymerní polovodiče (připravovány rozpouštěním) a malé molekuly organických polovodičů (připravovány mírným zahřátím, tepelným napařováním), které jsou založené na molekulárních strukturách [28], [35].

Polymerní polovodiče obsahují π -konjugovaný hlavní řetězec a postranní řetězce, které mohou zvýšit rozpustnost těchto materiálů v rozpouštědle. Díky vysoké elektrické vodivosti (odpovídající kovům) jsou některé druhy konjugovaných polymerů označovány jako

„syntetický kov“. Většina malých molekul organických polovodičů může vytvářet uspořádané krystalové struktury, takže některé materiály mají pohyblivost nosičů srovnatelnou nebo vyšší než amorfní křemík. Malé molekuly organických polovodičů mají ve srovnání s polymerními protějšky dobře definovanou molekulární strukturu, řízenou molekulovou hmotností a vysokou čistotou [28], [35].

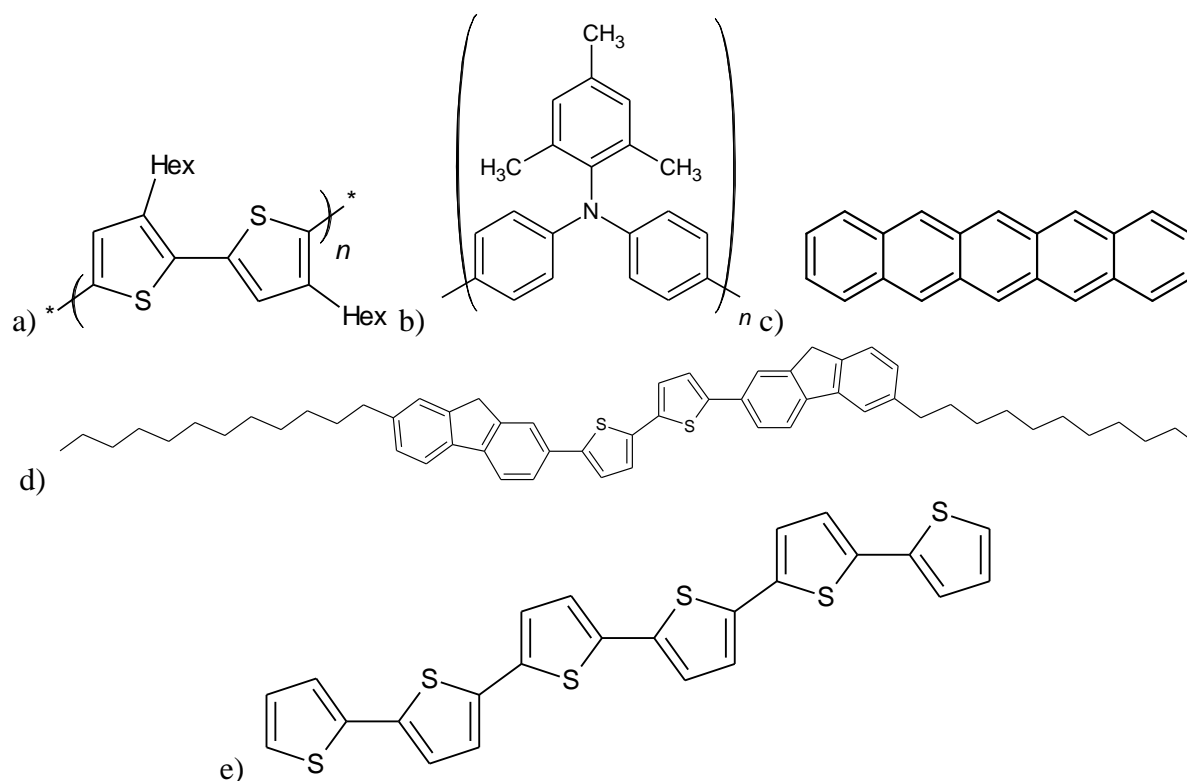
Elektrická vodivost organických polovodičů je ovlivněna dvěma významnými faktory: hustotou nosičů náboje (elektrony nebo díry) a pohyblivostí nosičů náboje. Organické polovodiče mají omezenou hustotu nosičů náboje (10^6 až 10^{18} částic/cm³), ovlivněnou druhem polovodiče, morfologií tenké vrstvy a charakterizačními postupy. Tvorba vrstvy organického polovodiče je založena na slabých intermolekulárních interakcích (např. van der Waalsovy interakce, dipól-dipólové interakce), které způsobují velmi nízkou pohyblivost nosičů pro jejich intermolekulární nábojový transport [28], [35].

Výhodou organických polovodičů je možnost ovlivňování jejich vlastností pomocí dopování, jejich použití ve flexibilní elektronice, mají vlastnosti konverze iontů na elektrony (využití v biosenzorech), jejich biokompatibilita, schopnost ovlivnění chemických a fyzikálních vlastností organických polovodičů pomocí změny v molekulární struktuře (v základním řetězci nebo v postranních skupinách), změnou fyzikální morfologie (tloušťka vrstvy a topografie povrchu) nebo interakcí bioaktivních molekul pomocí fyzikálních (zachycením, adsorpcí) a chemických (dopování, kovalentní navázání) přístupů. [35], [34].

4.1 Organické polovodiče v OFET senzorech

Organické polovodiče se dělí na polovodivé polymery a malé molekuly založené na polovodivých polymerech. Mezi polovodivé polymery patří poly(3-hexylthiofen) (P3HT), poly(4,4'-didecylbithiofen-co-2,5-thieno[2,3-b]thiofen) (PDTT), polytriarylamín (PTAA), alkyl a alkoxy substituované polymery (poly-(3,3''-didodecyl-2,2':5',2''-terthiofen): poly-DPOT a poly-(3,3''-dipentoxy-2,2':5',2''-terthiofen) poly-DT) [28], [36], [37], [38], [39], [40] a [41].

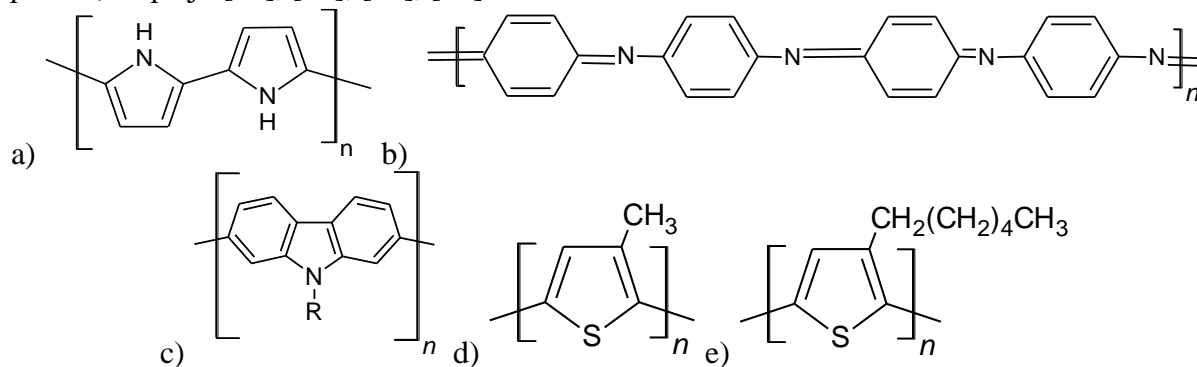
Mezi malé molekuly založené na polovodivých polymerech patří pentacen, pak (5,5'-bis-(7-dodecyl-9H-fluoren-2-yl)-2,2'-bithiofen) (DDFTTF), oligofluorenové deriváty (C12FTTF a C6TFT), α -sexithiofen (α 6T) a jeho kombinace s α,ω -dihexyl- α -hexathiofenu (DH α 6T) [28], [42], [43], [44], [45], [46].



Obr. 7: Struktura: a) P3HT, b) PTAA, c) pentacen, d) DDFTTF, e) $\alpha 6T$

4.2 Organické polovodiče v OECT senzorech

Mezi polovodivé polymery používané v OECT senzorech patří např. polypyrol (PPy), polyanilin (PANI), polykarbazol, poly(3-akylthiofen) (P3AT) a především poly(3,4-ethylendioxythiofen) (PEDOT). PPy se používá v senzorech pro detekci penicilinu [47] a biosenzor glukosy [48]. PANI se používá v senzorech např. k detekci kovových iontů (K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}), glukosy, peroxidu vodíku, NADH, močoviny, lipidů a hemoglobinu [28], [34]. Polykarbazol se používá v senzorech selektivních pro ionty Cu^{2+} . Senzory na bázi P3AT k detekci H_2 , O_2 , chemického oxidantu hexachloroiridátu ($IrCl_6^{2-}$) a k určení pH elektrolytu. [28], [49]. PEDOT se používá v organické bioelektronice (polymerní elektrody, chemirezistory, iontová čerpadla, tranzistory, chemické a biologické senzory: pH, bakterie, glukóza, dopamin, DNA a buňky, nervová stimulace/záznam buněk, dodávání léků, tkáňové inženýrství), v elektronice a v optoelektronice, dále pak pro tvorbu senzorů, OTFT, paměti, displejů [28], [35], [49], [50].



Obr. 8: Struktura a) polypyrolu [28], b) polyanilinu, c) polykarbazolu, d) P3HT, e) P3MT

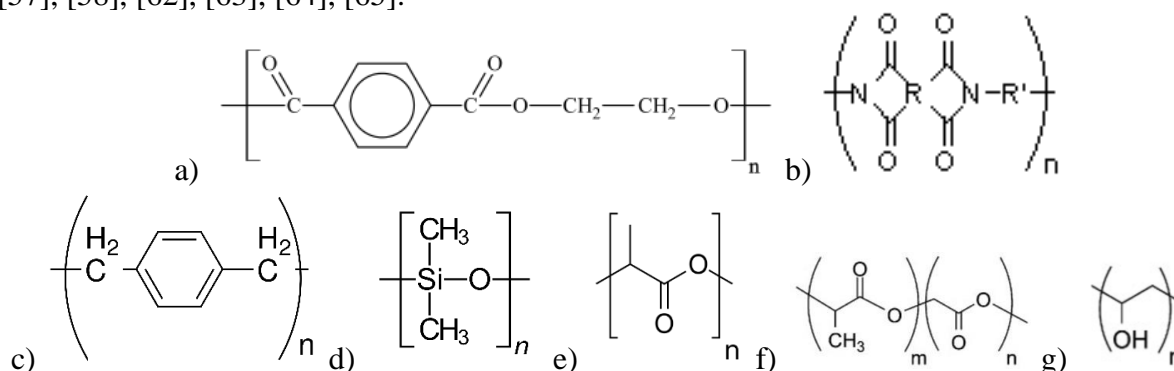
5 SUBSTRÁTOVÉ MATERIÁLY PRO TENKOVRSŤVÉ TRANZISTORY

Substrátové materiály se dělí na tuhé a flexibilní. Mezi tuhé substrátové materiály patří planparalelní sklo, které není pro mnoho aplikací vhodné např. kvůli drsnosti povrchu, smáčivosti nebo nevodivosti, proto se pokrývá tenkou vrstvou. Ploché skleněné substráty pokryté vrstvou SiO₂ (Obr. 9a), se využívají např. pro měření absorpce v UV-VIS oblasti, výrobě OFET tranzistorů nebo v profilometrii [51]. Dále může být skleněný substrát pokryt vodivou vrstvou tvořenou z kovů, např. ze stříbra, zlata, mědi, hliníku, ale především z fluorem dopovaným oxidu cínu (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) a z oxidu india a cínu (Indium Tin oxide, ITO). FTO a ITO se používají např. pro tvorbu elektrod v tenkovrstvé fotovoltaice, v tenkovrstvých tranzistorech v solárních článcích atd.[52], [53], [54] a [55]. Dalším tuhým substrátovým materiálem jsou křemíkové pláty, které se používají jako substráty pro polovodičové součástky, pro integrované obvody a fotovoltaické články [56].



Obr. 9: Skleněný substrát: a) s vrstvou SiO₂, b) s FTO, ITO skleněný substrát: c) bez vzoru, d) OLED a OPVC, e) OFET

Mezi flexibilní substrátové materiály patří např. polyethylen tereftalát (PET, Obr. 10a), kyselina polymléčná (PLA, Obr. 10b), polyimid, (PI, Obr. 10c) Parylen C (Obr. 10d), polydimethyl siloxan (PDMS, Obr. 10e), vlákenné textilie, papír a resorbovatelné biomateriály (bakteriální celulósová membrána, poly(L-laktid-co-glykolid), PLGA, Obr. 10f) a poly(vinyl alkohol), Obr. 10g) [35], [57], [58]. Tyto substrátové materiály se díky své biokompatibilitě používají např. v medicíně (např. v bioelektronice, v diagnostice, doručování léků, v lékařských implantátech), v tkáňovém inženýrství a ve farmacii. Dále pak PET v optoelektrických aplikacích a OLED displejích, PLA dále v zemědělství, v obalových materiálech, bakteriální celulósová membrána při výrobě organických světelných diod, PVA v environmentálních aplikacích [59], [60], [61], [57], [58], [62], [63], [64], [65].



Obr. 10: Struktura a) PET, b) PI, c) Parylen C, d) PDMS, e) PLA, f) PLGA a g) PVA

6 CÍLE PRÁCE

Cílem disertační práce je příprava a charakterizace funkčních vzorků organického elektrochemického tranzistoru (OECT) s různými iontovými kapalinami na bázi imidazolového kationtu s různými anionty (označených N01, N04, N09, N11, N31). S využitím elektrických a dielektrických charakterizačních metod určit nejvhodnějšího kandidáta pro potenciální aplikace.

K vyřešení tohoto cíle bylo potřeba vyřešit několik dílčích úkolů:

- 1) vybrat vhodný roztok PEDOT:PSS pro přípravu polovodivého kanálu s ohledem na jeho elektrické vlastnosti
- 2) zaměřit se na studium elektrických a dielektrických vlastností vybraného elektrolytu, tvořeného iontovou kapalinou (N04)
- 3) vytvořit optimální strukturu tranzistoru s již vybranými materiály s vhodnou délkou polovodivého kanálu
- 4) měření elektrických (VA charakteristiky) a dielektrických vlastností (impedanční spektroskopie) závislostí elektrolytů
- 5) měření tranzientních odezev OECT tranzistorů na bázi iontových kapalin
- 6) z naměřených dat pro vybraný elektrolyt (N04) vytvořit šablonu pro modelování závislostí získaných z měření VA charakteristik, impedančních spekter a tranzientních odezev a následně tuto šablonu aplikovat pro srovnání všech ostatních iontových kapalin
- 7) v neposlední řadě pak bylo cílem určit nejvhodnější iontovou kapalinu, jako elektrolyt, pro použití v organickém elektrochemickém tranzistoru

7 CHARAKTERIZACE VLASTNOSTÍ TRANZISTORŮ

Disertační práce je zaměřena na určování elektrických a dielektrických vlastností iontových kapalin a OECT tranzistorů na bázi iontových kapalin. Studované materiály byly charakterizovány na základě elektrických a dielektrických experimentů. Vlastnosti OECT byly pak stanoveny pomocí tranzientních měření.

7.1 Elektrické vlastnosti polovodičů

Celková hustota elektrického proudu j_c pro elektrony je dána součtem hustot driftového proudu j_n , difúzního proudu j_d a posuvného (Maxwellova) proudu j_p . Rovnice (3) se tedy skládá ze tří částí, první část je vliv Lorenzovy (elektrické) síly, druhá vliv difúzních sil a třetí vliv polarizace [66]

$$\mathbf{j}_c = (\mathbf{j}_n + \mathbf{j}_d) + \mathbf{j}_p = (\sigma_n \mathbf{E} + D_n \nabla \rho_n) + \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \quad (3)$$

kde $\nabla = \mathbf{i} \cdot \partial / \partial x + \mathbf{j} \cdot \partial / \partial y + \mathbf{k} \cdot \partial / \partial z$ je matematický diferenciální operátor nabla (\mathbf{i}, \mathbf{j} a \mathbf{k} jsou jednotkové vektory), ε_0 je permitivita vakua ($8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m), ε_r je relativní permitivita, \mathbf{E} je vektor intenzity elektrického pole, kde $\sigma_n = e \mu_n n_f$ je měrná elektrická vodivost (elektronová), $\rho_n = e n_f$ je hustota volných elektronů, $D_n = \mu_n k_B T / e$ je difúzní koeficient pro elektrony. μ_n je pohyblivost volných elektronů (mikroskopická pohyblivost), n_f je koncentrace volných

elektronů, T je teplota a k_B je Boltzmanova konstanta ($1,3805 \cdot 10^{-23}$ J/K [66], [67]). Pro děrovou vodivost budou platit obdobné vztahy.

Poissonova rovnice je obecná nehomogenní parciální diferenciální rovnice, která vyjadřuje závislost potenciálu elektrického pole na hustotě volných elektronů, udávající závislost potenciálu elektrického pole na hustotě volných elektronů

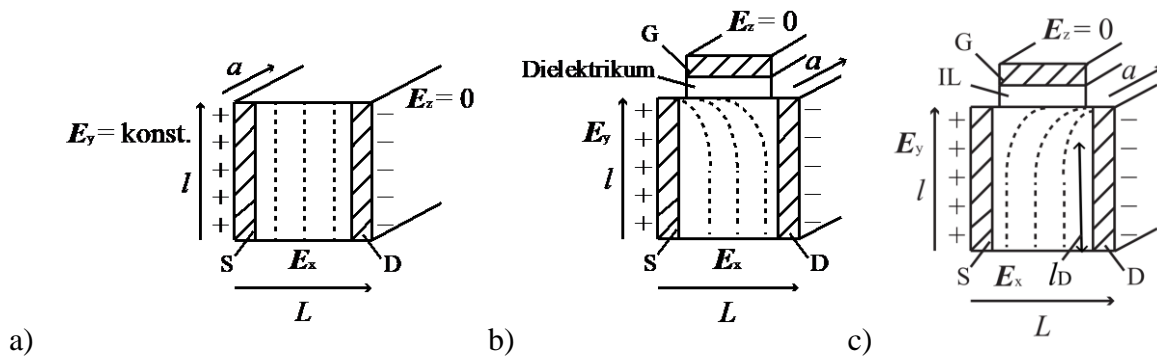
$$\Delta V = -\frac{\rho_n}{\epsilon_0 \epsilon_r}, \quad (4)$$

kde $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ je Laplaceův operátor, který je definován jako druhá mocnina nabla operátoru $\Delta = \nabla \cdot \nabla = \nabla^2$, jedná se o divergenci gradientu.

V následujících vztazích budou předpokládána tato zjednodušení: jedná se o stacionární elektrické pole (ustálené VA charakteristiky), v měřeném vzorku se nachází pouze jeden typ nosičů náboje (elektrony) a zanedbání difúze.

