



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

NOVÉ ORGANICKÉ POLOVODIČE PRO BIOELEKTRONIKU

NEW ORGANIC SEMICONDUCTORS FOR BIOELECTRONICS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Romana Malečková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Mgr. Martin Vala, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1402/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Romana Malečková**
Studijní program: Chemie pro medicínské aplikace
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **doc. Mgr. Martin Vala, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Nové organické polovodiče pro bioelektroniku

Zadání diplomové práce:

Díky výborné biokompatibilitě představují organické polovodiče při konstrukci bioelektronických zařízení velmi nadějnou alternativu ke kovovým elektrodoým systémům a tradičním anorganickým polovodičům. Aby byla tato zařízení dostatečně citlivá, je zapotřebí vhodně modifikovat rozhraní mezi elektronickým prvkem a živými buňkami a současně vyvíjet vhodnější organické polovodiče. Tato práce se bude zabývat studiem nových organických polovodičů pro použití v bioelektronických zařízeních a možnostmi úpravy jejich povrchů s cílem zvýšení citlivosti těchto zařízení.

Termín odevzdání diplomové práce: 29.5.2020:

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

Bc. Romana Malečková
student(ka)

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

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá charakterizací nového organického polovodivého polymeru PEDOT:DBSA pro použití v bioelektronických zařízeních. Dále se zabývá možnostmi úpravy jeho povrchu s cílem zvýšení jeho biokompatibility a stability ve vodném prostředí. Za tímto účelem byly tenké vrstvy organického polymeru síťovány dvěma síťovacími činidly – GOPS a DVS. Pomocí delaminačního testu byla studována schopnost těchto činidel zamezit vyplavování některých frakcí tenkých vrstev polymeru ve vodném prostředí a schopnost propojit molekuly polymeru mezi sebou, stejně tak jako se skleněným substrátem. Následně byl studován vliv těchto činidel na vlastnosti tenkých vrstev esenciálních pro správné fungování bioelektroniky, která by tyto vrstvy využívala, a to měřením kontaktního úhlu a pomocí čtyřbodové sondy. Síťovaný i originální materiál byl použit jako aktivní vrstva v OECT, které byly charakterizovány měřením transkonduktance a objemové kapacitance. Ukázalo se, že PEDOT:DBSA je vhodný materiál pro použití v bioelektronice, ale jeho tenké vrstvy je třeba ve vodném prostředí stabilizovat. Činidlo DVS se pro tento účel jeví jako nevhodné, především kvůli nedostatečné stabilizaci povrchu filmu studovaného materiálu a také kvůli zvýšení hydrofilicity povrchu materiálu, tedy i zvýšení jeho tendence interagovat s vodou, v důsledku čehož dochází snadněji k degradaci těchto tenkých vrstev. Oproti tomu činidlo GOPS i přes jisté snížení vodivosti filmu dokázalo vrstvu polymeru dlouhodobě stabilizovat, a jeví se tak jako vhodný způsob stabilizace polymeru PEDOT:DBSA.

ABSTRACT

This thesis focuses on the characterization of PEDOT:DBSA, a new semiconducting polymer for use in bioelectronic devices. It also deals with possibilities of surface treatment in order to enhance its biocompatibility and stability in aqueous environments. For this purpose, the organic polymer films were crosslinked with two crosslinking agents – GOPS and DVS. The ability of these agents to prevent leaching of some fractions of the polymer films in an aqueous environment and the ability to bind polymer molecules to each other as well as to the glass substrate was studied using the delamination test. Subsequently, the effects of these crosslinking agents on the film properties essential for the proper functions of bioelectronics made of these materials, was studied by contact angle measurements and four-point probes respectively. Moreover, several OECTs were prepared using original and crosslinked material as an active layer and were characterized by measuring transconductance and volumetric capacitance. PEDOT:DBSA has been shown to be a suitable material for use in bioelectronics, but its thin layers need to be stabilized in an aqueous environment. The agent DVS appears to be unsuitable for this purpose, mainly due to its insufficient film stabilization and its increased hydrophilicity of the film surface, thus increased tendency to interact with water, resulting in degradation of these thin layers. In contrast, GOPS, despite some reduction in film conductivity, has been able to stabilize the polymer layer over the long term, and thus appears to be a suitable way to stabilize PEDOT:DBSA.

KLÍČOVÁ SLOVA

PEDOT:DBSA, DVS, GOPS, síťovací činidlo, OECT, organická bioelektronika, organický polovodič

KEY WORDS

PEDOT:DBSA, DVS, GOPS, crosslinking agent, OECT, organic bioelectronics, organic semiconductor

MALEČKOVÁ, Romana. *Nové organické polovodiče pro bioelektroniku*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/123711>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Martin Vala.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu mé diplomové práce, doc. Mgr. Martinu Valovi, Ph.D. za jeho odborné vedení, čas a vždy pozitivní přístup, který mi dodával odvalu. Dále Ing. Šárce Tumové za její trpělivost při mém vedení v laboratoři, ochotu a odhodlání dovést tuto práci do zdárného konce. Nakonec bych ráda poděkovala Vincentu Jongenovi MSc., za kontinuální trénink mé odborné angličtiny a neutuchající podporu.

OBSAH

1 Úvod	6
2 Teoretická část	7
2.1. Bioelektronika	7
2.1.1. Biosenzory	9
2.1.2. OFET	10
2.1.3. Iontronická zařízení	11
2.1.4. OECT	13
2.2. Organické polovodiče	15
2.2.1. PEDOT	18
2.2.2. PEDOT:PSS	19
2.2.3. Možnosti vylepšení vlastností PEDOT:PSS	20
2.2.4. Další možnosti dopování PEDOT	26
2.2.4.1. PEDOT:DBSA	26
2.2.4.2. Další dopanty PEDOT	28
3 Experimentální část	31
3.1. Materiály a metody	31
3.1.1. Materiály	31
3.1.1.1. PEDOT:DBSA	31
3.1.1.2. GOPS	31
3.1.1.3. DVS	32
3.1.2. Metody	32
3.1.2.1. Rotační lití	32
3.1.2.2. Profilometrie	32
3.1.2.3. Měření kontaktního úhlu	33
3.1.2.4. Měření UV-Vis spekter, test delaminace	33
3.1.2.5. Měření vodivosti tenkých vrstev	34
3.1.2.6. Měření napětí pro výpočet transkonduktance a objemové kapacitance	34
3.2. Příprava vzorků	34
3.2.1. Příprava vzorků pro měření kontaktního úhlu	34
3.2.2. Příprava vzorků pro test delaminace	35
3.2.3. Příprava vzorků pro měření vodivosti	36
3.2.4. Příprava OECT	36
3.3. Výsledky	37
3.3.1. Charakterizace vzorků měřením kontaktního úhlu	37

3.3.2. Delaminační test.....	38
3.3.3. Měření vodivosti vzorků.....	41
3.3.4. Charakteristika OECT.....	42
4 Závěr	44
5 Seznam použité literatury	47
Seznam zkratk a symbolů.....	59

1 ÚVOD

Za posledních stopadesát let udělala medicína velký pokrok. Mnohé teorie o lidském těle, vytvořené především na základě empirického poznání, mohly být definitivně potvrzeny nebo vyvráceny, a to díky obrovskému vývoji techniky, novým výzkumným a pozorovacím metodám, založeným na nejnovějších objevech, z nichž za jeden z nejdůležitějších můžeme jistě považovat objasnění struktury atomu. Vývoj výzkumných technik, jako je rentgenová krystalografie, elektronová mikroskopie, magnetická rezonance nebo mikroskopie rastrovací sondou a bezpočet dalších umožnily nejen detailně prozkoumat živočišné buňky, jejich součásti a objasnit některé z jejich funkcí a životních cyklů, ale umožnily výzkum i mnohem menších struktur, jako jsou bakterie nebo viry. Poznání však šlo mnohem dál, a dnes tak například můžeme pozorovat, vytvářet a využívat nanočástice. Některými metodami můžeme zobrazovat i samotné atomy, nedávno byl dokonce vznik vazby mezi dvěma atomy zaznamenán na video [1]. I přes tento vědecký pokrok však zůstávají příčiny mnohých lidských nemocí neobjasněné, momentálně s nemožnou či ne zcela dořešenou léčbou. Nejvíce znatelná je absence těchto znalostí u chorob a poruch, které označujeme jako civilizační, a které sužují stále větší procento populace – obezita, hypertenze, neurodegenerativní poruchy nebo rakovina. S diagnostikou i léčbou takovýchto nemocí by mohl do velké míry pomoci obor bioelektroniky.

Bioelektronická zařízení mají přesah do mnoha oblastí medicíny a biologie. Biosenzory jsou schopny detekovat přítomnost libovolných analytů buďto přímo v organismu, v tělních tekutinách nebo zcela neinvazivně přiložením na pokožku. Mohou tak dlouhodobě monitorovat některé životní funkce, nebo včasné upozornit na přítomnost biomarkerů některých patologických stavů (například i nádorového bujení). Bioelektrody a vodivé materiály mohou být využívány například v regenerativní medicíně, buď ke stimulaci proliferace a diferenciaci buněk k regeneraci poškozené tkáně, nebo ke stimulaci dalších užitečných buněčných funkcí. Neméně důležitá jsou i bioelektronická zařízení, která jsou schopna do určitých míst v přesně definované okamžiky dodávat léčiva [2; 3].

Velký potenciál jako materiály pro výrobu bioelektroniky mají organické polovodiče, které mají díky své struktuře mnoho unikátních vlastností, z nichž asi nejdůležitější je možnost vykazovat smíšenou iontově-elektrickou vodivost. Oproti dnes běžně používaným anorganickým polovodičům mají mnoho výhod – chemickou modifikací struktury je možné libovolně upravit jejich vlastnosti, suroviny pro jejich výrobu jsou levné a snadno dostupné, stejně jako samotný proces výroby, který je energeticky, a tedy i finančně méně náročný. Pro výrobu lze využít i levných technik, jako je materiálový tisk. Výsledná zařízení jsou na rozdíl od těch anorganických všeobecně biokompatibilní, mohou být i pružná a přizpůsobovat se tvaru a pohybu okolní tkáně.

Organický polovodivý polymer, kterému je díky jeho dobrým elektrochemickým vlastnostem dnes věnováno nejvíce pozornosti, je PEDOT:PSS, poly(3,4-etylendioxythiofen) polystyrenulfonát. Nicméně ani poměrně dobrá biokompatibilita tohoto polymeru není pro některé na okolní podmínky náročné typy buněk dostačující. Tyto buňky pak na zařízeních využívající PEDOT:PSS mohou vykazovat nepřírozenou morfologii, růst či jiné funkce a signály od nich získané pak mohou být zkreslené. Stejně tak vodivost tohoto polymeru pro některé aplikace není dostačující. Tato diplomová práce se proto zaměřuje na charakterizaci poměrně nového organického polovodiče, PEDOT:DBSA (PEDOT dopovaný dodecylbenzensulfonovou kyselinou), který by PEDOT:PSS měl předčít především díky výjimečné biokompatibilitě DBSA proti iontu. Dále se tato práce věnuje možnostem úpravy jeho povrchu s cílem zvýšení jeho biokompatibility a stability ve vodném prostředí. Výsledný

materiál by měl být vhodný pro výrobu bioelektronických zařízení pro stimulaci nebo monitoring i velmi citlivých buněk, například kardiomyocytu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Bioelektronika

Obor bioelektroniky snoubí nejmodernější poznatky ze tří obsáhlých odvětví: biologie, chemie materiálů a elektroniky. Od svých počátků, datovaných do 70. let 20. století si získává stále více vědecké pozornosti a není se čemu divit – s vývojem technologií pod sebe bioelektronika vtahuje stále nové a nové vzrušující vědní disciplíny, které se různě propojují a dávají vzniknout předtím netušeným možnostem [2]. Zářným příkladem je třeba vznik a využití nanotechnologií, u jejichž komponentů převládají kvantové vlastnosti materiálu a otevírají tak celou řadu nových možností. Například SPR senzor pro detekci proteinů viru dengue, nebezpečného onemocnění sužující velkou část Afriky, Jižní Ameriky a Indonésie, dokáže tyto virové markery detekovat během osmi minut již při koncentraci 0,08 pM a zajistit tak včasnou diagnostiku [4]. Mnoho dalších pokrokových bioelektronických zařízení se objevilo i v posledních několika měsících, například zařízení kontinuálně snímající mechano-akustické signály kůže, které je schopno tímto způsobem měřit některé důležité tělesné funkce [5], plně biodegradabilní senzor monitorující tok krve v rekonstruovaných arteriích po vážných operacích [6], nebo zařízení umožňující fototerapii jinak těžko dosažitelných rakovinných nádorů a lézí [7].

Bioelektronika navazuje na objevy Luigi Galvaniho z druhé poloviny 18. století, který ve svých pokusech na svalech žab hledal všechny aspekty vztahu mezi elektrinou a životními procesy [8; 9]. Na jeho objevy pak navázali mnozí další, díky čemuž pak ve 20. století došlo doslova k boomu zcela nových metod zkoumání mikro- a nano- světa, a tedy i objasnění mnohých biologických procesů a buněčných pochodů, jako je mechanismus svalové kontrakce nebo přenos nervového vzruchu, jejichž principů se v bioelektronice také využívá [10]. Naprosto zásadní bylo vymyšlení koncepce a úspěšná realizace transmisního elektronového mikroskopu Ernstem Ruskou v roce 1931, první metody umožňující překročit Abbeho (Rayleighův) difrakční limit a pozorovat tak objekty a struktury menší než 500 nm, dnes s rozlišením 2–3 Å [11]. Dalším důležitým milníkem byl například i vynález tranzistoru Shockleyem, Bardeenem a Brattainem v roce 1947, polovodičové součástky používané v mnoha bioelektronických zařízeních [3]. Dále objev skenovací tunelovací mikroskopie Binnigem a Rohrerem v roce 1981 a dalších technik mikroskopie rastrovací sondou [12], nebo příprava vodivých derivátů polythiofenu v osmdesátých letech, která odstartovala éru organických polovodičů [13].

Za bioelektronická zařízení můžeme považovat taková, která obsahují biomolekuly, ať už v jejich přirozeném nebo jiném prostředí, elektricky (případně optoelektricky) propojené s elektronickou platformou. Propojení těchto biomolekul s elektronickou platformou se pak využívá ke dvěma hlavním účelům: k aktivaci biomolekul pomocí elektrických signálů z platformy (například při ovlivnění diferenciace kmenových buněk v regenerativní medicíně), a nebo k převodu chemického signálu vytvořeného biomolekulami na signál elektrický, který je snáze detekovatelný a kvantifikovatelný jinými přístroji, umožňující tak včasnou diagnostiku (typickým příkladem je měření hladiny glukózy v krvi diabetiků pomocí glukózového biosenzoru) [2].

Některá bioelektronická zařízení se používají již řadu let a jsou i laické veřejnosti dobře známá, i když své nejstarší verzi se dnes podobají už jen málo. Například první plně implantovatelný kardiostimulátor byl sestaven a použit u prvního pacienta už v roce 1958 a od té doby prošel

řadou zmenšení až miniaturizací a dalším zdokonalováním [3]. Dnešní tendence při výrobě bioelektroniky jdou však mnohem dál – je snaha o vývoj pružných materiálů, které se mohou přizpůsobovat tvaru tkání a pohybům různých orgánů a být tak s nimi v těsnějším kontaktu, což umocňuje jejich terapeutický (a monitorovací) potenciál [3]. Požadavky na vlastnosti bioelektroniky se diametrálně odlišují podle toho, na jaký účel má být dané zařízení použito. Například u již zmíněných kardiostimulátorů je vyžadováno, kromě jiného, aby byly velmi odolné a správně fungovaly ideálně po celý zbytek života pacienta, zatímco jiná zařízení jsou určena k tomu, aby fungovala jen krátkodobě a po uplynutí definované doby se sama v těle rozložila na netoxické komponenty, které jsou pak organismem zpracovány a vyloučeny, tedy musí být biodegradabilní [3; 14]. Takové jsou například senzory měřící tlak, pH, tok tekutin či teplotu v mozku, které se mohou využívat po těžkých mozkových poraněních. Tyto senzory jsou na bázi silikonu a po určité době se rozpouštějí, není tedy třeba další operace pro jejich odstranění [15]. Podobné zařízení fungující jako senzor tlaku, který se po určité době rozloží, bylo vyvinuto ke sledování hojení šlach a následnému usnadnění rehabilitace [3; 16]. Studována jsou také zařízení, která by pomocí elektrických signálů byla schopna stimulovat okolní tkáň. Tímto způsobem je pak možné stimulovat kmenové buňky a ovlivnit tak jejich diferenciaci a růst, čehož by mohlo být hojně využíváno v regenerativní medicíně a tkáňovém inženýrství [17]. Využívají se také zařízení, která se dají jednoduše spolknout, aby potom měřila pH, teplotu a hladinu různých plynů v žaludku, pomocí kterých lze zjistit, zda byly nebo nebyly pacientem užity léky, a které dokonce mohou vysláním signálu pacienta upozornit, je-li zapotřebí léky užít [3; 18]. Jiná zařízení jsou kromě monitoringu situace v okolní tkáni schopna také do této tkáně dodávat látky. Může jít například o léčiva nebo biomolekuly, které si organismus není schopen vyrábět sám v potřebném množství. Takovéto dodávání potřebných látek do organismu má hned několik výhod. Při klasickém užívání léků koncentrace léčiva v organismu není v průběhu dne konstantní a často se dostává mimo limity požadované pro optimální terapeutický efekt. Navíc léčivo může při průchodu organismem způsobovat mnohé nežádoucí efekty. Bioelektronické zařízení může díky monitoringu okolního prostředí okamžitě reagovat na signály a reakce probíhající v organismu a uvolňovat definovaná množství léčiv v okamžicích, kdy je daný organismus potřebuje, udržovat jejich účinnou koncentraci i zamezit styku látek s nechtěnými tkáněmi či orgány [19; 20]. Některá taková zařízení je po jejich implantaci snadné doplnit například injekční jehlou, jiná dokonce není potřeba doplňovat vůbec [20; 21]. To je vhodné zejména pro aplikace na citlivých, těžko operovatelných či špatně dosažitelných místech jako je lidský mozek, kdy mnohé z těchto zařízení mohou být používány pro dodávku neurotransmiterů při léčbě neurodegenerativních onemocnění [22] nebo epilepsie [20].

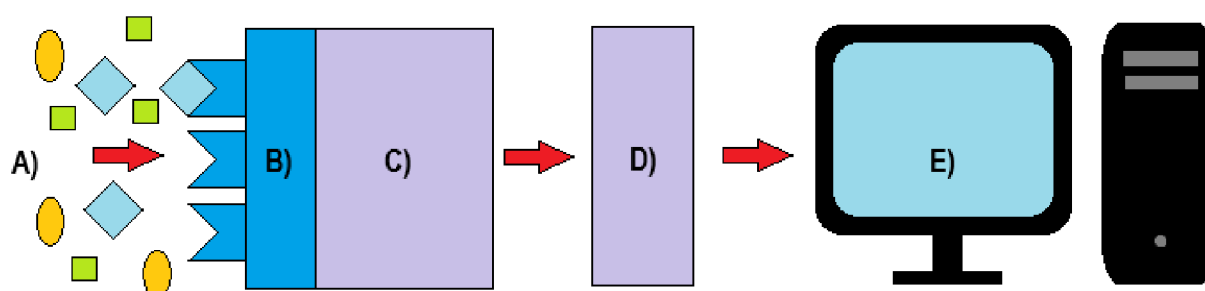
Bioelektroniku je možné vyrábět z různých materiálů. Podle požadovaných vlastností finálního produktu lze volit mezi anorganickými (nitridy a oxidy křemíku, nerezová ocel ...) i organickými materiály (deriváty polythiofenu, polydimethylsiloxan – PDMS, polyimidy apod.) [23], které mohou být dále funkcionalizované nejrůznějšími biomolekulami (proteiny, buňkami, nukleovými kyselinami, protilátkami, enzymy atd.) [2]. Přestože anorganické materiály se doposud k výrobě bioelektroniky využívaly častěji, ty organické nad nimi získaly mnoho výhod. Například jejich povrch lze poměrně snadno modifikovat různými funkčními skupinami, aby bylo dosaženo přesně požadovaných vlastností. Pro výrobu tenkých vrstev lze používat různých technik depozice z roztoku a lze využívat i materiálového tisku, což spolu s nízkou výrobní teplotou podstatně snižuje cenu finálního výrobku [24]. Mohou být flexibilní, ohebné a zároveň biokompatibilní [25]. Na rozdíl od rigidních anorganických materiálů, při jejichž implantaci může docházet ke vzniku zánětlivých reakcí a zjizvení tkáně, jsou ty organické měkké, schopny lépe se přizpůsobit. Organické polovodivé materiály se tak mohou využívat k výrobě organických elektrochemických tranzistorů či organických polem řízených tranzistorů,

kteřé jsou součástí mnoha bioelektronických zařízení, ale kromě toho také k výrobě organických světlo emitujících diod (OLED), solárních článků nebo třeba organických laserů [24].

2.1.1. Biosenzory

Biosenzory jsou analytická zařízení schopná detekovat přítomnost různých analytů ve svém prostředí. Kromě biomedicínských aplikací, kde biosenzory detekují přítomnost látek přímo v organismu či v kultivovaných tkáních, se využívají k detekci látek i v mnoha jiných odvětvích – při monitoringu životního prostředí (především vody a půdy), kontrole potravin nebo detekci plynů v dolech [26].

Biosenzory jsou často diskutovaná a používaná zařízení díky jejich unikátní schopnosti převádět biologický signál na signál, který je možné amplifikovat a snadno změřit. Součástí všech biosenzorů tedy musí být bioreceptor, převodník a detektor, většinou napojený na zobrazovací systém, viz Obr. 1. Bioreceptor se skládá z biomolekul (ale i celých mikroorganismů), které jsou navázány na povrch převodníku. Tyto biomolekuly musí být schopny velmi specificky reagovat pouze na měřený analyt a zároveň musí být i velmi stabilní, aby na daný analyt reagovaly vždy stejně. Pro tento účel se využívají například nukleové kyseliny, enzymy, antigeny a protilátky nebo celé buňky a mikroorganismy. Jakmile se analyt na molekuly bioreceptoru naváže, vzniká signál, který měří převodník. Mechanismů k zachycení biologického signálu a jeho převodu na lépe měřitelný signál je poměrně velké množství. Podle toho rozlišujeme biosenzory na elektrochemické, optické, piezoelektrické a jiné. Vzniklý signál pak putuje do detektoru, kde je zpracován a zesílen, aby mohl být zobrazen na monitoru [27].



Obr. 1 Schéma biosenzoru. A) analyt se specificky váže na bioreceptor B (imobilizovaný enzym, protilátku, celou buňku, mikroorganismus aj.). C) převodník – biologický signál je převáděn na lépe měřitelný signál (elektrický, optický, aj.). D) detektor – signál je amplifikován a zpracován. E) zobrazovací jednotka – signál je digitalizován, může být přehledně zobrazen a být dále zpracováván.

Elektrochemické biosenzory zaznamenávají změnu elektrického proudu, potenciálu nebo vodivosti, která nastává v převodníku kvůli interakci bioreceptoru s měřeným analytem. Jedná se tedy o amperometrické, potenciometrické a konduktometrické biosenzory. Amperometrické senzory se využívají například k detekci glukózy, cholesterolu, močoviny, alkoholů a aminokyselin, potenciometrické k detekci cukrů, neurotransmiterů, pesticidů nebo oxidu uhličitého a konduktometrické biosenzory k detekci těžkých kovů a některých proteinových markerů [26].

Optické biosenzory měří změnu optických vlastností v důsledku interakce bioreceptoru a analytu. Podle povahy změny se pak optické senzory rozdělují na bio- a chemiluminiscenční, fluorescenční (při vytváření fluorescenčního signálu) a kolorimetrické (při vytváření signálu v UV nebo viditelné oblasti světla). Bio- a chemiluminiscenční biosenzory se využívají

nejčastěji k monitoringu znečištění potravin a životního prostředí, například těžkými kovy. Fluorescenční biosenzory se mohou využívat k měření biologické spotřeby kyslíku (nepřímé stanovení organických látek v určitém prostředí, které jsou rozkládány pomocí vzdušného kyslíku a aerobních bakterií) a například také k měření dostupnosti vody a železa v rostlinách. Kolorimetrické senzory se pak využívají k detekci patogenů ve vodě a potravinách [26].

Piezelektrické biosenzory zaznamenávají změnu rezonanční frekvence piezelektrického materiálu, která se mění v závislosti na tom, jak se na tento povrch adsorbují nebo se z něj desorbují molekuly. Změna rezonanční frekvence se pak projeví jako změna elektrického proudu. Na podobném principu jsou založeny i pyroelektrické biosenzory, ve kterých se tvoří elektrický proud v závislosti na změně teploty. Často využívané jsou i OFET biosenzory (využívající organické polemi řízené tranzistory, viz kapitola 2.1.2), ve kterých biologická reakce vyvolává změnu vodivosti tranzistoru, která je měřena. Piezelektrické i pyroelektrické biosenzory se používají v pokročilých medicínských aplikacích, především pak v diagnostice, k detekci nukleových kyselin a imunomarkerů, a buněčným studiím. OFET biosenzory se využívají například k detekci pH krve nebo při různých klinických testech [26].

Na funkce biosenzorů jsou kladeny poměrně velké nároky. Kromě stability a vysoké specifity molekul bioreceptoru musí zařízení poskytovat reprodukovatelné výsledky s vysokou přesností, ideálně i při změně vnějších podmínek, jako je pH nebo teplota. Důležité také je, aby mohlo zařízení poskytovat výsledky co nejrychleji a okamžitě tak mohlo podat zprávu o situaci v daném místě. Měřené vzorky by tedy měly vyžadovat jen minimální (ideálně žádnou) přípravu (například zakoncentrování nebo přečištění analytu). Dále by biosenzory měly být miniaturizovatelné a přenosné, levné, a jestliže mají být použity přímo v živých organismech, i biokompatibilní [27]. Biosenzory určitě mají potenciál, aby byly využívány v běžném životě každého člověka na denní bázi, kdy by mu mohly pomoci s odhadem jeho zdravotního stavu, zabránit zbytečnému vyhazování potravin, nebo pomoci okamžitě znát stav čistoty vody, což může být užitečné například v některých zemích třetího světa, kde je čisté vody nedostatek. Aby se biosenzory mohly v běžném životě každého z nás objevovat, je zásadní především jejich cena. Tu lze významným způsobem snížit použitím organických polovodivých materiálů (viz kapitola 2.2) jako materiálu převodníku, namísto tradičních anorganických materiálů. Dobrá biokompatibilita většiny organických polovodičů navíc umožňuje i snadné využití biosenzorů v živých organismech bez imunologické odpovědi.

