VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2016 Aneta Marková

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

ORGANICKÉ TRANZISTORY PRO SENZORIKU
ORGANIC TRANISTORS FOR SENSORICS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Aneta Marková

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Mgr. Martin Vala, Ph.D.

BRNO 2016

Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	**FCH-BAK0988/2015**	Akademický rok:	**2015/2016**
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie		
Student(ka):	**Aneta Marková**		
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)		
Studijní obor:	Chemie pro medicínské aplikace (2808R031)		
Vedoucí práce	**doc. Mgr. Martin Vala, Ph.D.**		
Konzultanti:			

Název bakalářské práce:

Organické tranzistory pro senzoriku

Zadání bakalářské práce:

Práce bude zaměřena na přípravu a charakterizaci organických tranzistorů, které po funkcionalizaci vhodným receptorem mohou sloužit jako výchozí platforma pro konstrukci senzorů. Bude sledován jak vliv přípravy tranzistorů, tak chemické struktury polovodičů na výsledné parametry.

Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2016

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Aneta Marková	doc. Mgr. Martin Vala, Ph.D.	prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Student(ka)	Vedoucí práce	Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Cílem práce bylo nalézt nejvhodnější dostupnou komerční formulaci materiálu poly(3,4-ethylendioxythiofen):poly(styrensulfonát) (PEDOT:PSS) a metodu přípravy a úpravy tenkých vrstev, které mohou sloužit jako polovodič v organických elektrochemických tranzistorech (OECT). Cílem bylo připravit vrstvy s takovými parametry, které budou vyhovovat následnému využití v biosenzorech k monitorování fyziologických funkcí kardiomyocytů. Bylo studováno šest různých formulací materiálu PEDOT:PSS. Tenké vrstvy byly nanášeny rotačním litím. Připravené vrstvy byly upravovány třemi způsoby, a to (i) působením ethylenglykolu, (ii) sušením a (iii) kombinací sušení a ethylenglykolu. Vrstvy byly testovány z hlediska vlivu ethylenglykolu, teplotní stálosti, vlivu skladování, působení vodného prostředí a dodatečného žíhání. Na základě porovnání získaných výsledků se jevila u většiny materiálů jako nejvhodnější úprava vrstvy nejprve ethylenglykolem s následným vyžíháním. Jako nejvhodnější materiál byl identifikován SIGMA ALDRICH 739 316 s úpravou vrstvy kombinací sušení, ethylenglykolu a žíhání.

ABSTRACT

The aim was to find the best available commercial formulation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) and methods and subsequent treatment of thin films for organic electrochemical transistors (OECT). These films will be used in bioelectronic sensors to measure the physiological function of cardiomyocytes. Studied material was PEDOT:PSS in six different formulations. Thin layers prepared by spin coating were modified in three ways, namely (i) immersion in ethylene glycol, (ii) drying and (iii) a combination of drying and ethylene glycol. The layers were then tested for the influence of ethylene glycol, thermal stability, the impact of storage, influence of aqueous medium, and additional thermal annealing. According to the results obtained, the most suitable treatment of most materials was immersion in ethylene glycol followed by thermal annealing of the layer. It was found that the most appropriate material formulation was Sigma Aldrich 739 316 treated by the combination of drying, immersion in ethylene glycol and thermal annealing.

KLÍČOVÁ SLOVA

Bioelektronika, senzory, biosenzory, kardiomyocyty, organický elektrochemický tranzistor, polovodivé polymery, poly(3,4-ethylendioxythiofen):poly(styrensulfonát), dopování, žíhání

KEY WORDS

Bioelectronics, sensor, biosensor, cardiomyocyte, organic electrochemical transistor, conducting polymer, poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate), doping, thermal annealing

MARKOVÁ, A. *Organické tranzistory pro senzoriku.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 35 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Mgr. Martin Vala, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce, doc. Mgr. Martinu Valovi, Ph.D. za spoustu cenných a odborných rad, čas a vstřícný přístup. Také panu Ing. Stanislavu Stříteskému za ochotu, trpělivost, cenné rady a pomoc s experimentální částí práce.

OBSAH

1 Úvod 6
3 Teoretická část 7
3.1 Organické tenkovrstvé tranzistory 7
3.2 Organický elektrochemický tranzistor 8
3.3 Polovodivé polymery 8
3.4 Poly(3,4-ethylendioxythiofen):poly(styrensulfonát) 10
4 Experimentální část 12
4.1 Použité materiály a přístroje 12
4.2 Příprava tenkých vrstev 13
5 Výsledky a diskuze 15
5.1 Působení ethylenglykolu na vrstvu materiálu COC 1124/182C 15
5.2 Teplotní stálost vrstvy materiálu COC 1124/182C 16
5.3 Vliv skladování na stálost vrstev PEDOT:PSS 17
5.4 Stálost vrstev PEDOT:PSS při působení destilované vody 20
5.5 Studium vlivu dodatečného žíhání 25
6 Závěr 29
7 Seznam použité literatury 32
8 Seznam zkratek a symbolů 35

1 ÚVOD

V současné době dochází vzhledem k narůstajícímu množství civilizačních a jiných chorob ke stále větší potřebě nalézt a rozvíjet zařízení, která by snížila náklady na vývoj nových léků, preklinický a klinický výzkum, omezila potřebu testování léků na zvířatech a poskytovala co nejpřesnější informace o momentálním stavu biologického systému v co nejkratším čase.