Polovodičové struktury

Měření vlastností polovodičových materiálů lze provádět v sendvičovém uspořádání, gapovém uspořádání a jejich kombinací. Sendvičové uspořádání se využívá např. ve struktuře fotovoltaiických článků, gapové uspořádání ve struktuře senzorů (optických, vlhkostních, biosenzorů) a kombinované uspořádání je např. v tranzistorech (v této práci uvažujeme dva typy tranzistorů: OFET, OEET). U OFET tranzistoru se transportní kanál nachází na rozhraní izolant-polovodič, zatímco u OEET tranzistoru je transportní kanál v objemu polovodiče, protože na rozhraní elektrolyt-kanál jsou kompenzovány elektrické náboje. Na Obr. 11a) je znázorněno sendvičové uspořádání (mezi planárními elektrodami S a D), na Obr. 11b) je doplněné izolantem a řídicí elektrodou (G, zjednodušený model OFET), na Obr. 11c) je doplněné elektrolytem a řídicí elektrodou (zjednodušený model OEET). Ve všech třech případech je intenzita elektrického pole ve směru osy z rovna nule ($E_z = 0$) a potenciál elektrického pole je tedy ve směru osy z konstantní $V = f(x, y)$. V sendvičovém uspořádání je homogenní elektrické pole, tedy $E_y = \text{konst.}$, v OFET a OEET uspořádání už $E_y \neq \text{konst.}$, neboť dochází k otevírání a zavírání kanálu. Pro všechna tři uspořádání platí, že pro ohmický kontakt je $E_x = \text{konst.}$, pro injekční a blokuující konstantní $E_x \neq \text{konst.}$



Obr. 11: Polovodičové struktury: a) sendvičové uspořádání elektrod, b) OFET a c) OEET

Ohmický proud a proud omezený prostorovým nábojem (SCLC)

Proudová hustota j_s je dána vztahem

$$j_s = e\mu_{0L}n_{fL}(2-\gamma)\frac{U_{SD}}{L}, \quad (5)$$

kde $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ je elementární náboj, μ_{0L} je pohyblivost, n_{fL} je koncentrace volných nosičů náboje, $\gamma = \frac{1}{m} = \frac{d \ln U_{SD}}{d \ln I_{SD}}$, m je strmota logaritmické závislosti volt-ampérové charakteristiky, U_{SD} je napětí přiložené mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou, L je tloušťka vzorku.

Obdobně z Poissonovy rovnice (4) [68] lze psát

$$n_{sL} = \frac{(1-\gamma)\varepsilon_0\varepsilon_r E_{SD}}{eL} = \frac{(1-\gamma)(2-\gamma)\varepsilon_0\varepsilon_r U_{SD}}{eL^2}. \quad (6)$$

Dosazením do VA charakteristiky pak získáme vztah

$$j_{SD} = \mu_{0n}\Theta\varepsilon_0\varepsilon_r(1-\gamma)(2-\gamma)^2\frac{U_{SD}^2}{L^3}, \quad (7)$$

kde $\Theta(x) = \frac{n_f(x)}{n_f(x) + n_t(x)} = \frac{n_f(x)}{n_s(x)}$ je faktor záchytu elektronů v pastech. Mohou nastat dva

případy kdy $\Theta = 1$. V ohmickém režimu ($\gamma = 1$) je $n_t = 0$ a proudová hustota $j_{SD} = e\mu_{0L}n_{fL}\frac{U_{SD}}{L}$,

většinou tomu tak je při nízkých napětích (pokud není bariéra). V případě Mott-Gurneyova zákona ($\gamma = 1/2$) je $n_t \ll n_f$ (v měřicím obvodu se nachází prostorový náboj) a proudová hustota

$j_{SD} = \frac{9}{8}\mu_{0n}\varepsilon_0\varepsilon_r\frac{U_{SD}^2}{L^3}$. V obou krajních případech lze (pomocí vztahu (8)) stanovit mikroskopickou (největší) pohyblivost.

Driftová pohyblivost elektronů μ_d je dána vztahem

$$\mu_d = \mu_0\Theta = \frac{jL^3}{\varepsilon_0\varepsilon_r(1-\gamma)(2-\gamma)^2U_{SD}^2}. \quad (8)$$

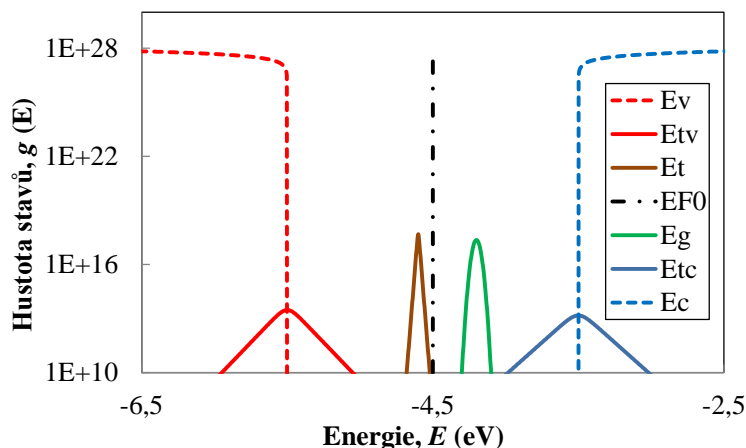
Výše uvedené vztahy nám umožňují stanovit z VA charakteristiky závislost koncentrace volných (5) a zachycených nosičů (7) a driftové pohyblivosti (8) na přiloženém napětí. Musíme však znát relativní permitivitu měřeného materiálu, kterou je možné získat např. z impedančních měření popsaných v následující kapitole [69], [68], [70].

7.1.1 Modelová hustota stavů

Metoda SCLC (Space Charge Limited Currents) slouží ke stanovení rozdělení lokalizovaných stavů (pastí) v zakázaném pásmu polovodiče a pohyblivosti nosičů náboje. V homogenním planárním vzorku platí, že hustota stavů a pohyblivost nosičů náboje jsou v celém objemu konstantní. Podle teorie SCLC jsou nosiče náboje vsřikovány z injekčního kontaktu v bodě

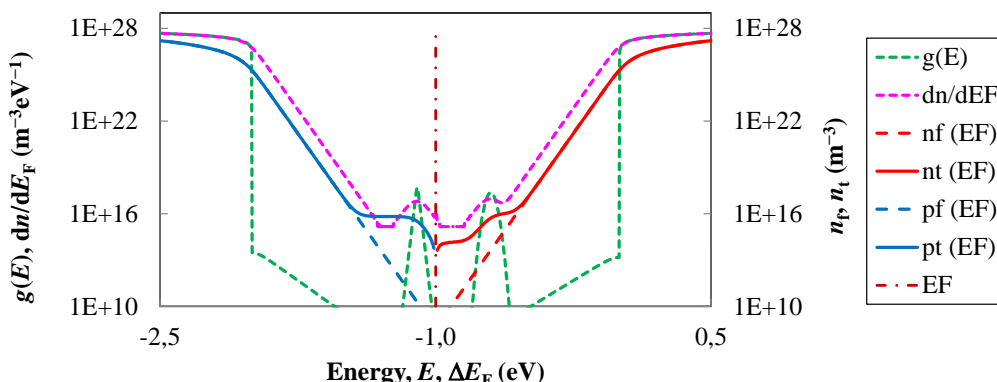
$x = 0$ a jsou taženy k protielektrodě (extrakčnímu kontaktu), která je ve vzdálenosti $x = L$, odkud jsou nosiče náboje odváděny. Uvnitř ale zůstává prostorový náboj [69], [68], [70].

Určení parametrů pomocí metody SCLC je obtížné, proto je vhodné provést **modelování** VA charakteristik pro definované hustoty stavů. Na Obr. 12 se nachází závislosti hustoty stavů na energii pro různá rozdělení: valenční pás (E_v , červená přerušovaná křivka, delokalizovaný pohyb děr), vodivostní pás (E_c , modře přerušovaná křivka, delokalizovaný transport elektronů), exponenciální chvost valenčního (E_{tv} , červená křivka) a vodivostního (E_{tc} , modrá křivka) pásu, dvojeponenciální rozdělení (E_t , hnědá křivka) a Gaussovo rozdělení (E_g , zelená křivka). Na obrázku je znázorněna i Fermiova hladina (E_{F0} , čerchovaná čára).



Obr. 12: Modelové závislosti hustoty stavů na energii

Na Obr. 13 se nachází modelové závislosti celkové hustoty stavů (zelená křivka, součet hustot stavů uvedených v 7.1.1), poloha Fermiovy hladiny (červená čerchovaná čára) a dn/dE_F (růžová čerchovaná křivka) na energii a závislosti volných a zachycených elektronů/ děr na Fermiově hladině ($n_t(E_F)$ červená přerušovaná, $n_t(E_F)$ červená, $p_t(E_F)$ modrá přerušovaná a $p_t(E_F)$ modrá křivka).



Obr. 13: Modelové závislosti hustoty stavů, dn/dE_F , volných a zachycených elektronů, volných a zachycených děr na energii

Z těchto závislostí lze odhadnout volt-ampérové charakteristiky pro modelová data. Za předpokladu, že se jedná o monoenergetické stavy, lze pro napětí a proud psát

$$U_{SD} = \frac{n_s e L^2}{(1-\gamma)(2-\gamma) \epsilon_0 \epsilon_r} \text{ a } j_s = \frac{e^2 \mu_0 n_f n_s L}{(1-\gamma) \epsilon_0 \epsilon_r}. \quad (9)$$

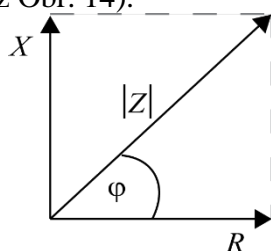
Nevýhodou však je, že nelze přesně určit hodnotu γ (pro monopast $\gamma = 1/2$).

7.1.2 Stanovení modelové hustoty stavů

Stanovení modelové hustoty stavů z koncentrace volných n_f a zachycených n_t nosičů je velmi obtížné. K tomuto lze použít různé metody (dekonvoluce, splajny, fraktály). Toto vyhodnocení může být zatíženo velkou chybou. Proto jsme při vyhodnocení experimentálních dat hledali shodu mezi modelovými koncentracemi a koncentracemi stanovenými z experimentu (vztahy (5), (6) a (16)), která je mnohem jednodušší.

7.2 Dielektrické vlastnosti

Impedance (Z_s) je definovaná jako odpor zařízení nebo obvodu při průtoku střídavého proudu (Alternating Current, AC), při dané frekvenci. Jedná se o komplexní veličinu, takže je možné její zobrazení v komplexní rovině (viz Obr. 14).



Obr. 14: Zobrazení impedance v komplexní rovině

Impedance **sériového zapojení** se skládá z reálné (rezistance, R_s) a imaginární (reaktance, X_s) části

$$Z_s = R_s + jX_s = |Z_s| \exp(j\varphi_Z), \quad (10)$$

kde $|Z_s| = \sqrt{R_s^2 + X_s^2}$ je velikost impedance, fázový posuv je $\varphi_Z = \arctan(X_s/R_s)$ a $j = \sqrt{-1}$ je imaginární jednotka, ze které je pak možno vyjádřit rezistanci a reaktanci dle rovnic

$$R_s = |Z_s| \cos \varphi_Z \text{ a } X_s = |Z_s| \sin \varphi_Z, \quad (11)$$

kde $R_s = 1/G_s$ a G_s je sériová konduktance, $X_s = -1/B_s$ a B_s je sériová susceptance [71].

Admitance **paralelního zapojení** (Y_p) je převrácenou hodnotou impedance. Skládá se ze dvou částí konduktance (G_p) a susceptance (B_p)

$$Y_p = 1/Z_s = G_p + jB_p = |Y_p| \exp(j\varphi_Y), \quad (12)$$

kde $G_p = 1/R_p$ a R_p je paralelní rezistance, $B_p = -1/X_p$ a X_p je paralelní reaktance.

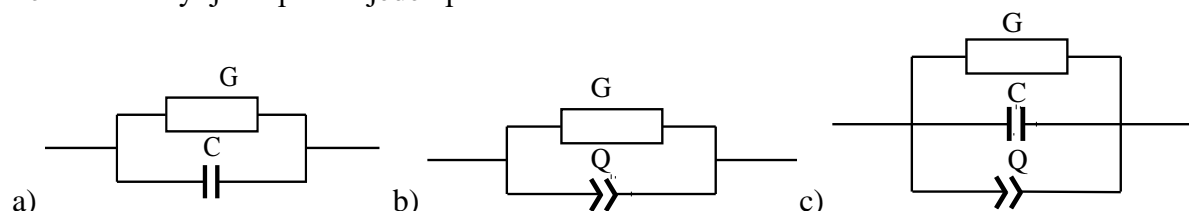
Naměřené hodnoty odporu rezistoru (R), indukčnosti cívky (L) a kapacity kondenzátoru (C) však nejsou ideální. Pokud dochází k disperzi pohybu volného a vázaného náboje, používá se k přesnějšímu stanovení tzv. **prvek konstantní fáze** (Constant-Phase Element, CPE). Disperze vzniká např. povrchovou nerovností a nehomogenitou vzorku, resp. pórovitostí elektrod (které lze vyjádřit jejich fraktální strukturou), pomalou adsorpcí nebo difúzí na povrchu substrátu, nerovnoměrným rozdělením proudu a potenciálu, ovlivněným geometrií elektrod. Od začátku je disperze přičítána především kapacitním vlivům [72]. Admitanci CPE lze v těchto případech vyjádřit pomocí vztahu

$$Q = Y_0 (j\omega)^n = Y_0 \omega^n \exp(j\pi n/2) = Y_0 \omega^n [\cos(\pi n/2) - j\sin(\pi n/2)], \quad (13)$$

kde parametr n nabývá hodnot v intervalu $\langle -1, 1 \rangle$ V případě kapacitního charakteru ($n = 1$) je admitance $Y = \omega Y_0 \exp(j\pi/2) = \omega Y_0 = \omega C$, odporového charakteru ($n = 0$) je $Y = Y_0 = G$, a v případě indukčního charakteru ($n = -1$) je $Y = \frac{Y_0}{\omega} \exp(-j\pi/2) = -\frac{Y_0}{\omega} = -\frac{1}{\omega L}$.

Ekvivalentní elektrický obvod

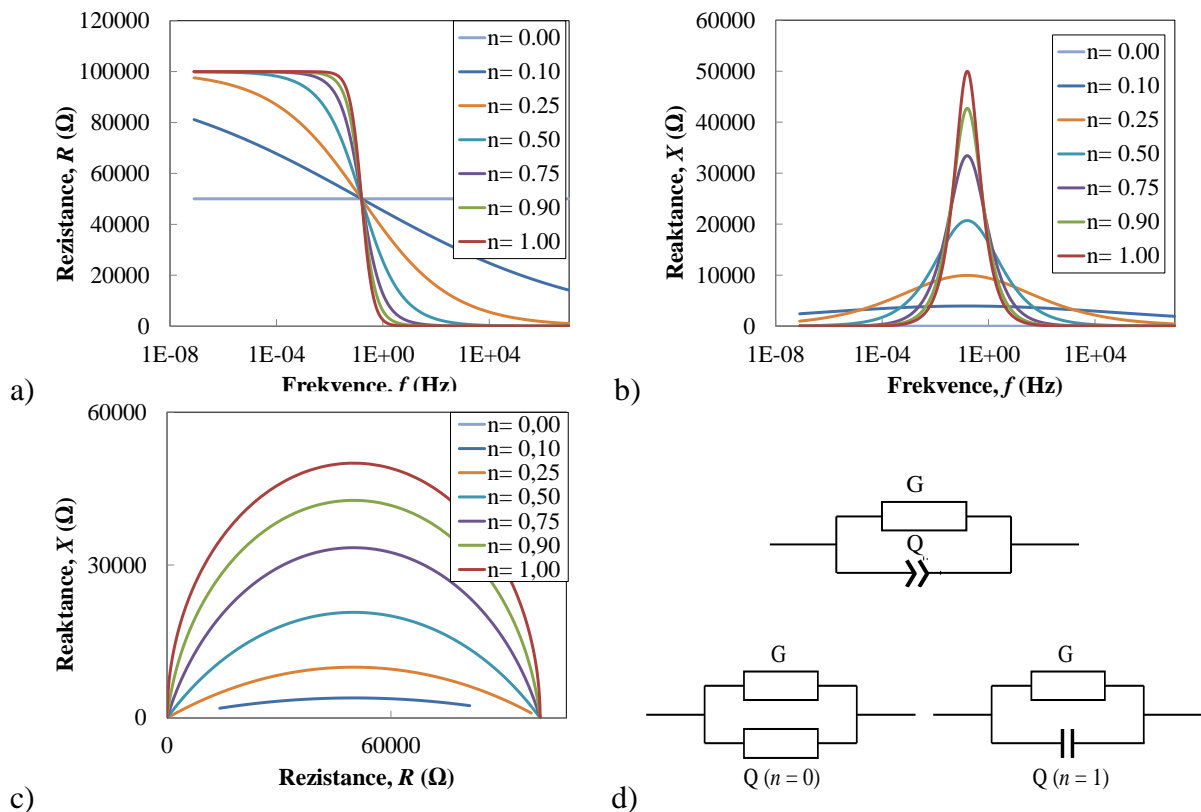
Data získaná z měření dielektrických vlastností pomocí impedančního analyzátoru mohou být modelována pomocí ekvivalentních sériových a paralelních elektrických obvodů. Na Obr. 15a) je znázorněn model základního paralelního obvodu, na Obr. 15b) se nachází model nejjednoduššího paralelního modelu s disperzním prvkem. Tento paralelní model se skládá z odporu $R = 1/G$ a CPE (13). Na Obr. 15c) je znázorněn model s disperzním prvkem, ke kterému byl ještě přidán jeden paralelní kondenzátor.