2.1.2. OFET

OFET, organické polemi řízené tranzistory, jsou stejně jako OECT (organické elektrochemické tranzistory) základem mnoha bioelektronických zařízení [28; 29]. Základní rozdíl mezi oběma tranzistory je v jejich stavbě, jak je patrné z Obr. 2. Zatímco u OECT je v systému přítomen elektrolyt, u OFET je řídicí elektroda (G) oddělena od organického polovodiče (OSC) pomocí dielektrika. Použitá dielektrika pak mohou být různá, používá se třeba vakuum, oxidy, polymery nebo samosestavující se monovrstvy [28]. Jako organické polovodiče se používají polymery jako polythiofen [28], P3HT (poly(3-hexylthiofen-2,5-diy)), PTAA (polytrifenylamin) [29], nebo malé organické molekuly jako pentacen [30].

OFET od svého prvního funkčního prototypu sestrojeného v roce 1986 [31] ušly dlouhou cestu. Tehdejší tranzistor využívající polythiofen jako organický polovodič a oxid křemičitý jako dielektrikum měl poměr modulace proudu mezi vypnutým a zapnutým stavem nad 100 a mobilitu nosičů náboje $10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Tento slabý výsledek dnešní OFET mnohonásobně předchází. Dosaženo bylo poměru mezi zapnutým a vypnutým stavem až 10^6 , a mobility nosičů až do několika jednotek $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [28].

OFET se často používají jako převodníky v biosenzorech, tedy články, které převádí biologický signál z organismu na měřitelný elektrický signál, protože změny na rozhraní dielektrikum-organický polovodič přímo ovlivňují transport náboje v tranzistoru [32]. Ve chvíli, kdy dojde k pozitivní nebo negativní polarizaci řídicí elektrody, nosiče náboje (elektrony nebo díry) jsou vedeny k rozhraní polovodič-dielektrikum, aby kompenzovaly náboj na rozhraní řídicí elektroda-dielektrikum. V důsledku toho se na rozhraní polovodič-dielektrikum tvoří vodivý kanál, a je-li mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou vloženo napětí, kanálem může procházet proud [28].

Důležitou vlastností OFET je kromě mobility nosičů náboje, poměru modulace nabíjecího proudu zapnutým a vypnutým stavem a nabíjecího proudu tranzistoru především prahové napětí, nutné k vytvoření vodivého kanálu, tedy napětí tranzistoru potřebného k přechodu z vypnutého do zapnutého stavu [28]. Důležitými parametry ovlivňující citlivost tranzistoru jsou pak především tloušťka filmu organického polovodiče a také jeho morfologie [28; 29; 30].



Obr. 2 Schématický náčrt OFET – polem řízeného tranzistoru, kde S představuje zdrojovou (source) elektrodu, D odtokovou (drain) elektrodou, G řídicí (gate) elektrodou a OSC vrstvu organického polovodičového filmu (organic semiconductor)

OFET byly použity například pro výrobu senzorů pro detekci DNA, RNA nebo proteinů [28; 29], ale také organických sloučenin, některých plynů jako amoniak nebo oxidy dusíku, které mohou být detekovány z hlediska kontroly životního prostředí, ale i diagnostiky vydechovaných plynů [29].

Nevýhodou OFET oproti OECT je zejména nemožnost jejich dlouhodobého fungování ve vodném prostředí. Přestože biomolekuly ve výše zmíněných biosenzorech jsou na tranzistor imobilizovány ve vodném prostředí, jsou vzápětí sušeny, aby mohlo dojít k elektrické charakterizaci. Jsou tedy omezeny na provoz v suchém stavu, a proto nejsou pro bioelektroniku tolik vhodné, jako OECT [28; 33]. Další nevýhodou je vysoké provozní napětí, jehož běžné hodnoty pro OFET jsou v řádu desítek voltů [28; 33; 34].

2.1.3. Iontronická zařízení

Iontronika je poměrně nový zvláštní oddíl bioelektroniky. Jedná se o elektronická zařízení (organické elektrochemické tranzistory (OECT), organické polem řízené tranzistory s řídicí elektrodou oddělenou elektrolytem (EGOFET), organické elektrochemické biosenzory a především iontronická dodávací zařízení – iontové pumpy), která v sobě snoubí jak elektrickou, tak i iontově-molekulární vodivost. Tuto unikátní vlastnost získala tato zařízení díky tomu, že obsahují konjugované organické polymery a polyelektrolyty, které jsou elektrické i iontově-molekulární vodivosti schopny. Výhoda tohoto spojení tkví především v tom, že

biologické systémy většinou využívají ke komunikaci a signalizaci spíše různé molekuly a ionty, elektrony pak jen velmi zřídka. Potenciál iontronických zařízení pro přenos biologických signálů a jejich převod na elektrické signály je tedy obrovský [20].

Iontronická dodávací zařízení (iontové pumpy) jsou schopná velmi kontrolovaného uvolňování nabitých biomolekul na specifických místech a ve specifických okamžicích. Jejich základ tvoří nevodivý substrát se dvěma elektrodami (většinou z organického polovodiče PEDOT:PSS) a vrstva nabitého polymeru (selektivní iontové membrány). Jestliže je mezi elektrody zařízení vloženo napětí, ionty (nabité molekuly) se mohou pohybovat ze zásobního roztoku vrstvou polymeru až do místa jejich uvolnění. Přesun pouze jednoho typu iontů do cílového místa je zajištěn selektivní iontovou membránou – polymerem s nabitými postranními řetězci. Podle náboje bočního řetězce tak membrána propouští pouze záporně nebo kladně nabité molekuly, je anion- (respektive kation-) měničová. Principiálně se jedná o elektroforetický transport nabitých molekul. Ionový proud přes membránu je kromě migrace v elektrickém poli dán i difuzí po koncentračním gradientu, kdy difuze se uplatňuje nejvíce, když není vloženo žádné napětí. Po průchodu membránou jsou nabité molekuly vedeny dál, až do místa, kde jsou ze zařízení uvolněny. Odtud difundují do okolní tkáně po směru koncentračního gradientu [20]. Důležitý je fakt, že po iontovém vodiči jsou vedeny pouze ionty, bez přítomnosti jakékoliv pomocné nebo nosné kapaliny, jak je tomu u jiných dodávacích systémů. V místě, kde transportované nabité molekuly opouštějí zařízení tak nevzniká přetlak, který by mohla způsobovat nosná kapalina, což se uplatní zejména v místech, která jsou velmi mechano-senzitivní, například při uvolňování neurotransmiterů v mozku či oblasti středního ucha [20; 21].

Zatímco nejčastěji používaným materiálem pro výrobu elektrod iontových pump je prakticky výhradně PEDOT:PSS, materiály pro výrobu iontových membrán jsou mnohem více rozmanité. Používají se jednoduché lineární materiály (například poly(vinylbenzyl chlorid), i velmi složité, mnohonásobně větvené dendritické materiály. U starších zařízení se jako kationměničová membrána používal i přeoxydovaný PEDOT:PSS [20; 21]. Lineární materiály se osvědčily jako dobré vodiče malých iontů i menších biomolekul (například i důležitých neurotransmiterů, jako GABA, glutamát či aspartát), nejsou však schopny přenosu větších iontů. Ty však mohou procházet membránami z dendritických materiálů, které tvoří větší póry. Selektivita membrán je pak dána dvěma hlavními parametry – hustotou náboje a efektivní velikostí pórů, důležité je tedy kromě náboje i geometrické uspořádání jejich molekul. Pouze membrány o dostatečné hustotě náboje mohou být iontově selektivní, efektivní velikost pórů pak hraje roli v určení výsledné mobility iontů [20]. Ač je rozmanitost materiálů používaných pro iontové membrány poměrně velká, jejich možnosti jsou považovány za limitované a je zde mnoho prostoru pro další výzkum. Nové materiály používané pro tento účel by pak měly být vysoce iontově vodivé i pro větší molekuly, stabilní ve vodném prostředí a membrány z nich vyrobené by měly být připravené metodami materiálového tisku [20].

Iontové pumpy byly už několikrát použity *in vivo*. Jedno z prvních zařízení využívající přeoxydovaný PEDOT:PSS jako iontovou membránu úspěšně dodávalo neurotransmitery do kochleji morčete [21]. Jiné zařízení bylo použito k dodávce neurotransmiteru GABA jako tišícího prostředku neuropatické bolesti přímo do kůry mozkové krys, kdy byl neurotransmiter dodáván v podstatně menších dávkách než při normální injekční léčbě, a přesto byla léčba stejně účinná a bez obvyklých problémů, jako je interakce léčiva s jinými orgány nebo neschopnost průniku léčiva přes hematoencefalickou bariéru. [20; 22]. Vzhledem k jejich povaze tkví velký potenciál iontových pump právě v dodávce neurotransmiterů a léčiv do citlivých oblastí v mozku, kde by taková zařízení mohla napomáhat při léčbě neurodegenerativních onemocnění, jako je Alzheimerova nebo Parkinsonova choroba, nebo

při neurologických poruchách, jako je epilepsie či klinická deprese. Dnes jsou tato onemocnění řešena hlavně orálním a intravenózním podáváním léků, které mohou způsobovat nežádoucí efekty při průchodu organismem [35], a udržet koncentraci těchto léčiv v účinné rovině může být velmi nesnadné. Právě s těmito a dalšími problémy by mohly iontové pumpy pomoci.

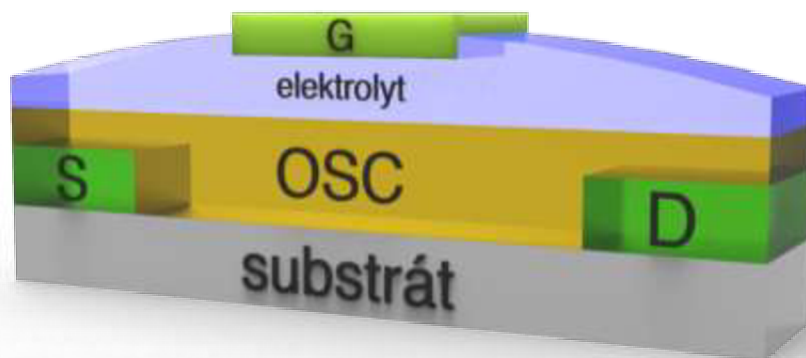
Kromě iontových pump existuje ještě několik dalších zařízení, která jsou schopna dodávky různých molekul a léčiv ve velmi malých a kontrolovaných množstvích, hodně pozornosti se věnuje například mikrofluidním zařízením [22] a mikropumpám založeným na mikroelektromechanických systémech [36]. Velkou výhodou iontových pump oproti těmto zařízením je již zmíněný minimální nebo nulový přenos nosné kapaliny, doručení určitého množství molekul s vysokou přesností i při velkých rychlostech, což umožňuje jejich použití i při dodávkách neurotransmiterů v mozku [20]. Dále jednotlivé součásti iontových pump je poměrně snadné vyrábět a miniaturizovat. Díky selektivitě membrán je zamezeno zpětnému toku iontů, a není tedy třeba využívat složitých prvků, jako jsou ventily nebo aktuátory [21]. Naopak výhodou jiných zařízení je především možnost transportu i nenabitých molekul a velkých molekul, například proteinů [20].

2.1.4. OECT

Organické elektrochemické tranzistory, OECT jsou jedny z nejdůležitějších zařízení používaných v bioelektronice a na jejich zdokonalování se pracuje už více než 35 let [33; 34]. Obrovský vědecko-technologický posun je zřejmý při srovnání parametrů prvního OECT s parametry dnes běžných tranzistorů. První OECT s polypyrrolem, jakožto organickým vodivým polymerem, byl sestaven v roce 1984. Provozní frekvence tohoto OECT byla 0,1 Hz a jeho transkonduktance 0,1 mS. Oproti tomu vzrostla frekvence dnešních OECT využívajících PEDOT:PSS téměř o čtyři řády, transkonduktance pak vzrostla asi stopadesátkrát [33].

Hlavním rozdílem mezi OECT a OFET je fakt, že OECT vždy obsahují elektrolyt. Díky tomu může tento tranzistor reagovat nejenom na přenos elektronů ale i iontů, které jsou živými systémy často využívány. Také je díky elektrolytu kompatibilní s vodným prostředím [33]. Kromě elektrolytu se OECT skládá ze tří elektrod, kde zdrojová a odtoková elektroda jsou propojeny kanálem z organického polovodiče, zatímco řídicí elektroda je od nich oddělena pomocí elektrolytu [33]. Schématický náčrt zařízení je na Obr. 3. Jak již bylo zmíněno, prvním polymerem použitým jako organický polovodič byl polypyrrol [37], použity ale byly i další organické polovodiče, jako polykarbazol [38], polythiofen [39] a polyanilín [40], nicméně dnes asi nejpoužívanějším polymerem je jeden z derivátů polythiofenu, PEDOT:PSS [33].

Elektrický proud mezi zdrojovou (S) a odtokovou (D) elektrodou se v OECT tvoří na principu elektrochemického dopování. Pokud je na řídicí (G) elektrodě nulové předpětí, mezi zbývajícími dvěma elektrodami může téct elektrický proud, je-li odtoková elektroda vhodně polarizována. Jakmile je ale na řídicí elektrodu vloženo kladné napětí, kanál se uzavírá a kationty z elektrolytu vstupují do vrstvy organického polovodiče, kde kompenzují negativně nabitě ionty polymeru (u PEDOTU:PSS kompenzují negativně nabitě PSS jednotky). U organického polovodiče tedy dochází k takzvanému dedopování a vodivost kanálu se tím snižuje [33] viz Obr. 4. OECT je schopné převádět iontový proud na elektrický díky tomu, že při interakci zařízení s ionty v okolí klesá hustota kladných nosičů náboje což vede k poklesu elektrické vodivosti kanálu [33].



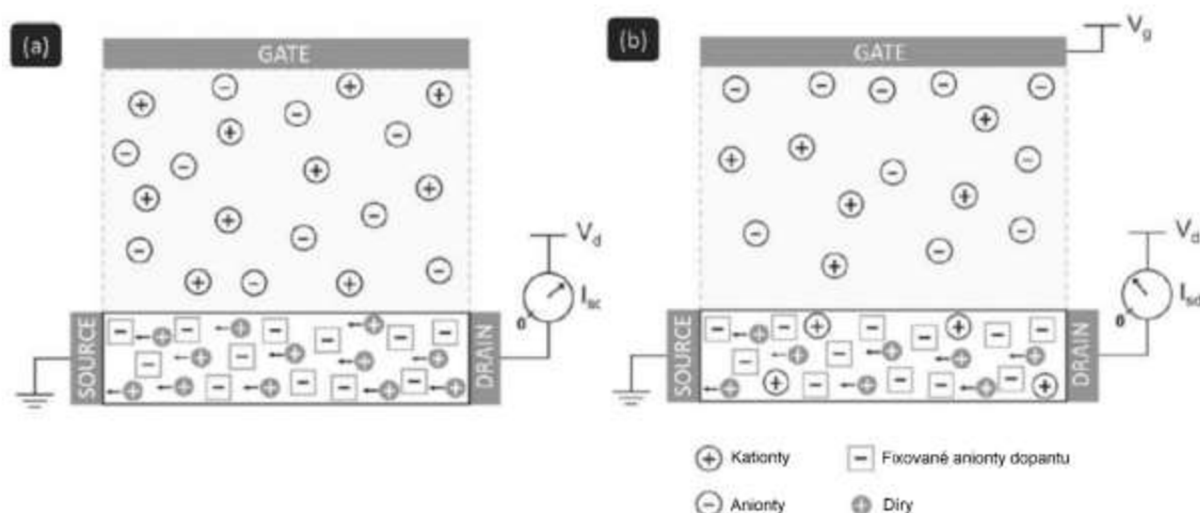
Obr. 3 Schématický náčrt organického elektrochemického tranzistoru (OECT), kde S představuje zdrojovou (source) elektrodu, D odtokovou (drain) elektrodu, G řídicí (gate) elektrodu a OSC vrstvu organického polovodičového filmu (organic semiconductor)

Důležitou vlastností OECT je jejich schopnost amplifikovat signál. Čím lepší je tato schopnost, tím vyšší citlivost, nižší limity detekce a tím lepší poměr signálu a šumu lze u daného OECT očekávat. Účinnost, s jakou je zařízení schopné signál amplifikovat, se zjišťuje vypočítáním transkonduktance, tedy schopnosti zařízení převádět napětí na elektrický proud. Transkonduktanci lze po měření základních charakteristik OECT vypočítat podle rovnice (1), kde g_m je transkonduktance, I_d je proud procházející odtokovou elektrodou a V_d je napětí řídicí elektrody [33].

$$g_m = \frac{\Delta I_d}{\Delta V_d} \text{ [S]} \quad (1)$$

Přestože OECT v minulosti nebyly známé pro vysoké hodnoty transkonduktance ve srovnání se svými anorganickými protějšky, v současnosti dosahují hodnot významně vyšších. Například Khodagholy se svým týmem sestrojil OECT na bázi PEDOT:PSS stabilizovaného ethylenglykolem a DBSA, jehož transkonduktance dosahovala hodnot v řádech jednotek mS [41]. Některá OECT jsou také schopna pracovat již při velmi nízkém napětí, což je důležité zejména při dlouhodobém měření citlivých biologických vzorků [33]

OECT je možné vyrábět mnoha metodami, z nichž většina využívá toho, že organické polovodiče, především pak PEDOT:PSS, jsou veskrze snadno zpracovatelné. Díky nízkým výrobním teplotám a možnosti vytváření tenkých vrstev používaných polymerů z roztoku [24] je možné využít velmi levných výrobních metod relativně nenáročných na provedení. Asi nejčastěji používanou metodou přípravy OECT, použité také v této práci, je rotační lití, při kterém se definovaně tenký film vytvoří pomocí odstředivé síly působící na roztočený substrát, na který bylo nanášeno určité množství roztoku polymeru. Elektrody pak mohou být nanášeny na vytvořený film, nebo (jako v této práci) je nejdříve vytvořena platforma s elektrodami (například pomocí vakuového napařování), a na vzniklou platformu je teprve nanášena vrstva organického polymeru rotačním litím. Dalšími možnými technikami jsou síťotisk, inkoustový tisk, *in situ* polymerizace a namáčecí techniky [33].



Obr. 4 Elektrochemické dopování OECT. (a) na zdrojovou elektrodu (GATE) není vloženo napětí. Mezi zdrojovou (SOURCE) a odtokovou (DRAIN) elektrodou teče elektrický proud. (b) na řídicí elektrodu je vloženo kladné napětí. Kationty z elektrolytu přecházejí do struktury organického polovodiče, aby kompenzovaly negativní náboj dopantu polovodiče, což vede ke snížení vodivosti polymeru [33].

Díky nízkému napětí, při kterém jsou OECT schopna pracovat, jsou tato zařízení vhodná pro výrobu nositelné elektroniky, a to buďto v kontaktu přímo s tkání nebo pouze s pokožkou. Taková elektronika je schopna monitorovat některé základní životní funkce, a v případě, že je v kontaktu pouze s pokožkou, zcela neinvazivním způsobem. Nízké provozní napětí umožňuje využívat přenosné nízkoenergetické zdroje energie, výhodou je i celková nekomplikovanost uspořádání tohoto zařízení [33]. OECT jsou dále vhodné pro využití jako enzymatické biosenzory [33], tedy senzory využívající enzymy k nepřetržitému i jednorázovému monitoringu hladiny různých analytů v organismu. Asi nejznámějším příkladem takového senzoru jsou zařízení měřící hladinu cukru v krvi, využívaného především diabetiky. Všechny tyto senzory využívají enzym glukózooxidáza, který redukuje glukózu na kyselinu glukonovou za produkce peroxidu vodíku. Kvantifikace glukózy v krvi pak probíhá právě měřením koncentrace vzniklého peroxidu vodíku, nebo sledováním poklesu koncentrace glukózy v krvi [33]. Díky takovému kontinuálnímu měření diabetici mohou včas zaznamenat změnu hladiny glukózy ve své krvi a ihned na tuto změnu reagovat, díky čemuž jsou schopni vést relativně normální život bez mnoha omezení, se kterými by se jinak dennodenně museli potýkat. Další z možných využití OECT je pro senzory měřící hladinu laktátu (nejčastěji v potu), jakožto markeru několika onemocnění včetně rakoviny, ale i indikátoru fyziologické odpovědi na cvičení a pohyb, dále pro senzory měřící hladinu tyrosinu, kyseliny močové, askorbové, dopaminu, adrenalinu a mnohé další [33].

2.2. Organické polovodiče

Přestože anorganické polovodiče jsou plošně využívány v mnoha různých odvětvích včetně bioelektroniky, některé parametry jejich výroby, jako jsou vysoké nároky na čistotu a energii, a některé jejich vlastnosti, jako tvrdost, rigidita a celková neslučitelnost s živými organismy, je znevýhodňují oproti těm organickým [42]. Na povrchu organických polovodičů se také netvoří vrstva nevodivého oxidu, jsou-li vystaveny vzduchu (jak je to běžné u anorganických polovodičů) [43]. Proto jsou od 40. let minulého století, kdy byly objeveny, organické polovodiče stále zkoumány a počet jejich aplikací neustále roste [42; 44].

Organické polovodiče v sobě kombinují mechanicko-chemické vlastnosti organických sloučenin a elektrické vlastnosti polovodivých materiálů [44]. Obecně je možné je rozdělit do dvou skupin – konjugované organické malé molekuly a konjugované polymery. Mezi malé molekuly patří například hexathiapentacen (HTP), TIPS–pentacen nebo perylothifen (PET) [45], mezi polymery pak PEDOT:PSS, P3HT, polypyrrol a mnohé další.

Přestože jednotlivé organické polovodivé materiály se od sebe navzájem mohou strukturně poměrně dost lišit, většinou se vyznačují π -konjugovaným systémem dvojných vazeb a spojením jednotlivých molekul nekovalentními silami. Zatímco jednotlivé atomy anorganických polovodičů jsou spolu spojeny pevnou kovalentní vazbou, v těch organických jsou spojeny pouze slabými nekovalentními vazbami, především pak van der Waalsovými silami a vodíkovými můstky. Kvůli tomu jsou nosiče náboje lokalizovány v určitém počtu molekul nebo určitých segmentech polymerních řetězců. Zároveň ale v důsledku konjugovaného systému dvojných vazeb mezi kovalentně vázanými atomy uhlíku dochází k delokalizaci nosičů náboje. Kvůli těmto dějům se přenos náboje v organických polovodičích vysvětluje třemi různými mechanismy – takzvaným přeskokovým transportem, pásovým transportem a teorií mnohonásobného zachycení a uvolnění [44].

Přeskokový transport se vyskytuje u amorfních organických polymerů, které mají ve svých řetězcích prostorové nebo energetické poruchy (například PEDOT), v důsledku čehož jsou jejich nosiče náboje lokalizovány vždy pouze v určitých místech. Aby se náboj mohl pohybovat řetězcem, musí jeho nosič vždy přeskočit z jednoho takového místa na druhé. K přeskoku může docházet jen tehdy, když se vlnové funkce dvou míst překrývají a může tak mezi nimi dojít k tunelování (tzn. jevu, při kterém částice s určitou energií prochází bariérou o vyšší energii). Pokud nosič náboje přeskočí z místa o vyšší energii do místa o nižší energii, dochází k emisi fononu, a jestliže přeskočí z místa o nižší energii do místa s vyšší energií, dochází k jeho absorpci. Tento přesun nosičů náboje je také do značné míry ovlivňován teplotou – mobilita nosičů náboje se snižující se teplotou klesá [44].

K pásovému transportu dochází především v krystalech s vysoce delokalizovanými nosiči náboje. Díky faktu, že některé malé organické molekuly mají mnohem vyšší pohyblivost nosičů náboje než polymery, vykazují podobný transport těchto nosičů jako kovy. Pohybují se ve formě delokalizovaných rovinných vln v širokých pásech a mohou se tedy posouvat na mnohem větší vzdálenosti než nosiče při přeskokovém transportu. Pohyblivost nosičů náboje může být snižována vibracemi krystalové mřížky a dalšími defekty, které se v těchto krystalech přirozeně objevují. Do jisté míry je ale lze zmírnit snížením teploty [44].

Teorii mnohonásobného zachycení a uvolnění se popisuje transport nosičů náboje u organických polovodičů tvořících polykrystalické filmy. Molekuly těchto materiálů jsou v polykrystalických filmech pravidelně uspořádány a delokalizované orbitály sousedních molekul se překrývají, čímž se přenos nosičů náboje mezi jednotlivými molekulami výrazně usnadňuje oproti amorfním polymerům. Předpokládá se, že většina nosičů je lapena v lokalizovaném stavu, a k jejich transportu dochází pouze v rozšířeném stavu. Počet nosičů náboje v systému, které mohou vést elektrický proud, závisí na teplotě a energetickém rozdílu mezi lokalizovaným a rozšířeným stavem. Pokud je energie lokalizovaného stavu jen o málo nižší než určitá hranice mobility, chová se lokalizovaný stav jako jakási past, ze které ale nosiče náboje ještě mohou uniknout pomocí tepelné excitace. Pokud je ale energie lokalizovaného stavu podstatně nižší než hranice mobility, nosiče již uniknout nemohou [44].

Důležitým prvkem ve zvyšování vodivosti organických polovodičů je jejich oxidačně-redukční dopování, kdy právě dopování způsobuje dramatické změny v jejich elektronické struktuře do té míry, že dopovaný a nedopovaný organický polovodič se chová téměř jako úplně jiný

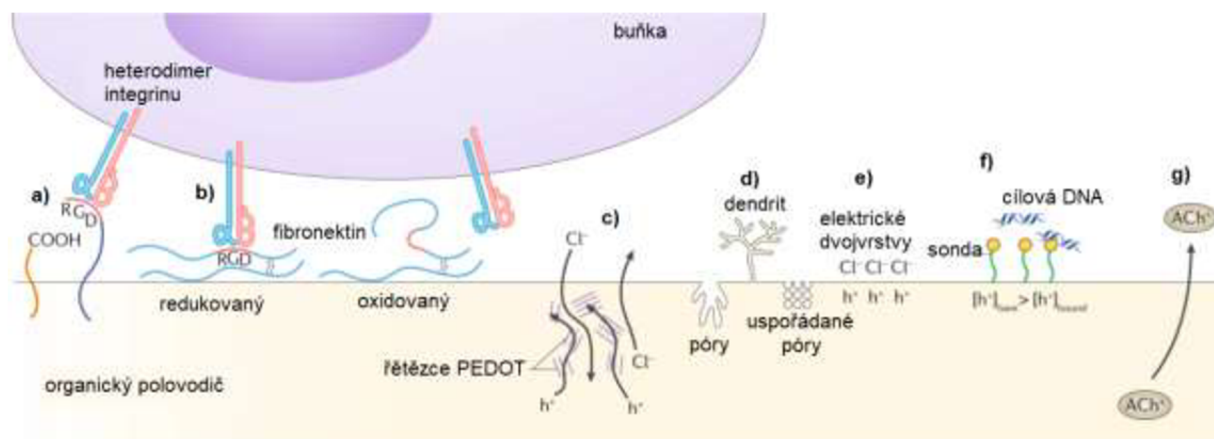
materiál [43]. Konjugované polovodiče se vyznačují buďto vysokou elektronovou afinitou nebo nízkým ionizačním potenciálem. Polovodiče s vysokou elektronovou afinitou jsou akceptory elektronů a je snadné je redukovat, tedy negativně dopovat (n-dopované materiály). Naopak polovodiče s nízkým ionizačním potenciálem jsou donory elektronů a snadno se oxidují, tedy pozitivně dopují (p-dopované materiály). Přebytek náboje v molekule materiálu vzniklý dopováním je pak lokalizován v jednom určitém místě, které je charakteristické změnou délky vazby oproti neutrální molekule. Tento defekt se nazývá pozitivní nebo negativní polaron, popřípadě bipolaron (při dvojmocném náboji) [43]. Vodivost silně redukovaných organických polovodičů se pohybují okolo jednotek $S \cdot cm^{-1}$, zatímco vodivost silně oxidovaných polovodičů dosahuje až několika tisíc $S \cdot cm^{-1}$ [43].