Protože se biologická informace projevuje velmi malou změnou elektrického signálu, musí být tato změna zaznamenávána dostatečně citlivým elektrickým zařízením. Taková zařízení jsou označována jako bioelektronické senzory (zkráceně biosenzory). Oblast biosenzorů je známa již poměrně dlouhou dobu a bylo vynalezeno mnoho takových senzorů. Většina je však tvořena pouze anorganickými sloučeninami. I přesto že jsou tyto biosenzory schopny zaznamenávat poměrně nízké elektrické signály a reagovat i při nízkých koncentracích látek, jejich citlivost není v současné době dostačující. Dalším problémem je u spousty anorganických biosenzorů jejich biokompatibilita, úzká reakční specifita, robustnost a nemalé náklady na jejich zhotovení.

Rostoucí nároky a nové trendy v nanotechnologiích dávají prostor k rozvoji oblasti organické bioelektroniky, která se snaží stále více propojovat oblast organické chemie, biologie a elektroniky. To je umožněno především objevem organických polymerních polovodičů, jejichž molekulová struktura je tvořena většinou konjugovaným systémem π-vazeb umožňujícím pohyb nosičů náboje a vést tak elektrický proud. Velkou výhodou těchto polovodičů je jejich biokompatibilita a cenová dostupnost. Polymerní polovodiče se využívají jako aktivní tenké vrstvy v organických tenkovrstvých tranzistorech (OTFT), které tvoří základní platformu biosenzoru. U OTFT rozlišujeme dva hlavní typy, a to organický tranzistor řízený polem (OFET) a organický elektrochemický tranzistor (OECT).

V laboratořích organické elektroniky a fotoniky Fakulty chemické VUT v Brně ve spolupráci s Biofyzikálním ústavem AV ČR v Brně právě probíhá výzkum a příprava biosenzorů pro měření fyziologických funkcí kardiomyocytů tvořících srdeční svalovinu. Protože přirozené fyziologické prostředí buněk je tvořeno z velké části vodou, byly pro tuto studii zvoleny jako vhodné biosenzory na bázi OECT, které ve vodném prostředí vykazují větší stabilitu výkonu a mnohem nižší pracovní napětí. Pomocí OECT je také možné buňky stimulovat a řízeně ovlivňovat jejich biologickou aktivitu. Tento typ tranzistorů tedy představuje velmi důležitou součástku v dalším biomedicínském výzkumu a vývoji.

Z hlediska konstrukce zamýšleného senzoru na bázi OECT se jako perspektivní a v současné době velmi zkoumaný jeví poly(3,4-ethylendioxythiofen):poly(styrensulfonát) (PEDOT:PSS). Jeho nevýhodou je poměrně nízká vodivost a rozpustnost ve vodném prostředí. Bylo však publikováno několik metod úprav a modifikací tohoto materiálu, které umožňují vodivost zvýšit až o několik řádů a učinit PEDOT:PSS ve vodě nerozpustným.

Tenké vrstvy polovodičů v OECT pro biosenzory kardiomyocytů by měly být ve vodném prostředí stálé, bez uvolňování materiálu do fyziologického prostředí buněk. Měly by mít co nejvyšší vodivost, aby nedocházelo k výraznému rušení vlastního snímaného signálu. Nalézt a charakterizovat vhodnou úpravu tenké vrstvy tohoto materiálu tak, aby vyhovovala požadavkům na přípravu OECT pro takové biosenzory, bylo cílem této práce.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Organické tenkovrstvé tranzistory

Organické tenkovrstvé tranzistory (organic thin-film transistors, OTFTs) jsou základní platformou pro biologické a chemické senzory [1], jsou tvořeny tenkou vrstvou z organického polovodivého materiálu, izolátoru (dielektrika), a tří elektrod označovaných jako: zdrojová (source, S), odtoková (drain, D) a řídící (gate, G) [1, 2]. S a D elektrody jsou v přímém kontaktu s polovodičovou vrstvou, zatímco G elektroda je oddělena izolátorem [2]. Tranzistorové senzory jsou kombinací senzoru a zesilovače, v nichž i malá změna efektivního napětí na G elektrodě vyvolaná analytem může vést k výrazné změně náboje v kanálu, díky tomu se vyznačují přirozenou vysokou citlivostí [1]. Senzory jsou často koncipovány tak, aby fungovaly jako základní prvky v miniaturizovaných, eventuálně v plně integrovaných, systémech schopných detekovat látky a poskytnout již zpracovanou digitální odpověď [3].

OTFTs se dělí na dva typy, a to na organický tranzistor řízený polem (OFET) a na organický elektrochemický tranzistor (OECT). V typickém OFET je G elektroda oddělena od polovodivé vrstvy izolátorem a polovodivá vrstva je vystavena přímému kontaktu s analytem. Elektrický proud kanálu (polovodivé vrstvy) je modulován pomocí pole vyvolaného napětím na G elektrodě skrz izolátor. Proud kanálu může být změněn přispěním náboje nebo záchytem náboje analytem.