Obr. 15: Disperzní modely tranzistoru: a) základní paralelní obvod, b) nejjednodušší paralelní obvod s disperzním prvkem, c) obvod s disperzním prvkem doplněný o kondenzátor

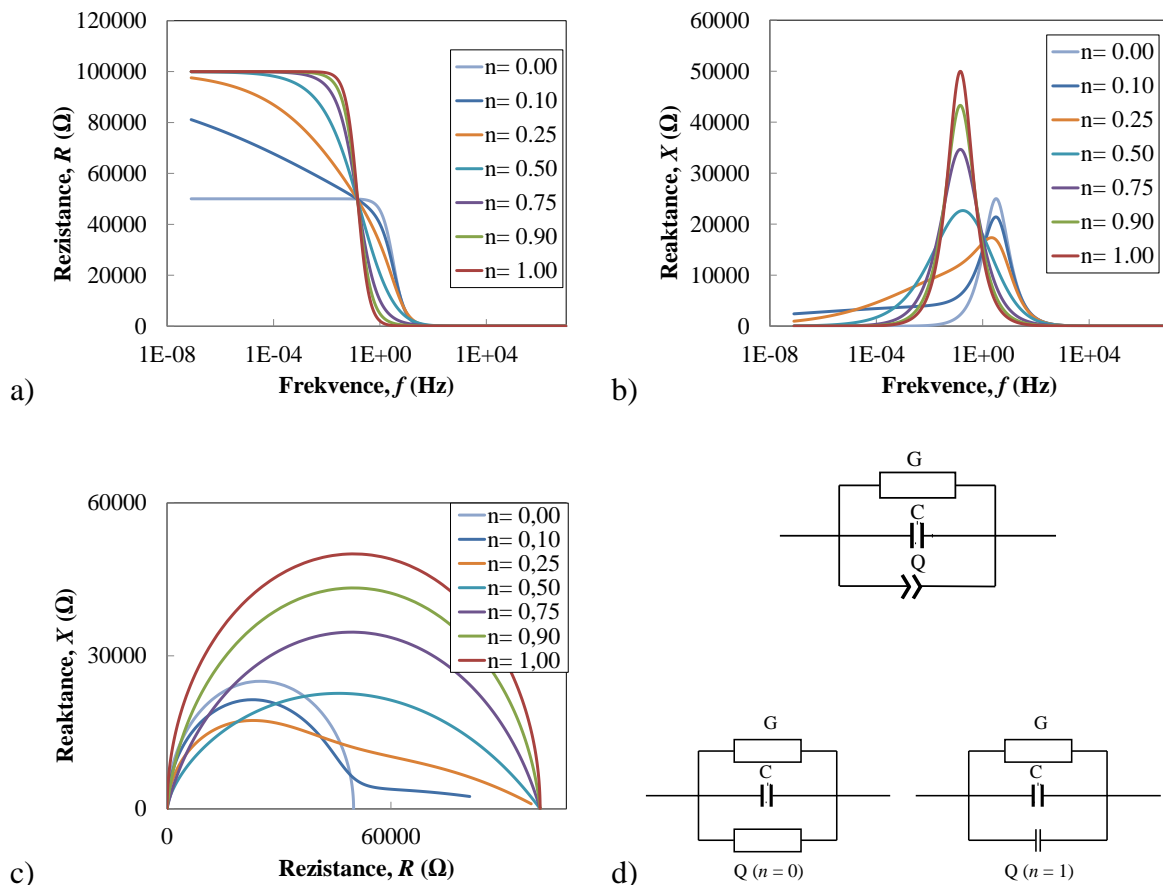
7.2.1 Modelová impedanční spektra

Na Obr. 16 se nachází závislost rezistance a reaktance na frekvenci a závislost reaktance na rezistanci (Cole-Cole diagram) pro modelový obvod s $R = 10^5 \Omega$, $Y_0 = 10^{-5} \Omega^{-1} \text{rad}^{-n}$. Závislost rezistance na frekvenci a reaktance na frekvenci pro $n = 0$ (Obr. 16a) a Obr. 16b), světle modrá) je zcela lineární, neboť se jedná o odporový charakter, pro $n = 0,1$ (Obr. 16a) a b), tmavě modrá) je téměř lineární, blíží se odporovému charakteru, čím vyšší je hodnota n , tím víc se (v případě kladných hodnot n) přibližujeme kapacitnímu charakteru. Při nižších frekvencích dochází tedy k nárůstu hodnot rezistance a následně její saturaci (pro $n \geq 0,5$, viz Obr. 16b). Na Obr. 16c) vidíme, že se pro $n = 0$ nevytvořil žádný Cole-Cole diagram, tudíž dochází opět k potvrzení odporového charakteru, pro $n = 0,1$ dochází alespoň k částečnému vzniku, ale opět převládá odporový charakter nad kapacitním, pro zvyšující se n už převládá kapacitní charakter, vznikají tedy Cole-Cole diagramy pro jeden RC obvod.



Obr. 16: Velikost reálné a imaginární složky impedance a Cole-Cole diagram pro $R = 10^5 \Omega$, $Y_0 = 10^{-5} \Omega^{-1} \text{rad}^{-n}$

V případě doplnění kondenzátoru o kapacitě $C = 10^{-6} \text{ F}$ (Obr. 17) dojde ve srovnání s Obr. 16 ke změně závislostí při $n = 0$, $n = 0,1$ a $n = 0,25$, kde v případě disperzního modelu bez kondenzátoru převládá odporový charakter, ale po doplnění kondenzátoru se již uplatňuje i kapacitní charakter a Cole-Cole diagram se nyní skládá z částečného odporového a z částečného kapacitního charakteru. Závislost rezistance a reaktance na frekvenci se posune do vyšších hodnot frekvencí (z 10^{-2} Hz na 10^{-1} Hz a z 10^{-1} Hz na 10^1 Hz). V případě vyšších hodnot disperze převládá kapacitní charakter, odporový charakter je zanedbatelný.



Obr. 17: Velikost reálné a imaginární složky impedance a Cole-Cole diagram pro $R = 10^5 \Omega$, $Y_0 = 10^{-5} \Omega^{-1} \text{rad}^{-n}$ a $C = 10^{-6} \text{ F}$

V ideálním případě je fázový posuv napětí a proudu pro rezistor roven 0° (impedance rezistoru je nezávislá na frekvenci), pro cívku 90° a pro kondenzátor -90° (induktance cívky L a kapacitance kondenzátoru C jsou závislé na frekvenci). Pokud ale v měřeném vzorku dochází k difúzi, používá se pro stanovení ekvivalentního obvodu **Warburgova impedance** Z_w (14)

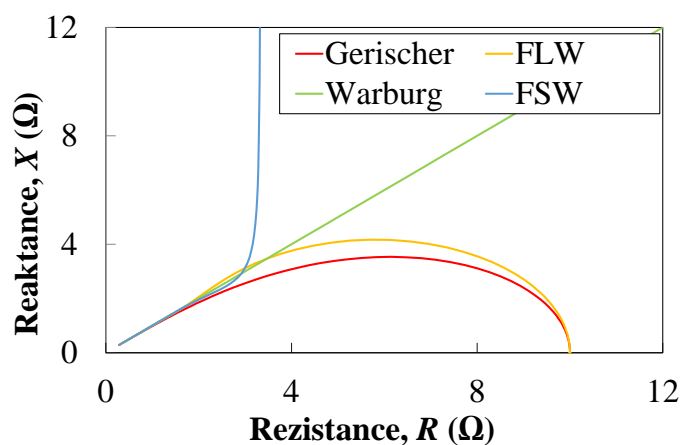
$$1/Z_w = Y_w = Y_0 \sqrt{j\omega} = Y_0 \sqrt{\omega} \exp(j\pi/4). \quad (14)$$

V tomto případě je fázový posuv roven -45° , reálná a imaginární část jsou si při všech frekvencích rovny a člen $n = 0,5$ [73]. Existují dva speciální případy Warburgovy impedance související s difúzí s konečnou délkou: Finite Space Warburg (FSW), což znamená *omezený prostor pro interkalační iont* (difúze médiem, kde jedna vazba blokuje difundující částice) a Finite Length Warburg (FLW), tedy difúze po celé délce (jedna vazba ukládá pevnou koncentraci (nebo aktivitu) pro difundující částice, takže je pro ně propustná [74].

Další možností je Gerischerova impedance, která byla odvozena pro typ reakce kdy elektrochemické reakce, které předchází a po níž následuje chemická reakce [75]

Na Obr. 18 se nachází srovnání závislosti reaktance na rezistanci pro speciální případy ekvivalentního obvodu: Warburg (zelená), FLW (oranžová), FSW (modrá) a Gerischer (červená). Průběh Warburgovy impedance je přímka, odpovídající úhlu 45° , všechny tři ostatní případy mají při vyšších frekvencích difúzní počátek odpovídající Warburgově impedanci, s klesající frekvencí se jejich tvar mění. Křivka FSW při nižších frekvencích stoupá strmě

vzhůru, zatímco křivka pro FLW a Gerischerovu impedanci mírně stoupá, potom se zaobluje, a nakonec klesá k nulové hodnotě reaktance. Křivka pro FLW impedanci dosahuje vyšších hodnot než pro Gerischerovu impedanci, ale končí obě ve stejném bodě.



Obr. 18: Srovnání závislosti reaktance na rezistanci pro speciální typy ekvivalentního obvodu

7.2.2 Vyhodnocení modelových impedančních spekter

Na základě fyzikální podstaty studovaných jevů se zvolí model a hledají se jeho parametry tak, aby byla pro všechny závislosti uvedené v této kapitole shoda mezi modelem a experimentem. Pro složitější struktury není možné jednoznačně rozhodnout, který model je správný, neboť stejných výsledků je možné dosáhnout pro různé modely. Pokud byl zvolen stejný model pro modelování i vyhodnocení, dojde ke stoprocentní shodě (jako tomu bylo v kapitole 7.2.1).

7.3 Tranzientní měření

Tranzientní měření studují závislost vybrané veličiny na čase, z nichž lze určit např. rychlost spínání tranzistoru a časovou konstantu. Budeme-li předpokládat jednoduchý model, můžeme závislost proudu na čase po přiložení napětí na řídicí elektrodu vyjádřit pomocí následujících vztahů.

7.3.1 Modelové tranzientní odezvy

Různé modely

Z experimentu bylo zjištěno, že se odehrává více procesů, a to relaxace a saturace. Proto byly vytvořeny dva modely OECT tranzistoru pomocí vztahu (15), kde každý děj má svou časovou konstantu na Obr. 19 se nachází závislost proudu na čase pro tato modelová data)

$$I_{SD} = I_0 + I_{01}e^{-t/\tau_1} + I_{02}e^{-t/\tau_2}. \quad (15)$$

Pro otevírání tranzistoru musí mít předexponenciální koeficienty opačné znaménko než I_0 .

Následující modely byly vytvořeny tak, aby odpovídaly naměřeným experimentálním datům, kdy bylo $I_0 < 0$, tedy I_0 je záporné (I_{01} a I_{02} je pro otevírání kanálu kladné, pro zavírání kanálu pak záporné).

Pomocí vztahu (15) bylo vytvořeno deset modelů pro OECT tranzistor pro konstantní hodnoty proudů a odlišné hodnoty časových konstant τ_1 a τ_2 (viz Tab. 1). Modely m9 a m10 byly odvozeny modifikací modelu m8, model m10 se lišil navíc zápornou časovou konstantou,

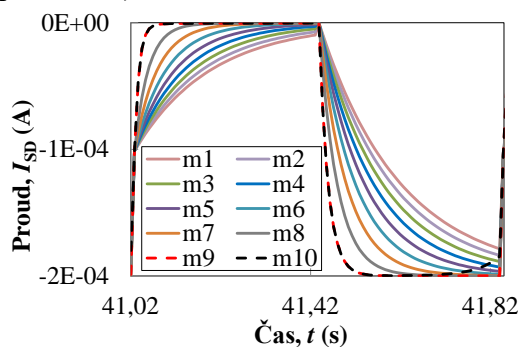
kteřá měla demonstrovat zmenšování velikosti proudu při ustalování. Tyto dva modely byly dále diskutovány podrobněji.

Tab. 1: Modely OECT tranzistorů

I_{0on} (A)	I_{01on} (A)	I_{02on} (A)	I_{0off} (A)	I_{01off} (A)	I_{02off} (A)
$-2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$-3 \cdot 10^{-7}$	$-1 \cdot 10^{-6}$	$-1 \cdot 10^{-4}$

	m1	m2	m3	m4	m5	m6	m7	m8	m9	m10
τ_{1on} (s)	0,10								0,10	-0,5
τ_{1off} (s)	0,07								0,07	0,07
τ_{2on} (s)	0,18	0,16	0,14	0,12	0,10	0,08	0,06	0,04	0,02	0,02
τ_{2off} (s)	0,17	0,15	0,13	0,11	0,09	0,07	0,05	0,03	0,01	0,01

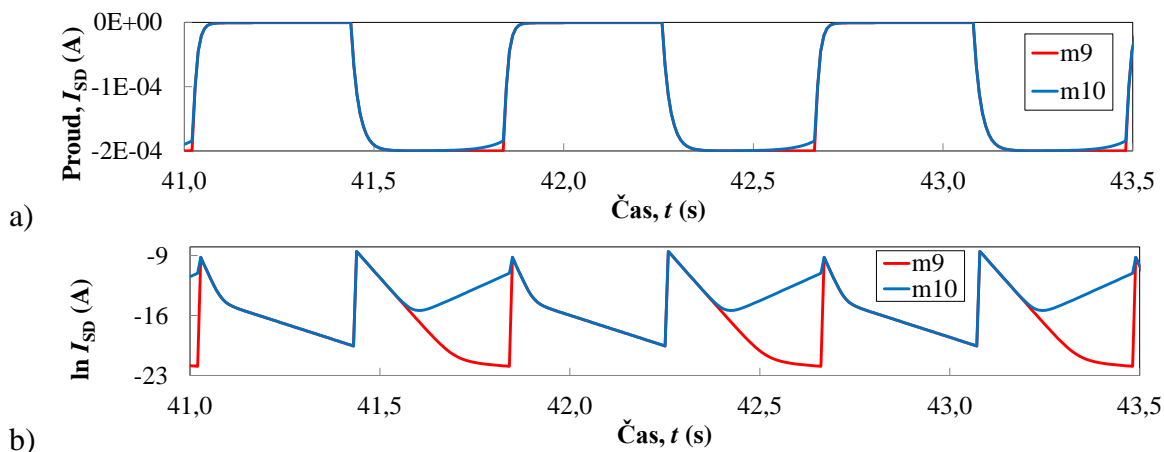
Na Obr. 19 se nachází tranzientní odezvy spínání těchto modelových OECT tranzistorů. Se snižujícími se časovými konstantami τ_{2on} a τ_{2off} dochází k výraznější saturaci proudu I_{SD} a ke zvýšení strmosti křivky. Časové konstanty τ_{1on} a τ_{1off} byly používány pro velmi nízké proudy, a tak neovlivňovaly tvar závislosti. Proto nebylo nutné jejich hodnotu pro jednotlivé modely měnit (pouze v případě m10).



Obr. 19: Modelové závislosti OECT tranzistorů

7.3.2 Vyhodnocení modelových tranzientních odezev

Na Obr. 20a) se nachází závislost proudu na čase pro modely m9 a m10. tyto dva modely mají stejné parametry, liší se pouze hodnotou časové konstanty τ_1 (viz Tab. 1). Časová konstanta τ_1 pro model m10 byla zvolena záporná, k demonstraci vlivu zabudovaného napětí či vlivu parazitního kondenzátoru.



Obr. 20: Modelové závislosti proudu I_{SD} na čase pro m9 a m10, b) závislosti přirozeného logaritmu tohoto proudu I_{SD} na čase

V následující části bude popsán postup stanovení parametrů modelů m9 a m10, tedy stanovení předexponenciálních faktorů, ale především časových konstant. K tomu je nutné upravit závislosti tak, aby bylo možné pomocí lineární regrese stanovit požadované parametry: odečíst ustálené hodnoty (přibližně minimální/maximální hodnotu proudu). Z absolutních hodnot těchto závislostí lze pak už poměrně jednoduše stanovit časové konstanty, resp. upravit hodnoty ustálených proudů a to tak, že vyneseme závislost přirozeného logaritmu tohoto proudu na čase (Obr. 20b). Závislost pro model m9 se skládá ze dvou dějů, rychlé a pomalé saturace, a to jak pro otevírání, tak pro zavírání tranzistoru.

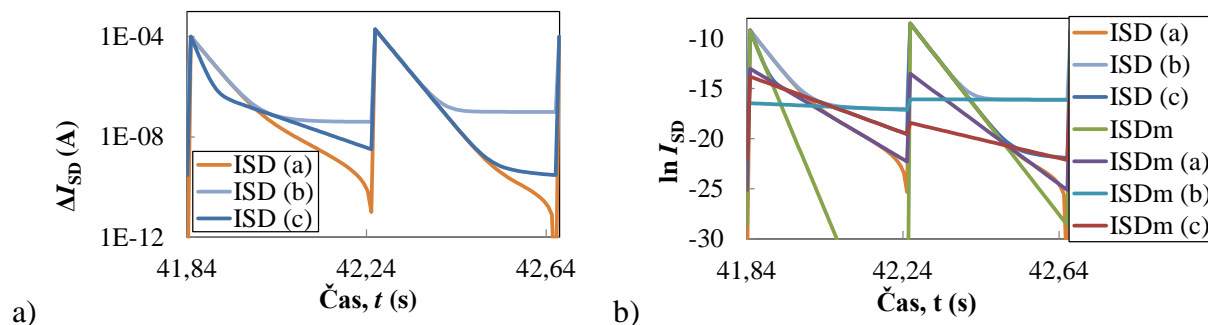
Na Obr. 21 se nachází postup optimalizace modelu závislosti proudu I_{SD} na čase pro model m9.

a) pokud je proud modelových závislostí menší než experimentálních, bude mít logaritmická závislost tvar označený $I_{SD(a)}$ (oranžová křivka, pokles směrem do záporných hodnot),

b) pokud je proud modelových závislostí větší než experimentálních, bude mít logaritmická závislost tvar označený $I_{SD(b)}$ (světle modrá křivka, saturace k ustálené modelové závislosti),

c) v limitním případě, tedy byla-li odečtena správná ustálená hodnota proudu, je závislost označená jako $I_{SD(c)}$. Správná hodnota ustáleného proudu odpovídá skutečné reálné časové konstantě pomalých procesů.

Rychlé procesy (krátké časové konstanty) nejsou ustálenými hodnotami výrazně ovlivněny a jejich časovou konstantu lze určit přímo ze strmosti zelené přímky.



Obr. 21: Postup modelování závislosti proudu I_{SD} na čase pro modelová data m9

Tab. 2: Parametry vyhodnocení modelových dat (m_9) z obr. 75: odečtené stejnosměrné hodnoty

	otevírání		zavírání	
	I_{01} (A)	I_{01m} (A)	I_{01} (A)	I_{01m} (A)
$I_{01} < I_{01m}$	$-9,16 \cdot 10^{-11}$	$-1 \cdot 10^{-7}$	$-3,30 \cdot 10^{-9}$	$-4,00 \cdot 10^{-8}$
$I_{01} > I_{01m}$		$-1 \cdot 10^{-15}$		$-1,00 \cdot 10^{-11}$
$I_{01} = I_{01m}$		$-3 \cdot 10^{-10}$		$-3,21 \cdot 10^{-9}$

Hodnoty namodelovaných předexponenciálních faktorů a časových konstant jsou uvedeny v Tab. 3. Je patrné, že modelování bylo provedeno správně, počáteční hodnoty a hodnoty získané po vyhodnocení si odpovídají, vznikla pouze menší odchylka hodnotami proudu I_{01} získanými pro otevírání kanálu.

Tab. 3: Srovnání časových konstant na počátku modelování a po vyhodnocení modelu m_9

	Otevírání kanálu (on)				
	I_0 (A)	I_{01} (A)	τ_1 (s)	I_{02} (A)	τ_2 (s)
Počáteční hodnoty	$-2 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-9}$	0,100	$2 \cdot 10^{-4}$	0,02
Hodnoty po vyhodnocení	$-2 \cdot 10^{-4}$	$9,90 \cdot 10^{-9}$	0,108	$2 \cdot 10^{-4}$	0,02

	Zavírání kanálu (off)				
	I_0 (A)	I_{01} (A)	τ_1 (s)	I_{02} (A)	τ_2 (s)
Počáteční hodnoty	$-3 \cdot 10^{-7}$	$-1 \cdot 10^{-6}$	0,070	$-1,00 \cdot 10^{-4}$	0,0100
Hodnoty po vyhodnocení	$-3 \cdot 10^{-7}$	$-1 \cdot 10^{-6}$	0,070	$-9,68 \cdot 10^{-5}$	0,0107

8 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci experimentální části disertační práce bylo provedeno studium elektrických a dielektrických vlastností iontových kapalin (metoda SCLC) a tranzistorů na bázi iontových kapalin (tranzientní měření). Byly studovány tři typy OECT (viz podkapitola 8.1). Jejich optimalizace probíhala za použití elektrolytu tvořeným iontovou kapalinou N04. Následně byly studovány vlivy dalších iontových kapalin (označených N01, N09, N11 a N31) názvy a struktury viz Tab. 4.