Další důležitou vlastností organických polovodičů je jejich smíšená vodivost – některé jsou schopné vést jak elektrony, tak i ionty. Protože signalizace živých systémů probíhá spíše pomocí iontů a větších molekul než pomocí elektronů, je smíšená vodivost organických polovodičů jednou z jejich klíčových vlastností pro využití těchto materiálů v bioelektronice. Organické materiály jsou většinou vázány na jiné anionty nebo kationty (podle toho, jestli jsou n- nebo p- dopované), aby navenek zůstaly elektroneutrální, kdy polovodič je s těmito protionty spojen pouze slabými nekovalentními vazbami. V tenké vrstvě takto dopovaného polovodiče v rozpouštědle jsou pak pohyblivé jak elektronické, tak i iontové nosiče náboje a dochází ke smíšené vodivosti. Organický polovodič, který je v kontaktu s živou tkání je tak schopný nejenom transportu elektrického náboje, ale také transportovat a v některých případech i uvolňovat ionty a nabitě biomolekuly [43].

Možnosti komunikace mezi povrchem organického polovodiče a živé buňky jsou znázorněny na Obr. 5. Přestože mnohé organické polovodiče jsou považovány za biokompatibilní, někdy tato biokompatibilita není dostatečná pro určité typy buněk s většími nároky na své prostředí [43; 46; 47]. Pro tyto a mnohé další účely lze povrch organických materiálů upravovat – velmi časté je navázání proteinů extracelulární matrix, jako je kolagen, fibronectin nebo RGD peptid, sekvence arginin (R) – glycin (G) – kyselina asparagová (D). Tyto biomolekuly mohou být snadno navázány na povrch polovodiče kovalentní nebo iontovou vazbou, zvýšit tak adhezi buněk na povrchu polovodiče a umožnit buňkám tvorbu přirozených shluků a tkání. Ke zvýšení adheze mezi buňkou a povrchem polovodiče je možné také tento povrch upravit chemicky, například navázáním COOH skupiny, viz Obr. 5, část a). Zajímavou možností dynamického sledování adheze buněk jsou redoxní spínací mechanismy. Biomolekula navázaná na povrch polovodiče může změnit svoji konformaci v závislosti na tom, zda je povrch polovodiče v oxidovaném nebo redukovaném stavu, kdy buňka se může vázat pouze na jednu z těchto konformací dané biomolekuly, jako na Obr. 5, část b). Na Obr. 5 v části c) a d) je znázorněno, jak je možné pomocí různých nano- a mikrostrukturálních elektrod na povrchu polovodiče monitorovat funkce buněk. Tyto struktury (elektrody) musí mít velkou objemovou kapacitanci, což umožní vyladění impedance a vodivosti v závislosti na koncentraci iontu. Filmy některých organických polovodičů, které nejsou porézní, mohou tvořit elektrické dvojrstvy, pomocí kterých lze velmi přesně kontrolovat buňky změnou místní iontové síly, viz Obr. 5, část e). Elektrické dvojrstvy mohou být funkcionalizované rozpoznávacími molekulami, například DNA sondami v části f), které jsou schopny specificky vázat určitý ligand (na Obr. 5 úsek DNA), což změní objemovou kapacitanci dvojrstvy, kterou je možné velmi přesně měřit. Organické polovodiče se smíšenou iontovou a elektrickou vodivostí jsou schopny transportu a uvolnění nabitých molekul do okolního prostředí, kdy tyto molekuly následně mohou ovlivnit okolní tkáň, viz Obr. 5, část g) [43].

Jednou z klíčových vlastností organických polovodičů je i jejich měkkost a pružnost [46; 47]. Díky tomu, že Youngův modul pružnosti organických polovodičů je velmi blízký živým tkáním

[48] může být bioelektronika z těchto materiálů vyrobena takovým způsobem, že se nejenom přizpůsobí tvaru vnitřních orgánů, ale může se spolu s nimi například i roztahovat a smršťovat, přizpůsobovat se orgánovým pohybům. Díky měkkosti těchto materiálů je méně pravděpodobné, že by po jejich implantaci způsobily poranění a zánět okolní tkáně, jak se tomu může stát u tvrdých a nepoddajných anorganických zařízení. Díky možnosti vyrábět zařízení z organických polovodivých materiálů jednoduchými metodami depozice z roztoku (3D tisk, elektrostatické zvlákňování, mokré zvlákňování, rotační lití...) je možné tvořit jak velmi tenké transparentní filmy pro tvorbu flexibilních elektrod nebo ultratenkých fólií sloužící jako chytré tetování, tak i složitější 3D mikro- a nanostruktury [49; 50; 51].

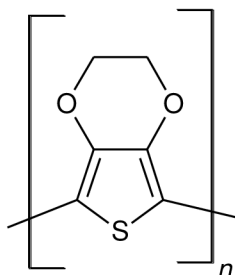


Obr. 5 Možnosti komunikace mezi povrchem organického polovodiče a buňkou [43]. V části a) je znázorněna chemická funkcionalizace a funkcionalizace peptidem povrchu organického polovodiče k navýšení adheze mezi oběma povrchy. V části b) je znázorněno navázání buňky pomocí redoxního spínacího mechanismu. V části c) a d) je vidět možnosti sledování funkce buněk skrze nano- a mikrostrukturální elektrody. V části e) jsou zakresleny elektrické dvojvrstvy neporézních polovodivých materiálů, které mohou buňky monitorovat pomocí změny iontové síly, nebo (v části f) které lze funkcionalizovat pro navázání konkrétních ligandů. V části g) je znázorněný transport a uvolnění iontu z materiálu polovodiče se smíšenou vodivostí.

2.2.1. PEDOT

Vedoucí místo na poli organických polovodivých materiálů pro využití v bioelektronice dnes zaujímá PEDOT (poly(3,4-etylendioxythiofen)), jeden z mnoha derivátů polythiofenu, který je pro své vodivé vlastnosti znám a využíván asi 40 let. Jeho strukturální vzorec je vidět na Obr. 6. PEDOT byl poprvé polymerizován v roce 1988 a od té doby se díky svým vlastnostem drží v popředí zájmu [52].

PEDOT se vyrábí oxidativní polymerizací svého monomeru (EDOT). Ten při této oxidaci ztrácí dva elektrony a výsledný polymer je pak typicky kladně nabitý. Jedná se o tmavě modrý polymer, který je sám o sobě velmi stabilní, ale také špatně rozpustný, proto je nutné ho pro tvorbu tenkých vrstev modifikovat protiiontem. Jako protiionty se využívají vysokomolekulární látky se záporným nábojem, které pak s PEDOT tvoří stabilní koloidní disperze [52].



Obr. 6 Organický polovodivý polymer PEDOT

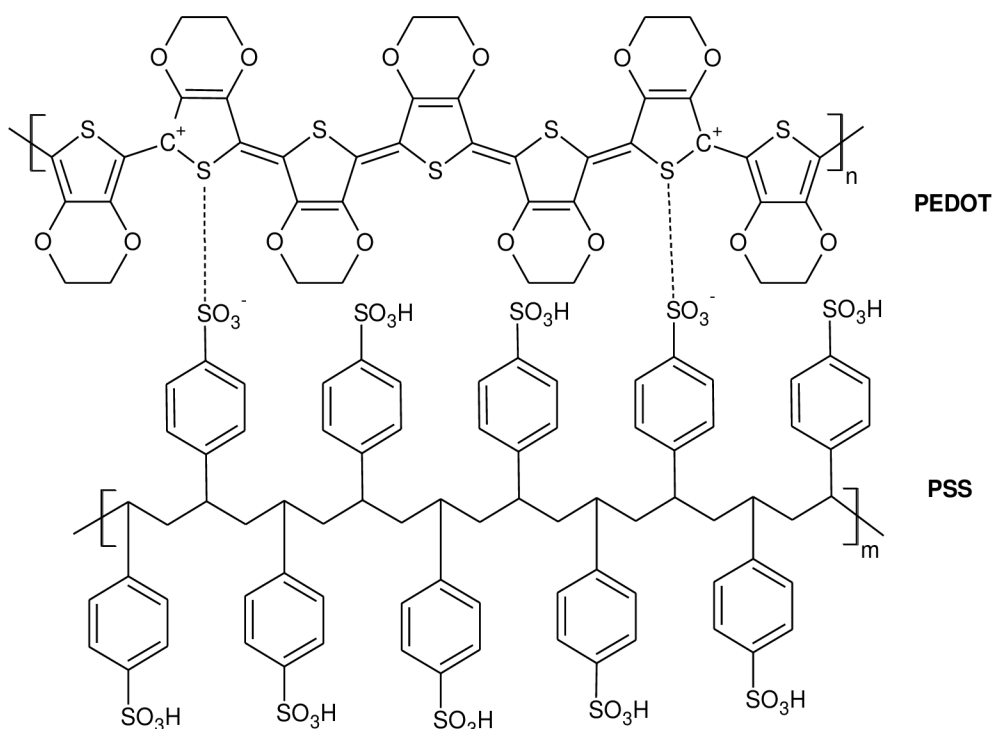
Právě ve výběru protiiontu se skrývá obrovská variabilita polymeru PEDOT. Podle vlastností vybraného protiiontu je možné upravovat vlastnosti výsledného polymeru. Díky tomu se různé kompozity PEDOT používají v mnoha rozličných odvětvích, kromě bioelektroniky je to také výroba obalových fólií, a hlavně organické fotovoltaiky (OPV). Z tenkých vrstev různě dopovaného PEDOT a ITO (oxid india a cínu) se dnes již běžně vyrábějí organické světelné diody (OLED) a elektrochemické světlo emitující články (LEEC) [52; 53]. Při použití v bioelektronice se změnou protiiontu usiluje zejména o zvýšení vodivosti a stálosti polymeru ve vodném prostředí, ale také o zvýšení jeho biokompatibility, především pak ovlivněním toxicity, porosity, hydrofilicity nebo drsnosti.

2.2.2. PEDOT:PSS

PEDOT:PSS je komerčně dostupný jako tmavě modrá vodná disperze a v současnosti je jedním z nejpoužívanějších a nejstudovanějších organických vodivých polymerů. S úspěchem už byl použit například v biosenzorech, neurálních elektrodách nebo ve tkáňových (konkrétně srdečních) náplastech [52; 54].

Protiion k polymeru PEDOT zde tvoří PSS (polystyrensulfonát), sulfonovaný polystyren, jehož použití řeší především problém se špatnou zpracovatelností samostatného polymeru PEDOT. Jeho záporně nabitě řetězce kompenzují kladné náboje na řetězcích PEDOT [46], viz Obr. 7. Tato disperze pak zůstává stabilní celé měsíce až roky a umožňuje používání celé řady nanášecích technik, jako rotační lití, doctor blanding, dip coating, sítotisk nebo tisk na 3D tiskárnách [52], což jsou techniky zásadně snižující náklady na výrobu daných produktů. PEDOT:PSS po určitých úpravách může dosahovat stejně dobrých vlastností (vodivosti, optické transparentnosti), jako dnes běžně používaný, avšak drahý a rigidní anorganický materiál ITO. PEDOT:PSS je však navíc také flexibilní, roztahitelný a poměrně biokompatibilní [55].

Velmi dobrá zpracovatelnost vodných disperzí PEDOT:PSS však přináší – zejména při využití v bioelektronice – i značnou nevýhodu. Tenké vrstvy vytvořené z této disperze jsou ve vodném prostředí nestabilní, velice snadno degradují a dochází ke změně i dalších jejich vlastností, z nichž zásadní je především velký propad vodivosti [55]. Proto bylo vyvinuto mnoho různých technik pro zvýšení stability PEDOT:PSS ve vodném prostředí a také zvýšení jeho vodivosti a biokompatibility.



Obr. 7 Organický polovodivý polymer PEDOT:PSS

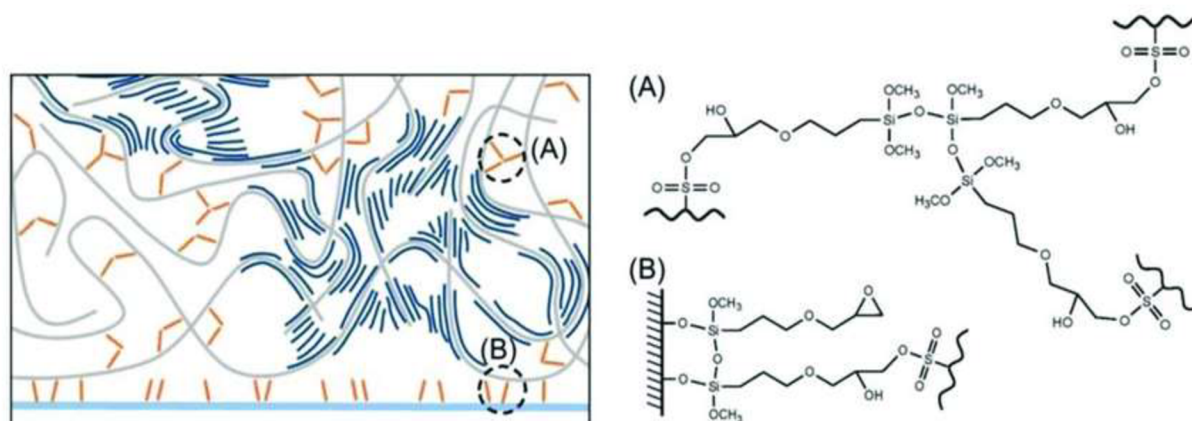
2.2.3. Možnosti vylepšení vlastností PEDOT:PSS

Jako typická hodnota vodivosti vrstvy PEDOT:PSS vzniklé rotačním litím se udává $0,1-1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [56], kdy je tato hodnota silně závislá na morfologii, tloušťce, mikrostruktuře vrstvy a také počtu záporných protiiontů. Tuto hodnotu se v posledních letech daří navýšit až na $3\,000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ různými metodami sekundárního dopování, síťování či ošetření připravených vrstev polymeru [56]. Sekundární dopování může kromě vodivosti napomoci i ke zvýšení biokompatibility. PEDOT:PSS sice představuje pro živé buňky vhodnější prostředí než čistý PEDOT, nicméně ani na PEDOT:PSS některé buňky nevykazují správnou morfologii či přirozený pohyb, kde obojí jsou faktory nutné k zajištění normálního chování buněk ve styku s bioelektronikou, a tedy i k získání nezkrácených výsledků [57].

Jednou z možností, jak zvýšit stálost tenkých vrstev polymeru PEDOT:PSS ve vodném prostředí je použití síťovacího činidla (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilanu, neboli GOPS. GOPS, podobně jako jiná methoxysilanová činidla, nejenže velmi účinně chrání vytvořené tenké vrstvy PEDOT:PSS před degradací ve vodném prostředí a zabraňují jejich delaminaci ze substrátu, ale zároveň jim propůjčují i pružnost [46; 58]. Pružnost je pak velmi žádanou vlastností například u „pružné elektroniky“ (stretchable electronics), což mohou být například elektronická zařízení v přímém kontaktu s kůží nebo orgány jako srdce nebo plíce, které se neustále smršťují a natahují.

Vysoká úspěšnost síťování pomocí činidla GOPS tkví v poměrně velké reaktivitě methoxysilanových skupin ve vodném prostředí. Tyto skupiny pak podléhají kondenzaci vyvolané zvýšenou teplotou a vytváří silanoly, které dále v nadbytku vody vytváří velmi stabilní siloxanové vazby s hydroxylovými skupinami, tedy i mezi různými methylsiloxanovými skupinami činidla a také skleněným substrátem, čímž vzniká odolná zesíťovaná struktura [46], viz Obr. 8. Jedním z možných mechanismů ukotvení polymeru PEDOT:PSS v této struktuře je snadná reakce benzensulfonové kyseliny obsažené v každé molekule protiiontu PSS

s epoxidovým kruhem molekuly GOPS. PEDOT:PSS je tedy chráněn jak před rozpuštěním ve vodném prostředí, tak i před delaminací ze substrátu [46].



Obr. 8 Schéma polymeru PEDOT:PSS síťovaného činidlem GOPS [33]. Na obrázku vlevo jsou přerušovanou čarou vyznačena místa, ve kterých GOPS interaguje: síťovací činidlo (hnědé krátké linky) reaguje s jinými molekulami GOPS (A) a s jednotkami PSS (šedé dlouhé linkie) (B) a se skleněným substrátem (B), ne však s řetězcí PEDOT (tmavě modré linkie).

V pravé části schématu lze vidět v (A): vazbu mezi třemi molekulami GOPS a mezi $-SO_3H$ skupinou PSS a epoxy kruhem GOPS. (B): vazba methoxysilanové skupiny GOPS na hydroxylovou skupinu skleněného substrátu.

Reakce síťovacího činidla GOPS s PSS bohužel také způsobuje značný pokles především iontové, ale i elektrické vodivosti připravených tenkých vrstev. Tento pokles je tím větší, čím více síťovacího činidla je do vrstev přidáno až do určité koncentrace GOPS, kdy už se více molekul síťovacího činidla nemůže navázat (asi 1 v/v % GOPS [46]). Pokles iontové vodivosti potvrzuje, že GOPS reaguje především s PSS skupinami, mezi kterými také dochází k pohybu iontů. GOPS zde působí jako jakýsi izolant mezi jednotlivými vodivými zrny PEDOT:PSS, kvůli čemuž už po přidání velmi malých koncentrací síťovacího činidla vodivost vrstvy klesá (po přidání 0,1 v/v % síťovacího činidla vodivost klesne o jeden řád [46]). Tento problém však lze do jisté míry řešit použitím PEDOT:PSS o vyšším obsahu jednotek PSS [46], možné je také použití dalších dopovacích činidel, jako ethylenglykol nebo dimethylsulfoxid [56]. Méně snadno řešitelnou nevýhodou však představuje vyšší teplota, kterou je potřeba na vzorky s GOPS aplikovat, aby bylo síťování úspěšné v co největší míře. Tato teplota (140 °C [46]) hned několikrát převyšuje teplotu únosnou pro živé buňky a znemožňuje tak jejich přítomnost v této fázi výroby.

Kromě metoxysilanových síťovacích činidel byl ke stejnému účelu použit s úspěchem i divinylsulfon (DVS). DVS je poměrně široce využívaným síťovacím činidlem pro různé biomolekuly, za zmínku stojí například velmi úspěšné síťování kyseliny hyaluronové za vzniku hydrogelu, dnes používanému v mnoha biomedicínských aplikacích, jako materiál sloužící pro prevenci pooperačních srůstů či augmentaci tkání [59; 60]. Jedná se o činidlo, které je schopné díky dvěma vysoce reaktivním vinylovým skupinám i za laboratorní teploty dobře reagovat s alkoholy, aminy, thioly a fenoly [61].

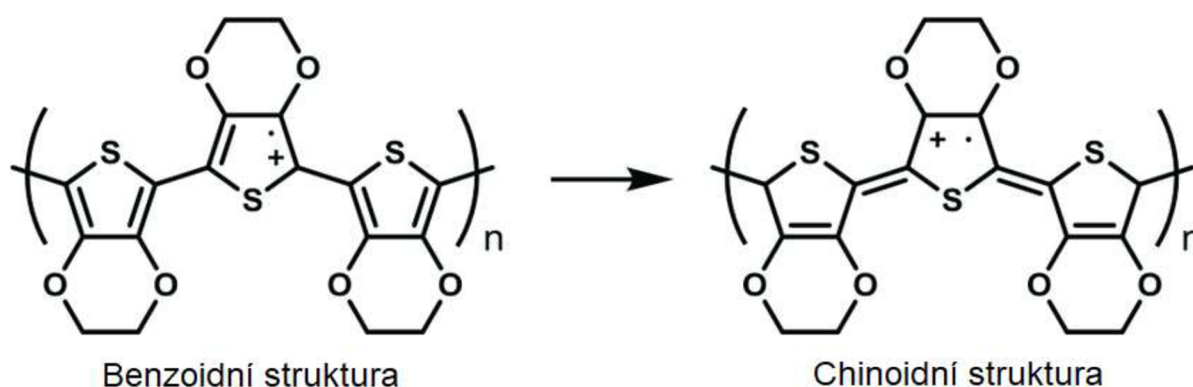
Síťování PEDOT:PSS pomocí DVS je velmi zajímavé nejen díky dobré odolnosti vzniklých tenkých vrstev vůči vodnému prostředí, ale také díky tomu, že na rozdíl od GOPS nemá negativní účinek na vodivost polymeru, a také díky možnému síťování pouze za laboratorní teploty. Takovéto síťování za laboratorní teploty proběhne asi za 14 hodin, je-li ale nutné

proces urychlit, je možné zasítování dosáhnout už za 1 hodinu, a to zvýšením teploty asi na 50 °C [56].

Dalším z často používaných způsobů zvýšení vodivosti a biokompatibility PEDOT:PSS je inkorporace cenově i komerčně dostupných vyšších glykolů, jako ethylenglykol. Zvýšení vodivosti pomocí ethylenglykolu má tři důvody: vymytí přebytečných PSS jednotek, kdy PSS anion má izolační účinky a snižuje tak vodivost PEDOT, zvýšení hustoty nosičů náboje a modifikace vazby elektron – fonon [62; 63]. PEDOT:PSS, podobně jako jiné organické polovodiče, vykazuje silnou vazbu elektron – fonon, kvůli které mají nosiče v těchto materiálech poměrně nízkou pohyblivost, především pak při pokojových teplotách. Zatímco u anorganických polovodičů vazba elektron – fonon nehraje významnou roli, u těch organických ovlivňuje vodivost zcela zásadním způsobem, kdy právě inkorporace ethylenglykolu umožňuje elektrony a fonony oddělit [62]. Kvůli silné vazbě elektron – fonon v PEDOT:PSS je mechanismus zvýšení jeho vodivosti popisován pomocí polaronového modelu.

Polaron je kvazičástice tvořená vázaným stavem elektronu a oblaku fononů. Fonony jsou analogií k fotonům, jedná se o vibrační kvantum šířící se krystalovou mřížkou. Vzniká, když elektron interaguje s ionty nebo atomy krystalové mřížky a šíří se krystalem [64]. Dvě takovéto kvazičástice, které jsou spolu vázané, tvoří bipolaron [65].

Náboj je v PEDOT řetězci uchovávan ve formě polaronů a bipolaronů, kdy oboje částice jsou schopny vést elektrický proud podél řetězce. Po ošetření tenké vrstvy ethylenglykolem dochází ke změně uspořádání PSS jednotek a řetězce PEDOT pak mohou přecházet na uspořádanější konformaci – neuspořádaná, „cívková“ (coil) konformace se mění na uspořádanější konformaci „rozvolněné cívky“ (expanded coil). Díky vzniku uspořádanější struktury se zvýší i počet polaronů a bipolaronů a tím i hustota nosičů náboje ve vytvořených tenkých vrstvách [62]. Toto zvýšení počtu polaronu a bipolaronů je spojené s přechodem mezi benzoidní a chinoidní strukturou PEDOT:PSS, kdy neuspořádaná cívková konformace preferuje benzoidní strukturu a rozvolněná cívková preferuje chinoidní strukturu, viz Obr. 9. Změna benzoidní struktury v chinoidní způsobí přechod polaronů na bipolarony a tedy i větší delokalizaci náboje. Bipolarony se ve vodivých polymerech pohybují až o dva řády rychleji než polarony a při zvýšení jejich počtu dochází k významnému navýšení vodivosti polymeru [62].



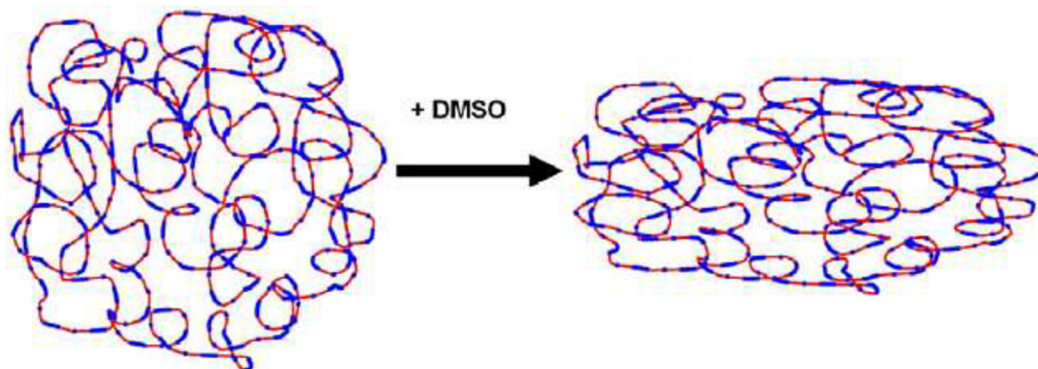
Obr. 9 Benzoidní (vlevo) a chinoidní (vpravo) struktura PEDOT:PSS [33]

Pro zvýšení vodivosti PEDOT:PSS je možné ethylenglykol buď přidat do roztoku polymeru, nebo do ethylenglykolu namáčet až připravené tenké vrstvy, popřípadě lze i obě techniky kombinovat. Při přidání rozpouštědla do roztoku polymeru bylo dosaženo hodnot vodivosti okolo 700 S·cm⁻¹, kdy se vodivost zvyšuje úměrně zvyšování koncentrace ethylenglykolu

v roztoku asi až do 3–4 v/v % [62; 66]. Po překročení této koncentrace vodivost polymeru zůstává konstantní [66], nebo dokonce klesá [62]. Tento pokles (stagnace) vodivosti je pravděpodobně způsoben oddálením řetězců polymeru vlivem přebytečného množství rozpouštědla, což zvýší celkový odpor polymeru [62]. Nicméně při přidání vhodného množství rozpouštědla a jednoduchým ošetřením vzniklých tenkých vrstev polymeru ethylenglykol již při laboratorní teplotě zlepšuje pohyblivost i hustotu nosičů náboje a zvyšuje celkovou vodivost vrstvy až na hodnoty okolo $1\,000\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (při kombinaci přidání 6 v/v % ethylenglykolu do roztoku polymeru a ošetření vzniklých vrstev ponořením do ethylenglykolu na 30 minut) [66].