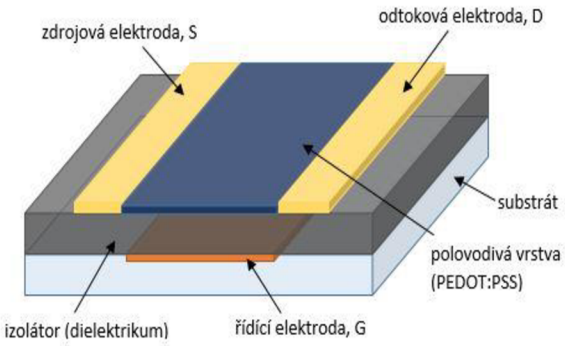
Naopak, v OECT není přítomen izolátor, mezi G elektrodou a polovodivou vrstvou se nachází elektrolyt, kterým je modulován elektrický proud kanálu při působení napětí na G elektrodě. V porovnání s OFET jsou OECT jednodušší na zhotovení, protože G elektroda je oddělena od polovodivé vrstvy elektrolytem [1], viz Obr. 1 a Obr. 2. OECT vykazuje reálný elektronový transport skrz celý systém (objem) OECT, zatímco OFET pouze podél rozhraní polovodič/dielektrikum. [4]. OECT mají také typicky větší stabilitu výkonu ve vodném prostředí a mnohem nižší pracovní napětí, které je běžně nižší než 1 V. Proto se tyto typy tranzistorů v posledních letech intenzivně studují pro jejich možné využití pro integraci elektroniky s biologickými tkáněmi. Je možné je použít jak pro detekci fyziologických funkcí buněk (senzory), tak pro stimulaci a k řízenému ovlivňování biologické aktivity. Tento typ tranzistorů tedy představuje velmi důležitou součástku v dalším biomedicínském výzkumu a vývoji. OECT se využívají jako senzory pH, iontů, vlhkosti a jako biosenzory, např. glukózové senzory, senzory využívající vazby protilátka-antigen, DNA senzory, NADH senzory, senzory penicilínu, H_2O_2, enzymové senzory pro detekci močoviny, lipidů a hemoglobinu, a také jako senzory buněčné aktivity [1].

Funkce OTFTs závisí na mnoha faktorech, např.: na strukturních rozměrech jednotlivých vrstev, na hustotě záchytných stavů pro náboje, na funkčních odlišnostech sousedních vrstev, na injekci náboje z G elektrody do organického polovodiče, na náboji na jednotku plochy a na bariéře rozhraní elektroda/polovodič [2].

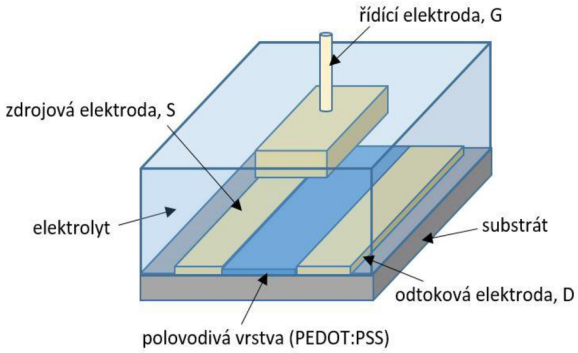
Protože se tato práce zabývá přípravou tenkovrstvých systémů na bázi OECT pro měření buněčné aktivity kardiomyocytů, budou v dalších částech diskutovány vybrané vlastnosti polovodivých vrstev připravených na substrátech pro budoucí OECT senzory.

3.2 Organický elektrochemický tranzistor

Organický elektrochemický tranzistor může pracovat v elektrolytech, a proto je vhodný pro mnoho senzorových aplikací, obzvláště pro měření in situ [1]. Z hlediska použití jako senzoru je jednou z nejdůležitějších vlastností OECT schopnost zesílení signálu. Vysoké zesílení signálu je nutností k přečtení biologické informace, také ke zvýšení poměru signálu k šumu a ke snížení limitu detekce, čímž se zvýší citlivost [5]. Senzory založené na OECT mohou pracovat jak na principu změny poklesu potenciálu na jednom ze dvou rozhraní, a to buď na rozhraní G elektroda/elektrolyt, nebo elektrolyt/polovodič, vlivem působení analytu [1], tak na principu změny koncentrace či pohyblivosti nosičů náboje působením elektrolytu. V OECT je vodivý polymerní film nanesen mezi S a D elektrody a je v přímém kontaktu s elektrolytem, do kterého je umístěna G elektroda. Při aplikaci napětí na G elektrodě začnou ionty z elektrolytu putovat do objemu polymerní vrstvy [6] a dojde k oxidaci nebo k redukci vrstvy [7]. To má za následek dramatické, ale reverzibilní změny v hustotě nosičů náboje, v jejichž důsledku dojde k toku proudu v polymerním filmu mezi S a D elektrodou. Organické elektrochemické tranzistory jsou proto velmi účinné měniče iontů v elektrony založené na schopnosti vodivé vrstvy/polymerního filmu vést jak ionty, tak díry [6]. Tok kanálu může být modulován až o několik řádů mírnou změnou vloženého napětí na G elektrodě. Pracovní napětí G elektrody je typicky nižší než 1 V, čímž se zabrání hydrolýze během procesu [7]. Typická struktura OECT je zobrazena na Obr. 2.