Tab. 4: Použité iontové kapaliny

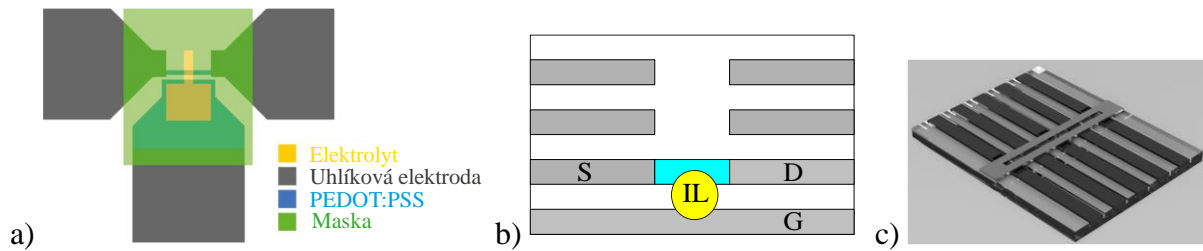
Označení	Název	Vzorec
N01	1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	
N04	1-butyl-3-methylimidazolium trifluormethylsulfonát	
N09	1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborát	
N11	1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborát	
N31	1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborát	

8.1 Charakterizace procesu přípravy tranzistoru

V rámci dizertační práce byly postupně připraveny organických elektrochemické tranzistory na třech různých typech substrátů: melinex (struktura na Obr. 22a), ITO a PLA (Obr. 22b). Nevýhodou OECT na melinexovém substrátu byla špatná kvalita PEDOT:PSS kanálu, který byl náchylný na vlhkost a podtékání elektrolytu přes elektrody.

Tyto skutečnosti způsobovaly nefunkčnost OECT tranzistoru, proto byla nakonec zvolena příprava OECT pomocí 3D tisku na nevodivý PLA substrát (vodivost 10^{-12} S) s drážkami na vstříknutí PEDOT:PSS a elektrodami (tři elektrody S a D, dvě elektrody G, s odporem 200 Ω - 300 Ω) tvořenými filamenty PLA s uhlíkovými nanočásticemi. Kanál pro nakápnutí elektrolytu (iontové kapaliny) byl vytvořen pomocí transparentní masky, která zabraňovala jeho podtečení pod elektrody.

PEDOT:PSS byl v případě těchto substrátů nanášen pomocí injekční stříkačky do již připraveného kanálu a byl polymerován při 50 °C (z důvodu degradace PLA při teplotě okolo 60 °C - 70 °C), proto proces polymerace trval déle, než v případě ITO vzorků. Následně byla pomocí injekční stříkačky nanášena IL. Výhodou tohoto postupu je možnost hromadné výroby OECT, přímé monitorování výroby OECT, vyrábění přesně definované struktury kanálu pro PEDOT:PSS a IL (šířka a délka), jednoduchá úprava struktury pomocí softwaru pro tisk a příprava symetrické i nesymetrické struktury.



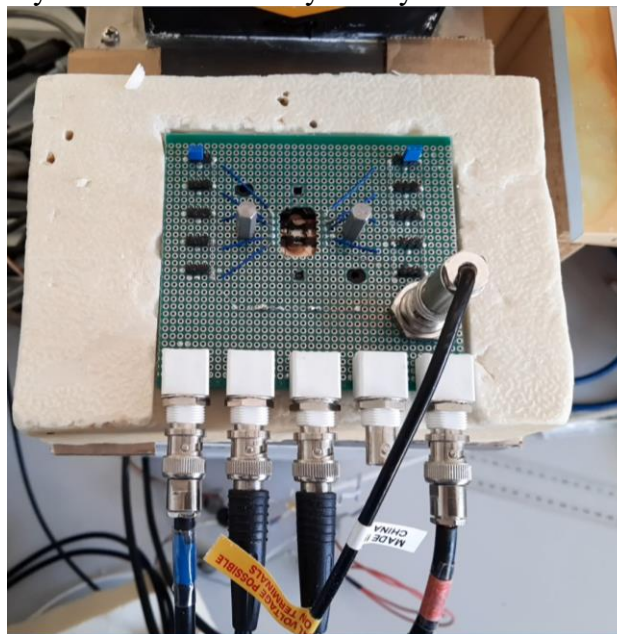
Obr. 22: Elektrodový systém pro přípravu OECT tranzistoru připravený pomocí a) sítotisku, b) a c) pomocí 3D tisku

8.2 Metody studia tranzistorů

V této disertační práci byly použity tři metody pro studium tranzistorů. Pro studium elektrických vlastností to byly volt-ampérové charakteristiky a tranzientní měření. Měření VA charakteristik probíhalo ve dvou intervalech přiloženého napětí mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou, a to v kladném intervalu přiloženého napětí: $\langle 0, 5 \rangle$ V, resp. $\langle 0, 2 \rangle$ V a v záporném intervalu přiloženého napětí: $\langle 0, -5 \rangle$ V, resp. $\langle 0, -1 \rangle$ V. Tranzientní měření probíhala při konstantním napětí přiloženém mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou ($U_{SD} = 0,6$ V) a byl studován vliv spínání tranzistoru při napětí $U_G = 0$ V a $U_G = 0,85$ V přiložených na řídicí elektrodu.

Pro studium dielektrických vlastností iontových kapalin byla používána impedanční spektroskopie. Pomocí programu SMarT Impedance Measurement Software byly nastaveny hodnoty frekvence od 10 MHz do 10 mHz, AC napětí 200 mV, DC napětí 0 V a 10 bodů na dekádu

Na Obr. 23 se nachází zapojení vzorek OECT na PLA substrátu pro měření VA charakteristik a impedanční spektroskopie. Tento vzorek byl připojen na desku plošných spojů, ta byla následně propojena s měřicími přístroji pomocí koaxiálních kabelů. Výhodou tohoto konstrukčního uspořádání je možnost jednoduchého připojení vzorku k různé měřicí aparatuře, možnost nanesení elektrolytu během měření a rychlá výměna vzorku.



Obr. 23: Deska plošných spojů s koaxiálními kabely

8.3 Vyhodnocení experimentálních dat

8.3.1 Elektrické vlastnosti

Nejprve bylo nutné připravit vhodný tranzistor, tedy zjistit jaké jsou elektrické vlastnosti nejen tranzistoru, ale i použité podložky, která musela mít vysoký odpor, aby neovlivňovala vlastnosti tranzistoru. Poté bylo nutné změřit elektrické vlastnosti použitého PEDOT:PSS při teplotách nižších, než je teplota degradace použitého materiálu podložky (jednalo se o PLA, takže teploty musely být nižší než 60 °C). Následně bylo nutné prostudovat stabilitu a elektrické vlastnosti použitých iontových kapalin. Pro optimalizaci tranzistoru byla použita iontová kapalina N04, proto bude všechno vyhodnocení vysvětleno za použití této kapaliny a poté až budou srovnávány vlastnosti dalších iontových kapalin.

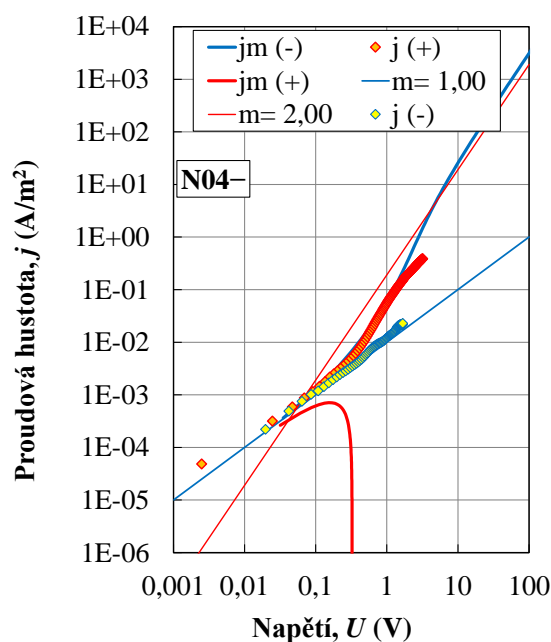
V šesté kapitole bylo obecně popsáno modelování dat. Na modelování dat navazuje vyhodnocení experimentálních dat, které bude popsáno v této kapitole. Jak již bylo zmíněno, postup vyhodnocení bude popsán pro iontovou kapalinu N04, která byla vybrána pro optimalizaci struktury tranzistoru.

V této části bude popsán postup vyhodnocení **volt-ampérových charakteristik**, to je stanovení proudové hustoty, driftové pohyblivosti a koncentrací nosičů nábojů n_{IL} a n_{IL} . Vhodnou volbou parametrů modelových závislostí hustoty stavů bude hledána shoda mezi experimentálními a modelovými charakteristikami koncentrace.

Proudová hustota

Pro OECT vyrobené pomocí 3D tisku (Obr. 22) s iontovou kapalinou N04 byla provedena měření VA ampérových charakteristik pro kladná napětí (0 V až 5 V) a pro záporná napětí (0 V až -5 V). Naměřená data byla zpracována pomocí postupu znázorněného na Obr. 24.

Na Obr. 24 se nachází experimentální a optimální modelové závislosti proudové hustoty iontové kapaliny N04 na přiloženém napětí (stanovené postupem v kapitole 7.1) pro zápornou polaritu přiloženého napětí. Červené body znázorňují experimentální proudovou hustotu, modrá tučná a červená tučná křivka znázorňují modelovou proudovou hustotu, tenká modrá přímka znázorňuje ohmickou oblast a červená tenká přímka v logaritmické závislosti proudu na napětí znázorňuje oblast, ve které platí Mott-Gurneyův zákon. Objevují se zde navíc modré body, které značí zabudované napětí ve vzorku, kvůli kterému bylo nutné posunout hodnoty napětí do ohmické oblasti. Je patrné, že nejprve byla závislost proudové hustoty na napětí ohmická, ale se zvyšujícím napětím došlo k zakřivení závislosti do Mott-Gurneyova zákona, při vyšším napětí se tvar křivky opět změnil a přechází do ohmické oblasti (resp. bariéry). Proudová hustota pro IL N04 je v řádech 10^{-2} A/m² až 10^{-1} A/m².



Obr. 24: Experimentální a modelové závislosti proudové hustoty iontové kapaliny N04: pro zápornou polaritu přiloženého napětí (po odečtení zabudovaného napětí $-1,68$ V)

Pohyblivost a koncentrace volných a zachycených nosičů náboje

Proudovou hustotu mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou lze vyjádřit pomocí vztahu (7), ze kterého lze následně vyjádřit driftovou pohyblivost μ_d pomocí vztahu (8). Na Obr. 25 se nachází závislosti experimentální (červeně a modře ohraničené body) a modelové (modrá křivka) driftové pohyblivosti μ_d na přiloženém napětí. Ze závislosti driftové pohyblivosti na přiloženém napětí lze pomocí Mott-Gurneyova zákona (popř. z ohmické oblasti) určit mikroskopickou pohyblivost μ_0 . Z dat na Obr. 25a) lze stanovit mikroskopickou pohyblivost jak z ohmické oblasti, tak i z Mott-Gurneyova zákona. Je patrné, že v tomto případě je mikroskopická pohyblivost $\mu_0 = 0,02$ m²/V/s.

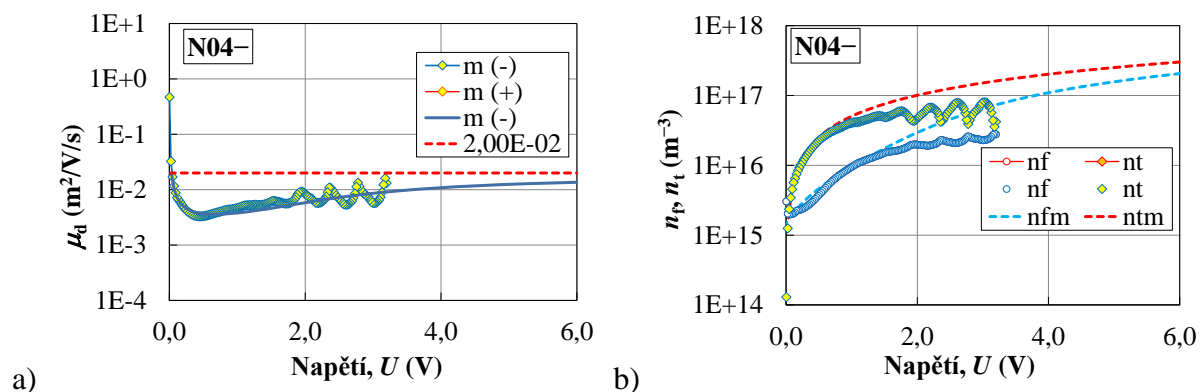
Poté jsou již známy všechny parametry, kromě hodnoty relativní permitivity (zjišťuje se pomocí impedančního měření), pro určení n_{nL} a n_{nU} z naměřených dat

$$n_{nL} = \frac{jL}{e\mu_0(2-\gamma)U} \quad \text{a} \quad n_{nU} = \frac{\epsilon_0\epsilon_r(1-\gamma)(2-\gamma)U}{eL^2}. \quad (16)$$

Na Obr. 25b) se nachází experimentální závislosti koncentrace volných nosičů náboje n_f (modře ohraničené body) a zachycených nosičů náboje n_i (žluté body s modrým ohraničením) na přiloženém napětí a modelové závislosti koncentrace volných nosičů náboje n_{fm} (modrá přerušovaná) a zachycených nosičů náboje n_{im} (červená přerušovaná) na přiloženém napětí. Pokud se nosiče náboje nachází pouze ve valenčním či vodivostním pásu, dochází k překryvu závislostí koncentrace volných a celkových nosičů náboje na napětí, jako je tomu např. na počátku měření při záporné polaritě přiloženého napětí. Z ohmické oblasti při velmi nízkých napětích dochází ke zvýšení koncentrace volných i zachycených nosičů náboje, to je způsobeno proudy omezenými prostorovým nábojem v mělké pasti, tj. před Fermiovou hladinou. Koncentrace zachycených nosičů se v tomto případě saturuje do hodnoty $\approx 10^{17}$ m⁻³,

což odpovídá pasti o koncentraci $\approx 2 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$. Koncentrace volných nosičů v ohmické oblasti je $\approx 5 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$.

Modelové závislosti vycházejí z nepolarizovaného vzorku a z ideálních kontaktů s elektrolytem, což způsobuje odchylky mezi experimentálními a modelovými charakteristikami. Procesy probíhající během měření byly tedy složitější, než bylo předpokládáno v modelu.



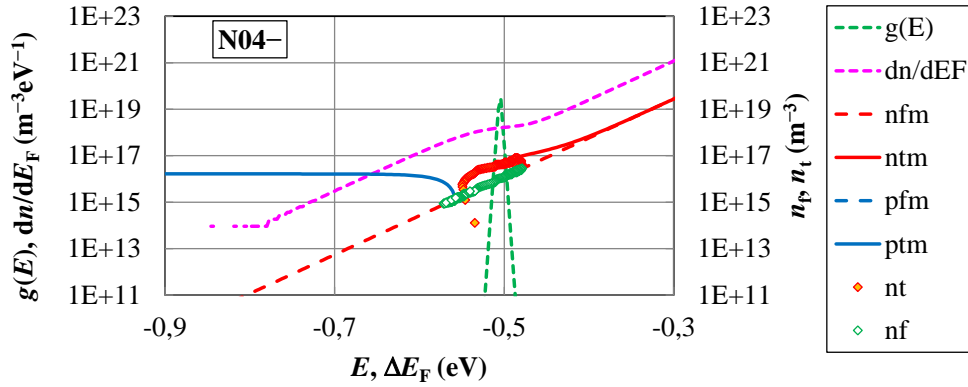
Obr. 25: Experimentální a modelové závislosti a) driftové pohyblivosti iontové kapaliny, b) koncentrace volných a zachycených nosičů náboje pro zápornou polaritu přiloženého napětí

Energetické rozdělení stavů

Po stanovení koncentrací nosičů náboje jsou porovnávány koncentrace stavů vodivostního i valenčního pásu pomocí různých parametrů tak, aby vznikla shoda mezi modelem a experimentem (viz Obr. 26). Energetické rozdělení výsledné hustoty stavů se určí jako součet hustot stavů všech lokalizovaných a delokalizovaných stavů (zelená přerušovaná křivka). Graf také zobrazuje koncentraci zachycených a volných elektronů (červená: plná a přerušovaná křivka), koncentraci zachycených a volných děr (modrá: plná a přerušovaná) a derivaci celkových nosičů náboje podle Fermiovy hladiny na změně polohy Fermiovy hladiny (růžová přerušovaná). Tyto veličiny byly určeny modelováním pro předpokládané energetické rozložení stavů. V grafu jsou dále zobrazeny experimentální výsledky: závislost volných nosičů náboje (body se zeleným ohraničením) a experimentální koncentrace zachycených nosičů náboje (body s červeným ohraničením) na změně polohy Fermiovy hladiny.

Koncentrace volných nosičů náboje souvisí s polohou Fermiovy hladiny, zatímco koncentrace zachycených nosičů náboje souvisí s hustotou stavů. Z tvaru závislosti zachycených nosičů náboje lze určit, zda se jedná o injekci či extrakci náboje. V případě záporné polaroty přiloženého napětí se jedná o injekci náboje (Obr. 26). Tvar červené křivky se ovlivňuje pomocí polohy pasti (ΔE_t), lze z ní tedy usoudit, zda je poloha pasti přímo na Fermiově hladině nebo zda se jedná o hlubokou nebo mělkou past. V případě IL N04 se jedná o mělkou past, protože koncentrace injektovaných elektronů (červená křivka) je větší než koncentrace extrahovaných elektronů (děr, modrá křivka).

Pro zápornou polaritu přiloženého napětí je proud omezený prostorovým nábojem (SCLC) ovlivněn nejprve monoenergetickou pastí a následně transportním pásem (popsaným Mott-Gurneyovým zákonem). Jak je patrné z obrázku, zvolený model odpovídá experimentálními odezvám.