Ethylenglykol kromě vodivosti také navyšuje stálost tenkých vrstev PEDOT:PSS ve vodném prostředí a celkovou biokompatibilitu vrstvy. Po dopování tenkých vrstev ethylenglykolem pouze o jednocentní koncentraci se zvýší drsnost povrchu o několik desítek procent, díky čemuž se významně navyšuje buněčná adheze. Další významný vliv má ethylenglykol také na navýšení smáčivosti vrstev, a tedy zvýšení hydrofility jejich povrchu, opět napomáhající buněčné adhezi a správné diferenciaci a proliferaci buněk [67; 68].

Ke zvýšení vodivosti PEDOT:PSS je možné použít i jiná organická rozpouštědla, ať už jsou přidána do roztoku polymeru před vytvořením vrstev, nebo působí až na vytvořené vrstvy. Kromě ethylenglykolu je to například dimethylsulfoxid (DMSO), tetrahydrofuran (THF), dimethylformamid (DMF), glycerol, sorbitol a další [63]. Nejvyšší vodivosti je pak vedle ethylenglykolu dosahováno přidáním právě DMSO, kdy při ošetření vrstvy roztokem obsahujícím 0,2 v/v% ve vodě je možné docílit vodivosti okolo $350\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [69] a je možné se dostat až k hodnotám těsně pod $700\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [63]. Toto zvýšení vodivosti je stejně jako u ethylenglykolu způsobeno vymytím přebytečných PSS jednotek a změnou konformace PEDOT:PSS vlivem DMSO z „coil“ konformace do lineárnější „expanded coil“ konformace, což vede k vyšší pohyblivosti náboje v PEDOT řetězcích [69]. DMSO má podobně jako ethylenglykol pozitivní vliv i na drsnost povrchu tenkých vrstev [69]. Obě struktury jsou schematicky zobrazeny na Obr. 10.



Obr. 10 Vliv DMSO na strukturu PEDOT:PSS (PEDOT – modré úseky, PSS – červené úseky). Vlevo, před přidáním DMSO je možné vidět „coil“ strukturu. Vpravo, po přidání DMSO rozvolněnou a lineárnější „expanded coil“ strukturu [70].

Další možností zvýšení vodivosti PEDOT:PSS je použití iontových kapalin. Jedná se o organicko-anorganické soli s bodem tání nižší než $100\text{ }^\circ\text{C}$, mnohdy kapalné při laboratorní teplotě. Jejich nejběžnější použití je dnes k separaci plynných či kapalných směsí, jako elektrolyty v bateriích a lubrikanty [71], stále více se však používají také v kombinaci s vodivými polymery za vzniku nových materiálů pro různá elektrochemická zařízení. Využívané jsou kvůli jejich chemické stabilitě, nízké hořlavosti, a především kvůli vysoké iontové vodivosti a nadmolekulárnímu uspořádání, což jsou také hlavní důvody jejich použití

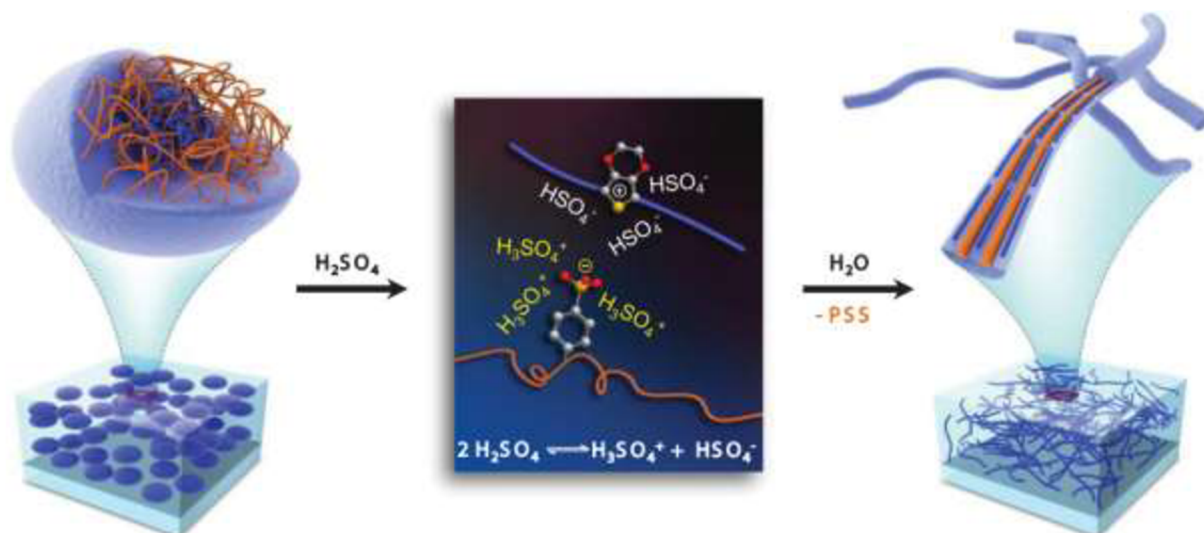
pro zvýšení vodivosti PEDOT:PSS [72]. Iontové kapaliny navíc nejsou těkavé jako mnohá jiná rozpouštědla a zůstávají tedy ve filmech PEDOT:PSS přítomny. Jedná se například o (Bmim)BF₄ (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborát), (Emim)TCB (1-ethyl-3-methylimidazolium tetrakyanoborát) a jiné, kdy pomocí (Bmim)BF₄ bylo dosaženo hodnoty vodivosti 136 S·cm⁻¹ [72] a pomocí (Emim)TCB dokonce 2 084 S·cm⁻¹ [73]. Ke zvýšení vodivosti dochází pravděpodobně díky obklopení nevodivých PSS domén iontovou kapalinou za vytvoření 3D uspořádané sítě vysoce vodivých PEDOT zrn [72].

Jinou možností zvýšení vodivosti PEDOT:PSS je použití povrchově aktivních látek (surfaktantů). Surfaktanty jsou látky, které jsou schopné se díky dvojakosti svých molekul uspořádat do micel a adsorbovat se na rozhraní mezi roztokem a jinou fází. Dvojakost molekul je dána jednou hydrofobní a jednou hydrofilní skupinou na opačných koncích molekuly, jsou to amfifilní molekuly. Hydrofobní (lipofilní) skupinou surfaktantů je často alkylový řetězec, hydrofilní skupiny jsou pak rozmanitější a podle jejich náboje ve vodném prostředí je rozdělujeme na anionaktivní, kationaktivní, amfolytické a neionogenní [74].

Pro zvýšení vodivosti PEDOT:PSS je možné použít běžné a komerčně dostupné surfaktanty, významný vliv mají především ty anionaktivní. Například pomocí SDS (dodecylsírany sodného) je možné zvýšit vodivost PEDOT:PSS na 80 S·cm⁻¹. Mechanismus tohoto navýšení tkví pravděpodobně v konformační změně PEDOT:PSS po přidání surfaktantu, která je způsobena nahrazením některých PSS jednotek jako protiiontu k PEDOT molekulami SDS [75]. Velmi výrazné navýšení vodivosti PEDOT:PSS (805 S·cm⁻¹) bylo dosaženo i za použití 2% polyethylenglykolu (PEG), jakožto neionogenního surfaktantu [63].

Další způsob, jak významným způsobem ovlivnit vodivost, je použití běžně komerčně i finančně dostupných kyselin a zásad. Při použití kyselin je možné přidání jak slabých organických kyselin, tak silných kyselin, typicky se používá například kyselina sírová. Co se týče metod jejich využití, je možné přidat je přímo do roztoku PEDOT:PSS, ale mnohem lepších výsledků je dosaženo, jestliže jsou využity k takzvanému „post-treatmentu“, tedy hotové vrstvy PEDOT:PSS jsou kyselinou zakápnuty a po teplotním působení se přebytek kyseliny a nadbytečných PSS jednotek vymyje vodou [63]. Tímto způsobem za použití kyseliny sírové bylo dosaženo hodnot vodivosti až 4 380 S·cm⁻¹, kdy důležitým faktorem kromě koncentrace kyseliny (více než 95 %) je i teplota vysoušení vzorku po aplikaci kyseliny: 120 °C [66]. K takto významnému zvýšení vodivosti dochází kvůli nárůstu krystalinity po aplikaci kyseliny. Koncentrovaná kyselina podléhá autoprotolyze za tvorby iontů H₃SO₄⁺ a HSO₄⁻. Tyto ionty pak stabilizují kladně nabitě molekuly PEDOT a záporně nabitě molekuly PSS. V důsledku toho se změni krystalografická a morfologická struktura polymeru za vzniku vysoce uspořádaných krystalických nanofibril, viz Obr. 11. Díky tomu dochází jak ke zvýšení koncentrace nosičů náboje, tak i ke zvýšení jejich mobility [66].

Ze slabých organických kyselin je pro zvýšení vodivosti PEDOT:PSS možné použít například kyselinu octovou, propionovou, máselnou, šťavelovou či oxaloctovou [63]. Dosažené hodnoty vodivosti se pohybují okolo 200 S·cm⁻¹, a jsou závislé na koncentraci použité kyseliny a teplotě vysoušení [76]. Mechanismus navýšení vodivosti tkví v odplavení PSSH jednotek pomocí kyseliny a podobně jako u silných anorganických kyselin, i v konformační změně ve struktuře PEDOT [76]. Použitím kyseliny mravenčí bylo takto dosaženo vodivosti až 2 050 S·cm⁻¹ (24M kyselina), kdy vytvořené filmy byly vysoce transparentní a flexibilní, s vysokým potenciálem pro využití v optice, fotovoltaice i pro výrobu pružných displejů [77; 78].



Obr. 11 Morfologická změna PEDOT:PSS po působení koncentrované kyseliny sírové. Amorfní zrna PEDOT:PSS (vlevo, oranžová – PSS, tmavě modrá – PEDOT) po autoprotolýze H_2SO_4 (uprostřed) mění svoji strukturu za vzniku krystalických nanofibril (vpravo) [66]

Vylepšení biokompatibility PEDOT:PSS do té míry, aby bioelektroniku z něj vyrobenou bylo možné použít nejenom v těch krátkodobých, ale i v dlouhodobých aplikacích, je další velkou výzvou pro mnohé vědecké týmy. Momentálně používané přístupy k této problematice lze zjednodušeně shrnout do tří kategorií: morfologické modifikace, chemické modifikace a biologické modifikace [79].

Za morfologické modifikace lze pokládat úpravu povrchu PEDOT:PSS indukci topografií (vzniku pórů, nerovností, drsností), například i pomocí dopování polymeru ethylenglykolem (zvyšující drsnost a hydrofilitu PEDOT:PSS o desítky procent již při velmi nízkých koncentracích [68]) nebo jeho krytí pórovitými či vláknitými materiály (kolagen I., fibronectin) [79]. Důvodem je především fakt, že na rozdíl od hladkých povrchů, ty drsné umožňují správnou adhezi živých buněk, čímž vzniká prostředí pro tyto buňky přirozenější [68]. Při správné adhezi vykazují buňky i správnou morfologii, mohou vykonávat své funkce a použitá bioelektronika nám má šanci poskytovat nezkrácené výsledky odrážející skutečnou situaci ve tkáni.

Chemické modifikace znamenají úpravu povrchu polymeru tak, aby byl obohacen o nové reaktivní funkční skupiny nebo aby byly stávající funkční skupiny modifikovány. Účelem je zvýšení smáčivosti a hydrofility povrchu, a také usnadnění buněčné adheze. Takovéto úpravy mohou být realizovány pomocí působení UV záření, plasmatickým výbojem, popřípadě chemickou úpravou [79]. Ošetření tenkých vrstev polymeru PEDOT:PSS plasmou nebo UV zářením se však spíše používají k jiným účelům, jako je aktivace povrchu pro navázání dalších látek. Obzvláště aktivace povrchu polymeru pomocí plasmy je u PEDOT:PSS často používanou metodou [56; 58], ale je také často nutné hledat rovnováhu mezi požadovaným účinkem modifikace a jeho vlivu na vodivost. Například právě po ošetření povrchu plasmou sice smáčivost polymeru významným způsobem vzroste, ale může také docházet k degradaci materiálu a propastnému poklesu vodivosti.

Velmi častým způsobem pro úpravu biokompatibility PEDOT:PSS jsou biologické modifikace. Jedná se především o vazbu v živých organismech často se vyskytujících biopolymerů a molekul na povrch tenkých vrstev polymeru. Jsou to například biopolymery extracelulární matrix – kolagen, fibronectin a laminin, nebo také RGD peptid [79]. Například použitím

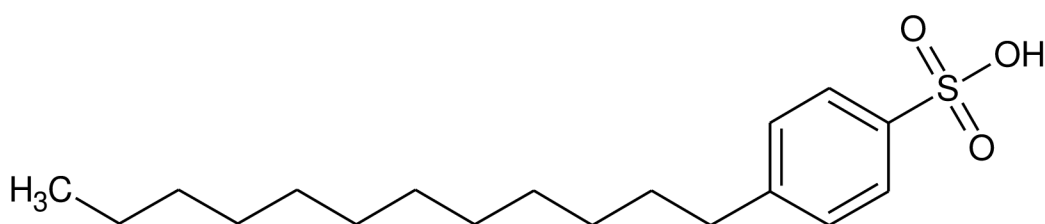
kolagenu IV jako biokompatibilní vrstvy pro filmy PEDOT:PSS bylo dosaženo výborných výsledků, co se týče správné morfologie a viability 3T3 fibroblastů [68]. Kromě toho bylo dosaženo dobré biokompatibility i u na podmínky náročnějších myších kardiomyocytů, které na tomto povrchu začaly spontánně tvořit pulzující klastry, což svědčí o jejich dobrém fyziologickém stavu [68]. Obdobně dobrých výsledků bylo pomocí kolagenu dosaženo i u dalších organických polovodičů, jako jsou TIPS–pentacen nebo P3HT [47]. Další zajímavou možností zvýšení biokompatibility PEDOT:PSS je vazba RGD peptidu, tripeptidu o sekvenci arginin (R) – glycin (G) – kyselina asparagová (D). RGD peptid souvisí s vazbou buněk na extracelulární matrix pomocí buněčných integrinů a hojně se tedy nachází v mnoha různých organismech [80]. Výhodou RGD peptidu je především to, že je stabilnější než mnohé běžněji používané proteiny. Při výrobě jím upravené elektroniky tak například nevzniká problém se sterilizací výrobků, procesu, při kterém u většiny proteinů dochází k denaturaci [81]. Kovalentně navázat tento peptid na různé typy polymerů je možné třeba kopolymerací nebo fotochemicky, pro navázání na PEDOT:PSS pak byla použita můstková molekula sulfo-SANPAH, vztahující se svým jedním koncem k filmu PEDOT:PSS a druhým k RGD peptidu [82].

2.2.4. Další možnosti dopování PEDOT

2.2.4.1. PEDOT:DBSA

PEDOT:DBSA (poly(3,4–etylenedioxythiofen) dodecylbenzensulfonát) je poměrně novým materiálem, který zatím nebyl studován mnoha vědeckými týmy. DBSA, kyselina dodecylbenzensulfonová, (viz Obr. 12) je však aromatická látka, která už je ve světě biomateriálů o něco známější. Využívána je jako protiion k jiným organickým polymerům i jako dopant zlepšující vlastnosti různých organických materiálů, mezi nimi i PEDOT:PSS.

Jeden z hlavních důvodů syntézy a zkoumání vlastností PEDOT:DBSA je vysoká míra biokompatibility DBSA aniontu. I když zatím v literatuře není dostupných mnoho studií věnující se přímo tomuto polymeru, v posledních několika letech byla velká pozornost věnována jinému organickému polymeru obsahující tento anion, PPy(DBSA), polypyrrol(dodecylbenzensulfonát), který se ukázal být mimořádně biokompatibilní [17; 83; 84; 85]. Schématický náčrt molekuly polypyrrolu viz Obr. 13 vpravo.

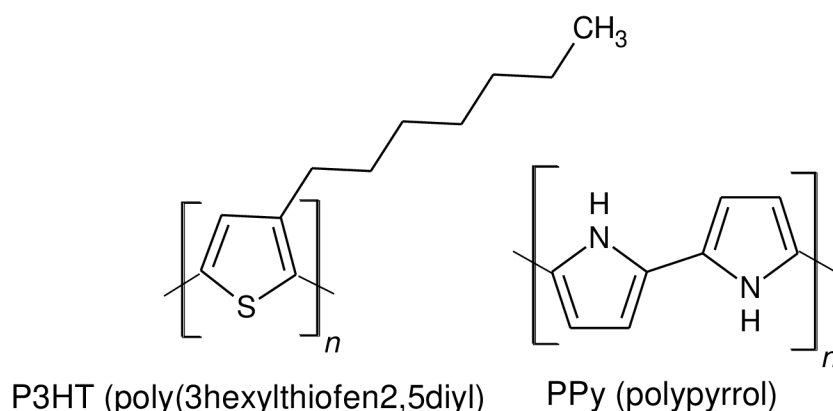


Obr. 12 DBSA - kyselina dodecylbenzensulfonová

Materiál PPy(DBSA) se ukázal jako vhodný pro diferenciaci a růst primárních myoblastů [84]. Velmi dobré výsledky měl i u lidských primárních osteoblastů, díky čemuž se nabízí jeho použití v regenerativní medicíně, kde by tento materiál potenciálně mohl elektricky danou tkáň stimulovat a podněcovat tak její růst, a zároveň i uvolňovat růstové faktory a léčiva [85]. Kromě toho PPy(DBSA) nejenže je schopen poskytnout vhodné prostředí pro diferenciaci a růst nervových buněk, ale po elektrické stimulaci nervových kmenových buněk na tomto materiálu se tyto kmenové buňky byly schopné diferencovat do různých typů, tvořit klastry a spájet se v propojenou a větvenou neuronovou síť. To vše dělá PPy(DBSA) velmi atraktivním materiálem také pro výzkum v oblasti neurodegenerativních poruch a onemocnění [17]. Fakt,

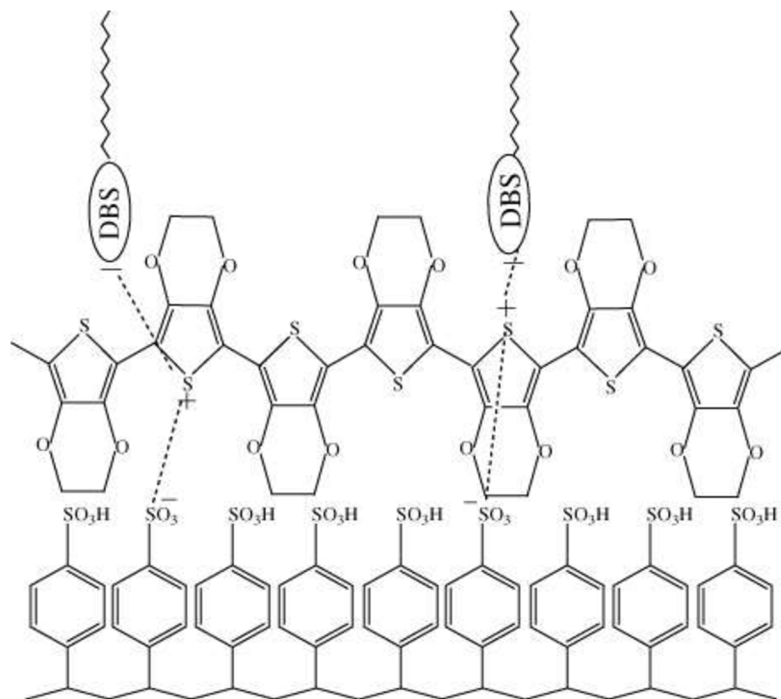
že jiné na polypyrrolu založené materiály (PPy(PTS) – polypyrrol dopovaný p-sulfonovou kyselinou a PPy(CS) – polypyrrol dopovaný chondroitin sulfátem [17], nebo PPy(HA) – polypyrrol dopovaný kyselinou hyaluronovou a PPy(PMAS) – polypyrrol dopovaný poly(2-methoxy-5-anilínsulfonovou kyselinou) [84]) nevykazovaly tak dobré podpůrné prostředí pro živé buňky jako PPy(DBSA), svědčí o velmi užitečných vlastnostech aniontu DBSA na poli biokompatibility, a dělá to z DBSA velmi slibnou látku pro využití i u jiných organických polovodičů.

Zajímavých výsledků pak dosáhl jiný organický polymer využívající DBSA jako dopant, P3HT, náčrt molekuly viz Obr. 13 vlevo. Kromě změny barvy je zásadní hlavně zvýšení vodivosti P3HT po zavedení dopantu DBSA téměř o čtyři řády [86; 87], podle koncentrace DBSA v polymeru. Navýšení vodivosti pak bylo zanedbatelné při koncentracích DBSA do 1 v/v % a při koncentracích nad 10 v/v % už vodivost zůstávala konstantní [87]. I přes fakt že molekula DBSA je větší než běžné dopanty pro P3HT, dochází k migraci DBSA napříč polymerem a tím ke zhoršení elektrických vlastností materiálu. Aby bylo zabráněno migraci DBSA na povrchu P3HT, byl tento polymer ošetřen emulzí PEDOT:PSS/DBSA, schématický náčrt struktury viz Obr. 14. Použitím tohoto kompozitu byla migrace DBSA zastavena, což má za následek zvýšení hustoty proudu, a tedy i rapidní snížení kontaktního odporu materiálu, limitace mnoha organických elektrozařízení [87].



Obr. 13 Struktura polymery P3HT(vlevo) a PPy (vpravo)

Kromě využití DBSA jako přímého dopantu (protiiontu) pro polymer je možné jej využít samostatně, kdy přidavek DBSA do polymeru může vylepšit jeho vlastnosti. Například Zhang *et al.* využívali DBSA, GOPS a glycerol k vylepšení vlastností PEDOT:PSS, kdy DBSA bylo použito k usnadnění zpracování filmu. Molekula DBSA obsahuje hydrofilní sulfonátovou a hydrofobní alkyl-benzenovou skupinu, viz Obr. 12, jedná se tedy vlastně o surfaktant. Díky tomu má DBSA schopnost upravovat povrchové napětí polymeru a usnadnit tak tvorbu z něj vyrobených filmů a zajistit jejich dobrou zpracovatelnost [88]. Zhang *et al.* dále zjistili, že přidání 0,5 v/v% DBSA zajistilo dobrou kvalitu filmu PEDOT:PSS na skleněném substrátu i jisté zvýšení vodivosti. Na PET substrátu však k dosažení stejného výsledku nebylo DBSA vůbec potřeba [89]. Vlivu DBSA na zvýšení vodivosti PEDOT:PSS se věnoval opět Zhang s jiným vědeckým týmem. Zjistili, že DBSA ovlivňuje vodivost zcela zásadním způsobem. Dosaženo bylo hodnot až okolo $500 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ při obsahu 2 v/v % DBSA, nicméně takto vysoký obsah (obecně vyšší obsah než 0,5 v/v %) DBSA také způsoboval fázovou separaci v připraveném roztoku polymeru [90].



Obr. 14 Schéma kompozitu PEDOT:PSS/DBSA. Molekula DBSA visí z polymerního řetězce PEDOT:PSS ve všech možných směrech [87]

2.2.4.2. Další dopanty PEDOT

Pro vylepšení vlastností polymeru PEDOT bylo zkoumáno mnoho dalších protiiontů, syntetických i přírodních molekul, které by vlastnosti PEDOT:PSS mohly předčít, ať už jen v některých specifických aplikacích nebo celkově. Jedním z typů takových látek jsou aniontové polyelektrolyty. Ty byly použity především proto, že vzniklý materiál by měl mít velmi dobrou smíšenou vodivost, stabilitu a pH [91]. Úpravy ne příliš vhodného kyselého pH PEDOT:PSS bylo dosaženo výměnou sulfonátové skupiny PSS za TSFI, (trifluoromethylsulfonyl)sulfonylimid, který je méně kyselý, ale obdobně jako PSS je velmi stabilní a má dobré výrobní i optoelektrické vlastnosti. PSTFSI (TSFI řetězce navázané podobně jako u PSS na polystyrenové kostře) navázaný na PEDOT, PEDOT:PSTFSI, tak tvoří velmi zajímavou alternativu k PEDOT:PSS [91]. Pro zvýšení vodivosti tohoto polymeru je možné použít polární rozpouštědla, jako je DMSO. To stejně jako u PEDOT:PSS vyvolává konformační změnu a vnitřní reorganizaci polymeru a vede ke zlepšení transportu děr. Pro stabilizaci filmu ve vodném prostředí je také možné použít síťovadlo GOPS [91]. Transkonduktance OECT z takto upraveného PEDOT:PSTFSI byla velmi podobná OECT využívající PEDOT:PSS (pro PEDOT:PSTFSI bylo naměřeno 3,41 mS a pro PEDOT:PSS 3,51 mS), a to přesto, že elektrická vodivost PEDOT:PSTFSI byla skoro šestkrát nižší. Transkonduktance OECT tak spíše korelovala s výsledkem bobtnáním tenké vrstvy, které u PEDOT:PSTFSI činilo 110 %. To znamená, že pro dosažení vysokých hodnot transkonduktance OECT není nezbytně nutné hledat anionty s vysokou elektrickou vodivostí ale takové, které jsou schopny do velké míry bobtnat, což souvisí se zlepšením iontové mobility, která je pro fungování OECT zásadní [91].

Poměrně často používaným syntetickým dopantem pro PEDOT je i PTS, poly(toluen sulfonát). PEDOT:PTS tvoří stabilní, vysoce transparentní vrstvy, a po určitých úpravách (například plazmatickým výbojem) může být i vysoce vodivý – jeho vodivost se pohybuje mezi 500 až 2 000 S·cm⁻¹ [92; 93]. Takto vysoce vodivé filmy by se pak mohly vyrovnat i konvenčně

používaným ITO vrstvám s použitím v organické fotovoltaice nebo při výrobě pružných organických světlo emitujících diod [92]. PEDOT:PTS je také zkoumán jako materiál pro výrobu neuroelektrod, tedy elektrod implantovatelných do různých oblastí mozku, kde by měly stimulovat a monitorovat okolní tkáň. Toho se využívá při léčbě neurodegenerativních onemocnění. Přestože je PEDOT:PTS poměrně biokompatibilní [94], povrch filmu je hladký, což může snižovat adhezi a správné fungování buněk. Nicméně po umělé indukci topografie (například litograficky) může PEDOT:PTS poskytnout buňkám velmi dobré prostředí pro adhezi i růst [95].