Obr. 1 :Schéma typického OFET [1]



Obr. 2: Schéma typického OECT [1]

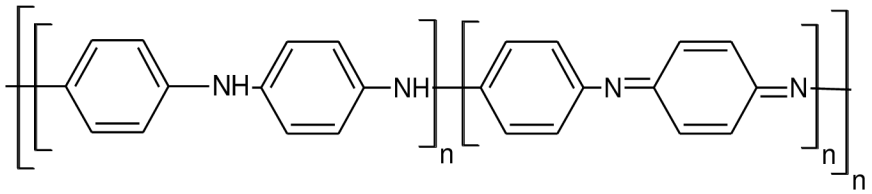
3.3 Polovodivé polymery

Pro správné a účinné fungování OECT jsou zásadní částí polovodivé polymerní vrstvy. Polovodivé polymery (organické polovodiče) jsou polymerní organické molekuly, které mají většinou konjugovanou molekulovou strukturu a vykazují podobné elektrické a optické vlastnosti jako anorganické polovodiče [7]. Díky jejich elektrickým, elektronovým, magnetickým a optickým vlastnostem, které jsou charakteristické pro kovy a polovodiče, jsou vodivé polymery někdy nazývány „syntetické kovy“. Elektronové vlastnosti jsou dány jejich nízkým potenciálem a vysokou elektronovou afinitou [8].

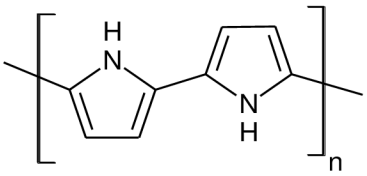
Většina organických polovodičů má souvislou sp^2-hybridizaci uhlíkových atomů hlavního řetězce [7]. Ta má za následek delokalizaci π-vazebných elektronů [8] a vytvoření konjugovaného systému, který je odpovědný za elektrickou vodivost a optické vlastnosti polymeru. Elektrická vodivost polymerů je dána dvěma faktory nosiče náboje, a to jejich

pohyblivostí a hustotou (elektrony nebo díry). Organické polovodiče mají typicky relativně nízkou pohyblivost nosičů náboje, a také jejich omezenou hustotu, což může být ovlivněno mnoha faktory, především vnitřním uspořádáním, strukturou vrstvy a režimem, ve kterém daná součástka pracuje. Tvorba pevné polovodičové vrstvy je obvykle založena na slabých vazebných interakcích, jako jsou van der Waalsovy síly a dipól-dipól interakce, což vede k přísně bráněnému intermolekulárnímu transportu náboje, a tedy k nízké pohyblivosti nosičů náboje.

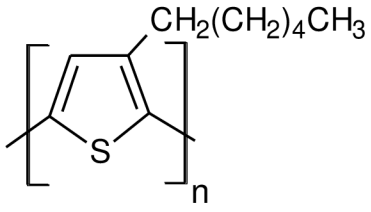
Stejně jako anorganické, tak i organické polovodiče mohou vykazovat *p*- nebo *n*- typovou vodivost. Polovodič *p*-typu má ve své struktuře elektronově-donorní skupinu a transport náboje probíhá za účasti nejvyššího obsazeného molekulového orbitalu (HOMO). Polovodič *n*-typu má ve své struktuře elektronově deficientní skupinu a transport je zajišťován skrze nejnižší neobsazený molekulový orbital (LUMO). Podle molekulárního skeletu a struktury lze vodivé polymery rozdělit do dvou skupin, a to na polymerní (vysokomolekulární) polovodiče a na malé organické molekulové (nízkomolekulární) polovodiče. Avšak pro přípravu biosenzorů jsou převážně využívány polymerní polovodiče [7]. Mezi vodivé polymery patří například polythiofeny (Obr. 5), polyaniliny (Obr. 3), polypyrroly (Obr. 4), polykarbazoly, polyfenoly, polyacetyleny a polyfurany [8].



Obr. 3: Polyanilin [7]



Obr. 4: Polypyrrol [7]



Obr. 5: Poly(3-hexylthiofen) [7]

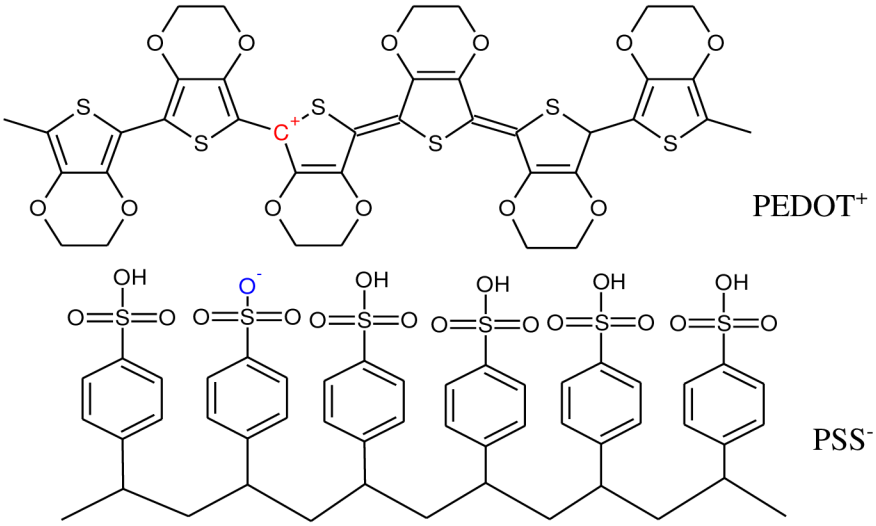
Vlastnosti organických polovodičů mohou být snadno přizpůsobeny prostřednictvím dopování. Dopování může oxidovat (*p*-doping) nebo redukovat (*n*-doping) neutrální polymerní molekulu pomocí opačného náboje dopující molekuly. V závislosti na oxidačním potenciálu mohou být vodivé polymery dopovány chemicky nebo elektrochemicky. Po přistoupení dopující molekuly k neutrální polymerní molekule vytvoří základní řetězec polymeru takové množství náboje, aby vznikající polymerní síť tvořená polymerem a dopující molekulou měla celkový výsledný náboj nulový. Dorovnáním velikosti náboje molekuly polymeru k velikosti náboje dopující molekuly dojde k vytvoření většího počtu nosičů náboje v organickém polovodiči. Tyto nosiče nábojů na polymerním řetězci se pohybují podél základního konjugovaného řetězce polymerní molekuly a odpovídají za elektrickou vodivost polovodiče, z čehož vyplývá, že elektrická vodivost může být ovlivněna prostřednictvím dopování, tedy