Obr. 26: Závislost výsledné hustoty stavů a koncentrace nosičů náboje na energii iontové kapaliny N04 pro zápornou polaritu přiloženého napětí

V Tab. 5 jsou uvedeny výsledné parametry pro IL N04 získané modelováním pro daná experimentální data. Relativní permitivita ϵ_r byla zjištěna pomocí impedanční spektroskopie, mikroskopická pohyblivost μ_0 byla určena jako maximální pohyblivost stanovená z VA charakteristiky, n_{f0} je koncentrace volných nosičů za termodynamické rovnováhy vypočtená ze vztahu (17) vlevo, ΔE_{F0} je poloha odpovídající Fermiovy hladiny pro danou koncentraci stavů $N_{c,v}$, ΔE_t je poloha stavu vzhledem k vodivostnímu pásu, N_t je její koncentrace nosičů, n_t je koncentrace zachycených nosičů pro danou polohu Fermiovy hladiny vypočtená ze vztahu (17) vpravo

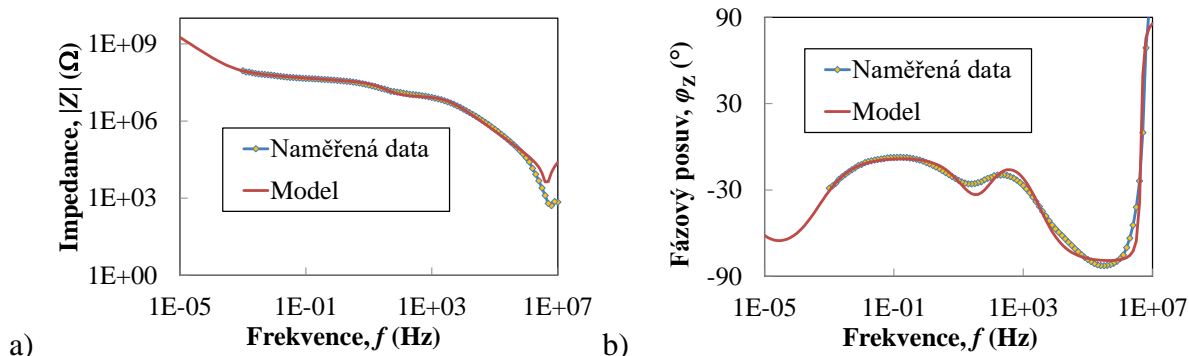
$$n_{f0} = N_{c,v} \exp\left(\frac{\Delta E_{F0}}{k_B T}\right) \text{ a } n_t = N_t \exp\left(\frac{\Delta E_{F0} - \Delta E_t}{k_B T}\right). \quad (17)$$

Tab. 5: Výsledné parametry IL N04

Iontová kapalina	N04+	N04-
ϵ_r (-)	480	480
T (K)	302,55	300,93
μ_0 (m ² /V/s)	0,08	0,02
n_t (m ⁻³)	$4,84 \cdot 10^{17}$	$1,25 \cdot 10^{16}$
n_{f0} (m ⁻³)	$3 \cdot 10^{15}$	$1,49 \cdot 10^{15}$
ΔE_{F0} (eV)	-0,540	-0,555

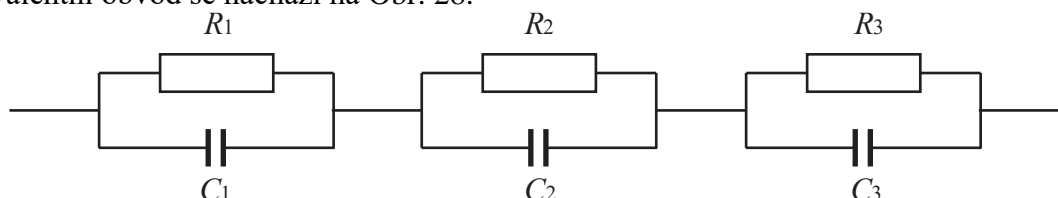
8.3.2 Dielektrické vlastnosti

Pro vyhodnocení VA charakteristik je třeba znát hodnoty relativních permitivit studovaných iontových kapalin. Proto byla v dalším kroku měřena impedanční spektra všech iontových kapalin. V této části disertační práce je vyhodnoceno měření pro iontovou kapalinu N04, Na základě tvaru impedančních spekter (impedance/admittance $Z=1/Y$, sériové a paralelní kapacitance) a jejich fázového posuvu $\varphi_Z = -\varphi_Y$, $\varphi_{Cs} = \varphi_Z + 90^\circ = -\varphi_{Cp}$, $\varphi_{Cp} = \varphi_Y - 90^\circ$) byl odhadnut ekvivalentní obvod popisující vlastnosti iontové kapaliny N04 (Obr. 27).



Obr. 27: Naměřené a namodelované závislosti a) modulu impedance, b) fázového posuvu impedance, na frekvenci

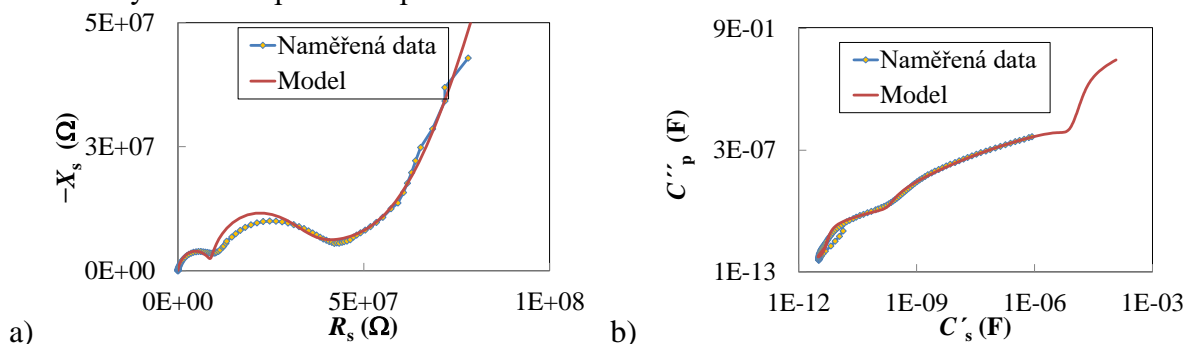
Následně byla provedena optimalizace parametrů náhradního obvodu tak, aby byla shoda ve všech zobrazených spektrálních závislostech: modulu impedance (Obr. 27a), admittance modulu sériové a paralelní kapacity a závislostech fázového posuvu impedance (φ_z , Obr. 27b), admittance, sériové kapacity a paralelní kapacity na frekvenci. Výsledný ekvivalentní obvod se nachází na Obr. 28.



Obr. 28: Zvolený ekvivalentní obvod pro IL N04

Kromě toho musí být současně dosažena shoda mezi dalšími veličinami, které lze z předchozích závislostí odvodit nastavením všech parametrů ekvivalentního obvodu: odporů (R_1 , R_2 a R_3), kapacit (C_1 , C_2 a C_3) a parametrů prvků konstantní fáze (n_1 , n_2 a n_3).

Na Obr. 29 se nachází Cole-Cole diagramy, na Obr. 29a) zobrazené jako experimentální a modelová závislost sériové reaktance na sériové rezistanci, na Obr. 29b) pak experimentální a modelová závislost imaginární části kapacity na reálné části kapacity. Je patrné, že zvolený model odpovídá experimentálním datům.



Obr. 29: Cole cole diagramy

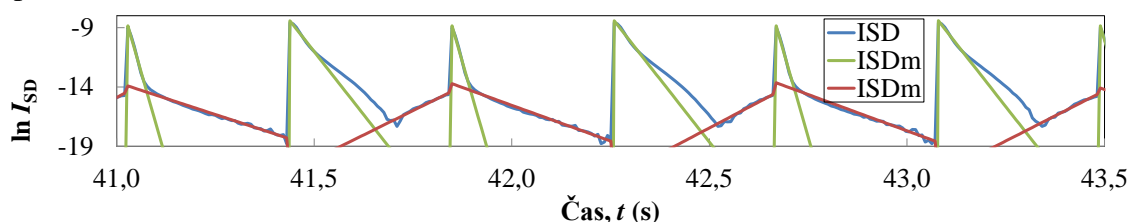
V Tab. 6 jsou uvedeny hodnoty všech tří RC členů s příslušnými parametry n (uvedeny v závorce) pro iontovou kapalinu N04.

Tab. 6: Parametry ekvivalentního obvodu pro IL N04

Iontová kapalina N04					
R_1 (M Ω)	9,0	R_2 (M Ω)	36 (0,1)	R_3 (G Ω)	8,0
C_1 (pF)	17 (0,89)	C_2 (nF)	0,35	C_3 (μ F)	2,0 (0,85)
τ_1 (ms)	0,153	τ_2 (ms)	12,6	τ_3 (s)	16000

8.3.3 Tranzientní měření

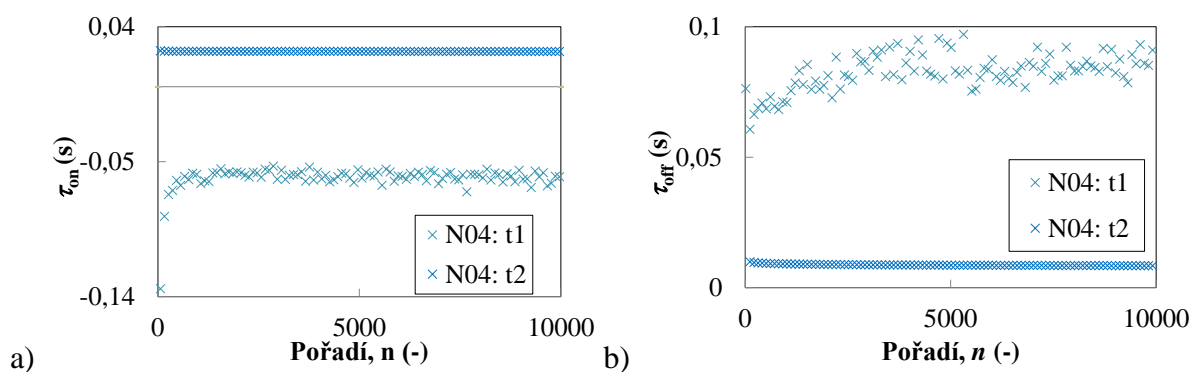
Dále byla provedena tranzientní měření organického elektrochemického tranzistoru (OECT) na elektrodovém systému z Obr. 22a). Tato měření se využívají ke stanovení rychlosti spínání a stanovení časových konstant. Nejprve byla provedena měření pro iontovou kapalinu N04. Vzorky byly napětově spínány (0 V – 0,85 V) po dobu 0,4 s. Bylo změřeno 199 pulzů z důvodu degradace tranzistoru. Postup stanovení časových konstant byl diskutován v kapitole 7.3.2. Pro určení časových konstant je nutné provést úpravu dat. Nejprve byla vypočtena absolutní hodnota změny proudu ($|\Delta I_{SD}|$) na čase, ze které byly vypočteny přirozené logaritmy a poté bylo provedeno modelování dat (viz Obr. 30).



Obr. 30: Závislost absolutní hodnoty změny proudu na čase, b) modelování dat

Z modelování experimentální závislosti je zřejmé (viz Obr. 30), že během měření dochází ke dvěma procesům, jenž jeden je rychlý a druhý pomalý (rychlá a pomalá saturace). V případě některých iontových kapalin však dochází i k relaxaci, tedy snižování velikosti proudu, která převládá nad vlivem pomalé saturace. Potom tedy časovou konstantu pomalého procesu určuje pouze relaxace, která způsobuje, že je časová konstanta záporná (viz kapitola 7.3.1, model m10). Hodnota časové konstanty pomalého procesu neovlivňuje celkový model. Je tomu tak, protože přísluší velmi nízkých hodnotám proudu I_{SD} .

Tyto děje byly namodelovány pomocí dvou RLC členů. V případě rychlé saturace jsou časové konstanty o jeden řád nižší než v případě pomalé saturace, resp. relaxace. Na Obr. 31 se též nachází srovnání časových konstant získaných pro otevřený a zavřený tranzistor. Pro OECT s IL N04 platí, že časové konstanty pro otevírání tranzistoru mají vyšší absolutní hodnotu, jedná se tedy o delší děj, než je tomu tak při jeho zavírání. Z Obr. 31a) je patrné, že hodnoty pomalých časových konstant pro otevírání kanálu tranzistoru jsou záporné, převládla zde tedy pomalá relaxace nad pomalou saturací. Při zavírání tranzistoru jsou obě časové konstanty kladné, jedná se tedy o rychlou saturaci, následovanou saturací pomalou. Na Obr. 31 se nachází 200 pulsů, ze závislostí je zřejmé, že při počátečních spínání dochází k modifikaci materiálu, poté jsou již odezvy reprodukovatelné.



Obr. 31: Časové konstanty a) pro otevřený, b) pro zavřený tranzistor OEET s IL N04

9 VÝSLEDKY A DISKUZE

9.1 Charakterizace vybraných iontových kapalin

Bylo vybráno pět iontových kapalin tvořících elektrolyty: N01, N04, N09, N11 a N31. V následujících podkapitolách se nachází srovnání jejich volt-ampérových charakteristik, impedančních měření a tranzientních měření.

9.1.1 Volt-ampérové charakteristiky

Bylo provedeno měření VA charakteristik pro pět vybraných iontových kapalin pro kladnou polaritu napětí (0 V až 2 V, resp. 0 V až 5 V) a zápornou polaritu napětí (-1 V až 0 V, resp. -5 V až 0 V) přiloženého mezi zdrojovou a odtokovou elektrodu. Naměřená data byla vyhodnocena pomocí postupů uvedených v předchozích kapitolách. V Tab. 7 se nachází shrnutí výsledků pro IL N01, N04, N09, N11 a N31 získaných předcházejícím postupem z měření při kladné polaritě přiloženého napětí U_{SD} , zatímco v Tab. 8 se nachází tyto veličiny získané z měření při záporné polaritě přiloženého napětí U_{SD} . Hodnoty relativních permitivit byly určeny pomocí metody impedanční spektroskopie. Tloušťka L všech měřených vzorků byla 10^{-3} m, plocha S byla $4 \cdot 10^{-6}$ m², hodnota koncentrace delokalizovaných stavů N_f se nachází pro všechna měření v řádech 10^{24} m⁻³ a hodnota koncentrace stavů N_{cv} byla $3 \cdot 10^{24}$ m⁻³. Tyto výsledky jsou porovnány v následujících sloupcových grafech.

Tab. 7: Shrnutí výsledků získaných z VA charakteristik pro iontové kapaliny N01, N04, N09, N11, N31 pro kladnou polaritu

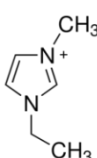
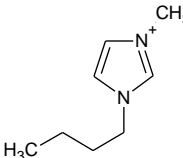
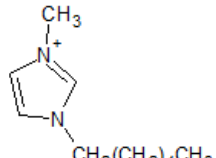
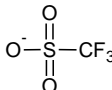
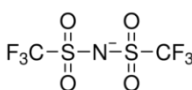
Iontová kapalina	N01	N04	N09	N11	N31
interval U (V)	(0, 2)	(0, 5)	(0, 5)	(0, 5)	(0, 2)
ϵ_r (-)	87,5	480	98	141	98,83
T (K)	297,96	302,55	302,55	302,54	313,24
μ_0 (m ² /V/s)	2,8	0,08	1,10	0,1	0,003
n_t (m ⁻³)	$1,29 \cdot 10^{17}$	$4,84 \cdot 10^{17}$	$4,31 \cdot 10^{17}$	$1,51 \cdot 10^{18}$	$8,24 \cdot 10^{17}$
n_{f0} (m ⁻³)	$1,34 \cdot 10^{13}$	$3 \cdot 10^{15}$	$5,33 \cdot 10^{14}$	$1,75 \cdot 10^{14}$	$4,78 \cdot 10^{14}$
ΔE_{F0} (eV)	-0,670	-0,540	-0,585	-0,614	-0,610

Tab. 8: Shrnutí výsledků získaných z VA charakteristik pro iontové kapaliny N01, N04, N09, N11, N31 pro zápornou polaritu

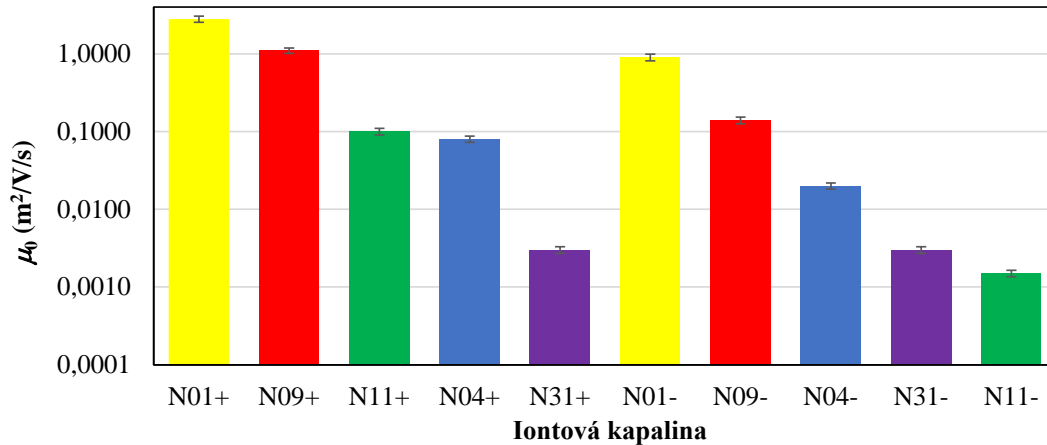
Iontová kapalina	N01	N04	N09	N11	N31
interval U (V)	(-1, 0)	(-5, 0)	(-5, 0)	(-5, 0)	(-1, 0)
ε_r (-)	87,5	480	98	141	98,83
T (K)	299,16	300,93	302,55	302,55	312,67
μ_0 (m ² /V/s)	0,9	0,02	0,14	0,0015	0,003
n_t (m ⁻³)	$1,34 \cdot 10^{16}$	$1,25 \cdot 10^{16}$	$1,91 \cdot 10^{15}$	$7,55 \cdot 10^{17}$	$1,38 \cdot 10^{17}$
n_{f0} (m ⁻³)	$3,14 \cdot 10^{13}$	$1,49 \cdot 10^{15}$	$1,39 \cdot 10^{14}$	$1,75 \cdot 10^{14}$	$2,35 \cdot 10^{13}$
ΔE_{F0} (eV)	-0,651	-0,555	-0,62	-0,614	-0,690

Na Obr. 32 se nachází srovnání hodnot mikroskopické pohyblivosti μ_0 pro všechny měřené iontové kapaliny pro obě polaritu přiloženého napětí U_{SD} . Při kladné polaritě napětí U_{SD} má nejvyšší hodnotu mikroskopické pohyblivosti IL N01, iontové kapaliny N11 a N04 mají hodnotu μ_0 o řád nižší, zatímco IL N31 má hodnotu μ_0 o tři řády nižší. Lze tedy říct, že při kladné polaritě přiloženého napětí klesá pohyblivost nosičů náboje s rostoucí délkou alkylového řetězce navázaného na prvním atomu dusíku v molekule imidazoliového kationtu, což bylo pravděpodobně způsobeno větší molekulovou hmotností tohoto kationtu (molekulární hmotnosti jednotlivých anionů a kationů jsou uvedeny v Tab. 9).