Dopanty značně zvyšující ne zrovna ideální biokompatibilitu PEDOT jsou polysacharidy. Známým takto používaným dopantem je kyselina hyaluronová, živočichům vlastní lineární polysacharid s nepřeberným množstvím aplikací, ale použity už byly i mnohé další biomolekuly – například dextran sulfát (bioaktivní polyanion používající se při hybridizaci nukleových kyselin nebo jako antikoagulant), chondroitin sulfát (glykosaminoglykan účastnící se vazby proteinů v protizánětlivých procesech), alginát (polysacharid z hnědých řas s širokým použitím v biomedicínských a chemických aplikacích) nebo ulvan (polysacharid ze zelených řas o vysoké molární hmotnosti s antikoagulačními vlastnostmi). Použití takovýchto aniontových dopantů zlepšuje vazbu živých buněk na povrch polovodiče, ovlivňuje stupeň hydratace a porosity materiálu a také jeho modul pružnosti. Zároveň ale také ovlivňuje elektrochemické a mechanické vlastnosti polymeru [50]. Připravené filmy mohou být biodegradabilní, což jim otevírá celou řadu možností aplikace v regenerativní medicíně [49; 96]. Dopanty jsou zároveň snadno dostupné z rostlinných zdrojů, nebo je možné je vyrábět biotechnologicky pomocí bakterií. Jako dopanty pro PEDOT jsou zkoumány i mnohé další biomateriály (karboxymethylcelulóza, xantanová guma, pektin, gellan, heparin) [49].

Filmy PEDOT dopované ulvanem a alginátem vykazují velmi dobrou drsnost povrchu, ulvan ale kromě toho i výbornou homogenitu filmu. Všechny výše popsané polymery se ukázaly být vhodné pro růst a diferenciaci buněk, jsou také schopné dobré absorpce fibronektinu (modelového proteinu pro studium schopnosti proteinů a buněk vázat se na povrch polymeru) na svůj povrch. Nejvíce z nich pak vyniká PEDOT:dextran sulfát. Nejlepší viskoelastické vlastnosti vrstvy adsorbovaného fibronektinu (měkkost, hydratace vrstvy) ale byly naměřeny u PEDOT:chondroitin sulfát a PEDOT:alginát. Přestože tyto polymery nevykazují nejvyšší hodnoty absorpce fibronektinu na jejich povrch, vzniklá polymerní vrstva má více otevřenou konformaci, je tedy bioaktivnější a má lepší povrchové vlastnosti. K navázání dalších proteinů a buněk a jejich propojení s daným bioelektronickým zařízením tak s největší pravděpodobností PEDOT:chondroitin sulfát a PEDOT:alginát budou vhodnější [50].

Zajímavou aplikací PEDOT:alginát je hydrogel pro vytvoření systému, který je schopen po aplikaci napětí přenášet léčivo přes kůži (transdermální systém pro dodávku léčiv). Takové systémy jsou výhodné, je-li potřeba dostat léčivo do krevního oběhu, aniž by procházelo přes jiné orgány a způsobilo případné nežádoucí účinky nebo aby se vyhnulo „first-pass“ efektu (metabolizace určitého množství léčiva ještě než se dostane do krevního oběhu). Hydrogel může kontrolovaně uvolňovat léčivo v reakci na změnu napětí, při které dojde ke strukturní změně polymeru. Léčivo pak přes kůži do krevního oběhu přechází iontoforeticky. Připravený hydrogel měl dobré elektrochemické vlastnosti a ukázal se jako vhodný materiál ke kontrolovanému uvolňování léčiva (kyseliny benzoové) [97].

PEDOT:chondroitin sulfát byl zkoumán například jako materiál pro výrobu neuroelektrod. Elektroda měla dostačující elektrické vlastnosti a výborné povrchové vlastnosti – na rozdíl od běžných materiálů elektrod, okolo kterých může vznikat zjizvená tkáň, která brání přímému kontaktu elektrody s cílovými neurony. Elektrody vykazovaly vysokou biokompatibilitu a drsnost, umožňující kontrolu adheze a diferenciaci buněk [98]. U dextran sulfátu byla

zjištěna zajímavá vlastnost, kdy myší fibroblasty rostoucí na médiu s obsahem disperze PEDOT:dextran sulfát začaly tento polymer postupně absorbovat. Tento zatím ne zcela vysvětlený mechanismus by mohl být využit k efektivnímu transportu léčiv do těchto buněk [99].

Poměrně úspěšným materiálem je i PEDOT:HA (kyselina hyaluronová). Kromě své velmi dobré biokompatibility má výborné hydratační vlastnosti, což bývá hlavním důvodem jejího využití jako kompozitu s PEDOT. Vysoká hydrofilnost je způsobena funkčními skupinami (karboxylové, hydroxylové a amido), které se opakují ve struktuře kyseliny. Toho bylo využito například u imunosenzoru určeného k detekci tumorových biomarkerů přímo z krve, jakožto prostředku včasné diagnózy mnohých typů rakoviny. Vysoká hydrofilita povrchu senzoru znemožnila vazbu balastních proteinů, kterých je v krvi velké množství a které většinou podobnou diagnostiku podstatně ztěžují. Polymer lze podobně jako polymery s jinými polysacharidovými dopanty připravit elektrochemickou polymerizací, jeho tenké vrstvy jsou pak poměrně dobře vodivé, porézní a déle chemicky modifikovatelné, je-li třeba jejich vlastnosti upravovat. Poskytuje vhodné podmínky pro růst a diferenciaci i na podmínky náročnějších buněk, jako jsou neurony [96; 100].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

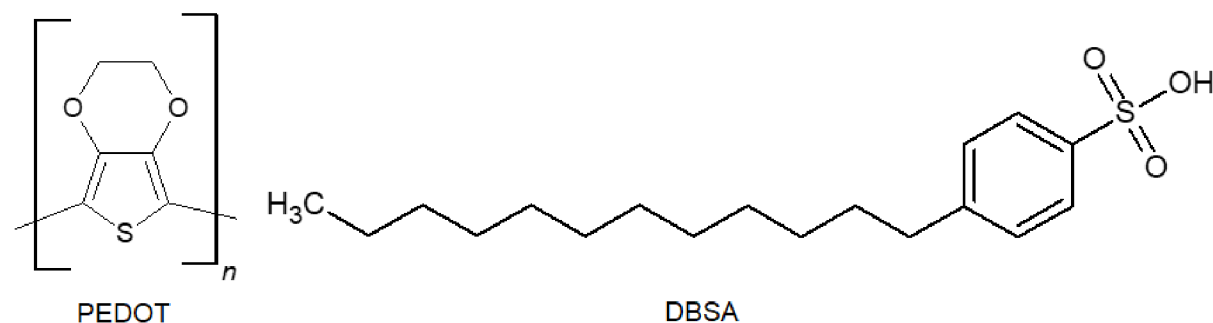
3.1. Materiály a metody

3.1.1. Materiály

3.1.1.1. PEDOT:DBSA

Organický polovodivý polymer PEDOT:DBSA je dnes využíván spíše jako dopant zlepšující některé vlastnosti více studovaného a využívaného polymeru PEDOT:PSS, než jako samostatný materiál. Pro tuto práci byl vybrán kvůli velmi dobré biokompatibilitě aniontu DBSA [83; 84; 85], která by měla zajistit zjednodušení přípravy bioelektronických zařízení využívající tento polymer o složité úpravy vzniklých tenkých vrstev látkami zvyšující jejich biokompatibilitu, jak je tomu nutné u PEDOT:PSS [68; 82]. Vzhledem k tomu, že přesné uspořádání molekuly polymeru PEDOT:DBSA zatím není v odborné literatuře dostupné, byly molekuly polymeru PEDOT a kyseliny dodecylbenzensulfonové pro ilustraci znázorněny samostatně na Obr. 15.

Používaný PEDOT:DBSA byl dodáván firmou COC, šlo o 1,5% suspenzi ve vodě. Šarže výrobku byla 1168/314.



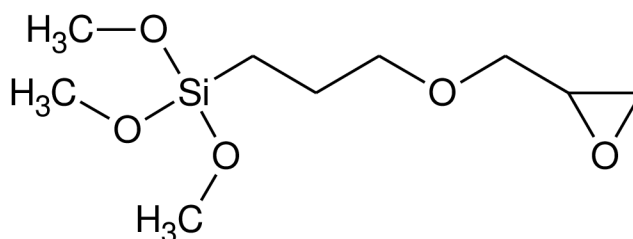
Obr. 15 Molekuly látek tvořící polymer PEDOT:DBSA: PEDOT (vlevo) a kyselina dodecylbenzensulfonová (DBSA) (vpravo)

3.1.1.2. GOPS

GOPS ((3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilanu) (viz Obr. 16) je methoxysilanové síťovací činidlo, používané pro ochranu tenkých vrstev různých polymerů před rozpouštěním ve vodném prostředí a také ke stabilnímu navázání těchto vrstev k substrátu. GOPS přidává filmům také na pružnosti [46; 58].

Ve vodném prostředí metoxysilanové skupiny GOPS nabývají na reaktivitě, kondenzují a vytváří silanoly, které ve vodném prostředí dobře reagují s hydroxylovými skupinami. GOPS tak tvoří vazby s molekulami skleněného substrátu ale i sám mezi sebou, za vzniku zesíťované struktury [46]. Přidání i malého množství GOPS je však často doprovázeno snížením vodivosti celého filmu, další nevýhodou pak může být i vyšší teplota nutná k aktivaci činidla [46].

GOPS o koncentraci nejméně 98 % byl dodáván firmou Sigma Aldrich, šarže STBH7327.

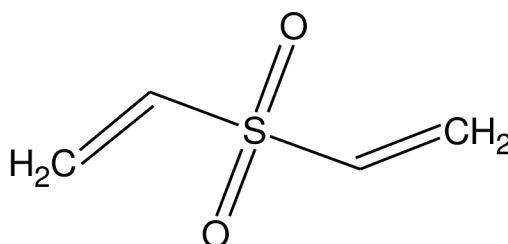


Obr. 16 Molekula síťovacího činidla GOPS

3.1.1.3. DVS

Divinylsufon (viz Obr. 17) je běžně používané síťovací činidlo. Své uplatnění našlo již v mnoha zajímavých bioaplikacích, především pak při tvorbě funkčních hydrogelů [59; 60]. Jako konkurenční alternativa ke GOPS pro tuto práci bylo vybráno především kvůli velmi úspěšnému experimentu Daniela Mantione *et al.* z POLYMAT University v Baskicku z roku 2018, ve kterém se pomocí DVS podařilo zesíťovat tenké vrstvy PEDOT:PSS pouze při laboratorní teplotě, a to při neovlivnění vodivosti tenké vrstvy negativním způsobem [56].

V této práci bylo používané DVS o koncentraci 97 % od firmy Sigma Aldrich, šarže MKCG9692.



Obr. 17 Molekula síťovacího činidla DVS

3.1.2. Metody

3.1.2.1. Rotační lití

Rotační lití je technika pro vytváření tenkých vrstev na různých substrátech. Tenká vrstva je vytvořena z roztoku naneseného na substrát, a to pomocí rychlého rotování kolem středové osy. Rotačním litím lze při nastavení správných podmínek reprodukovatelně vytvářet filmy o stejné tloušťce, navíc technika není příliš časově ani technologicky náročná. Naopak hlavní nevýhodou je fakt, že k vytvoření filmu se spotřebuje pouze okolo 10 % na substrát naneseného roztoku, kdy zbylých 90 % je odstředivou silou vytlačeno ze substrátu pryč. Důležitými parametry pro tvorbu filmů touto technikou jsou: množství dávkovaného roztoku vzhledem k povrchu substrátu, viskozita a těkavost roztoku, rychlost a doba rotace a čistota substrátu [101].

K vytváření filmů PEDOT:DBSA na skleněném substrátu technikou rotačního lití byl v této práci používán statický spin-coater KW-4A od firmy Chemat Scientific. Filmy byly připravovány tak, aby jejich tloušťka byla asi 100 nm. Parametry rotačního lití pro všechny používané roztoky jsou shrnuty v Tab. 1.

3.1.2.2. Profilometrie

Pro optimalizaci přípravy tenkých vrstev bylo nutné zajistit jednotnou tloušťku vrstvy PEDOT:DBSA i PEDOT:DBSA se síťovacími činidly. Jeden z hlavních faktorů určujících

tloušťku tenké vrstvy je počet otáček za čas při vytváření filmů technikou rotačního lití, pro různé složení nanášených roztoků se však tento počet liší. Proto všem experimentům (kromě delaminačního testu) předcházela optimalizace přípravy požadovaných vrstev tak, aby bylo dosaženo požadované tloušťky, s následným proměřením vzorků na profilometru (Burker, DektakXT stylus profilometr; použitý software Vision 64: síla 1 mg)

Pro měření bylo nejprve na vzorku potřeba vytvořit rýhu, která sice prochází celým filmem, ale žádným způsobem nepoškozuje skleněný substrát. Tenká jehla profilometru pak byla naváděna přes tuto rýhu na nejméně třech místech vzorku za měření rozdílu výšek mezi tenkou vrstvou a rýhou (čistým substrátem). Požadovaná tloušťka vrstev byla přibližně 100 nm. Přehled použitých roztoků PEDOT:DBSA a příslušných parametrů pro jejich přípravu technikou rotačního lití tak, aby vznikaly filmy o požadované tloušťce, jsou uvedeny v Tab. 1.

3.1.2.3. Měření kontaktního úhlu

Měření kontaktního úhlu je poměrně jednoduchou a levnou metodou k charakterizaci povrchu daného materiálu. Měřením úhlu mezi pevným povrchem materiálu a tečnou k povrchu kapky kapaliny na tomto materiálu sedící je možné získat informace o smáčivosti povrchu danou kapalinou, o jeho hydrofilitě či hydrofobicitě a při změření kontaktního úhlu více kapalin je možný i výpočet povrchové energie pomocí jednoho z matematických modelů. Obecně platí, že čím je kontaktní úhel kapky na daném povrchu větší, tím méně je tento povrch kapalinou smáčen – kapalina je povrchem odpuzována a má tendenci na tomto povrchu vytvářet kulatou kapku. Naopak čím je kontaktní úhel mezi kapkou a pevným povrchem menší, tím více má kapalina tendenci rozprostírat se a smáčet daný materiál.

Pro tuto práci bylo měření kontaktního úhlu vybráno jako spolehlivá metoda k určení změny povrchových vlastností mezi vzorky tenkých vrstev PEDOT:DBSA a vzorky PEDOT:DBSA upravených síťovacími činidly. Podle povahy těchto změn je následně možné určit, zda jsou daná síťovací činidla pro tuto aplikaci vhodná. Pomocí dostupné literatury a dalších metod je také možné odhadnout, jaké procesy tyto změny způsobily (měření kontaktního úhlu samotné informaci o tom, jaká vnitřní změna se ve vzorku odehrála, nepodává).

Kontaktní úhel vzorků byl měřen metodou sedící kapky na pevném povrchu. Pro měření byl využit přístroj DataPhysics, model OCA 15EC se softwarem SCA20. Výpočet povrchové, disperzní a polární energie probíhal metodou OWRK.

Pro výpočet energií bylo nezbytné pro každý vzorek změřit kontaktní úhel vždy tří kapalin – destilované vody, diethylenglykolu a formamidu. Definovaně velká kapka kapaliny byla vždy vytlačena na povrch vzorku snímaného mikroskopem s CCD kamerou. Po nanesení kapky bylo neprodleně nastaveno osvětlení a doostřen mikroskop, aby bylo dosaženo co nejpřesnějšího výsledku (objem kapek se pohyboval v řádu mikrolitrů a i kapaliny, které se ve větším množství při laboratorní teplotě odpařují jen velmi málo, se v takto malém objemu odpařují poměrně rychle a je třeba pracovat pohotově a precizně). Po adjustaci optiky byl programem změřen kontaktní úhel každé kapaliny a z těchto údajů byly následně vypočítány hodnoty povrchové, disperzní a polární energie.

3.1.2.4. Měření UV-Vis spekter, test delaminace

Při síťování tenkých vrstev určitého materiálu je potřeba, aby použité síťovací činidlo nejenže stabilizovalo daný materiál a zajistilo, že se bude v prostředí živého organismu co nejméně (nebo ideálně vůbec) rozpouštět, ale musí také zajistit provázání tenké vrstvy se substrátem tak, aby se vzniklá tenká vrstva ze substrátu neodlupovala, ať už v celku nebo postupně rozdrolením na menší kusy. Navíc, protože pro bioelektroniku je ideální, aby po implantaci plnila svou funkci co nejdéle, musí použité síťovací činidlo zajistit stabilizaci a zabránit

delaminaci vrstvy na co nejdelší dobu. Z těchto důvodů byl proveden test delaminace. Test v sobě snoubí jak vizuální pozorování vzorků v prostředí simulující prostředí fyziologické, tak i analýzu prostředí kolem vzorků pomocí UV-Vis (Varian, Cary® 50 UV-Vis Spectrophotometer) k zjištění míry rozpouštění vzorků. Toto pozorování a měření se opakovalo každých 24 hodin po dobu jedenadvaceti dní.

3.1.2.5. Měření vodivosti tenkých vrstev

Schopnost připravených tenkých vrstev vést elektrický proud je pro jejich reálné využití esenciální vlastností. Vodivost materiálů v biosenzorech a jiné malé bioelektronice sice zdaleka nemusí dosahovat hodnot vodivosti materiálů v běžných lékařských přístrojích, ale kromě elektrických vlastností je potřeba zajistit také jejich biokompatibilitu a stálost ve fyziologickém prostředí, kdy ovlivnění právě těchto faktorů může mít dopad i na vlastnosti elektrické. Měření vodivosti je tedy důležitá součást charakterizace nových materiálů pro bioelektroniku a je možné ji pokládat i za jeden z rozhodujících faktorů, zda daný materiál je nebo není v současné době konkurenceschopný materiálům již běžně používaným.

Vodivost připravených vzorků PEDOT:DBSA a PEDOT:DBSA o různém obsahu síťovacího činidla GOPS byla zjištěna měřením jejich odporu čtyřbodovou sondou (Keithley, 2106 digit multimeter). Odpor každého vzorku byl měřen celkem šestkrát, a to třikrát v jednom směru (u kraje, uprostřed a u druhého kraje vzorku) a třikrát ve směru kolmém na tento směr, pro zjištění anizotropie v rámci každého vzorku.

3.1.2.6. Měření napětí pro výpočet transkonduktance a objemové kapacity

Transkonduktance je jednou z klíčových veličin, je-li třeba mezi sebou srovnat různé OECT [41; 91]. Udává schopnost zařízení převádět napětí na elektrický proud, tedy jeho citlivost. Objemová kapacitance je pak veličina nezávislá na rozměrech měřeného zařízení, a tedy umožňuje porovnat mezi sebou různé materiály. Pomocí Keithley 2602A multimetru byly proměřeny převodní a výstupní charakteristiky jednotlivých tranzistorů a z nich byla vypočítána jejich transkonduktance a objemová kapacitance.

3.2. Příprava vzorků

3.2.1. Příprava vzorků pro měření kontaktního úhlu

Vzorky tenkých vrstev byly připravovány na kulatá tenká krycí skla o průměru 15 mm. Refrakční index těchto skel je 1,5230. Před samotným vytvořením vrstev probíhalo vždy čištění těchto skleněných substrátů: Substráty byly zanořeny do roztoku NaOH. V tomto roztoku byly substráty čištěny v ultrazvuku (KRAINTEK, K-2lm) po dobu deseti minut. Následně byly substráty vyjmuty, opláchnuty v destilované vodě a vnořeny do roztoku isopropanolu. V něm byly opět čištěny v ultrazvuku po dobu deseti minut. Poté byl každý substrát zvlášť opláchnut v destilované vodě a v isopropanolu a byl osušen v proudu suchého vzduchu pro optimální dočištění.

Následně byla provedena povrchová úprava substrátů plasmovým výbojem (CEPLANT, RPS50+, výška plazmy 0,2 mm, 15,5 V, doba expozice vzorku plazmě 8 sekund) za účelem zlepšení jejich povrchových vlastností, především pak jejich smáčivosti. Pomocí plasmatického výboje se na povrchu vzorků vytvářejí velmi reaktivní volné radikály, které za přítomnosti kyslíku mohou tvořit různé funkční skupiny a zlepšovat tak smáčivost a jiné vlastnosti povrchu substrátu. Dochází pouze ke změně povrchu, ne však ke změně vnitřního uspořádání [102].

Dále byly připravovány vždy tři typy vzorků: Vzorky s čistým organickým polymerem PEDOT:DBSA, vzorky s PEDOT:DBSA a síťovacím činidlem GOPS o obsahu 5 v/v %

síťovacího činidla a vzorky s PEDOT:DBSA a síťovacím činidlem DVS, také o obsahu 5 v/v % síťovacího činidla ve směsi s ethylenglykolem. Roztok polymeru (popřípadě polymeru a činidla) byl nanášen na skleněné substráty v dostatečném množství pro pokrytí jejich celého povrchu. Definované souvislé vrstvy pak vznikaly technikou rotačního lití (Chemat Scientific, spin-coater KW-4A, 1 800 ot./min, 45 sekund). Parametry vyvážení filmů technikou rotačního lití (pro všechny experimenty) jsou shrnuty v Tab. 1.

Dále byla připravená sada vzorků (obsahující vždy vzorek čistého polymeru a vzorky polymeru síťovaného síťovacími činidly) neprodleně měřena (první sada vzorků), nebo byly ještě tepelně upraveny: druhá sada vzorků byla 72 hodin skladována při laboratorní teplotě, třetí sada těchto vzorků byla po jejich přípravě jednu hodinu zahřívána na teplotu 60 °C (Harry Gestigkeit GmbH, PZ 44) a čtvrtá sada vzorků byla po dobu jedné hodiny zahřívány na teplotu 140 °C.

Tab. 1 Parametry pro přípravu vzorků o různém složení technikou rotačního lití tak, aby tloušťka vzniklých vrstev byla asi 100 nm.

vzorek	množství síťovadla [v/v %]	otáčky za minutu	čas [s]
Charakterizace vzorků měřením kontaktního úhlu			
PEDOT:DSBA/GOPS	5,0	1 800	45
PEDOT:DSBA/DVS	5,0	1 800	45
Měření vodivosti			
PEDOT:DSBA	0,0	1 000	45
PEDOT:DSBA/GOPS	1,0	1 800	45
PEDOT:DSBA/GOPS	2,5	2 000	45
PEDOT:DSBA/GOPS	5,0	4 000	45
PEDOT:DSBA/GOPS	7,5	5 800	45
PEDOT:DSBA/GOPS	10,0	6 000	45
Charakteristika OEET			
PEDOT:DSBA	0,0	1 000	60
PEDOT:DSBA/GOPS	5,0	4 000	45

3.2.2. Příprava vzorků pro test delaminace

Vzorky tenkých vrstev PEDOT:DBSA a PEDOT:DBSA se síťovacími činidly byly připravovány na kulaté tenké skleněné substráty (průměr 15 mm, refrakční index 1,5230). Skleněné substráty byly vždy nejprve přečištěny v ultrazvukové čističce v roztoku NaOH (deset minut), opláchnuty v destilované vodě a znovu přečištěny v ultrazvukové čističce v isopropanolu (též deset minut). Následoval oplach jednotlivých substrátů v destilované vodě, isopropanolu a osušení v proudu suchého vzduchu. Na takto připravené substráty byly nanášeny roztoky organického polymeru PEDOT:DBSA se síťovacími činidly GOPS nebo DVS (koncentrace síťovacích činidel byla vždy 5 v/v %), anebo roztok čistého polymeru (50 μ l à substrát). Tenké vrstvy byly připraveny metodou drop casting, technika rotačního lití zde nebyla použita. Takto byly připraveny tři sady vzorků: řada vzorků s polymerem PEDOT:DBSA bez síťovacího

čidla, řada vzorků PEDOT:DBSA se síťovacím čidlem GOPS a řada vzorků PEDOT:DBSA se síťovacím čidlem DVS. Každá tato řada pak obsahovala celkem šest vzorků – vždy dva vzorky ponechané stát při laboratorní teplotě po dobu 72 hodin, dva vzorky zahříváné po dobu jedné hodiny na 60 °C (Harry Gestigkeit GmbH, PZ 44) a dva zahříváné na teplotu 140 °C, také po dobu jedné hodiny.

Takto připravené vzorky byly vloženy do plastových lahviček a byly opatrně zality vždy deseti mililitry destilované vody.

Vzorky byly po dobu delaminačního testu proměřovány na UV-Vis spektrometru (Varian, Cary® 50 UV-Vis Spectrophotometer). Před měřením byly roztoky v plastových nádobkách opatrně promíchány pro dosažení homogenity roztoku, byl odebrán vzorek roztoku do čisté křemenné kyvety a po měření byl roztok vrácen zpět do nádoby, aby se předešlo falešnému zakoncentrování roztoků v průběhu testu, či naopak aby se zabránilo odebrání částic rozpadlého substrátu, kdy v případě, že by se tyto částice v čase mohly začít rozpouštět, by byly získány zkreslené výsledky. Zároveň byly zaznamenány vizuální změny každého vzorku.

3.2.3. Příprava vzorků pro měření vodivosti

Pro přípravu vzorků bylo nejprve potřeba přečistit skleněné substráty, stejným způsobem jako v kapitolách 3.2.1 a 3.2.2. Dále byly připraveny roztoky organického polymeru PEDOT:DBSA o různém obsahu síťovacího čidla GOPS (1; 2,5; 5; 7,5 a 10 v/v %). Na očištěné skleněné substráty bylo nanášeno vždy 50 µl daného roztoku, a to tak, aby roztok pokrýval celou plochu substrátu. Tenké vrstvy pak byly připraveny technikou rotačního lití (Laurell Technologies, WS-650 MZ-8NPPB) při různých otáčkách, kvůli vytvoření přibližně stejně tlustých vrstev při různém složení nanášeného roztoku. Otáčky použité pro tvorbu příslušných vzorků jsou shrnuty v Tab. 1. Připravené vzorky byly zahřívány na 140 °C (Harry Gestigkeit GmbH, PZ 44) po dobu jedné hodiny. Vodivost takto připravených vzorků byla zjišťována pomocí měření jejich odporu čtyřbodovou sondou (Keithley, 2106 digit multimeter).

3.2.4. Příprava OECT

Při přípravě OECT byla nejdříve vytvořena elektrodová platforma na skleněné podložce o rozměrech 20x15x1 mm³. Zlaté elektrody byly na podložku nanášeny vakuovým napařováním, kdy délka vzniklého kanálu byla 100 µm a šířka 30 mm. Dále byly technikou rotačního lití (Laurell Technologies, WS-650 MZ-8NPPB) připravovány dva substráty bez síťovacího čidla (čistý PEDOT:DBSA) a dva substráty s 5% podílem síťovacího čidla GOPS.

Substráty bez síťovacího čidla byly připraveny při 1 000 ot./min 60 sekund za vytvoření asi 100 nm tenké vrstvy. Dále byl jeden ze substrátů zahříván po dobu jedné hodiny na 140 °C a druhý byl na tutéž teplotu zahříván pouze patnáct minut a následně byl zakápnut koncentrovanou kyselinou sírovou, opět na patnáct minut. Poté byla kyselina sírová ze substrátu vymyta deionizovanou vodou a isopropanolem, vzorek byl vysušen v proudu suchého vzduchu a zahříván na 140 °C po dobu 45 minut.