dopující molekulou a úrovní dopování. Díky dopování dochází také ke změnám fyzikálních a chemických vlastností a biokompatibility vodivého polymeru [7]. Protože je elektrická vodivost definována jako schopnost dobře vést elektrický proud a je nepřímo úměrná elektrickému odporu, využívá se ke studiu schopnosti daného polovodiče vést elektrický proud měření elektrického odporu pomocí multimetru. Měřením elektrického odporu lze sledovat fyzikální a chemické vlastnosti polovodiče, které jsou dány strukturními vlastnostmi, a při jejichž změně dojde k ovlivnění schopnosti pohybu nosiče náboje v polymerním řetězci.

Mezi zařízení využívající organické polovodiče můžeme zařadit například světlo emitující organické diody (OLEDs), organické solární články a organické tenkovrstvé tranzistory (OTFTs) [1], flexibilní displeje s aktivní matricí, radiofrekvenční identifikační čipy (RFID), senzory a biosenzory [1, 7]. Například polythiofeny se využívají jako elektrické vodiče, v nelineárních optických zařízeních, v elektrochromních nebo smart displejích, v bateriích, jako antistatické povrchy, fotorezistory, elektromagnetické stínící materiály, mikrovlnné absorpční materiály, nové typy paměťových zařízení, nanospínače, zobrazovací materiály, polymerní elektronická propojení, umělé nosy a svaly [8].

3.4 Poly(3,4-ethylendioxythiofen):poly(styrensulfonát)

Z hlediska konstrukce zamýšleného senzoru na bázi OECT se jako perspektivní a v současné době velmi zkoumaný jeví poly(3,4-ethylendioxythiofen):poly(styrensulfonát) (PEDOT:PSS). PEDOT:PSS je tvořen dvěma polymery, a to poly(3,4-ethylendioxythiofenem) (PEDOT) a poly(styrensulfonátem) (PSS). PEDOT je π-konjugovaný, ve vodě nerozpustný polymer [9] *p*-typu [5] s vynikajícími vodivými vlastnostmi, dobrou transparentností ve formě tenkých vrstev a vysokou stabilitou. Přidáním ve vodě rozpustného polyelektrolytu, poly(styrensulfonové kyseliny) (PSS) se vytváří vodný roztok PEDOT:PSS. Ten je považován za koloidní suspenzi, v níž PEDOT řetězce jsou obklopovány nadbytkem vysokomolekulárních řetězců PSS [9]. PSS neslouží jen jako dispergační činidlo PEDOT, ale také jako protipolyanion, který dorovnává kladné náboje základního řetězce PEDOT. Vytváří tak primární molekulovou strukturu PEDOT:PSS [10], která je zobrazena na Obr. 6. Sekundární a terciární struktura komplexu je tvořena nabitými oligomery (okolo 6-18 opakujícími se EDOT jednotkami) distribuovanými podél dlouhých vysokomolekulárních PSS řetězců s nezbytným množstvím sulfonových aniontů [10]. Ve vodném prostředí vytvářejí hydrofilní řetězce PSS kruhovou strukturu, uvnitř které jsou Coulombickými silami vázány kratší hydrofobní PEDOT řetězce. Na základě rozdílných Coulombických interakcí a interakcí polymeru a vody zaujímají PEDOT a PSS řetězce dva typy konformace: spirálovitou a lineární. Spirálovitá konformace je dána Coulombickými silami mezi řetězci, kdy řetězce vytvářejí tzv. core/shell strukturu s PEDOT řetězci tvořícími jádro (core) a PSS řetězci tvořícími obal (shell). Lineární konformaci zaujímají volné řetězce PSS bez atakujících PEDOT řetězců (nadbytkové PSS řetězce), aby mezi sebou minimalizovaly odpuzující Coulombické síly. Tato struktura se vyskytuje v neupravované vrstvě PEDOT:PSS a je důvodem nízké elektrické vodivosti [11]. Samostatný PEDOT řetězec zaujímá také dvě rezonanční struktury, a to benzoidní a chinoidní. Pro spirálovitou strukturu se předpokládá, že je preferovaná benzoidní struktura PEDOT řetězce, chinoidní pak pro lineární nebo rozvinutou-spirálovitou strukturu, kterou PEDOT:PSS zaujímá vlivem dopující molekuly zvyšující vodivost [12].