Tab. 9: Molární hmotnosti kationtů a aniontů tvořící měřené iontové kapaliny

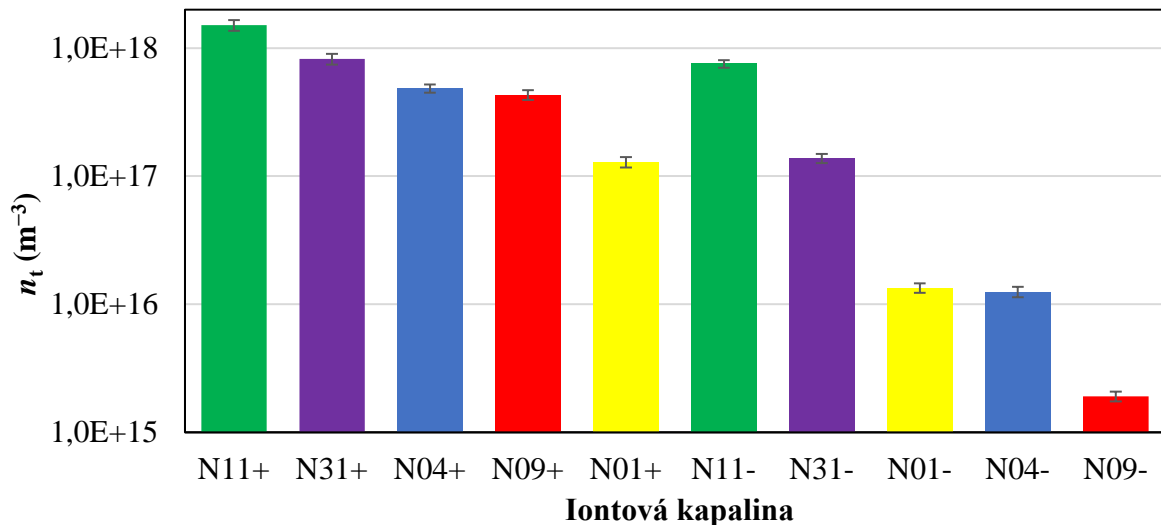
kation			
M (kg/mol)	111	139	167
anion	BF_4^-		
M (kg/mol)	156	149	280

Při záporné polaritě napětí U_{SD} nejvyšších hodnot mikroskopické pohyblivosti opět N01, IL N09 má hodnotu μ_0 o necelý řád nižší, IL N04 má o dva řády nižší hodnotu μ_0 , iontové kapaliny N31 a N11 mají hodnotu μ_0 dokonce o tři řády nižší. Opět lze říci, že pohyblivost klesá s rostoucí délkou alkylového řetězce navázaného na prvním atomu dusíku v molekule imidazoliového kationtu, avšak v případě N31, jež obsahuje hexylový řetězec, zůstala hodnota pohyblivosti stejná, tedy opačná polarita přiloženého napětí neměla v tomto případě žádný vliv na interakce mezi ionty. V případě IL N11 měla naopak změna přiloženého napětí velký vliv, došlo k výrazné změně pohyblivosti iontů, dané pravděpodobně zvýšenou interakcí mezi těmito ionty.



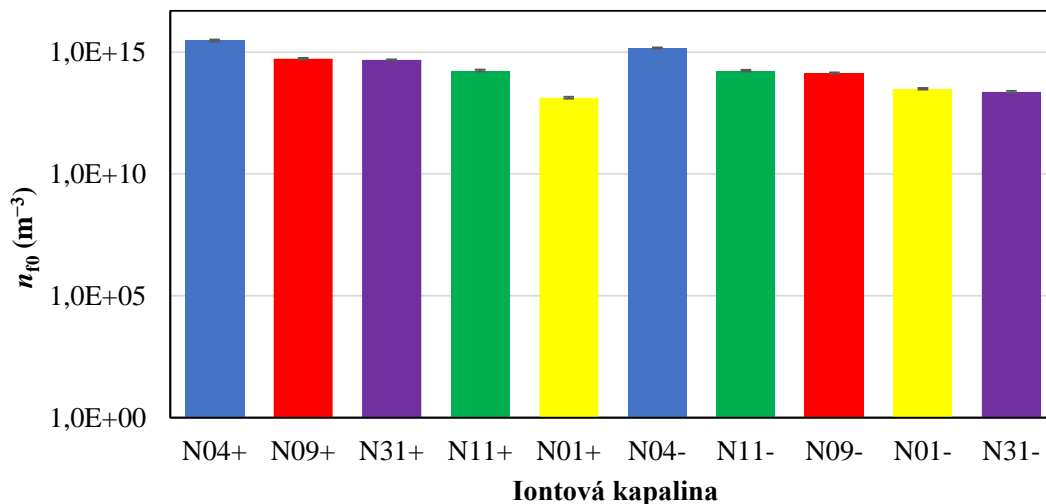
Obr. 32: Srovnání mikroskopické pohyblivosti pro všechny měřené iontové kapaliny

Na Obr. 33 jsou shrnuty koncentrace zachycených nosičů náboje n_t . V případě všech měřených iontových kapalin je hodnota n_t vyšší při kladném přiloženém napětí. U iontových kapalin N11, N31 je při záporné polaritě přiloženého napětí hodnota n_{t0} nižší o půl řádu, u IL N01 a N04 o jeden řád a v případě IL N09 dokonce o dva řády. Nejvyšší hodnotu n_{t0} má při obou polaritách přiloženého napětí IL N11, nejnižší hodnotu n_{t0} má pak při kladné polaritě přiloženého napětí IL N01, při záporné polaritě přiloženého napětí IL N09.



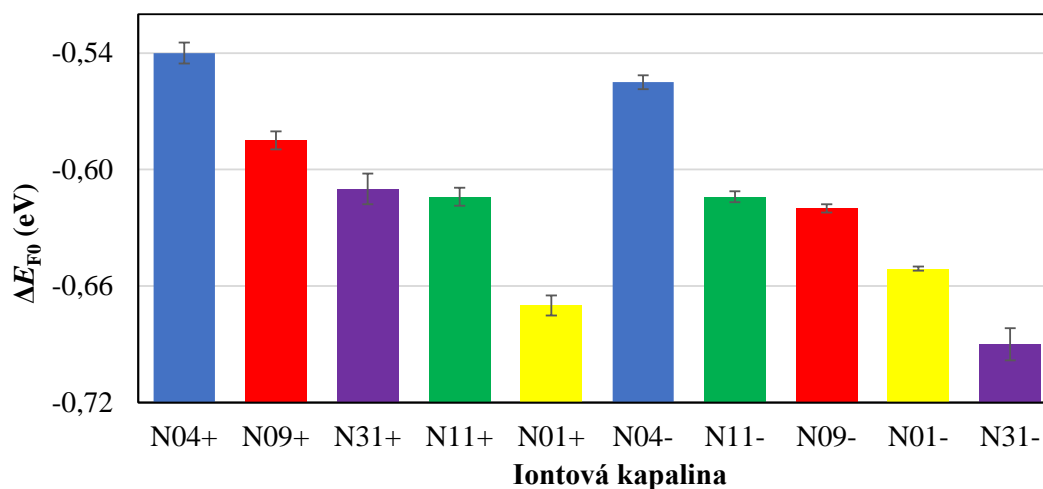
Obr. 33: Srovnání hodnot zachycených nosičů náboje pro všechny měřené iontové kapaliny

Na Obr. 34 se nachází srovnání hodnot koncentrace volných nosičů náboje n_{f0} za termodynamické rovnováhy pro obě polaritě přiloženého napětí U_{SD} . Při obou polaritách přiloženého napětí má nejvyšší hodnotu n_{f0} IL kapalina N04 (řádově 10^{15} m^{-3}), iontové kapaliny N09 a N11 v obou polaritách a N31 v kladné polaritě přiloženého napětí mají hodnoty n_{f0} v řádu 10^{14} m^{-3} , nejnižší hodnotu n_{f0} (v řádu 10^{14} m^{-3}) má pak v obou polaritách přiloženého napětí IL N01 a při záporné polaritě přiloženého napětí N31.



Obr. 34: Srovnání hodnot koncentrace volných nosičů náboje pro všechny měřené iontové kapaliny

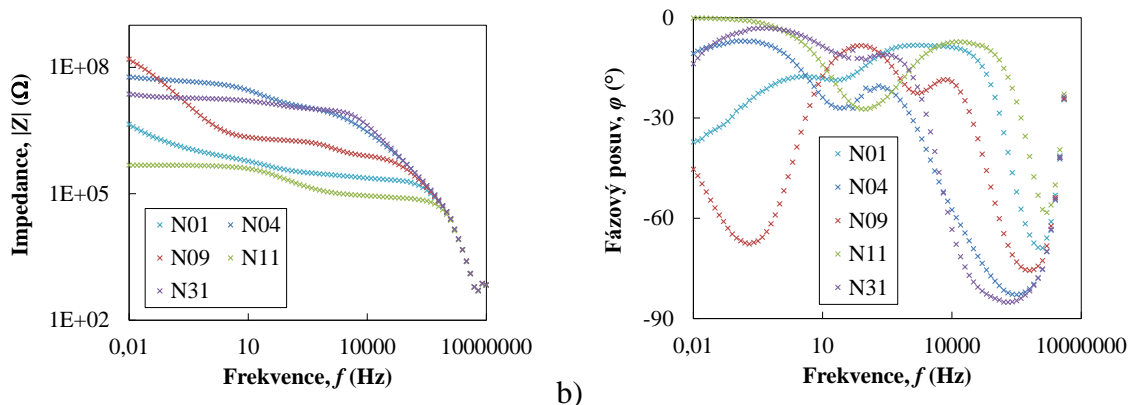
Na Obr. 35 se nachází informace o poloze Fermiovy hladiny za termodynamické rovnováhy ΔE_{F0} pro všechny měřené IL pro obě polaritě přiloženého napětí U_{SD} . Je patrné, že v případě IL N11 ΔE_F hladiny nezávisela na polaritě napětí U_{SD} , v případě IL N01 a N04 poloha ΔE_F nabývala při kladném napětí U_{SD} nižších hodnot energie, zatímco v případě IL N04, N09 a N31 naopak byla poloha ΔE_F při vyšších hodnotách energie.



Obr. 35: Srovnání hodnot polohy Fermiovy hladiny pro všechny měřené iontové kapaliny

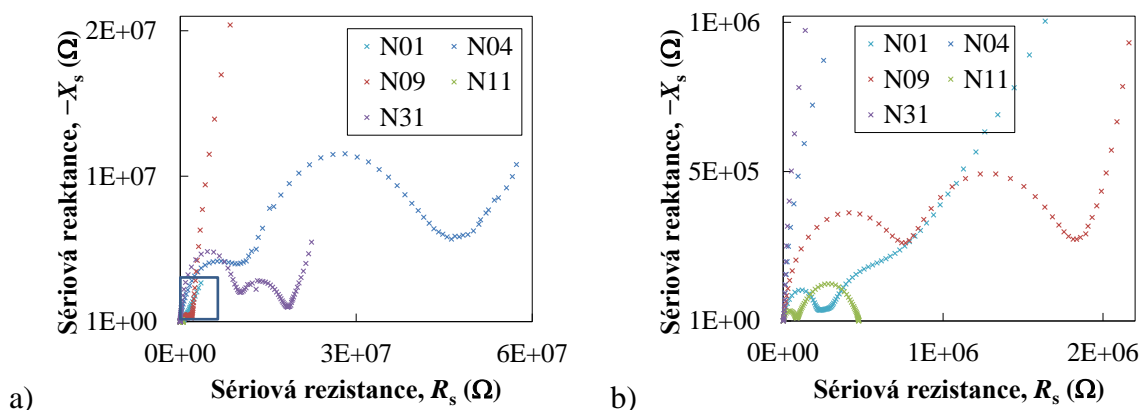
9.1.2 Impedanční spektroskopie

Byla změřena impedanční spektra iontových kapalin N01, N04, N09, N11 a N31. Na Obr. 36a) se nachází závislosti impedance na frekvenci pro všechny měřené iontové kapaliny. Na Obr. 36b) se nachází závislost fázového posuvu na frekvenci měření.



Obr. 36: Závislost a) impedance, b) fázového posuvu na frekvenci

Na Obr. 37a) se nachází závislosti sériové reaktance na sériové rezistanci (Cole-Cole diagramy) pro všechny měřené iontové kapaliny. Je patrné, že závislosti pro IL N04 (tmavě modrá křivka) a IL N31 (fialová křivka) dosahují mnohem vyšších hodnot sériové rezistance než ostatní iontové kapaliny, proto byl změněn rozsah os tak, aby byly vidět i ostatní závislosti viz Obr. 37b). Pomocí Cole-Cole diagramů je možné odhadnout, že se ekvivalentní obvod pro IL N04, N09 a N31 bude skládat ze tří paralelních RC obvodů, zatímco ekvivalentní obvod pro IL N11 bude tvořen dvěma a pro IL N01 čtyřmi paralelními RC obvody.



Obr. 37: Cole-Cole diagram pro a) všechny měřené IL, b) výřez Cole-Cole diagramu pro IL N09, N11 a N31

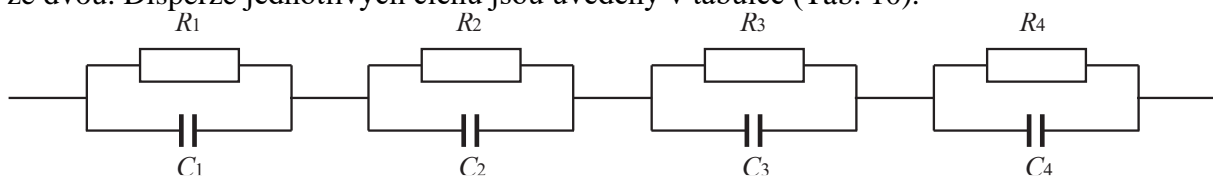
Naměřená data byla tedy namodelována pomocí prvků konstantní fáze (n_1, n_2, n_3 a n_4) a RC obvodů (R_1C_1, R_2C_2 a R_3C_3 , v případě IL N01 R_4C_4), jejichž hodnoty, včetně časových konstant (τ_1, τ_2, τ_3 a τ_4) jsou uvedeny v následujících tabulce (Tab. 10, příslušné hodnoty n jsou v tabulce uvedeny v závorce). První část ekvivalentního obvodu byla přiřazena aniontům iontových kapalin, jak je patrné z Tab. 10 u iontové kapaliny číslo 4 je nejvyšší časová konstanta. Časové konstanty pro další kapaliny (N09, N11 a N31) jsou nižší, tyto iontové kapaliny obsahují ion BF_4^- . Časové konstanty τ_2 pro IL N04 a N11 jsou řádově stejné, tyto dvě iontové kapaliny mají stejný kation (1-butyl-3-methylimidazolium), ale odlišný anion (viz Tab. 4), proto byl druhý člen ekvivalentního obvodu přiřazen kationtům. Třetí část ekvivalentního obvodu byla přiřazena interakci kation-anion. Časová konstanta τ_3 pro IL N04 je velmi velká, v případě IL N11 dokonce nedošlo ke vzniku třech RC členů. To je pravděpodobně dáno tím, že kation

1-butyl-3-methylimidazolium brání interakci s anionty. Čtvrtá část ekvivalentního obvodu se objevila pouze v případě iontové kapaliny N01. Tato kapalina má velmi objemný anion, proto v jejím případě dochází k jinému chování než v případě ostatních iontových kapalin.

Tab. 10: Parametry ekvivalentního obvodu

Iontová kapalina	N01	N04	N09	N11	N31
R_1 (M Ω)	0,21	9,0	0,67	0,09 (0,01)	9,5
C_1 (pF)	3,1	17 (0,89)	3,5	5,0 (0,97)	3,5
τ_1 (μ s)	0,636	150	2,35	0,45	33,3
R_2 (M Ω)	0,22 (0,11)	36 (0,10)	1,2	0,39	10 (0,07)
C_2 (nF)	0,3	0,35	0,22 (0,96)	45 (0,73)	0,7 (0,89)
τ_2 (ms)	0,066	12,6	0,264	17,3	7
R_3 (M Ω)	0,6 (0,2)	8000	290	x	16
C_3 (nF)	21	2000 (0,85)	43 (0,86)	x	$3,5 \cdot 10^{-6}$
τ_3 (s)	0,0126	16000	12,47	x	56
R_4 (M Ω)	0,8 (0,45)	x	x	x	x
C_4 (pF)	0,8 (0,9)	x	x	x	x
τ_4 (s)	0,64	x	x	x	x

Na Obr. 38 se nachází ekvivalentní obvod pro IL kapalinu N01, v případě iontových kapalin N04, N09 a N31 se ekvivalentní obvod skládá ze tří paralelních RC členů, v případě N11 pouze ze dvou. Disperze jednotlivých členů jsou uvedeny v tabulce (Tab. 10).

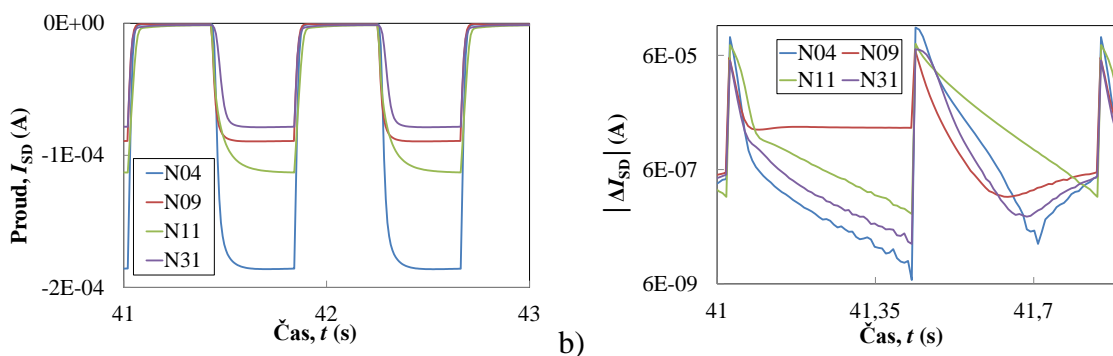


Obr. 38: Ekvivalentní obvod

9.1.3 Tranzientní měření

Bylo studováno spínání OECT tranzistorů (struktura na Obr. 22a) při použití elektrolytů N04, N09, N11 a N31 (názvy a struktury viz Tab. 4). Spínání bylo provedeno změnou napětí na řídicí elektrodě (0 V otevřený, 0,85 V zavřený) a bylo měřeno 200 pulsů. Byl studován vliv spínání jak na proud I_{SD} , tak na proud I_G a poté byly vypočteny spínací poměry a časové konstanty.

Na Obr. 39a) se nachází experimentální data a na Obr. 39b) data upravená dle postupu uvedeném v kapitole 7.3.2. Z Obr. 39a) je patrné, že nejvyšších proudů dosahoval OECT s IL N04 (nejnižších OECT s IL N31). Ze závislosti přirozeného logaritmu proudu I_{SD} (Obr. 39b) se opět potvrzuje, že během měření dochází ke dvěma dějům s odlišnou časovou konstantou, tedy k rychlé a pomalé saturaci. Stejně tak je tomu i při otevírání s iontovou kapalinou N11 a zavírání tranzistoru se všemi použitými iontovými kapalinami. Avšak v případě otevírání tranzistorů s iontovými IL N04, N09 a N31 dochází k převládnutí pomalé relaxace nad pomalou saturací, tedy poklesu absolutní hodnoty proudu.