Substráty se síťovacím čidlem GOPS byly připraveny při 4 000 ot./min 45 sekund, aby i při změně složení deponovaného roztoku vznikla vrstva o tloušťce asi 100 nm. První z připravených substrátů byl pak zahříván po dobu jedné hodiny na 140 °C, druhý byl uskladněn při laboratorní teplotě na 72 hodin. Všechny takto připravené substráty pak byly upevněny do silikonového rámečku.

Kanály s řídicí elektrodou takto připravených tranzistorů byly následně zakápnuty elektrolytem (roztok NaCl, vodivost elektrolytu 20 mS·cm⁻¹, koncentrace elektrolytu přibližně 0,001 wt %).

3.3. Výsledky

3.3.1. Charakterizace vzorků měřením kontaktního úhlu

Měření kontaktního úhlu daných vzorků a následný výpočet povrchové, disperzní a polární energie umožňuje porovnání vytvořených tenkých vrstev PEDOT:DBSA se síťovacími činidly s filmy bez síťovacích činidel, a tedy i prozkoumání vlivu síťovacích činidel na povrch filmu. Právě povrch filmu je kritickou částí všech vzorků, protože je ve styku s fyziologickým prostředím těla a je tedy nutné, aby měl co nejlepší elektronické vlastnosti a zároveň zůstal biokompatibilní. V tomto experimentu byl sledován především vliv teploty na vlastnosti tenkých vrstev polymeru ošetřeného síťovacími činidly a vliv těchto činidel na celkovou hydrofilitu, respektive hydrofobicitu vzorků.

Měřen byl kontaktní úhel vzorků bezprostředně po jejich přípravě a vzorků uskladněných při laboratorní teplotě (25 °C) na 72 hodin pro zjištění, zda bude dané činidlo schopné síťovat materiál samovolně. Dále byly proměřeny i vzorky zahříváné jednu hodinu při teplotě 60 a 140 °C pro stanovení síťovacího účinku činidel při zvýšených teplotách.

Hodnoty povrchové energie pro vzorek polymeru PEDOT:DBSA bez síťovacího činidla na skleněném substrátu změřeny bezprostředně po jeho přípravě a změřeny po 72 hodinách při laboratorní teplotě jsou velmi podobné, jak je patrné z Tab. 2. U vzorků měřených po 72 hodinách je možné vidět jen nepatrný nárůst povrchové a disperzní energie a nepatrný pokles u energie polární. Vrstvu PEDOT:DBSA lze tedy při laboratorní teplotě považovat za stabilní, nevážající na sebe vzdušnou vlhkost. U obou tepelně upravených vzorků je možné pozorovat mírný pokles povrchové a polární energie oproti vzorkům tepelně neupraveným, což značí mírný pokles hydrofility povrchu vzorků způsobený jejich zahřátím.

Vzorek PEDOT:DBSA/GOPS, měřený okamžitě po přípravě, vykazoval velice podobné hodnoty vypočítaných energií, jako vzorky bez síťovacího činidla a tepelné úpravy, vidět lze jen velmi mírný nárůst povrchové a polární energie a mírný pokles energie disperzní. Zavedení samotného činidla tedy nemá výrazný vliv na povrchové vlastnosti vzorků. Oproti tomu u vzorku s GOPS změřeném po 72 hodinách od své přípravy již znatelný pokles povrchové a polární energie a mírný vzrůst disperzní energie oproti vzorkům bez činidla viditelný je. Tento rozdíl je způsoben právě pozvolným síťováním pomocí GOPS již při laboratorní teplotě, doprovázeným snížením hydrofility povrchu vzorků oproti vzorkům měřeným hned po přípravě. Další znatelné snížení povrchové a polární energie je možné vidět u vzorků s GOPS zahříváným na 60 °C. Již bylo dokázáno, že aplikace vyšší teploty výrazně urychluje a zvyšuje síťovací účinek GOPS u PEDOT:PSS [46], a z těchto naměřených hodnot je zřejmé, že obdobný účinek má zvýšení teploty i na síťované tenké vrstvy PEDOT:DBSA. Největšího snížení hodnot povrchové a polární energie (nárůstu disperzní energie) a tedy vysokého nárůstu hydrofobicity povrchu bylo dosaženo u vzorků zahříváných na 140 °C, což opět potvrzuje korelaci s výsledky použití GOPS pro síťování PEDOT:PSS [46], kdy právě při 140 °C má GOPS největší síťovací účinnost, projevující se tímto významným poklesem povrchové energie. Při srovnání obou zahříváných vzorků se zahřívánými vzorky bez síťovacího činidla, lze vidět nesrovnatelně výraznější nárůst kontaktního úhlu vody, a tedy pokles povrchové energie u vzorků s činidlem. To je důkazem, že proběhlé změny nejsou vyvolány pouze samotným zahříváním vzorků, a že činidlo opravdu vykazuje ve struktuře polymeru aktivitu, která vede k síťování. Činidlo způsobuje nárůst hydrofobicity a umožňuje tak vzniklému filmu reagovat s okolním fyziologickým prostředím méně ochotně a omezit tak i míru případného uvolňování částic filmu do okolí.

Hodnoty povrchové energie pro vzorky PEDOT:DBSA se síťovacím činidlem DVS bez působení zvýšené teploty a měřené hned po jejich přípravě také vykazují výrazné snížení

hodnot povrchové a polární energie. Samotné zavedení molekul činidla do struktury polymeru tedy ovlivňuje povrchové vlastnosti materiálu.

Hodnoty těchto energií u vzorků bez působení teploty měřených až po 72 hodinách od jejich přípravy a obou zahříváných vzorků vykazují ale mírný nárůst povrchové energie – vzorky s DVS po aplikaci teploty inklinují na rozdíl od nesíťovaných vzorků a vzorků s GOPS spíše k nárůstu hydrofility. Nárůst hydrofility není vzhledem k tendenci takových vzorků sorbovat vodu a více s vodou reagovat ke stabilizaci tenkých vrstev polymeru ve vodném prostředí vhodný.

Tab. 2 Vliv síťovacích činidel a působení teploty na kontaktní úhel na povrchu PEDOT:DBSA. Výsledky měření kontaktního úhlu a z něj vypočítané povrchové, disperzní a polární energie pro vzorky bez síťovacího činidla a s činidly GOPS a DVS, připravenými při různých teplotách. Uvedená chyba měření byla stanovena jako směrodatná odchylka z pěti měření.

Vzorek	Teplota přípravy [°C]	Kontaktní úhel vody [°]	Povrchová energie [mJ·m ²]	Disperzní energie [mJ·m ²]	Polární energie [mJ·m ²]
PEDOT:DBSA	–	12 ± 2	70,6 ± 0,4	7,8 ± 0,3	62,8 ± 0,6
PEDOT:DBSA	60	20 ± 3	67 ± 1	8,9 ± 0,5	59 ± 2
PEDOT:DBSA	140	27 ± 4	67 ± 2	6 ± 4	57 ± 10
PEDOT:DBSA	25	11 ± 2	70,8 ± 0,6	8,4 ± 0,2	62,4 ± 0,8
PEDOT:DBSA/GOPS	–	9,3 ± 0,2	71,4 ± 0,7	7,5 ± 0,6	64 ± 1
PEDOT:DSBA/GOPS	60	28 ± 3	65 ± 4	7 ± 3	57 ± 7
PEDOT:DBSA/GOPS	140	54 ± 2	44,4 ± 0,9	13,9 ± 0,8	31 ± 2
PEDOT:DBSA/GOPS	25	16 ± 3	68 ± 1	8,9 ± 0,8	60 ± 2
PEDOT:DBSA/DVS	–	24 ± 2	65 ± 2	8 ± 1	57 ± 3
PEDOT:DBSA/DVS	60	18 ± 3	68 ± 1	8,6 ± 0,3	60 ± 1
PEDOT:DBSA/DVS	140	11 ± 1	70,86 ± 0,08	7,0 ± 0,3	63,9 ± 0,2
PEDOT:DBSA/DVS	25	4 ± 1	71,6 ± 0,4	8,6 ± 0,4	63,0 ± 0,8

3.3.2. Delaminační test

Delaminační test se skládal ze dvou částí – vizuálního pozorování síťovaných i nesíťovaných vzorků PEDOT:DBSA ve vodném prostředí v rozmezí 21 dní, pro zjištění vlivu síťovacích činidel na soudržnost a stálost vrstev, jejich rozpadavost a schopnost provázat PEDOT:DBSA se skleněným substrátem tak, aby ve vodném prostředí nedocházelo k delaminaci, a měření absorpance těchto vzorků ve stejném časovém rozmezí, k zjištění, zda a v jaké míře se připravené tenké vrstvy v průběhu času ve vodném prostředí rozpouštějí. Pro porovnání stálosti připravených tenkých vrstev byl vytvořen graf jejich průběžně měřené absorpance v rozmezí 21 dní (viz Obr. 18).

U všech vzorků je na první pohled patrný mírný pokles absorbance v průběhu času. Tento společný pokles je způsobený ulpíváním rozpuštěného materiálu na stěnách plastových lahvíček, ve kterých byly vzorky uchovávány. Tento materiál by bylo možné ze stěn lahvíček uvolnit použitím ultrazvuku před každým měřením, nicméně ultrazvuk by také velmi výrazným způsobem napomohl delaminaci a rozpouštění vzorků, a znemožnil tak pozorování jejich přirozeného chování. Protože je ale tento pokles u všech vzorků velmi podobný, stejně tak jako rozdíly absorbancí mezi jednotlivými vzorky jsou velmi podobné v průběhu celého experimentu, lze předpokládat, že materiál se u všech vzorků usazuje přibližně stejně a výsledky je možné mezi sebou porovnávat.

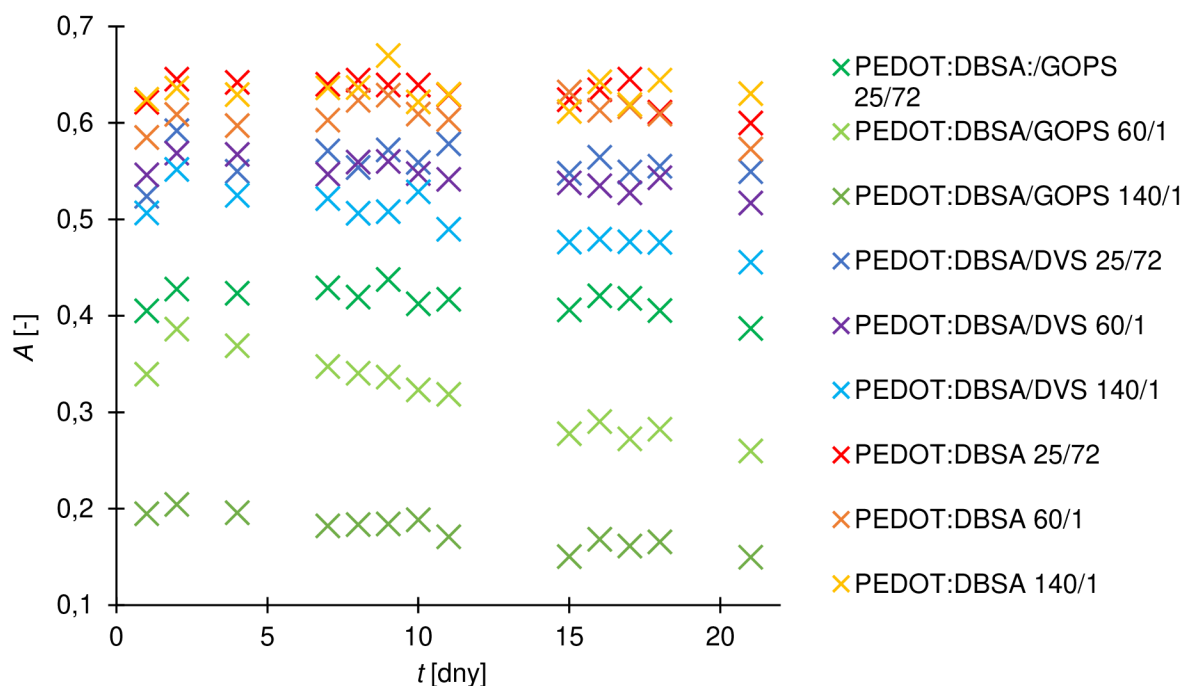
Nejvyšší hodnoty absorbance, a tedy i největší míru rozpouštění připravených tenkých vrstev, byly naměřeny u vzorků s čistým PEDOT:DBSA bez síťovacího činidla. Vrstvy připravené bez zahřívání se ze skleněného substrátu delaminovaly prakticky okamžitě, ač delaminovaný film zůstával soudržný poměrně dlouhou dobu a začal mírně prskat a následně se rozpadat po uplynutí prvního týdne experimentu. Velmi podobné hodnoty absorbance vykazovaly i vzorky PEDOT:DBSA zahříváné na 140 °C, o něco menší absorbance byla naměřena u vzorků zahříváných na 60 °C. Všechny zahříváné vzorky zůstaly až do posledního dne delaminované jen částečně, přilehlá však zůstala vždy jen tenká vrstva při okraji substrátu. Silnější vrstvy ve středu vzorku se pak delaminovaly během prvního dne a postupně se rozpadaly až na velmi malé jehličkovité částice. Je tedy patrné, že tepelná úprava PEDOT:DBSA nijak výrazným způsobem nenapomáhá zabránit rozpouštění filmu, a také žádná z použitých tepelných úprav dlouhodobě nezamezuje delaminaci vrstvy ze skleněného substrátu. Pro použití tenkých vrstev PEDOT:DBSA ve fyziologickém prostředí je tedy nutné síťování materiálu vhodným činidlem nebo úprava jinou stabilizující technikou.

Menší míru rozpouštění připraveného filmu ve vodném prostředí je možné pozorovat u vzorků připravených se síťovacím činidlem DVS. Nejnižší hodnoty absorbance vykazovaly vzorky zahříváné na 140 °C. Teplota zřejmě indukuje poměrně dobrou interakci síťovacího činidla s molekulami PEDOT:DBSA, a tedy i nejnižší míru rozpouštění tenké vrstvy, nicméně velmi podobného efektu bylo dosaženo i u vzorků s činidlem DVS zahříváných jen na 60 °C a dokonce i u vzorků s činidlem DVS bez tepelné úpravy.

Vliv síťovacího činidla byl také velmi výrazný při vizuální sledování vzorků, kde byl vliv teploty na účinek DVS okamžitě patrný na soudržnosti molekul vrstvy mezi sebou, bohužel ale ne mezi molekulami vrstvy a skleněného substrátu. Všechny vzorky se ze substrátu delaminovaly okamžitě po zalití vodou nebo během prvního dne, podobně jako vzorky bez síťovacího činidla. Delaminované filmy vzorků zahříváných na 140 °C však zůstaly v jednom soudržném kusu po dobu téměř dvou týdnů, načež se teprve začaly postupně rozpadávat na větší kusy. Delaminované filmy vzorků zahříváných na 60 °C se okamžitě rozpadly na několik větších kusů, ty však zůstávaly poměrně stabilní po většinu času delaminačního testu a drolit se začaly až ve třetím týdnu testu. Oproti tomu delaminované filmy vzorků bez tepelné úpravy se rozpadaly na malé částice již od prvního dne měření. Síťovací činidlo DVS je tedy schopné po zahřátí tenkých vrstev na 140 °C a 60 °C udržet film PEDOT:DBSA delší dobu soudržný, ale není schopno jej provázat se skleněným substrátem a zabránit tak delaminaci vytvořeného filmu. Na základě těchto zjištění a také výsledků z předchozích experimentů bylo činidlo DVS z nadcházejících experimentů vyřazeno.

Velmi výrazný pokles absorbance je dobře patrný u tenkých vrstev vzorků PEDOT:DBSA síťovaných činidlem GOPS. K významné stabilizaci vrstvy proti rozpouštění oproti vzorkům bez činidla došlo pomocí GOPS už u vzorků bez zahřívání, nicméně nedošlo k propojení tenkých vrstev se skleněným substrátem a vzniklý film se delaminoval a rozpadl na několik větších kusů během prvního dne měření. Velmi nízké hodnoty naměřených absorbancí

vykazovaly vzorky zahříváné na 60 °C (asi o 55 % nižší než u nesítovaných vzorků) a eminentně nejnižší pak vzorky zahříváné na 140 °C (asi o 85 % nižší než u nesítovaných vzorků). Kromě tohoto významného zamezení rozpouštění vrstev, všechny zahříváné vzorky zůstaly přilehlé ke skleněným substrátům po celou dobu delaminačního testu, a to bez jakýchkoliv známek odlupování. Síťovací činidlo GOPS spolu s teplotním působením 60 a 140 °C se tedy jeví jako neúčinnější strategie nejen pro zamezení rozpouštění organického polymeru PEDOT:DBSA, ale také jeho dlouhodobou fixaci ke skleněnému substrátu, viz Obr. 19.



Obr. 18: Míra rozpouštění (zaznamenaná jako závislost absorpance na čase) vzorků tenkých vrstev PEDOT:DBSA s i bez síťovacími činidly GOPS a DVS připravenými při různých teplotách, sledované v rozmezí 21 dní.



Obr. 19 Vzorky PEDOT:DBSA v deionizované vodě zahříváné na 140 °C po 21 dnech delaminačního testu. Zleva: vzorek PEDOT:DBSA/GOPS s tenkou vrstvou stále přilehlou ke skleněnému substrátu; delaminovaný a rozpadlý vzorek PEDOT:DBSA/DVS; delaminovaný a rozpadlý vzorek PEDOT:DBSA bez síťovacího činidla

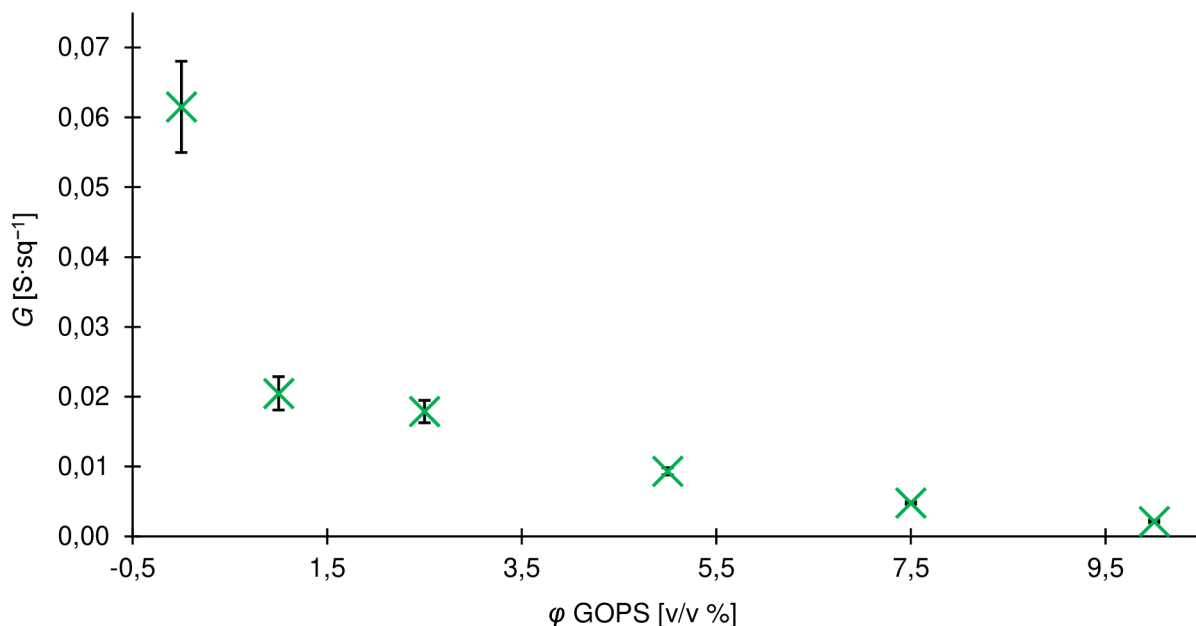
3.3.3. Měření vodivosti vzorků

Vodivost vzorků tenkých vrstev PEDOT:DBSA o různém obsahu síťovacího činidla GOPS (0; 1; 2,5; 5; 7,5 a 10 %) byla měřena čtyřbodovou sondou. Jak je zřejmé z Tab. 3, už po přidání pouze 1 v/v % síťovací činidla vodivost významně klesá a tato klesající tendence přetrvává spolu se zvyšujícím se obsahem síťovacího činidla. Největší pokles vodivosti (viz Obr. 20) je patrný po přidání prvního procenta GOPS, z $0,062 \text{ S}\cdot\text{sq}^{-1}$ na $0,02 \text{ S}\cdot\text{sq}^{-1}$, a poté už neklesá natolik výrazným (ale ne zanedbatelným) způsobem. Při porovnání vodivosti vzorků s PEDOT:PSS se síťovacím činidlem GOPS, kdy PEDOT:PSS je dnes asi nejčastěji využívaný, studovaný a v literatuře zmiňovaný organický polovodivý polymer, zjistíme, že PEDOT:DBSA s GOPS rozhodně může PEDOT:PSS konkurovat. Vodivost neupraveného PEDOT:PSS se běžně udává jako $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [46], zatímco vodivost neupraveného PEDOT:DBSA zde byla naměřena o řád nižší. Stálost a biokompatibilita čistého PEDOT:PSS však zdaleka není ideální [57; 68], a pro použití v bioelektronice je většinou nutné ji nějakým způsobem upravit. Při přidání GOPS k PEDOT:PSS lze, obdobně jako u PEDOT:DBSA, pozorovat velmi výrazný pokles vodivosti a stejně jako u PEDOT:DBSA se zde také uplatňuje trend, že tento pokles je největší do přidání 1 v/v % GOPS. U PEDOT:PSS po přidání většího množství GOPS dochází k saturaci a vodivost polymeru se snižuje už jen velmi pozvolně [46]. Podobný mechanismus lze tedy předpokládat i u PEDOT:DBSA. Vodivost PEDOT:PSS s 1 v/v % GOPS byla stanovena na $0,002 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [46], tedy o řád nižší, než u PEDOT:DBSA při stejném objemu GOPS.

Vzhledem k tomu že PEDOT:DBSA je relativně nový materiál, mechanismus jeho síťování pomocí GOPS zatím není v literatuře uspokojivě popsán, a tedy ani příčiny poklesu vodivosti nejsou zcela objasněné, avšak podobně jako u polymeru PEDOT:PSS by mohl souviset se sníženou pohyblivostí nosičů náboje [46], nebo jejich sníženou hustotou vlivem navázání síťovacího činidla.

Tab. 3 Tabulka naměřených vodivostí tenkých vrstev PEDOT:DBSA na skleněném substrátu s různým obsahem síťovacího činidla GOPS (0; 1; 2,5; 5; 7,5 a 10 v/v %). Uvedená chyba měření byla stanovena jako směrodatná odchylka z pěti měření.

ϕ GOPS [v/v %]	G [$\text{S}\cdot\text{sq}^{-1}$]
0,0	$6,2\cdot 10^{-2} \pm 0,7\cdot 10^{-2}$
1,0	$2,0\cdot 10^{-2} \pm 0,2\cdot 10^{-2}$
2,5	$1,8\cdot 10^{-2} \pm 0,2\cdot 10^{-2}$
5,0	$9,3\cdot 10^{-3} \pm 0,5\cdot 10^{-3}$
7,5	$4,8\cdot 10^{-3} \pm 0,2\cdot 10^{-3}$
10,0	$2,2\cdot 10^{-3} \pm 0,2\cdot 10^{-3}$



Obr. 20 Vodivost vzorků tenkých vrstev PEDOT:DBSA o různém objemu síťovacího činidla GOPS (0; 1; 2,5; 5; 7,5 a 10 v/v %). Uvedená chyba měření byla stanovena jako směrodatná odchylka z pěti měření.

3.3.4. Charakteristika OECT

Pro charakterizaci připravených OECT byla měřena jejich transkonduktance a objemová kapacitance. Výsledky měření jsou shrnuty v Tab. 4.

Transkonduktance udává schopnost zařízení převádět napětí na elektrický proud. Při srovnání transkonduktance OECT obsahující pouze polymer PEDOT:DBSA s oběma OECT, kde byl polymer zesíťován pomocí GOPS (ať už síťování proběhlo samovolně při laboratorní teplotě, nebo zahříváním), je zde patrný výrazný pokles, a to u obou síťovaných vzorků. Je tedy zřejmé, že přidání síťovacího činidla GOPS transkonduktanci významným způsobem snižuje, což koresponduje i se snížením vodivosti u obdobně připravených tenkých vrstev. Pokles transkonduktance je více patrný u OECT připraveného při laboratorní teplotě, než u OECT zahříváného na 140 °C. Po této teplotní úpravě tedy síťovací činidlo nesnižuje transkonduktanci vzorků tak významným způsobem, jako když teplotně upraveno není.

Obdobně jako v případě transkonduktance, objemová kapacitance obou vzorků síťovaných činidlem GOPS ve srovnání s OECT s nesíťovaným polymerem výrazně klesla. Síťovací činidlo má tedy nepříznivý vliv na objemovou kapacitanci PEDOT:DBSA.

Úprava OECT kyselinou sírovou se označuje jako takzvaný „post treatment“, tedy dodatečná úprava vzorku po jeho dokončení za účelem vylepšení nebo stabilizace jeho vlastností. Jak je patrné z Tab. 4, úprava kyselinou sírovou velmi významným způsobem zvyšuje jak transkonduktanci, tak i objemovou kapacitanci připravených OECT z PEDOT:DBSA. Právě tato a jiné dodatečné úpravy by mohly pomoci zlepšit elektrické vlastnosti tenkých vrstev PEDOT:DBSA síťovaného činidlem GOPS a udělat tak tento materiál atraktivnější pro další výzkum a využitelný v dalších aplikacích, pro které jsou velmi dobré elektrické vlastnosti nutností. Podobné úpravy se již běžně používají pro vylepšení elektrických vlastností různých OECT využívající dnes asi nejpoužívanější organický polovodivý polymer PEDOT:PSS. Například hodnota transkonduktance OECT s PEDOT:PSS dopovaný 1 % GOPS a 5 %

DMSO je 3,51 mS [91], hodnota transkonduktance OECT s PEDOT:PSS stabilizovaný ethylenglykolem a DBSA 2,7 mS [41]. Hodnoty transkonduktance OECT s PEDOT:DBSA, upraveného kyselinou sírovou jsou s hodnotami pro OECT s PEDOT:PSS srovnatelné, což jen potvrzuje potenciál této jednoduché úpravy pro další výzkum.

Tab. 4 Tabulka naměřených hodnot transkonduktance a objemové kapacity pro síťované i nesíťované OECT z PEDOT:DBSA a OECT z PEDOT:DBSA upravené pomocí kyseliny sírové. Uvedená chyba měření byla stanovena jako směrodatná odchylka z pěti měření.