Obr. 6: PEDOT:PSS [13]

Pomocí běžně dostupných technik lze připravit na různých substrátech vysoce kvalitní PEDOT:PSS vrstvy, které se vyznačují vysokou transparentností ve viditelné oblasti spektra [12] a vysokou mechanickou flexibilitou [11]. Nevýhodou PEDOT:PSS vrstvy je její nízká vodivost, obecně <1 $S \cdot cm^{-1}$, což je oproti jiným vodivým polymerům asi o jeden až dva řády nižší [12]. Vrstvy PEDOT:PSS jsou hygroskopické [14] a mohou být rozpuštěny ve vodném prostředí a v některých polárních organických rozpouštědlech [11].

Při použití v OECT podléhá PEDOT:PSS po aplikaci napětí na G elektrodě elektrochemické reakci probíhající mezi polovodivou vrstvou tranzistoru ($PEDOT^+ : PSS^-$) a kationty elektrolytu (K^+):

$$PEDOT^+ \ PSS^- + K^+ + e^- \leftrightarrow PEDOT^0 + K^+PSS^- \qquad 1)$$

Mezi G elektrodou (G) a elektrolytem (KL), (L^-) vyjadřuje anionty elektrolytu, pak probíhá druhá elektrochemická reakce:

$$G + KL \leftrightarrow GL + K^+ + e^- \qquad 2)$$

Vzhledem ke své chemické stabilitě, může PEDOT:PSS opakovaně podléhat reverzibilním elektrochemickým přeměnám bez známek degradace. V neutrálním stavu dochází k jeho spontánní oxidaci vzdušným kyslíkem, a protože vykazuje elektrochromismus, lze jeho oxidační úroveň charakterizovat pomocí optické absorpční spektroskopie. V závislosti na vloženém napětí může kanál tvořený PEDOT:PSS absorbovat ve viditelné nebo v blízké infračervené oblasti spektra [4].

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem této práce bylo nalézt nejvhodnější komerčně dostupnou formulaci materiálu PEDOT:PSS, způsob přípravy tenkých vrstev a jejich následnou modifikaci k přípravě OECT pro budoucí využití v bioelektronických senzorech zaznamenávajících fyziologické funkce kardiomyocytů. Stěžejním předpokladem pro správné fungování tranzistorů je stabilita aktivní vrstvy (PEDOT:PSS).

Pro nalezení vhodného materiálu, způsobu přípravy a následné úpravy připravených vrstev byly použity a kombinovány dvě metody úpravy vrstev. Jednou metodou úpravy vrstvy je působení ethylenglykolu na vrstvu, druhou metodou je tepelné sušení (dále jen sušení) vrstvy. Z tohoto důvodu byl nejprve proveden kontrolní test působení ethylenglykolu na vrstvu jednoho vybraného materiálu (viz Kapitola 5.1), poté byl u nově připravené vrstvy proveden test teplotní stálosti (Kapitola 5.2). Následně byly připraveny vrstvy z šesti vybraných dostupných materiálů. Tyto vrstvy byly upraveny jednou ze tří zvolených úprav, a to buď (i) sušením s následným působením ethylenglykolu, (ii) samotným sušením, (iii) samotným působením ethylenglykolu, nebo byly ponechány bez úpravy.

Dále byly takto upravené vrstvy testovány na stálost při skladování (Kapitola 5.3). Na základě zjištěných výsledků byly pro další testování vybrány jen čtyři slibné materiály. Poté byly vrstvy těchto vybraných čtyř materiálů testovány na stálost vrstvy při působení destilované vody (Kapitola 5.4). K tomu bylo nutné připravit kalibrační roztoky materiálů. Vrstvy byly studovány na stálost ve vodném prostředí (destilovaná voda) v 35. den od přípravy a úpravy (vrstvy po 35 dnech testování stálosti při vlivu podmínek skladování, viz Kapitola 5.3), po dobu 30 minut pomocí UV-Vis spektrofotometrie. Na základě tohoto experimentu byly pro další studium vybrány pouze upravované vrstvy. Vrstvy bez úpravy byly z dalšího testování vyřazeny, protože odporovými vlastnostmi nevyhovovaly požadavkům pro použití v tranzistorech.

Poté byly připraveny nové vrstvy a upraveny pomocí úprav jako v předchozím případě, tedy (i) vrstva upravená kombinací sušení a ethylenglykolu, (ii) vrstva upravená pouze sušením a (iii) pouze ethylenglykolem. Vrstvy upravené sušením a ethylenglykolem a pouze ethylenglykolem byly na závěr úprav ještě jednou vyžíhány. Tyto nově připravené vrstvy byly testovány na vliv dodatečného žíhání na stálost vrstvy při působení destilované vody (Kapitola 5.5), a to po dobu 14 dnů. Na základě tohoto experimentu byl vybrán nejvhodnější materiál a nejlepší úprava vrstvy.

V následujících kapitolách budou postupně rozebrány jednotlivé experimenty a diskutovány dosažené výsledky. U všech experimentů s tenkými vrstvami byla použita jednotná metodika přípravy vrstev, avšak lišila se v následných postupech po přípravě vrstvy, jednotlivé odchylky budou diskutovány v rámci následujících kapitol.