Obr. 39: a) Experimentální data, b) závislost přirozeného proudu I_{SD} na čase

V Tab. 11 jsou uvedeny hodnoty proudů I_{SD} : v otevřeném stavu (I_{SDon}), v zavřeném stavu (I_{SDoff}) a hodnoty spínacích poměrů (Switching Ratio, SR [76]) vypočítaných dle (18) pro všechny použité iontové kapaliny

$$SR = \frac{I_{SDon}}{I_{SDoff}}. \quad (18)$$

Nejvyšších spínacích poměrů dosahoval OECT tranzistor s IL N04, nejnižších OECT tranzistor s IL N31. OECT s IL N09 a N11 měly hodnoty spínacích poměrů téměř totožné.

Tab. 11: Hodnoty proudů a spínacích poměrů pro použité elektrolyty

Iontová kapalina	I_{SDon} (A)	I_{SDoff} (A)	Spínací poměr (-)
N04	$-1,89 \cdot 10^{-4}$	$-3,29 \cdot 10^{-7}$	574,47
N09	$-9,01 \cdot 10^{-5}$	$-4,45 \cdot 10^{-7}$	202,47
N11	$-1,23 \cdot 10^{-4}$	$-5,28 \cdot 10^{-7}$	232,95
N31	$-7,88 \cdot 10^{-5}$	$-1,27 \cdot 10^{-6}$	62,05

V Tab. 12 jsou uvedeny průměrné hodnoty časových konstant τ_1 a τ_2 (z konstantní části vzniklé po ukončení formování materiálů) pro všechny měřené elektrolyty pro otevírání OECT tranzistorů s vybranými elektrolyty pro všech 200 měřených pulsů. Časové konstanty τ_1 při otevírání kanálu tranzistoru nabývají pro OECT s IL N04, N09 a N31 záporných hodnot. Nejvyšší časovou konstantu τ_1 při zavírání kanálu má OECT s IL N09, nejnižší pak OECT s IL N04, která je téměř stejná jako τ_1 pro OECT s IL N31. Časová konstanta τ_2 nabývá pouze kladných hodnot, při otevírání kanálu je nejvyšší pro OECT s IL N11 a nejnižší pro OECT s IL N09. Při zavírání kanálu dosahuje τ_2 nejvyšších hodnot pro OECT s IL N31, zatímco pro OECT s IL N09 a N11 jsou hodnoty τ_2 téměř totožné. Ze zjištěných výsledků lze tedy vyvodit závěr, že se v případě OECT s iontovými kapalinami N04, N09 a N11 převládá proces relaxace nad pomalou saturací, zatímco u OECT N11 v otevřeném i uzavřeném stavu dochází k rychlé a pomalé saturaci. Konstanta τ_1 při zavírání tranzistoru a stejně tak konstanta τ_1 pro otevírání a zavírání tranzistoru nabývá kladných hodnot u všech použitých elektrolytů, tedy dochází k rychlé a pomalé saturaci. τ_1 pro OECT s IL N11.

Tab. 12: Průměrné hodnoty časových konstant pro měření iontové kapaliny (v ustálené oblasti)

IL	τ_{1on} (s)	τ_{1off} (s)	τ_{2on} (s)	τ_{2off} (s)
N04	-0,056	0,085	0,024	0,009
N09	-0,198	9,981	0,019	0,014
N11	0,073	0,133	0,039	0,014
N31	-0,077	0,088	0,029	0,066

10 ZÁVĚR

V rámci této dizertační práce byly připraveny tři typy organických elektrochemických tranzistorů na bázi iontových kapalin. Následně byly použity tři metody základní charakterizace materiálů, přesněji iontových kapalin, a to volt-ampérové charakteristiky, impedanční spektroskopie a tranzientní měření. Tyto metody byly dále aplikovány na materiály používané v senzorech. Pro naměřená data byly vytvořeny modely.

Pomocí volt-ampérových charakteristik byly studovány elektrické vlastnosti (pohyblivost, koncentrace volných a zachycených nosičů a poloha Fermiovy hladiny) vybraných elektrolytů/iontových kapalin (na struktuře organických elektrochemických tranzistorů na substrátu tvořeném z kyseliny polymléčné). Měření a vyhodnocení bylo provedeno zvlášť pro kladnou a zvlášť pro zápornou polaritu přiloženého napětí. Z naměřených dat je patrné, že získané informace při kladné a záporné polaritě si zcela neodpovídají. Tyto rozdíly byly způsobeny pravděpodobně zabudovaným napětím na vzorku a odlišným chováním iontů v opačné polaritě přiloženého napětí. Obecně lze říct, že pohyblivost nosičů náboje a hodnota zachycených nosičů náboje při záporné polaritě nabývala nižších hodnot, než při polaritě kladné (v případě IL N31 byly hodnoty obou veličin téměř totožné). Zatímco koncentrace volných nosičů náboje byla v obou polaritách, až na IL N31, řádově stejná. V případě iontových kapalin N01, N04, N09 a N31 docházelo při změně polarity přiloženého napětí k posunu polohy Fermiovy hladiny, zatímco v případě IL N11 nikoliv. Ze srovnání poloh Fermiovy hladiny a polohy pasti lze určit, zda se jedná o extrakci či injekci náboje a zda se past nachází přímo na Fermiově hladině, či zda se jedná o mělkou či hlubokou past. U iontových kapalin N01, N11 a N31 a při kladné polaritě u iontových kapalin N04 a N09 se jedná o extrakci náboje, v ostatních případech došlo k injekci náboje. U iontových kapalin N01 a N09 se při kladné polaritě přiloženého napětí nachází past přímo na Fermiově hladině, u iontové kapaliny N04 při obou polaritách přiloženého napětí a u iontových kapalin N09 a N31 při záporné polaritě přiloženého napětí se jedná o mělkou past. V ostatních případech se jedná o past hlubokou.

Pomocí metody impedanční spektroskopie byly změřeny dielektrické vlastnosti pěti iontových kapalin. Pro každou z nich byl pak vytvořen ekvivalentní obvod skládající se z různého počtu RC členů a prvků konstantní fáze. Z naměřených dat byla také určena hodnota dielektrické konstanty každé měřené iontové kapaliny, která byla potřeba k vyhodnocení volt-ampérových charakteristik. Ekvivalentní obvod pro iontovou kapalinu N11 se skládá ze dvou paralelních RC členů, pro iontové kapaliny N04, N09 a N31 se skládá ze tří paralelních RC obvodů a u iontové kapaliny N01 ze čtyř RC členů. První část ekvivalentního obvodu byla z důvodu hodnot časových konstant přiřazena τ_1 aniontům iontových kapalin, kde nejvyšší hodnotu časové konstanty měla IL N04, zatímco IL N09, N11 a N31 mají nižší časovou konstantu a odpovídající aniontu BF_4^- . Druhá část ekvivalentního obvodu byla přiřazena kationtům, neboť časové konstanty τ_2 pro IL N04 a N11 jsou řádově stejné, tyto dvě iontové kapaliny mají stejný kation (1-butyl-3-methylimidazolium), ale odlišný anion (viz Tab. 4). Třetí část ekvivalentního obvodu byla přiřazena interakcím mezi kationty a anionty. Časová konstanta τ_3 pro IL N04 je velmi velká, v případě IL N11 dokonce nedošlo ke vzniku třech RC členů. To je pravděpodobně dáno tím, že kation 1-butyl-3-methylimidazolium brání interakci s anionty. Iontová kapalina N01 má na rozdíl od ostatních měřených iontových kapalin velmi

objemný aniont, proto u ní docházelo k odlišnému chování než v případě ostatních iontových kapalin, u kterých se již čtvrtý člen ekvivalentního obvodu neobjevil.

V neposlední řadě byly studovány tranzientní odezvy organických elektrochemických tranzistorů (na melinexovém substrátu) se čtyřmi různými iontovými kapalinami, použitými jako elektrolyt. Z naměřených dat byly vypočteny spínací poměry, kde nejlepšího spínacího poměru dosahoval OECT s IL N04, spínací poměry pro OECT s N09 a N11 byly téměř totožné, nejnižší hodnotu spínacího poměru měl OECT s IL N31. Při spínání tranzistoru (otevírání a zavírání) vždy docházelo ke dvěma dějům s odlišnou časovou konstantou, tedy k pomalé saturaci (τ_1) a rychlé (τ_2) saturaci. Avšak u většiny použitých elektrolytů (IL N04, N09 a N31) převládl při otevírání tranzistoru proces relaxace nad pomalou saturací a došlo k tomu, že časové konstanty τ_1 měly zápornou hodnotu.

Tato disertační práce popisuje metodické zpracování, které se dá jednoduše rozšířit pro studium jiných iontových kapalin, ale i v širokém spektru oblastí při studiu jakýchkoliv materiálů. Model odezev z impedanční spektroskopie může být dále použit např. v oblasti studia perovskitů (viz článek [6]). Model tranzientních odezev může být také použit při studiu tepelných vlastností materiálů (kyseliny polymléčné [4], [5], [8], stavebních materiálů [6] a izolačních materiálů [2]). Model odezev z elektrických měření může být v neposlední řadě použit i pro studium elektrických vlastností perovskitů. Tedy hlavní přínos této disertační práce spočívá především ve vytvoření univerzálního matematického aparátu, který může být použit v širokém spektru aplikací.

11 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] AZIZI, Najmedin, Masumeh ABDOLI-SENEJANI a Faezeh ABBASI, 2016. An efficient Brønsted–Lewis acidic ionic liquid catalyzed tetrahydropyranylation of alcohols. *Tetrahedron Letters*. **57**(45), 5009-5011. DOI:10.1016/j.tetlet.2016.09.099. ISSN 00404039
- [2] DING, Ji-Cai, Guo-Chao XU, Rui-Zhi HAN a Ye NI, 2016. Biobutanol production from corn stover hydrolysate pretreated with recycled ionic liquid by *Clostridium saccharobutylicum* DSM 13864. *Bioresource Technology*. **199**, 228-234. DOI:10.1016/j.biortech.2015.07.119. ISSN 09608524.
- [3] YI, Zhihui, Giovanniantonio NATALE, Prajwal KUMAR, et al., 2015. Ionic liquid–water mixtures and ion gels as electrolytes for organic electrochemical transistors. *Journal of Materials Chemistry C*. **3**(25), 6549-6553. DOI:10.1039/C5TC00712G. ISSN 2050-7526.
- [4] PLESNÍKOVÁ, L. Studium elektrických a dielektrických vlastností plynových senzorů na bázi iontových kapalin. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 48 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.
- [5] OHNO, Hiroyuki, c2011. *Electrochemical aspects of ionic liquids*. Second edition. Hoboken, N.J.: Wiley. ISBN 978-0-470-64781-3.
- [6] HANDY, Scott T., *Ionic liquids – classes and properties*, Intech, ISBN 978-953-307-634-8.
- [7] NGO, Helen L, Karen LECOMPTE, Liesl HARGENS a Alan B MCEWEN, 2000. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta*. 357-358, 97-102. DOI:10.1016/S0040-6031(00)00373-7. ISSN 00406031.
- [8] MAGHARI, Ali, Fatemeh ZIAMAJIDI a Elham PASHAEI, 2014. Thermophysical properties of alkyl-imidazolium based ionic liquids through the heterosegmented SAFT-BACK equation of state. *Journal of Molecular Liquids*. **191**, 59-67. DOI:10.1016/j.molliq.2013.11.017. ISSN 01677322
- [9] HILLESHEIM, Patrick C., Shannon M. MAHURIN, Pasquale F. FULVIO, Joshua S. YEARY, Yatsandra OYOLA, De-en JIANG a Sheng DAI, 2012. Synthesis and Characterization of Thiazolium-Based Room Temperature Ionic Liquids for Gas Separations. *Industrial Engineering Chemistry Research*. **51**(35), 11530-11537. DOI:10.1021/ie3015632. ISSN 0888-5885.
- [10] YUAN, Jiayin, David MECERREYES a Markus ANTONIETTI, 2013. Poly(ionic liquid)s: An update. *Progress in Polymer Science*. **38**(7), 1009-1036. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2013.04.002. ISSN 00796700.
- [11] DEYAB, M.A., 2018. Ionic liquid as an electrolyte additive for high performance lead-acid batteries. *Journal of Power Sources*. **390**, 176-180. DOI:10.1016/j.jpowsour.2018.04.053. ISSN 03787753
- [12] CICHOWSKA-KOPCZYŃSKA, Iwona, Monika JOSKOWSKA, Bartosz DEBSKI, Robert ARANOWSKI a Jan HUPKA, 2018. Separation of toluene from gas phase using supported imidazolium ionic liquid membrane. *Journal of Membrane Science*. **566**, 367-373. DOI:10.1016/j.memsci.2018.08.058. ISSN 03767388.
- [13] GARCÍA, Silvia, Marcos LARRIBA, Julián GARCÍA, José S. TORRECILLA a Francisco RODRÍGUEZ, 2011. Liquid–Liquid Extraction of Toluene from Heptane

- Using 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*. **56**(1), 113-118. ISSN 0021-9568. DOI:10.1021/je100982h
- [14] HANKE, C.G., A. JOHANSSON, J.B. HARPER a R.M. LYNDEN-BELL, 2003. Why are aromatic compounds more soluble than aliphatic compounds in dimethylimidazolium ionic liquids? A simulation study. *Chemical Physics Letters*. **374**(1-2), 85-90. ISSN 00092614. DOI:10.1016/S0009-2614(03)00703-6
- [15] MARCINIAK, Andrzej a Michał WLAZŁO, 2012. Activity coefficients at infinite dilution and physicochemical properties for organic solutes and water in the ionic liquid 4-(2-methoxyethyl)-4-methylmorpholinium bis(trifluoromethylsulfonyl)-amide. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. **47**, 382-388. ISSN 00219614. DOI:10.1016/j.jct.2011.11.021
- [16] MARCINIAK, Andrzej a Michał WLAZŁO, 2012. Activity coefficients at infinite dilution and physicochemical properties for organic solutes and water in the ionic liquid 1-(2-methoxyethyl)-1-methylpiperidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)-amide. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. **49**, 137-145. ISSN 00219614. DOI:10.1016/j.jct.2012.01.019
- [17] HOJJATI-NAJAFABADI, Akbar, Sadegh SALMANPOUR, Fatih SEN, Padideh Naderi ASRAMI, Majid MAHDAVIAN a Mohammad A. KHALILZADEH, 2022. A Tramadol Drug Electrochemical Sensor Amplified by Biosynthesized Au Nanoparticle Using Mentha aquatic Extract and Ionic Liquid. *Topics in Catalysis*. **65**(5-6), 587-594. ISSN 1022-5528. DOI:10.1007/s11244-021-01498-x
- [18] PANCHAL, Balaji, Zheng ZHU, Shenjun QIN, et al., 2022. The current state applications of ethyl carbonate with ionic liquid in sustainable biodiesel production: A review. *Renewable Energy*. **181**, 341-354. ISSN 09601481. DOI:10.1016/j.renene.2021.09.062
- [19] GARKANI NEJAD, Fariba, Iran SHEIKHSHOAIE a Hadi BEITOLLAHI, 2022. Simultaneous detection of carmoisine and tartrazine in food samples using GO-Fe₃O₄-PAMAM and ionic liquid based electrochemical sensor. *Food and Chemical Toxicology*. **162**, 1-11. ISSN 02786915. DOI:10.1016/j.fct.2022.112864
- [20] NASEHI, Pedram, Mojtaba Saei MOGHADDAM, Negin REZAEI-SAVADKOUHI, Marzieh ALIZADEH, Mohammad Nima YAZDANI a Hamid AGHELI, 2022. Monitoring of Bisphenol A in water and soft drink products using electrochemical sensor amplified with TiO₂-SWCNTs and ionic liquid. *Journal of Food Measurement and Characterization*. **16**(3), 2440-2445. ISSN 2193-4126. DOI:10.1007/s11694-022-01321-5
- [21] STOY, Laura, Jiale XU, Yamini KULKARNI a Ching-Hua HUANG, 2022. Ionic Liquid Recovery of Rare-Earth Elements from Coal fly Ash: Process Efficiency and Sustainability Evaluations. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. **10**(36), 11824-11834. ISSN 2168-0485. DOI:10.1021/acssuschemeng.2c02459
- [22] IMDAD, Sameer a Rajeev Kumar DOHARE, 2022. A Critical Review On Heavy Metals Removal Using Ionic Liquid Membranes From The Industrial Wastewater. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. **173**, 1-13. ISSN 02552701. DOI:10.1016/j.cep.2022.108812
- [23] DE LOS RÍOS, A. P., F. J. HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, L. J. LOZANO, S. SÁNCHEZ, J. I. MORENO a C. GODÍNEZ, 2010. Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions by Extraction with Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*. **55**(2), 605-608. ISSN 0021-9568. DOI:10.1021/je9005008

- [24] BRZOBOHATÝ, Jaromír, Vladislav MUSIL, Arnošt BAJER a Jaroslav, 2002. *Elektronické součástky*. Brno: Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Vysoké učení technické v Brně.
- [25] DIVIŠ, Josef. Nelineární polovodičové součástky: Unipolární tranzistory. *SPŠE Mohelnice: Výuka: Základy elektroniky*
- [26] TARABELLA, G., N. COPPEDÈ, S. IANNOTTA, F. CICOIRA, P. KUMAR a C. SANTATO, 2013. Organic bioelectronics. *Handbook of Organic Materials for Optical and (Opto)electronic Devices*. Elsevier, 2013, 597-617. DOI:10.1533/9780857098764.3.597. ISBN 9780857092656.
- [27] TORSI, Luisa, Maria MAGLIULO, Kyriaki MANOLI a Gerardo PALAZZO, 2013. Organic field-effect transistor sensors: a tutorial review. *Chemical Society Reviews*. **42**(22), 8612. DOI:10.1039/c3cs60127g. ISSN 0306-0012.
- [28] IAO, Caizhi a Feng YAN, 2013. Organic Semiconductors in Organic Thin-Film Transistor-Based Chemical and Biological Sensors. *Polymer Reviews*. **53**(3), 352-406. DOI:10.1080/15583724.2013.808665. ISSN 1558-3724.
- [29] D' ANGELO, Pasquale, Nicola COPPEDÈ, Giuseppe TARABELLA, Agostino ROMEO, Francesco GENTILE, Salvatore IANNOTTA, Enzo DI FABRIZIO a Roberto MOSCA, 2014. Liquid electrolyte positioning along the device channel influences the operation of Organic Electro-Chemical Transistors. *Organic Electronics*. **15**(11), 3016-3023. DOI:10.1016/j.orgel.2014.08.029. ISSN 15661199.
- [30] KAPHLE, Vikash, Shiyi LIU, Chang-Min KEUM a Björn LÜSSEM, 2018. Organic Electrochemical Transistors Based on Room Temperature Ionic Liquids: Performance and Stability. *Physica status solidi (a)*. **215**(24), 180063 (1-9). DOI:10.1002/pssa.201800631. ISSN 18626300
- [31] TARABELLA, Giuseppe, Farzaneh MAHVASH MOHAMMADI, Nicola COPPEDÈ, Francesco BARBERO, Salvatore IANNOTTA, Clara SANTATO a Fabio CICOIRA, 2013. New opportunities for organic electronics and bioelectronics: ions in action. *Chemical Science*. **4**(4), 1395. DOI:10.1039/c2sc21740f. ISSN 2041-6520.
- [32] MRACEK, Lukas, Silvan PRETL, Tomas SYROVY a Ales HAMACEK. Ionic liquid as an electrolyte for organic electrochemical transistor. In: *2015 38th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE)*. Hungary: IEEE, 2015, s. 11-15. DOI:10.1109/ISSE.2015.7247952. ISBN 978-1-4799-8860-0. ISSN 2161-2064.
- [33] MRACEK, Lukas, Tomas SYROVY, Silvan PRETL, Stanislav NESPUREK a Ales HAMACEK. Comparison of quasi-solid state and liquid electrolytes for organic electrochemical transistor. In: *2016 39th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE)*. Plzeň: IEEE, 2016, s. 66-70. DOI:10.1109/ISSE.2016.7563163. ISBN 978-1-5090-1389-0. ISSN 2161-2064.
- [34] MOSER, Maximilian, James F. PONDER, Andrew WADSWORTH, Alexander GIOVANNITTI a Iain MCCULLOCH, 2019. Materials in Organic Electrochemical Transistors for Bioelectronic Applications: Past, Present, and Future. *Advanced Functional Materials*. **29**(21), 1807033 (1-15). DOI:10.1002/adfm.201807033. ISSN 1616-301X.