Vzorek	Transkonduktance [mS]	Objemová kapacitance [$F \cdot cm^{-1} \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$]
PEDOT:DBSA	$1,4 \pm 0,4$	15 ± 4
PEDOT:DBSA H ₂ SO ₄	$2,4 \pm 0,6$	29 ± 2
PEDOT:DBSA/GOPS 25 °C	$0,21 \pm 0,03$	$1,9 \pm 0,3$
PEDOT:DBSA/GOPS 140 °C	$0,47 \pm 0,05$	$4,6 \pm 0,4$

4 ZÁVĚR

Tato diplomová práce se věnuje studiu nového organického polovodiče PEDOT:DBSA, zejména pak možnostem vylepšení jeho stability ve vodném prostředí pomocí síťovacích činidel. PEDOT:DBSA byl vybrán zejména kvůli dobré biokompatibilitě aniontu DBSA a kvůli předpokladu dobrých vodivých vlastností celého materiálu, což by z něj dělalo velmi atraktivní materiál pro použití v bioelektronice. Vlastnosti tenkých vrstev tohoto organického polovodiče, ať už upravených, nebo neupravených síťovacími činidly, byly studovány pomocí měření jejich kontaktního úhlu, měření vodivosti tenkých vrstev a měření transkonduktance a objemové kapacity tranzistorů s PEDOT:DBSA jako aktivním materiálem. Proveden byl také delaminační test.

Metodou měření kontaktního úhlu byla zjištěna změna povrchové energie, a tedy i změna hydrofility (respektive hydrofobicity) připravených vzorků. Porovnávány mezi sebou byly tenké vrstvy čistého polymeru PEDOT:DBSA, polymeru upraveného síťovacím činidlem DVS a také polymeru upraveného síťovacím činidlem GOPS. Každou z těchto tří sad pak tvořily tři typy vzorků: tenké vrstvy polymeru měřené bezprostředně po své přípravě, dále tenké vrstvy ponechané při laboratorní teplotě po dobu 72 hodin pro zjištění případné samovolnosti zesítnění materiálu, a v neposlední řadě tenké vrstvy zahříváné na 140 °C a 60 °C po dobu jedné hodiny, pro zjištění účinků vyšší teploty na tyto filmy.

Z naměřených hodnot kontaktního úhlu a vypočítaných energií je patrné, že při laboratorní teplotě lze tenké vrstvy čistého PEDOT:DBSA považovat za stabilní. U obou zahříváných vzorků čistého polymeru bylo možné pozorovat pokles hydrofility tenkých vrstev vlivem zvýšené teploty, což je v tomto případě žádaný jev.

U vzorků PEDOT:DBSA s činidlem GOPS bez tepelné úpravy bylo možné pozorovat, že samotné činidlo nemá výrazný vliv na povrchové vlastnosti vzorků. Po 72 hodinách se ale v chování těchto tenkých vrstev začaly objevovat změny způsobené pozvolným síťováním, činidlo GOPS je tedy schopné síťovat PEDOT:DBSA už při laboratorní teplotě. K nejvýraznějším změnám došlo u obou zahříváných vzorků (při teplotě 140 °C ještě ve větší míře, než při 60 °C). Je zřejmé, že zvýšení teploty při přípravě tenkých vrstev s GOPS výrazným způsobem urychluje síťování filmů. Tento výsledek koreluje s výsledky pro PEDOT:PSS již popsány v literatuře [46]. Zároveň bylo prokázáno, že tento efekt není způsoben pouze zahřátím samotného polymeru, ale změnami v jeho struktuře způsobenými síťovacím činidlem, a to především díky výraznému rozdílu hodnot všech energií i kontaktního úhlu při srovnání zahříváných vzorků bez činidla a s činidlem. Vysoká síťovací účinnost GOPS je spojená i s velkým nárůstem hydrofobicity vrstev. Hydrofobnost vrstev je pro bioelektroniku důležitá zejména z toho důvodu, že hydrofobní povrchy mají menší tendenci sorbovat vodu oproti těm hydrofilním, a tedy i menší tendenci do vodného prostředí uvolňovat své částice. Hydrofobní vrstvy tak mají šanci ve vodném prostředí zůstat déle kompaktní a mají tak větší předpoklad pro delší zachování svých vlastností a funkcí. Schopnost neuvolňovat své částice do okolního prostředí je důležitá i u vrstev, které nejsou dokonale biokompatibilní. V případě použití vyžadující kontakt s živou tkání by totiž tyto uvolněné částice mohly vyvolávat imunitní odpověď.

Výsledky měření kontaktního úhlu s následným výpočtem energií vzorků PEDOT:DBSA síťovaných činidlem DVS prokázaly toto činidlo pro stabilizaci tenkých vrstev polymeru ve vodném prostředí jako nevhodné, a to především kvůli nárůstu hydrofility, tedy i zvýšené tendenci k sorpci vody.

Během delaminačního testu byly taktéž sledovány vzorky čistého polymeru a vzorky polymeru upraveného činidly GOPS nebo DVS. Každý z těchto tří typů vzorků pak byl pozorován ve

třech tepelných úpravách – vzorky ponechané při laboratorní teplotě po dobu 72 hodin a zahříváné na 60 a 140 °C. Tento test byl prováděn především kvůli zjištění, zda použitá síťovací činidla jsou schopna stabilizovat molekuly vrstvy a zabránit tak jejímu rozpadu a zda jsou schopna také provázat molekuly vrstvy se skleněným substrátem a zamezit jejich delaminaci. Po dobu 21 dní tedy byly vzorky tenkých vrstev ve vodě vizuálně pozorovány, a kromě toho byla také měřena absorbance vodného prostředí pro zjištění míry jejich rozpouštění.

Vzorky s čistým PEDOT:DBSA bez síťovacích činidel vykazovaly ve vodném prostředí vysokou tendenci rozpouštět se a delaminovat ze substrátu. Ani po tepelných úpravách nebyly filmy čistého polymeru v takovémto prostředí dlouhodobě stabilní. Pro použití polymeru v bioelektronice je tedy nezbytná jeho další stabilizace.

Síťovací činidlo DVS sice výrazně zamezilo rozpouštění tenkých vrstev polymeru ve vodě a také poměrně dobře dokázalo provázat molekuly polymeru mezi sebou (především u vzorků zahříváných na 60 a 140 °C), bohužel však nebylo schopné zajistit také provázání molekul tenké vrstvy se skleněným substrátem. Toto činidlo se tak opět ukázalo jako nevhodné pro stabilizaci PEDOT:DBSA na skleněném substrátu.

Nejlepšího výsledku, jak po stránce rozpouštění, tak i po stránce delaminační bylo dosaženo u vzorků s činidlem GOPS, především pak u obou zahříváných vzorků. Absorbance vzorků zahříváných na 60 °C byla o celých 55 % nižší než u nesíťovaných vzorků, absorbance vzorků zahříváných na 140 °C dokonce o 85 %. Všechny takto zahříváné vzorky navíc zůstaly bez zjevných známek rozpadu či delaminace po celou dobu testu. Činidlo GOPS se zahříváním na 60 a 140 °C se tak pro stabilizaci vrstvy polymeru PEDOT:DBSA proti rozpouštění i delaminaci jeví jednoznačně jako nejúčinnější ze zde použitých metod.

Vzhledem k výsledkům z obou předcházejících metod, pro měření vodivosti byl vybrán pouze PEDOT:DBSA o různé koncentraci činidla GOPS (0; 1; 2,5; 5; 7,5 a 10 v/v %). Účelem elektrické charakterizace bylo především prokázat, zda filmy PEDOT:DBSA síťované GOPS jsou konkurenceschopné ve srovnání s organickým polymerem pro bioelektroniku dnes asi nejpoužívanějším, PEDOT:PSS. Bylo zjištěno, že chování obou organických polymerů síťovaných činidlem GOPS je velmi podobné. U obou přidání již 1 v/v % činidla způsobí významný pokles vodivosti a po přidání většího množství činidla již vodivost neklesá tak razantně. U PEDOT:PSS je takovýto pokles vodivosti způsoben poměrně rychlou saturací vodivosti polymeru s rostoucí koncentrací činidla. Obdobný mechanismus je vzhledem k obdobnému chování možné předpokládat i u PEDOT:DBSA. Co se týče jeho konkurenceschopnosti, i přes fakt, že naměřená vodivost PEDOT:DBSA byla o řád nižší, než je běžná hodnota vodivosti čistého PEDOT:PSS ($1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [46]), jeho vodivost při přidání 1 v/v % GOPS je naopak o řád vyšší ($0,02 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), než pro vzorky PEDOT:PSS o stejném objemu činidla ($0,002 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [46]). Molekuly síťovacího činidla vázaného v tenké vrstvě polymeru PEDOT:DBSA zřejmě nepůsobí mezi molekulami tohoto polymeru natolik izolačním způsobem, jako u PEDOT:PSS, nicméně zjištění přesného mechanismu síťování PEDOT:DBSA pomocí GOPS nebylo předmětem této práce a ani v dostupné literatuře zatím není popsáno. Z výsledných hodnot naměřených vodivostí je však zřejmé, že PEDOT:DBSA stabilizovaný činidlem GOPS rozhodně může obdobně stabilizovanému PEDOT:PSS konkurovat a jeho elektrické vlastnosti dokonce předchází.

Posledním experimentem této práce byla příprava OECT využívající PEDOT:DBSA a zjištění jejich transkonduktance a objemové kapacitance, pro oblast bioelektroniky důležitých elektronických parametrů. Studovány byly čtyři typy OECT: s čistým polymerem PEDOT:DBSA; s polymerem a 5 % činidla GOPS zahříváném na 140 °C; s polymerem, 5 %

činnidla GOPS kdy vzorky byly ponechány při laboratorní teplotě po dobu 72 hodin; vzorky polymeru bez činnidla, ale upravené kyselinou sírovou.

U obou OECT s GOPS bylo potvrzeno, že síťovací činnidlo má na elektrické vlastnosti PEDOT:DBSA nepříznivý vliv, i když tento vliv není tak výrazný u OECT zahříváných na 140 °C. Výrazně lepších výsledků však bylo dosaženo u OECT upravených kyselinou sírovou, a to jak ve srovnání jak s OECT s činnidlem, tak i s OECT s čistým PEDOT:DBSA. Hodnoty transkonduktance i volumetrické kapacitance takto upraveného OECT byly srovnatelné s hodnotami OECT využívající obdobně upravený a síťovaný PEDOT:PSS [41; 91]. OECT upravené kyselinou sírovou by tedy byly více než konkurenceschopné. Další výzkum OECT s polymerem PEDOT:DBSA a činnidlem GOPS by se rozhodně měl věnovat právě post-treatmentovým úpravám, které jsou mnohdy poměrně jednoduché a finančně nenáročné, ale jejich účinek může mít na elektrické vlastnosti polymeru naprosto zásadní vliv.

Pomocí různých metod použitých v této diplomové práci bylo dokázáno, že nový organický polovodičivý polymer PEDOT:DBSA je vhodný pro použití v bioelektronických aplikacích, a že je plně konkurenceschopný dnes nepoužívanějším organickým polovodičům. Vzhledem k jeho nestálé povaze ve vodném prostředí je však nutné tento polymer dále stabilizovat, stejně jako některé jiné organické polymery (například i PEDOT:PSS). V práci byly pro tento účel testovány síťovací činnidla GOPS a DVS, ze kterých se jako vhodnější ukázal být GOPS, za zahřívání vzniklých tenkých vrstev na 60 a 140 °C. Takto připravené vzorky měly dobré hodnoty vodivosti, transkonduktance i volumetrické kapacitance, přestože síťovací činnidlo tyto vlastnosti významným způsobem negativně ovlivňuje. Tyto vzorky také byly dlouhodobě stabilní ve vodném prostředí, kdy nedocházelo k jejich významnému rozpouštění, popraskání vrstev či delaminaci ze skleněných substrátů. Síťovací činnidlo je schopné provázat jak molekuly vrstvy mezi sebou, tak i s použitým substrátem. Významný byl také nárůst hydrofobicity vrstev vlivem činnidla GOPS, díky kterému nemají vrstvy tendenci sorbovat vodu a lze tak u nich předpokládat dlouhodobou funkčnost a zachování jejich vlastností. Na druhou stranu vysoká hydrofilita a smáčivost jsou vedle drsnosti povrchu jedny z nejdůležitějších vlastností pro správnou adhezi a následnou proliferaci živých buněk [103; 104; 105; 106]. Na tuto práci by tedy měl navázat nejenom výzkum věnující se zlepšení elektrických vlastností PEDOT:DBSA, ale také zabývající se morfologií a životaschopností buněk rostoucích na tomto polymeru, případně pak možnostmi úpravy jeho povrchu. Z finančně dostupnějších metod pro modifikaci povrchu polymeru by pak mohla být využita úprava plasmatickým výbojem, z dalších metod jsou to například pokrytí polymeru vrstvou komerčně dostupných vysoce biokompatibilních látek, jako je RGD peptid, fibrin nebo kolagen.

5 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] CAO, Kecheng, Stephen SKOWRON, Johannes BISKUPEK, Craig STOPPIELLO, Christopher LEIST, Elena BESLEY, Andrei KHLOBYSTOV a Ute KAISER. Imaging an unsupported metal–metal bond in dirhenium molecules at the atomic scale. *Science Advances* [online]. 2020, **6**(3) [cit. 2020-04-17]. DOI: 10.1126/sciadv.aay5849. ISSN 2375-2548. Dostupné z: <https://advances.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/sciadv.aay5849>
- [2] KATZ, Eugenii, ed. Bioelectronics. WILLNER, Itamar a Eugenii KATZ. *Bioelectronics: From Theory to Applications*. 1. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006, s. 1855-1857. ISBN 978-3-527-30690-9.
- [3] A taste of bioelectronics. *Nature Electronics* [online]. 2018, **1**(7), 373-373 [cit. 2020-04-01]. DOI: 10.1038/s41928-018-0113-1. ISSN 2520-1131. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/s41928-018-0113-1>
- [4] OMAR, Nur, Yap FEN, Jaafar ABDULLAH, Yasmin MUSTAPHA KAMIL, Wan DANIYAL, Amir SADROLHOSSEINI a Mohd MAHDI. Sensitive Detection of Dengue Virus Type 2 E-Proteins Signals Using Self-Assembled Monolayers/Reduced Graphene Oxide-PAMAM Dendrimer Thin Film-SPR Optical Sensor. *Scientific Reports* [online]. 2020, **10**(1) [cit. 2020-04-11]. DOI: 10.1038/s41598-020-59388-3. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/s41598-020-59388-3>
- [5] LEE, KunHyuck, Xiaoyue NI, Jong LEE et al. Mechano-acoustic sensing of physiological processes and body motions via a soft wireless device placed at the suprasternal notch. *Nature Biomedical Engineering* [online]. 2020, **4**(2), 148-158 [cit. 2020-04-11]. DOI: 10.1038/s41551-019-0480-6. ISSN 2157-846X. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/s41551-019-0480-6>
- [6] BOUTRY, Clementine, Levent BEKER, Yukitoshi KAIZAWA et al. Biodegradable and flexible arterial-pulse sensor for the wireless monitoring of blood flow. *Nature Biomedical Engineering* [online]. 2019, **3**(1), 47-57 [cit. 2020-04-11]. DOI: 10.1038/s41551-018-0336-5. ISSN 2157-846X. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/s41551-018-0336-5>
- [7] YAMAGISHI, Kento, Izumi KIRINO, Isao TAKAHASHI, Hizuru AMANO, Shinji TAKEOKA, Yuji MORIMOTO a Toshinori FUJIE. Tissue-adhesive wirelessly powered optoelectronic device for metronomic photodynamic cancer therapy. *Nature Biomedical Engineering* [online]. 2019, **3**(1), 27-36 [cit. 2020-04-11]. DOI: 10.1038/s41551-018-0261-7. ISSN 2157-846X. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/s41551-018-0261-7>
- [8] PICCOLINO, M. Luigi Galvani and animal electricity: two centuries after the foundation of electrophysiology. *Trends in Neurosciences* [online]. 1997, **20**(10), 443-448 [cit. 2020-05-12]. DOI: 10.1016/S0166-2236(97)01101-6. ISSN 01662236. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0166223697011016>
- [9] ZON, Józef. Bioelectronics: A Background Area for Biomicroelectronics in the Science of Bioelectricity. *Roczniki Filozoficzne* [online]. Filozofia Przyrody, 1986, **34**(3), 183-201 [cit. 2020-05-12]. Dostupné z: <https://www.jstor.org/stable/pdf/43407765.pdf?seq=1>

- [10] KORYTA, Jiří. *Michael Faraday*. 1. Praha: Orbis, 1972. ISBN 11–072–72.
- [11] JÄGER, A. a V. GÄRTNEROVÁ. Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura. In: *Fyzikální ústav Akademie věd České republiky* [online]. Praha: © Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i. [cit. 2020-04-01]. Dostupné z: <https://www.fzu.cz/popularizace/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>
- [12] GOLDSTEIN, Harry. A beautiful noise [invention of STM and AFM]. *IEEE Spectrum* [online]. 2004, **41**(5), 50-52 [cit. 2020-04-01]. DOI: 10.1109/MSPEC.2004.1296015. ISSN 0018-9235. Dostupné z: <https://ieeexplore.ieee.org/document/1296015/>
- [13] Polyaromatics. NALWA, Hari. *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, Ten-Volume Set* [online]. 1. Academic Press, 2000, s. 8-23 [cit. 2020-04-01]. ISBN 9780080533377.
- [14] Biodegradability. In: *ScienceDirect* [online]. Elsevier B.V., 2020 [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/biodegradability>
- [15] KANG, Seung-Kyun, Rory MURPHY, Suk-Won HWANG et al. Bioresorbable silicon electronic sensors for the brain. *Nature* [online]. 2016, **530**(7588), 71-76 [cit. 2020-04-02]. DOI: 10.1038/nature16492. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/nature16492>
- [16] BOUTRY, Clementine, Yukitoshi KAIZAWA, Bob SCHROEDER et al. A stretchable and biodegradable strain and pressure sensor for orthopaedic application. *Nature Electronics* [online]. 2018, **1**(5), 314-321 [cit. 2020-04-02]. DOI: 10.1038/s41928-018-0071-7. ISSN 2520-1131. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/s41928-018-0071-7>
- [17] STEWART, Elise, Nao KOBAYASHI, Michael HIGGINS et al. Electrical Stimulation Using Conductive Polymer Polypyrrole Promotes Differentiation of Human Neural Stem Cells: A Biocompatible Platform for Translational Neural Tissue Engineering. *Tissue Engineering Part C: Methods* [online]. 2015, **21**(4), 385-393 [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.1089/ten.tec.2014.0338. ISSN 1937-3384. Dostupné z: <https://www.liebertpub.com/doi/10.1089/ten.tec.2014.0338>
- [18] KALANTAR-ZADEH, Kourosh, Nam HA, Jian OU a Kyle BEREAN. Ingestible Sensors. *ACS Sensors* [online]. 2017, **2**(4), 468-483 [cit. 2020-04-11]. DOI: 10.1021/acssensors.7b00045. ISSN 2379-3694. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssensors.7b00045>
- [19] JONSSON, Amanda, Zhiyang SONG, David NILSSON, Björn MEYERSON, Daniel SIMON, Bengt LINDEROTH a Magnus BERGGREN. Therapy using implanted organic bioelectronics. *Science Advances* [online]. 2015, **1**(4) [cit. 2020-04-02]. DOI: 10.1126/sciadv.1500039. ISSN 2375-2548. Dostupné z: <https://advances.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/sciadv.1500039>

- [20] ARBRING SJÖSTRÖM, Theresia, Magnus BERGGREN, Erik GABRIELSSON, Per JANSON, David POXSON, Maria SEITANIDOU a Daniel SIMON. A Decade of Iontronic Delivery Devices. *Advanced Materials Technologies* [online]. 2018, **3**(5) [cit. 2020-04-02]. DOI: 10.1002/admt.201700360. ISSN 2365709X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/admt.201700360>
- [21] SIMON, Daniel, Sindhulakshmi KURUP, Karin LARSSON et al. Organic electronics for precise delivery of neurotransmitters to modulate mammalian sensory function. *Nature Materials* [online]. 2009, **8**(9), 742-746 [cit. 2020-04-02]. DOI: 10.1038/nmat2494. ISSN 1476-1122. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/nmat2494>
- [22] UGUZ, Ilke, Christopher PROCTOR, Vincenzo CURTO et al. A Microfluidic Ion Pump for In Vivo Drug Delivery. *Advanced Materials* [online]. 2017, **29**(27) [cit. 2020-04-02]. DOI: 10.1002/adma.201701217. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201701217>
- [23] CHEN, Yanfei, Yun-Soung KIM, Bryan TILLMAN, Woon-Hong YEO a Youngjae CHUN. Advances in Materials for Recent Low-Profile Implantable Bioelectronics. *Materials* [online]. 2018, **11**(4) [cit. 2020-04-03]. DOI: 10.3390/ma11040522. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/11/4/522>
- [24] ZHAO, Xikang, Saadia CHAUDHRY a Jianguo MEI. Heterocyclic Building Blocks for Organic Semiconductors. *Heterocyclic Chemistry in the 21st Century - A Tribute to Alan Katritzky* [online]. Elsevier, 2017, **121**, 133-171 [cit. 2020-04-03]. Advances in Heterocyclic Chemistry. DOI: 10.1016/bs.aihch.2016.04.009. ISBN 9780128111741. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0065272516300320>
- [25] FERON, Krishna, Rebecca LIM, Connor SHERWOOD, Angela KEYNES, Alan BRICHTA a Paul DASTOOR. Organic Bioelectronics: Materials and Biocompatibility. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2018, **19**(8) [cit. 2020-04-03]. DOI: 10.3390/ijms19082382. ISSN 1422-0067. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1422-0067/19/8/2382>
- [26] PARKHEY, Piyush a Venkata MOHAN. Chapter 6.1 - Biosensing Applications of Microbial Fuel Cell: Approach Toward Miniaturization. *Microbial Electrochemical Technology: Sustainable Platform for Fuels, Chemicals and Remediation* [online]. 1. Elsevier, 2019, s. 977-997 [cit. 2020-05-01]. ISBN 978-0-444-64052-9. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444640529000406>
- [27] DI LORENZO, M. 11 - Use of microbial fuel cells in sensors. *Microbial Electrochemical and Fuel Cells* [online]. 1. Woodhead Publishing, 2016, s. 341-356 [cit. 2020-04-30]. ISBN 9781782423751. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781782423751000113>
- [28] KERGOAT, Loïg, Benoît PIRO, Magnus BERGGREN, Gilles HOROWITZ a Minh-Chau PHAM. Advances in organic transistor-based biosensors: from organic electrochemical transistors to electrolyte-gated organic field-effect transistors. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2012, **402**(5), 1813-1826 [cit. 2020-04-09]. DOI: 10.1007/s00216-011-5363-y. ISSN 1618-2642. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00216-011-5363-y>

- [29] TORSI, Luisa, Maria MAGLIULO, Kyriaki MANOLI a Gerardo PALAZZO. Organic field-effect transistor sensors: a tutorial review. *Chemical Society Reviews* [online]. 2013, **42**(22) [cit. 2020-04-09]. DOI: 10.1039/c3cs60127g. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cs60127g>
- [30] ZHANG, Qintao a Vivek SUBRAMANIAN. DNA hybridization detection with organic thin film transistors: Toward fast and disposable DNA microarray chips. *Biosensors and Bioelectronics* [online]. 2007, **22**(12), 3182-3187 [cit. 2020-04-09]. DOI: 10.1016/j.bios.2007.02.015. ISSN 09565663. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956566307000905>
- [31] TSUMURA, A., H. KOEZUKA a T. ANDO. Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Applied Physics Letters* [online]. 1986, **49**(18), 1210-1212 [cit. 2020-04-09]. DOI: 10.1063/1.97417. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.97417>
- [32] SUN, Xiangnan, Chong-an DI a Yunqi LIU. Engineering of the dielectric–semiconductor interface in organic field-effect transistors. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2010, **20**(13) [cit. 2020-04-09]. DOI: 10.1039/b921449f. ISSN 0959-9428. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b921449f>
- [33] PIRO, Benoît, Giorgio MATTANA, Samia ZRIG, Guillaume ANQUETIN, Nicolas BATTAGLINI, Dany CAPITAO, Antoine MAURIN a Steeve REISBERG. Fabrication and Use of Organic Electrochemical Transistors for Sensing of Metabolites in Aqueous Media. *Applied Sciences* [online]. 2018, **8**(6) [cit. 2020-03-24]. DOI: 10.3390/app8060928. ISSN 2076-3417. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2076-3417/8/6/928>
- [34] MRACEK, Lukas, Tomas SYROVY, Silvan PRETL, Stanislav NESPUREK a Ales HAMACEK. Influence of Topology on Performance of Organic Electrochemical Transistor. *Periodica Polytechnica Electrical Engineering and Computer Science* [online]. 2016, **60**(4), 211-216 [cit. 2020-04-07]. DOI: 10.3311/PPee.9711. ISSN 20645260. Dostupné z: <https://pp.bme.hu/eecs/article/view/9711>
- [35] SUN, Zhong-Wei, Lan ZHANG, Shu-Jia ZHU, Wen-Chun CHEN a Bing MEI. Excitotoxicity effects of glutamate on human neuroblastoma SH-SY5Y cells via oxidative damage. *Neuroscience Bulletin* [online]. 2010, **26**(1), 8-16 [cit. 2020-04-10]. DOI: 10.1007/s12264-010-0813-7. ISSN 1673-7067. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s12264-010-0813-7>
- [36] GENSLER, Heidi, Roya SHEYBANI, Po-Ying LI, Ronalee MANN a Ellis MENG. An implantable MEMS micropump system for drug delivery in small animals. *Biomedical Microdevices* [online]. 2012, **14**(3), 483-496 [cit. 2020-04-10]. DOI: 10.1007/s10544-011-9625-4. ISSN 1387-2176. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10544-011-9625-4>
- [37] WHITE, Henry, Gregg KITTLESEN a Mark WRIGHTON. Chemical derivatization of an array of three gold microelectrodes with polypyrrole: fabrication of a molecule-based transistor. *Journal of the American Chemical Society*. 1984, **106**(18), 5375-5377. DOI: 10.1021/ja00330a070. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00330a070>
- [38] RANI, V. a K. SANTHANAM. Polycarbazole-based electrochemical transistor. *Journal of Solid State Electrochemistry* [online]. 1998, **2**(2), 99-101 [cit. 2020-04-07]. DOI:

- [39] THACKERAY, James, Henry WHITE a Mark WRIGHTON. Poly(3-methylthiophene)-coated electrodes: optical and electrical properties as a function of redox potential and amplification of electrical and chemical signals using poly(3-methylthiophene)-based microelectrochemical transistors. *The Journal of Physical Chemistry* [online]. 1985, **89**(23), 5133-5140 [cit. 2020-04-07]. DOI: 10.1021/j100269a048. ISSN 0022-3654. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100269a048>
- [40] PAUL, Elizabeth, Antonio RICCO a Mark WRIGHTON. Resistance of polyaniline films as a function of electrochemical potential and the fabrication of polyaniline-based microelectronic devices. *The Journal of Physical Chemistry* [online]. 1985, **89**(8), 1441-1447 [cit. 2020-04-07]. DOI: 10.1021/j100254a028. ISSN 0022-3654. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100254a028>
- [41] KHODAGHOLY, Dion, Jonathan RIVNAY, Michele SESSOLO et al. High transconductance organic electrochemical transistors. *Nature Communications* [online]. 2013, **4**(1) [cit. 2020-02-19]. DOI: 10.1038/ncomms3133. ISSN 2041-1723. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/ncomms3133>
- [42] SALZMANN, Ingo a Georg HEIMEL. Toward a comprehensive understanding of molecular doping organic semiconductors (review). *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* [online]. 2015, **204**, 208-222 [cit. 2020-04-12]. DOI: 10.1016/j.elspec.2015.05.001. ISSN 03682048. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S036820481500095X>
- [43] FAHLMAN, Mats, Simone FABIANO, Viktor GUESKINE, Daniel SIMON, Magnus BERGGREN a Xavier CRISPIN. Interfaces in organic electronics. *Nature Reviews Materials* [online]. 2019, **4**(10), 627-650 [cit. 2020-04-13]. DOI: 10.1038/s41578-019-0127-y. ISSN 2058-8437. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/s41578-019-0127-y>
- [44] LU, Nianduan, Ling LI, Di GENG a Ming LIU. A review for polaron dependent charge transport in organic semiconductor. *Organic Electronics* [online]. 2018, **61**, 223-234 [cit. 2020-04-12]. DOI: 10.1016/j.orgel.2018.05.053. ISSN 15661199. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566119918302751>
- [45] BRISENO, Alejandro. Chapter 1 - Flexible Organic Single-Crystal Field-Effect Transistors. *Semiconductor Nanomaterials for Flexible Technologies* [online]. 1. William Andrew Publishing, 2010, s. 1-26 [cit. 2020-04-12]. ISBN 9781437778236. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781437778236000015>
- [46] HÅKANSSON, Anna, Shaobo HAN, Suhao WANG et al. Effect of (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane (GOPS) on the electrical properties of PEDOT:PSS films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* [online]. 2017, **55**(10), 814-820 [cit. 2020-01-05]. DOI: 10.1002/polb.24331. ISSN 08876266. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/polb.24331>

- [47] ŠAFAŘÍKOVÁ, Eva, Lenka ŠVIHÁLKOVÁ ŠINDLEROVÁ, Stanislav STRÍTESKÝ, Lukáš KUBALA, Martin VALA, Martin WEITER a Jan VÍTEČEK. Evaluation and improvement of organic semiconductors' biocompatibility towards fibroblasts and cardiomyocytes. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2018, **260**, 418-425 [cit. 2020-03-27]. DOI: 10.1016/j.snb.2017.12.108. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400517324401>
- [48] MARDER, Seth a Jean-luc BREDAS. *The WSPC reference on organic electronics: organic semiconductors*. Singapore :: World Scientific, 2016. World Scientific series in materials and energy, Vol. 7. ISBN 978-981-4699-22-8.
- [49] LV, Renliang, Yinyi SUN, Fengyuan YU a Hongbin ZHANG. Fabrication of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polysaccharide composites. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2012, **124**(1), 855-863 [cit. 2020-04-14]. DOI: 10.1002/app.35117. ISSN 00218995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.35117>
- [50] MOLINO, P., L. GARCIA, E. STEWART, M. LAMAZE, B. ZHANG, A. HARRIS, P. WINBERG a G. WALLACE. PEDOT doped with algal, mammalian and synthetic dopants: polymer properties, protein and cell interactions, and influence of electrical stimulation on neuronal cell differentiation. *Biomaterials Science* [online]. 2018, **6**(5), 1250-1261 [cit. 2020-04-14]. DOI: 10.1039/C7BM01156C. ISSN 2047-4830. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7BM01156C>
- [51] BIHAR, Eloïse, Timothée ROBERTS, Yi ZHANG et al. Fully printed all-polymer tattoo/textile electronics for electromyography. *Flexible and Printed Electronics* [online]. 2018, **3**(3) [cit. 2020-04-14]. DOI: 10.1088/2058-8585/aadb56. ISSN 2058-8585. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2058-8585/aadb56>
- [52] LÖVENICH, Wilfried. PEDOT-properties and applications. *Polymer Science Series C* [online]. 2014, **56**(1), 135-143 [cit. 2020-01-05]. DOI: 10.1134/S1811238214010068. ISSN 1811-2382. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1134/S1811238214010068>
- [53] ARMAROLI, Nicola a Henk BOLINK. *Photoluminescent materials and electroluminescent devices* [online]. 1. New York, NY: Springer Berlin Heidelberg, 2017 [cit. 2020-05-12]. ISBN 978-3-319-59302-9. Dostupné z: <https://link.springer.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/book/10.1007%2F978-3-319-59304-3>
- [54] GHASEMI-MOBARAKEH, Laleh. Application of conductive polymers, scaffolds and electrical stimulation for nerve tissue engineering. *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine* [online]. 2011, **5**(4), 17-35 [cit. 2020-01-05]. DOI: 10.1002/term.383. ISSN 19326254. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/term.383>
- [55] WEN, Yangping a Jingkun XU. Scientific Importance of Water-Processable PEDOT-PSS and Preparation, Challenge and New Application in Sensors of Its Film Electrode: A Review. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* [online]. 2017, **55**(7), 1121-1150 [cit. 2020-05-07]. DOI: 10.1002/pola.28482. ISSN 0887624X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pola.28482>

- [56] MANTIONE, Daniele, Isabel DEL AGUA, Wandert SCHAAFSSMA et al. Low-Temperature Cross-Linking of PEDOT:PSS Films Using Divinylsulfone. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2017, **9**(21), 18254-18262 [cit. 2020-01-05]. DOI: 10.1021/acsami.7b02296. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.7b02296>
- [57] BHATT, Vijay, Shokoufeh TEYMOURI, Katharina MELZER, Alaa ABDELLAH, Zeno GUTTENBERG a Paolo LUGLI. Biocompatibility Tests on Spray Coated Carbon Nanotube and PEDOT:PSS Thin Films. *IEEE Transactions on Nanotechnology* [online]. 2016, **15**(3), 373-379 [cit. 2020-01-05]. DOI: 10.1109/TNANO.2016.2535780. ISSN 1536-125X. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7422111/>
- [58] PIRES, Filipa, Quirina FERREIRA, Carlos RODRIGUES, Jorge MORGADO a Frederico FERREIRA. Neural stem cell differentiation by electrical stimulation using a cross-linked PEDOT substrate: Expanding the use of biocompatible conjugated conductive polymers for neural tissue engineering. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects* [online]. 2015, **1850**(6), 1158-1168 [cit. 2020-01-05]. DOI: 10.1016/j.bbagen.2015.01.020. ISSN 03044165. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304416515000409>
- [59] Divinyl sulfone. *Merck* [online]. Darmstadt, Německo: Merck KGaA, 2019 [cit. 2019-11-03]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/v3700?lang=en®ion=CZ>
- [60] LAI, Jui-Yang. Relationship between structure and cytocompatibility of divinyl sulfone cross-linked hyaluronic acid. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2014, **101**(1), 203-212 [cit. 2020-01-05]. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.09.060. ISSN 01448617. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861713009521>
- [61] VAŘILOVÁ, Tereza. Stacionární fáze v afinitní chromatografii. *Chemické Listy* [online]. 2005, **99**(8), 570-577 [cit. 2020-01-05]. Dostupné z: http://ww.chemicke-listy.cz/docs/full/2005_08_570-577.pdf
- [62] LIN, Yow-Jon, Wei-Shih NI a Jhe-You LEE. Effect of incorporation of ethylene glycol into PEDOT:PSS on electron phonon coupling and conductivity. *Journal of Applied Physics* [online]. 2015, **117**(21) [cit. 2020-01-05]. DOI: 10.1063/1.4921930. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4921930>
- [63] SHI, Hui, Congcong LIU, Qinglin JIANG a Jingkun XU. Effective Approaches to Improve the Electrical Conductivity of PEDOT:PSS: A Review. *Advanced Electronic Materials* [online]. 2015, **1**(4) [cit. 2020-03-24]. DOI: 10.1002/aelm.201500017. ISSN 2199160X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/aelm.201500017>
- [64] KULHÁNEK, Petr. Podivné vlastnosti excitonů. *Aldebaran bulletin: Týdeník věnovaný aktualitám a novinkám z fyziky a astronomie*. [online]. 2011, **9**(33) [cit. 2020-04-03]. ISSN 1214-1674. Dostupné z: https://www.aldebaran.cz/bulletin/2011_33_kva.php
- [65] KORNÝUSHIN, Yuri. An introduction to the polaron and bipolaron theoretical concepts. *ArXiv.org* [online]. Ithaca: Cornell University Library, arXiv.org, 2007 [cit. 2020-04-03]. Dostupné z: <http://search.proquest.com/docview/2086360924/>

- [66] KIM, Nara, Seyoung KEE, Seoung LEE, Byoung LEE, Yung KAHNG, Yong-Ryun JO, Bong-Joong KIM a Kwanghee LEE. Highly Conductive PEDOT:PSS Nanofibrils Induced by Solution-Processed Crystallization. *Advanced Materials* [online]. 2014, **26**(14), 2268-2272 [cit. 2020-03-25]. DOI: 10.1002/adma.201304611. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201304611>
- [67] CELLOT, Giada, Paola LAGONEGRO, Giuseppe TARABELLA et al. PEDOT:PSS Interfaces Support the Development of Neuronal Synaptic Networks with Reduced Neuroglia Response In vitro. *Frontiers in Neuroscience* [online]. 2016, **9**(521) [cit. 2020-01-05]. DOI: 10.3389/fnins.2015.00521. ISSN 1662-453X. Dostupné z: <http://journal.frontiersin.org/Article/10.3389/fnins.2015.00521/abstract>
- [68] STRÁTESKÝ, Stanislav, Aneta MARKOVÁ, Jan VÍTEČEK et al. Printing inks of electroactive polymer PEDOT:PSS. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* [online]. 2018, **106**(4), 1121-1128 [cit. 2020-01-05]. DOI: 10.1002/jbm.a.36314. ISSN 15493296. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jbm.a.36314>
- [69] DEETUAM, Chutimar, Dana WEISE, Chavakorn SAMTHONG, Piyasan PRASERTHDAM, Reinhard BAUMANN a Anongnat SOMWANGTHANAROJ. Electrical conductivity enhancement of spin-coated PEDOT:PSS thin film via dipping method in low concentration aqueous DMSO. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2015, **132**(24) [cit. 2020-05-12]. DOI: 10.1002/app.42108. ISSN 00218995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.42108>
- [70] GASIOROWSKI, Jacek, Reghu MENON, Kurt HINGERL, Marko DACHEV a Niyazi SARICIFTCI. Surface morphology, optical properties and conductivity changes of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) by using additives: poly(styrenesulfonate) by using additives. *Thin Solid Films* [online]. 2013, **536**(100), 211-215 [cit. 2020-03-24]. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.03.124. ISSN 00406090. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609013005841>
- [71] ČUBOVÁ, Kateřina. Iontové kapaliny: Nové trendy v dekontaminaci?. *TecniCall*. ČVUT v Praze: Česká technika, 2015, **2015**(3), 21.
- [72] DÖBBELIN, Markus, Rebeca MARCILLA, Maitane SALSAMENDI, Cristina POZO-GONZALO, Pedro CARRASCO, Jose POMPOSO a David MECERREYES. Influence of Ionic Liquids on the Electrical Conductivity and Morphology of PEDOT:PSS Films. *Chemistry of Materials* [online]. 2007, **19**(9), 2147-2149 [cit. 2020-03-24]. DOI: 10.1021/cm070398z. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm070398z>
- [73] BADRE, Chantal, Ludovic MARQUANT, Ahmed ALSAYED a Lawrence HOUGH. Highly Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly (styrenesulfonate) Films Using 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetracyanoborate Ionic Liquid. *Advanced Functional Materials* [online]. 2012, **22**(13), 2723-2727 [cit. 2020-03-24]. DOI: 10.1002/adfm.201200225. ISSN 1616301X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201200225>
- [74] MIYAKE, Miyuki a Yuji YAMASHITA. Chapter 24 Molecular Structure and Phase Behavior of Surfactants. *Cosmetic Science and Technology* [online]. 1. Elsevier Inc., 2017, s. 389-414 [cit. 2020-03-25]. ISBN 978-0-12-802005-0. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128020050000240>

- [75] FAN, Benhu, Xiaoguang MEI a Jianyong OUYANG. Significant Conductivity Enhancement of Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Poly(styrenesulfonate) Films by Adding Anionic Surfactants into Polymer Solution. *Macromolecules* [online]. 2008, **41**(16), 5971-5973 [cit. 2020-03-25]. DOI: 10.1021/ma8012459. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma8012459>
- [76] XIA, Yijie a Jianyong OUYANG. Significant Conductivity Enhancement of Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) Films through a Treatment with Organic Carboxylic Acids and Inorganic Acids. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2010, **2**(2), 474-483 [cit. 2020-03-25]. DOI: 10.1021/am900708x. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/am900708x>
- [77] MCCARTHY, Joseph, Cormac HANLEY, Lorcan BRENNAN, Vito LAMBERTINI a Yurii GUN'KO. Fabrication of highly transparent and conducting PEDOT:PSS films using a formic acid treatment. *J. Mater. Chem. C* [online]. 2014, **2**(4), 764-770 [cit. 2020-03-25]. DOI: 10.1039/C3TC31951B. ISSN 2050-7526. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C3TC31951B>
- [78] MENGISTIE, Desalegn, Mohammed IBRAHEM, Pen-Cheng WANG a Chih-Wei CHU. Highly Conductive PEDOT:PSS Treated with Formic Acid for ITO-Free Polymer Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2014, **6**(4), 2292-2299 [cit. 2020-03-26]. DOI: 10.1021/am405024d. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/am405024d>
- [79] TALLAWI, Marwa, Elisabetta ROSELLINI, Niccoletta BARBANI, Maria CASCONI, Ranjana RAI, Guillaume SAINT-PIERRE a Aldo BOCCACCINI. Strategies for the chemical and biological functionalization of scaffolds for cardiac tissue engineering: a review. *Journal of The Royal Society Interface* [online]. 2015, **12**(108) [cit. 2020-03-27]. DOI: 10.1098/rsif.2015.0254. ISSN 1742-5689. Dostupné z: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsif.2015.0254>
- [80] PLOW, Edward, Thomas HAAS, Li ZHANG, Joseph LOFTUS a Jeffrey SMITH. Ligand Binding to Integrins. *Journal of Biological Chemistry* [online]. 2000, **275**(29), 21785-21788 [cit. 2020-03-27]. DOI: 10.1074/jbc.R000003200. ISSN 0021-9258. Dostupné z: <http://www.jbc.org/lookup/doi/10.1074/jbc.R000003200>
- [81] BELLIS, Susan. Advantages of RGD peptides for directing cell association with biomaterials. *Biomaterials* [online]. 2011, **32**(18), 4205-4210 [cit. 2020-03-27]. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2011.02.029. ISSN 01429612. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961211001815>
- [82] TUMOVÁ, Šárka, Romana MALEČKOVÁ, Vojtěch ENEV, Stanislav STRÍTESKÝ, Jan VÍTEČEK, Martin VALA a Martin WEITER. Modification of PEDOT: PSS Surface by RGD Peptide. *Materials Science Forum* [online]. 2019, **955**, 68-73 [cit. 2020-02-19]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.955.68. ISSN 1662-9752. Dostupné z: <https://www.scientific.net/MSF.955.68>
- [83] THOMPSON, Brianna, Simon MOULTON, Rachael RICHARDSON a Gordon WALLACE. Effect of the dopant anion in polypyrrole on nerve growth and release of a neurotrophic protein. *Biomaterials* [online]. 2011, **32**(15), 3822-3831 [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2011.01.053. ISSN 01429612. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961211000822>

- [84] GILMORE, Kerry, Magdalena KITA, Yao HAN et al. Skeletal muscle cell proliferation and differentiation on polypyrrole substrates doped with extracellular matrix components. *Biomaterials* [online]. 2009, **30**(29), 5292-5304 [cit. 2020-02-19]. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2009.06.059. ISSN 01429612. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014296120900684X>
- [85] FAHLGREN, Anna, Cornelia BRATENGEIER, Amy GELMI, Cornelis SEMEINS, Jenneke KLEIN-NULEND, Edwin JAGER, Astrid BAKKER a Gianpaolo PAPACCIO. Biocompatibility of Polypyrrole with Human Primary Osteoblasts and the Effect of Dopants. *PLOS ONE* [online]. 2015, **10**(7) [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.1371/journal.pone.0134023. ISSN 1932-6203. Dostupné z: <https://dx.plos.org/10.1371/journal.pone.0134023>
- [86] ALVEROGLU, Esra. Doping effect of dodecyl benzene sulphonic acid in poly(3-hexylthiophene)-P3HT-films. *Journal of Molecular Structure* [online]. 2015, **1086**, 86-92 [cit. 2020-03-30]. DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.01.006. ISSN 00222860. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022286015000125>
- [87] MUKHERJEE, A, A THAKUR, W TAKASHIMA a K KANETO. Minimization of contact resistance between metal and polymer by surface doping. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2007, **40**(6), 1789-1793 [cit. 2020-05-12]. DOI: 10.1088/0022-3727/40/6/028. ISSN 0022-3727. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0022-3727/40/i=6/a=028?key=crossref.023cc744a270ec834693d45e6af614cd>
- [88] SESSOLO, Michele, Dion KHODAGHOLY, Jonathan RIVNAY, Fabien MADDALENA, Melanie GLEYZES, Esther STEIDL, Bruno BUISSON a George MALLIARAS. Easy-to-Fabricate Conducting Polymer Microelectrode Arrays. *Advanced Materials* [online]. 2013, **25**(15), 2135-2139 [cit. 2020-03-31]. DOI: 10.1002/adma.201204322. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201204322>
- [89] ZHANG, Shiming, Elizabeth HUBIS, Camille GIRARD, Prajwal KUMAR, John DEFRANCO a Fabio CICOIRA. Water stability and orthogonal patterning of flexible micro-electrochemical transistors on plastic. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2016, **4**(7), 1382-1385 [cit. 2020-03-31]. DOI: 10.1039/C5TC03664J. ISSN 2050-7526. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TC03664J>
- [90] ZHANG, Shiming, Prajwal KUMAR, Amel NOUAS, Laurie FONTAINE, Hao TANG a Fabio CICOIRA. Solvent-induced changes in PEDOT:PSS films for organic electrochemical transistors. *APL Materials* [online]. 2015, **3**(1) [cit. 2020-03-31]. DOI: 10.1063/1.4905154. ISSN 2166-532X. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4905154>
- [91] INAL, Sahika, Jonathan RIVNAY, Anna HOFMANN et al. Organic electrochemical transistors based on PEDOT with different anionic polyelectrolyte dopants. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* [online]. 2016, **54**(2), 147-151 [cit. 2020-05-12]. DOI: 10.1002/polb.23938. ISSN 08876266. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/polb.23938>

- [92] KIM, Seul-Gi, Jong-Won YANG, Jun-Taek LEE a Jin-Yeol KIM. Highly conductive PEDOT: PTS films interfacially polymerized using electro spray deposition and enhanced by plasma doping. *Japanese Journal of Applied Physics* [online]. 2014, **53**(3) [cit. 2020-04-16]. DOI: 10.7567/JJAP.53.035501. ISSN 0021-4922. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/1347-4065/53/035501>
- [93] ABDUR, Rahim, Young LEE, Kyunghoon JEONG, Ho-Seok NAM, Young-Ho KIM, Jiyoung KIM a Jaegab LEE. Mechanical and electrical stability of PEDOT: PTS and Au source/drain electrodes for bottom contact OTFTs on plastic films under bending conditions. *Organic Electronics* [online]. 2015, **26**, 8-14 [cit. 2020-04-16]. DOI: 10.1016/j.orgel.2015.07.016. ISSN 15661199. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566119915300379>
- [94] YANG, Mei, Youlong LIANG, Qingyuan GUI, Jun CHEN a Yong LIU. Electroactive biocompatible materials for nerve cell stimulation. *Materials Research Express* [online]. 2015, **2**(4) [cit. 2020-04-16]. DOI: 10.1088/2053-1591/2/4/042001. ISSN 2053-1591. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/2/4/042001>
- [95] VALLEJO-GIRALDO, Catalina, Katarzyna KRUKIEWICZ, Ivo CALARESU et al. Attenuated Glial Reactivity on Topographically Functionalized Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene): P-Toluene Sulfonate (PEDOT. *Small* [online]. 2018, **14**(28) [cit. 2020-04-16]. DOI: 10.1002/smll.201800863. ISSN 16136810. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/smll.201800863>
- [96] WANG, Shuping, Shui GUAN, Jing WANG, Hailong LIU, Tianqing LIU, Xuehu MA a Zhanfeng CUI. Fabrication and characterization of conductive poly (3,4-ethylenedioxythiophene) doped with hyaluronic acid/poly (l-lactic acid) composite film for biomedical application. *Journal of Bioscience and Bioengineering* [online]. 2017, **123**(1), 116-125 [cit. 2020-04-16]. DOI: 10.1016/j.jbiosc.2016.07.010. ISSN 13891723. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1389172316301815>
- [97] PARADEE, Nophawan a Anuvat SIRIVAT. Electrically Controlled Release of Benzoic Acid from Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Alginate Matrix: Effect of Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Morphology. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2014, **118**(31), 9263-9271 [cit. 2020-04-15]. DOI: 10.1021/jp502674f. ISSN 1520-6106. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp502674f>
- [98] HARRIS, Alexander, Paul MOLINO, Antonio PAOLINI a Gordon WALLACE. Effective Area and Charge Density of Chondroitin Sulphate Doped PEDOT Modified Electrodes. *Electrochimica Acta* [online]. 2016, **197**, 99-106 [cit. 2020-04-15]. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.03.038. ISSN 00134686. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468616305527>
- [99] HARMAN, David, Robert GORKIN, Leo STEVENS et al. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): dextran sulfate (PEDOT. *Acta Biomaterialia* [online]. 2015, **14**, 33-42 [cit. 2020-04-16]. DOI: 10.1016/j.actbio.2014.11.049. ISSN 17427061. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1742706114005522>

- [100] WANG, Wei, Min CUI, Zhiling SONG a Xiliang LUO. An antifouling electrochemical immunosensor for carcinoembryonic antigen based on hyaluronic acid doped conducting polymer PEDOT. *RSC Advances* [online]. 2016, **6**(91), 88411-88416 [cit. 2020-04-16]. DOI: 10.1039/C6RA19169J. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA19169J>
- [101] GROSSO, David, Cédric BOISSIÈRE a Marco FAUSTINI. Thin Film Deposition Techniques. *The Sol-Gel Handbook* [online]. 1. © 2015 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015, s. 277-315 [cit. 2020-02-25]. ISBN 9783527670819.
- [102] What is surface treatment?. *Tantec* [online]. Lunderskov, Denmark: Tantec A/S [cit. 2020-02-11]. Dostupné z: <https://tantec.com/what-is-surface-treatment.html>
- [103] GUO, Baolin, Anna FINNE-WISTRAND a Ann-Christine ALBERTSSON. Electroactive Hydrophilic Polylactide Surface by Covalent Modification with Tetraaniline. *Macromolecules* [online]. 2012, **45**(2), 652-659 [cit. 2020-03-22]. DOI: 10.1021/ma202508h. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma202508h>
- [104] HICKMAN, Graham, Akhilesh RAI, David BOOCOCK, Robert REES a Carole PERRY. Fabrication, characterisation and performance of hydrophilic and super-hydrophilic silica as cell culture surfaces. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2012, **22**(24), 12141-12148 [cit. 2020-03-22]. DOI: 10.1039/c2jm31161e. ISSN 0959-9428. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2jm31161e>
- [105] WATANABE, Hiroaki, Kensuke SAITO, Katsutoshi KOKOBUN, Hodaka SASAKI a Masao YOSHINARI. Change in surface properties of zirconia and initial attachment of osteoblastlike cells with hydrophilic treatment. *Dental Materials Journal* [online]. 2012, **31**(5), 806-814 [cit. 2020-03-22]. DOI: 10.4012/dmj.2012-069. ISSN 0287-4547. Dostupné z: https://www.jstage.jst.go.jp/article/dmj/31/5/31_2012-069/_article
- [106] WEI, Jianhua, Toshio IGARASHI, Naoto OKUMORI, Takayasu IGARASHI, Takashi MAETANI, Baolin LIU a Masao YOSHINARI. Influence of surface wettability on competitive protein adsorption and initial attachment of osteoblasts. *Biomedical Materials* [online]. 2009, **4**(4) [cit. 2020-03-22]. DOI: 10.1088/1748-6041/4/4/045002. ISSN 1748-6041. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1748-6041/4/4/045002>

SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

(Bmim)BF ₄	1–butyl–3–methylimidazolium tetrafluoroborát
CCD	zařízení s vázanými náboji (charge-coupled device)
DBSA	kyselina dodecylbenzensulfonová
DMF	dimethylformamid
DMSO	dimethylsulfoxid
DVS	divinylsulfon
(Emim)TCB	1–ethyl–3–methylimidazolium tetrakyanoborát
GABA	kyselina gama-aminomáslená
GOPS	(3–glycidyloxypropyl)trimethoxysilan
HA	kyselina hyaluronová (hyaluronic acid)
HTP	hexathiapentacen
H ₂ SO ₄	kyselina sírová
ITO	směsný oxid india a cínu In ₂ O ₃ :Sn (indium tin oxide)
LEEC	světlo emitující elektrochemický článek (light-emitting electrochemical cell)
OEET	organický elektrochemický tranzistor (organic electrochemical transistor)
OFET	organický polem řízený tranzistor (organic field-effect transistor)
OLED	organická světlo emitující dioda (organic light-emitting diode)
OPV	organická fotovoltaika (organic photovoltaics)
PEDOT	poly(3,4–etylenedioxythiofen)
PEDOT:DBSA	poly(3,4–etylenedioxythiofen) dodecylbenzensulfonát
PEDOT:PSS	poly(3,4–etylenedioxythiofen)–poly(styrensulfonát)
PEG	polyethylenglykol
PET	perlythiofen
PDMS	polydimethylsiloxan
PPy(CS)	polypyrrol dopovaný chondroitin sulfátem
PPy(DBSA)	polypyrrol dopovaný dodecylbenzensulfonovou kyselinou
PPy(HA)	polypyrrol dopovaný kyselinou hyaluronovou
PPy(PMAS)	polypyrrol dopovaný poly(2–methoxy–5–anilínsulfonovou kyselinou)
PPy(PTS)	polypyrrol dopovaný p–sulfonovou kyselinou
PTAA	polytrifenylamin
PTS	poly(toluensulfonát)
P3HT	poly(3–hexylthiofen–2,5–diyl)

SDS	dodecylsírán sodný
TFSI	(trifluoromethylsulfonyl)sulfonylimid
THF	tetrahydrofuran
TIPS-pentacen	6,13–bis(triisopropylsilyletynyl)pentacen