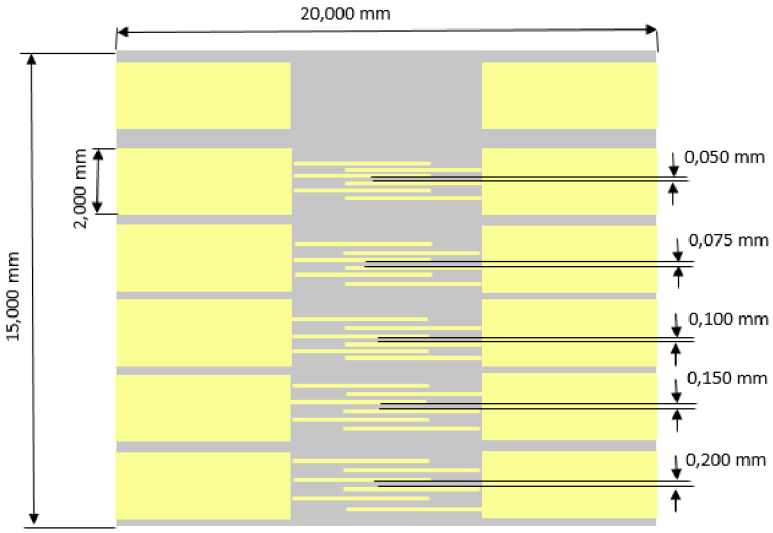
4.1 Použité materiály a přístroje

Bylo testováno 6 materiálů PEDOT:PSS od 4 různých dodavatelů (COC Pardubice 1124/182C, OSSILA M121 AL4083, CLEVIOS PJET HC V2, SIGMA ALDRICH 739 316, 483 095, 560 596). K čištění substrátů byl používán ultrazvuk (POWERSONIC PS02000A), hydroxid sodný (1709060912, p.a., PENTA) a propan-2-ol (isopropanol, LACH:NER 20037-ATO, p.a.). Vrstva materiálu byla na substrát nanášena pomocí rotačního lití, odpor kanálů byl

měřen multimetrem (METEX M-4660A, UNI-T UT108). K úpravě vrstev byl používán ethan-1,2-diol (ethylenglykol, SIGMA ALDRICH 293237), hot-plate (PRÄZITHERM PZ28-2, 7250512) a množství uvolňovaného materiálu z povrchu vrstvy do destilované vody bylo zjišťováno pomocí UV-Vis spektrofotometru (VARIAN CARY 50 PROBE) a programu CARYWIN/SCAN.

4.2 Příprava tenkých vrstev

Pro testování byly použity skleněné substráty s integrovanými elektrodami z oxidu india a cínu (indium-tin oxide, ITO) s variabilní šířkou kanálů (50, 75, 100, 150 a 200 µm). Velikost substrátu byla 20 mm x 15 mm. Schéma používaného substrátu je na Obr. 7.



Obr. 7: Skleněný substrát s integrovanými ITO elektrodami (žlutě jsou znázorněné ITO elektrody tvořící ve středové části kanály o různé šířce) [15]

Před nanášením vrstvy pomocí rotačního nanášení bylo nutné zbavit substráty nečistot. Pro každý vzorek roztoku PEDOT:PSS bylo nutné očistit čtyři substráty. Ty byly nejprve čištěny po dobu 10 minut ultrazvukem v připraveném 5% roztoku hydroxidu sodného, poté byly opláchnuty destilovanou vodou a ethanolem, dále pak ponořeny do roztoku isopropanolu a čištěny pomocí ultrazvuku 10 minut. Nakonec byly vysušeny suchým a čistým vzduchem.

Před nanášením vrstev na očištěné substráty bylo také nutné připravit materiály, které jsou tvořeny dlouhými polymerními molekulami PEDOT:PSS. Z důvodu homogenizace těchto materiálů bylo nutné tyto roztoky buď přefiltrovat přes celulózový filtr, nebo roztoky ponechat v ultrazvukové lázni. U materiálů COC 1124/182C a SIGMA ALDRICH 739 316 byla příprava materiálů rozdělena na dva způsoby. Polovina materiálu byla ošetřena ultrazvukem a druhá polovina byla přefiltrována přes celulózový filtr o velikosti pórů 0,45 µm. Zbývající materiály byly připravovány pouze přefiltrováním přes celulózový filtr o velikosti pórů 0,45 µm. Vždy bylo přefiltrováno přiměřené množství (1 ml) materiálu PEDOT:PSS, a takto připravený materiál byl pomocí spin-coateru nanesen na předem očištěné substráty. Na jeden substrát bylo nanášeno 90 µl materiálu, ten byl nanášen při 3000 ot./min. Po nanesení vrstvy byly očištěny elektrody (kontakty) okolo středových kanálů destilovanou vodou a pomocí multimetru změřen odpor vrstvy u všech kanálů vzorku. Odpor byl měřen na rozhraní ITO elektrod a PEDOT:PSS

vrstvy překrývající středové kanály. U zbývajících materiálů bylo použito pouze přefiltrování materiálu, protože odpor vrstev se v závislosti na použití ultrazvuku u materiálů COC 1124/182C a SIGMA ALDRICH 739 316 téměř nelišil. Vrstvy připravené z materiálu homogenizovaného ultrazvukem byly v dalších krocích upraveny sušením a ethylenglykolem a pouze ethylenglykolem.