- [35] LIAO, Caizhi, Meng ZHANG, Mei Yu YAO, Tao HUA, Li LI a Feng YAN, 2015. Flexible Organic Electronics in Biology: Materials and Devices. *Advanced Materials*. **27**(46), 7493-7527. DOI:10.1002/adma.201402625. ISSN 09359648.
- [36] KERGOAT, Loig, Benoît PIRO, Magnus BERGGREN, Minh-Chau PHAM, Abderrahim YASSAR a Gilles HOROWITZ, 2012. DNA detection with a water-gated organic field-effect transistor. *Organic Electronics*. **13**(1), 1-6. DOI:10.1016/j.orgel.2011.09.025. ISSN 15661199.
- [37] CASALINI, Stefano, Francesca LEONARDI, Tobias CRAMER a Fabio BISCARINI, 2013. Organic field-effect transistor for label-free dopamine sensing. *Organic Electronics*. **14**(1), 156-163. DOI:10.1016/j.orgel.2012.10.027. ISSN 15661199.
- [38] JEONG, Jin Wook, Yang Doo LEE, Young Min KIM, et al., 2010. The response characteristics of a gas sensor based on poly-3-hexylthiophene thin-film transistors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. **146**(1), 40-45. DOI:10.1016/j.snb.2010.02.019. ISSN 09254005.
- [39] MADDALENA, Francesco, Marjon J. KUIPER, Bert POOLMAN, Frank BROUWER, Jan C. HUMMELEN, Dago M. DE LEEUW, Bert DE BOER a Paul W. M. BLOM, 2010. Organic field-effect transistor-based biosensors functionalized with protein receptors. *Journal of Applied Physics*. **108**(12), 124501 (1-4). DOI:10.1063/1.3518681. ISSN 0021-8979.
- [40] SPIJKMAN, Mark-Jan, Jakob J. BRONDIJK, Tom C. T. GEUNS, et al., 2010. Dual-Gate Organic Field-Effect Transistors as Potentiometric Sensors in Aqueous Solution. *Advanced Functional Materials*. **20**(6), 898-905. DOI:10.1002/adfm.200901830. ISSN 1616301X.
- [41] TORSI, L., M. C. TANESE, N. CIOFFI, et al., 2003. Side-Chain Role in Chemically Sensing Conducting Polymer Field-Effect Transistors. *The Journal of Physical Chemistry B*. **107**(31), 7589-7594. DOI:10.1021/jp0344951. ISSN 1520-6106.
- [42] ZHANG, Qintao a Vivek SUBRAMANIAN, 2007. DNA hybridization detection with organic thin film transistors: Toward fast and disposable DNA microarray chips. *Biosensors and Bioelectronics*. **22**(12), 3182-3187. DOI:10.1016/j.bios.2007.02.015. ISSN 09565663.
- [43] KHAN, Hadayat Ullah, Mark E. ROBERTS, Olasupo JOHNSON, Renate FÖRCH, Wolfgang KNOLL a Zhenan BAO, 2010. In Situ, Label-Free DNA Detection Using Organic Transistor Sensors. *Advanced Materials*. **22**(40), 4452-4456. DOI:10.1002/adma.201000790. ISSN 09359648.
- [44] HAMMOCK, Mallory L., Oren KNOPFMACHER, Benjamin D. NAAB, Jeffrey B.-H. TOK a Zhenan BAO, 2013. Investigation of Protein Detection Parameters Using Nanofunctionalized Organic Field-Effect Transistors. *ACS Nano*. **7**(5), 3970-3980. DOI:10.1021/nn305903q. ISSN 1936-0851.
- [45] LI, Dawen, Evert-Jan BORKENT, Robert NORTRUP, Hyunsik MOON, Howard KATZ a Zhenan BAO, 2005. Humidity effect on electrical performance of organic thin-film transistors. *Applied Physics Letters*. **86**(4), 042105-(1-3). DOI:10.1063/1.1852708. ISSN 0003-6951.

- [46] SOMEYA, Takao, Ananth DODABALAPUR, Alan GELPERIN, Howard E. KATZ a Zhenan BAO, 2002. Integration and Response of Organic Electronics with Aqueous Microfluidics. *Langmuir*. **18**(13), 5299-5302. DOI:10.1021/la020026z. ISSN 0743-7463.
- [47] NISHIZAWA, Matsuhiko., Tomokazu. MATSUE a Isamu. UCHIDA, 2002. Penicillin sensor based on a microarray electrode coated with pH-responsive polypyrrole. *Analytical Chemistry*. **64**(21), 2642-2644. DOI:10.1021/ac00045a030. ISSN 0003-2700.
- [48] WANG, Yuedan, Xing QING, Quan ZHOU, et al., 2017. The woven fiber organic electrochemical transistors based on polypyrrole nanowires/reduced graphene oxide composites for glucose sensing. *Biosensors and Bioelectronics*. **95**, 138-145. DOI:10.1016/j.bios.2017.04.018. ISSN 09565663.
- [49] ZEGLIO, Erica a Olle INGANÄS, 2018. Active Materials for Organic Electrochemical Transistors. *Advanced Materials*. **30**(44), 800941 (1-18). DOI:10.1002/adma.201800941. ISSN 09359648.
- [50] ZOZOULENKO, Igor, Juan Felipe FRANCO-GONZALEZ, Viktor GUESKINE, Aleksandar MEHANDZHIYSKI, Mohsen MODARRESI, Nicolas ROLLAND a Klas TYBRANDT, 2021. Electronic, Optical, Morphological, Transport, and Electrochemical Properties of PEDOT: A Theoretical Perspective. *Macromolecules*. **54**(13), 5915-5934. ISSN 0024-9297. DOI:10.1021/acs.macromol.1c00444
- [51] Ultra-flat Quartz Coated Glass Substrates. *Ossila: enabling materials science*
- [52] FTO Glass Substrates (Unpatterned). In: *Ossila: enabling materials science*
- [53] ITO Glass Substrates (Unpatterned). *Ossila: enabling materials science*
- [54] ITO Glass Substrates, 20 x 15 mm (Legacy, Generation I). *Ossila: enabling materials science*
- [55] ITO Glass Substrates, 20 x 15 mm, OFET and Sensing. *Ossila: enabling materials science*
- [56] OBATA, Yuri, Koichi SEKINO, Kyohei TAKEO a Satoru YONEYAMA, 2022. Estimating residual stresses of silicon wafer from measured full-field deflection distribution. *Optics and Lasers in Engineering*. **148**. ISSN 01438166. DOI:10.1016/j.optlaseng.2021.106781
- [57] YE, Guangchao, Wei WANG, Dapeng FAN a Ping HE, 2021. Effects of femtosecond laser micromachining on the surface and substrate properties of poly-lactic acid (PLA). *Applied Surface Science*. **538**. ISSN 01694332. DOI:10.1016/j.apsusc.2020.148117
- [58] SVATÍK, Juraj, Petr LEPCIO, František ONDREÁŠ, Klára ZÁRYBNICKÁ, Marek ZBONČÁK, Přemysl MENČÍK a Josef JANČÁŘ, 2021. PLA toughening via bamboo-inspired 3D printed structural design. *Polymer Testing*. **104**. ISSN 01429418. DOI:10.1016/j.polymertesting.2021.107405
- [59] FARAJ, M. G., K. IBRAHIM a M. K. M. ALI, 2011. PET as a plastic substrate for the flexible optoelectronic applications. *Optoelectronics and advanced materials – rapid communications*. **5**(8), 879-882
- [60] Extreme Versatility and Thermal Performance Provides Unlimited Potential: Kapton® Polyimide films, 2022. *Dupont*. DuPont de Nemours, Inc. unless
- [61] QI, Dianpeng, Kuiyuan ZHANG, Gongwei TIAN, Bo JIANG a Yudong HUANG, 2021. Stretchable Electronics Based on PDMS Substrates. *Advanced Materials*. **33**(6), 2003155: (1 - 25). ISSN 0935-9648. DOI:10.1002/adma.202003155
- [62] TARABELLA, Giuseppe, Marco VILLANI, Davide CALESTANI, Roberto MOSCA, Salvatore IANNOTTA, Andrea ZAPPETTINI a Nicola COPPEDÈ, 2012. A single cotton fiber organic electrochemical transistor for liquid electrolyte saline sensing.

- Journal of Materials Chemistry*. **22**(45), 23830–23834. ISSN 0959-9428.
DOI:10.1039/c2jm34898e
- [63] JANSSON, Elina, Johanna LYYTIKÄINEN, Panu TANNINEN, Kim EIROMA, Ville LEMINEN, Kirsi IMMONEN a Liisa HAKOLA, 2022. Suitability of Paper-Based Substrates for Printed Electronics. *Materials*. **15**(3). ISSN 1996-1944.
DOI:10.3390/ma15030957
- [64] INÁCIO, Pedro M.C., Maria C.R. MEDEIROS, Tiago CARVALHO, et al., 2020. Ultra-low noise PEDOT:PSS electrodes on bacterial cellulose. *Organic Electronics*. **85**, 105882:1-10. ISSN 15661199. DOI:10.1016/j.orgel.2020.105882
- [65] BETTINGER, Christopher J. a Zhenan BAO, 2010. Organic Thin-Film Transistors Fabricated on Resorbable Biomaterial Substrates. *Advanced Materials*. **22**(5), 651-655. ISSN 09359648. DOI:10.1002/adma.200902322
- [66] Model driftu a difuze, 2010. In: *Multimediální učebnice: Elektromagnetické vlny, mikrovlnná technika*. Brno: FEEC VUT Brno
- [67] Elektrický proud, 2022. In: *Wikipedia: the free encyclopedia*. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation
- [68] NEŠPŮREK, S.; ZMEŠKAL, O.; SWORAKOWSKI, J. Space-charge-limited currents in organic films: Some open problems. *Thin Solid Films*, 2008, vol. 516, no. 24, p. 8949-8962. ISSN: 0040-6090.
- [69] ZMEŠKAL, O.; NEŠPŮREK, S.; WEITER, M. Space-charge-limited currents: An E-infinity Cantorian approach. *Chaos, Solitons & Fractals*, 2007, vol. 34, no. 2, p. 143-158. ISSN: 0960-0779
- [70] ZMEŠKAL, O; SCHAUERT, F; NEŠPŮREK, S. The bulk trap spectroscopy of solids by temperature-modulated space-charge-limited currents (TMSCLC) in the steady state, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1985, **18**, 1873-1884.
- [71] Agilent Impedance Measurement Handbook. *Agilent Impedance Measurement Handbook*
- [72] JORCIN, Jean-Baptiste, Mark E. ORAZEM, Nadine PÉBÈRE a Bernard TRIBOLLET, 2006. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. **51**(8-9), 1473-1479. ISSN 00134686. DOI:10.1016/j.electacta.2005.02.128
- [73] TATARKOVIČ, Michal, Gabriela BRONCOVÁ a Martin KRONĎÁK. ELEKTROIMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE A JEJÍ VYUŽITÍ V CHEMICKÉ ANALÝZE. *Chemické listy*. 2011, č. 106, s. 1067-1074, 2.12.2011
- [74] A BOUKAMP, Bernard, 1989. *Equivalent Circuit Manual*. 2. Netherlands: Enschede : University of Twente, Department of Chemical Technology
- [75] BOUKAMP, B, 2003. Interpretation of the Gerischer impedance in solid state ionics. *Solid State Ionics*. **157**(1-4), 29-33. ISSN 01672738. DOI:10.1016/S0167-2738(02)00185-6
- [76] MRACEK, Lukas, Tomas SYROVY, Silvan PRETL, Stanislav NESPUREK a Ales HAMACEK, 2016. Influence of Topology on Performance of Organic Electrochemical Transistor. *Periodica Polytechnica Electrical Engineering and Computer Science*. **60**(4), 211-216. ISSN 20645260. DOI:10.3311/PPee.9711

12 ŽIVOTOPIS

Osobní údaje

Jméno a příjmení:

Ing. Lucie Maráčková
(rozená Plesníková)

Adresa:

Brno, 635 00

E-mail:

xcplesnikova@fch.vut.cz



Vzdělání

Současné

9/2017

Vysoké učení technické

Fakulta:

Chemická

Název programu:

Chemie, technologie a vlastnosti materiálů

Typ studia:

doktorské

Forma studia:

prezenční, 6. ročník

Obor:

Chemie, technologie a vlastnosti materiálů

Téma práce:

Studium vlastností tranzistorů na bázi iontových kapalin

9/2015 – 6/2017

Vysoké učení technické

Fakulta:

Chemická

Název programu:

Chemie pro medicínské aplikace magisterský navazující

Typ studia:

prezenční

Forma studia:

Obor:

Chemie pro medicínské aplikace

Diplomová práce:

Studium elektrických a dielektrických vlastností plynových senzorů na bázi

9/2012 – 6/2015

Vysoké učení technické

Fakulta:

Chemická

Název programu:

Chemie a chemické technologie

Typ studia:

bakalářský

Forma studia:

prezenční

Obor:

Chemie pro medicínské aplikace

Bakalářská práce:

Studium elektrických a dielektrických vlastností iontových kapalin iontových kapalin

9/2008 – 6/2012

Gymnázium Matyáše Lercha

Všeobecné, čtyřleté

Ukončeno maturitní zkouškou z českého jazyka, matematiky, biologie a chemie.

Jazykové znalosti

Anglický jazyk – úroveň B2

Dovednosti

Microsoft Office – Excel

Microsoft Office – Word

Microsoft Office – PowerPoint

Zájmy

Čtení a horská turistika.

Pracovní zkušenosti

Od 1. 5. 2023	Hartmann – Rico a.s. Technolog výroby
1. 1. 2020 – 31. 12. 2022	Centrum materiálového výzkumu Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická Výzkumný pracovník pro pokročilé materiály Projekt: Nové monokrystaly perovskitů pro detekci
11. 7. 2016 – 5. 8. 2016	Studentská stáž ve firmě Contipro a.s.– výzkumná skupina Nosičů Laboratorní příprava netkaných textilií ze staplových mikrovláken na bázi hyaluronanu a jeho derivátů, UV – VIS spektrometrie, sorpce léčiv na mikrovlákna.

Pedagogické zkušenosti na FCH VUT

Školní rok 2017/2018	Absolvování kurzu: Doplnující pedagogické studium pro zaměstnance a doktorandy VUT
Zimní semestr 2017	Obecná a anorganická chemie (cvičení)
Letní semestr 2018	Praktikum z fyziky
Zimní semestr 2018	Obecná a anorganická chemie (cvičení)
Letní semestr 2020	Praktikum z fyziky
Letní semestr 2021	Praktikum z fyziky
Letní semestr 2022	Praktikum z fyziky
Letní semestr 2023	Praktikum z fyziky

Aktivní účast na konferencích

Chemistry and Life 2018

Thermophysics 2018

Thermophysics and Refra 2019

Thermophysics 2020

Thermophysics 2021

Thermophysics 2022

Publikace

- [1] PLESNÍKOVÁ, L.; POSPÍŠIL, J.; MRAČEK, L.; SYROVÝ, T.; HAMÁČEK, A.; NEŠPŮREK, S.; ZMEŠKAL, O. Organic electrochemical transistor based on ionic liquid: The temperature effect. In *Meeting of Thermophysics 2018. AIP conference proceedings. AIP Conference Proceedings*. 2018. p. 1-6. ISBN: 978-0-7354-1704-5. ISSN: 1551-7616.
- [2] MARÁČKOVÁ, L.; MELČOVÁ, V.; SAMEK, J.; ZMEŠKAL, O. Thermal Properties of Electro Insulating Papers. *Materials Science Forum*, 2019, roč. 2019, č. 955, s. 25-30. ISSN: 1662-9752.
- [3] MARACKOVA, Lucie, Jan POSPISIL, Lukas MRACEK, Tomas SYROVY, Ales HAMACEK a Oldrich ZMESKAL. Temperature modulated field effect in organic electrochemical transistor with ionic liquids. In: *AIP Conference Proceedings* [online]. Melville: American Institute of Physics, 2019 [cit. 2023-01-02]. ISSN 0094-243X. Dostupné z: doi:10.1063/1.5132729
- [4] ZMESKAL, Oldrich, Lucie MARACKOVA, Tereza LAPCIKOVA, Premysl MENCNIK a Radek PRIKRYL. Thermal properties of samples prepared from polylactic acid by 3D printing. In: *AIP Conference Proceedings* [online]. Melville: American Institute of Physics, 2020 [cit. 2023-01-02]. ISSN 0094-243X. Dostupné z: doi:10.1063/5.0033857
- [5] MARACKOVA, Lucie, Oldrich ZMESKAL, Premysl MENCNIK, Radek PRIKRYL a Tereza LAPCIKOVA. Simple method of thermal parameters determination. In: *AIP Conference Proceedings* [online]. Melville: American Institute of Physics, 2022 [cit. 2023-01-02]. ISSN 0094-243X. Dostupné z: doi:10.1063/5.0094096
- [6] ZMESKAL, Oldrich, Jan POSPISIL, Lucie MARACKOVA, Milena PAVLIKOVA a Zbysek PAVLIK. Thermal properties of mortars with sand/zeolite aggregate. In: *AIP Conference Proceedings* [online]. Melville: American Institute of Physics, 2022 [cit. 2023-01-02]. ISSN 0094-243X. Dostupné z: doi:10.1063/5.0081407
- [7] POSPISIL, Jan, Lucie MARACKOVA, Oldrich ZMESKAL a Alexander KOVALENKO, 2023. Universal approach for diffusion quantification applied to lead halide perovskite single crystals. *Applied Physics A* [online]. 129(2) [cit. 2023-01-25]. ISSN 0947-8396. Dostupné z: doi:10.1007/s00339-023-06398-3
- [8] MARACKOVA, Lucie, Oldrich ZMESKAL, Radek PRIKRYL, Premysl MENCNIK, a Jan VACULA. Thermal properties of PLA with conductive admixtures for photo-electric applications, prepared by 3D printing. In: *AIP Conference Proceedings* [online]. Melville: American Institute of Physics, 2023, v tisku