Připravené substráty s nanesenou vrstvou PEDOT:PSS byly poté dále upraveny čtyřmi způsoby, a to sušením vrstvy s následnou derivatizací ethylenglykolem (sušený + EG), samostatnou derivatizací ethylenglykolem (EG), pouze sušením (sušený) a vždy jeden substrát daného vzorku zůstal bez úpravy vrstvy (bez úpravy).

Postup při úpravě vrstvy sušením byl následující. Vždy dvě vrstvy jednoho vzorku PEDOT:PSS byly sušeny pomocí topné desky při 150 °C po dobu 15 minut, přičemž v průběhu sušení byl měřen odpor. Následně po vysušení byly vrstvy ponechány zchladnout, a poté byl opět změřen odpor.

Při úpravě vrstvy ethylenglykolem bylo postupováno tak, že k jedné vysušené vrstvě a k jedné dosud neupravované vrstvě byl přidán ethylenglykol a ponechán působit po dobu 15 minut, v průběhu této doby byl také měřen odpor (viz Kapitola 5.1). Po 15 minutách byl ethylenglykol smyt z vrstvy v destilované vodě, povrch vrstvy byl následně opláchnut ethanolem a vysušen pomocí vzduchu, poté změřen odpor.

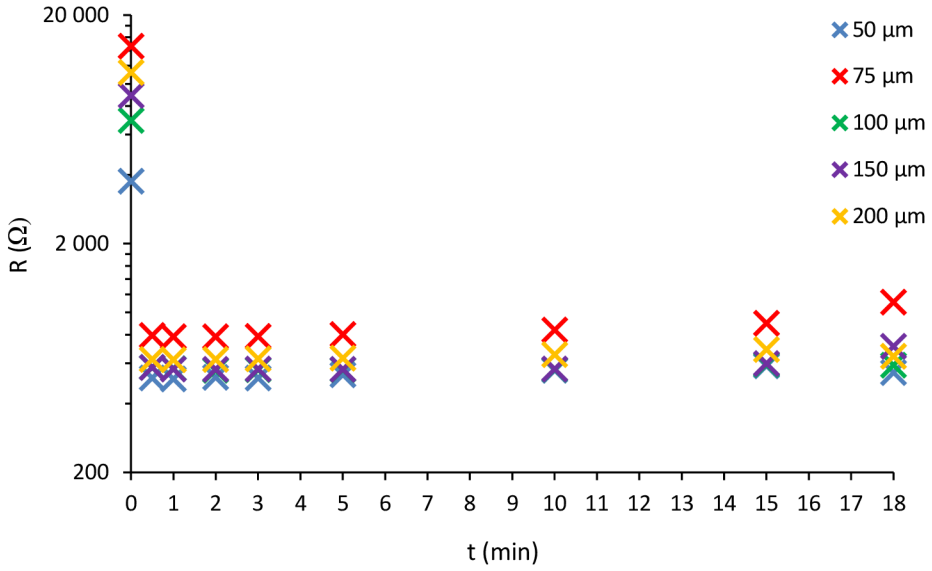
Na základě výše popsaných úprav byly připraveny pro každý materiál vrstvy s úpravou pouze sušením, pouze ethylenglykolem, kombinací sušení a ethylenglykolu a jedna vrstva zůstala bez úpravy.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Působení ethylenglykolu na vrstvu materiálu COC 1124/182C

Jednou z možností stabilizace vrstvy ve vodném prostředí je její modifikace pomocí ethylenglykolu. Bylo publikováno, že působením ethylenglykolu na vrstvu dojde k poklesu odporu (zvýšení vodivosti) vrstvy o 2 až 3 řády v závislosti na substrátu a metodě přípravy vrstvy [16]. Zvýšení vodivosti vrstvy je dáno změnou konformace PEDOT řetězce a hlavním faktorem konformačních změn je interakce mezi dipóly přidané látky a dipólem nebo nábojem PEDOT řetězce v PEDOT:PSS vrstvě. Ethylenglykol ve své struktuře obsahuje dvě polární skupiny, jedna interaguje s dipólem nebo nábojem PEDOT řetězce, druhá vytváří vodíkové můstky s PSS řetězcem [12]. Vlivem ethylenglykolu dochází ve vrstvě PEDOT:PSS ke konformačním změnám v PEDOT řetězci [17]. Dochází k fázové segregaci, která vede k částečnému odstranění PSS řetězců z PEDOT:PSS vrstvy a ke změně spirálovité konformace PEDOT řetězců do lineární nebo rozvinuté-spirálovité struktury. Vodivost je pak zvýšena jako výsledek částečného vymývání řetězců z povrchu PEDOT:PSS vrstvy. Při zvýšení vodivosti dochází také ke změně konformace samotných PEDOT molekul, které se mění z benzoidní do chinoidní struktury [11]. Změnou v konformaci PEDOT řetězců dochází k zeslabení interakcí s PSS řetězci, což vede k delokalizaci polaronů a nábojů, a tedy ke změně schopnosti elektronového transportu [18].

U vrstev upravovaných působením ethylenglykolu a kombinací sušení a působení ethylenglykolu (Kapitola 4.2) byl v průběhu působení ethylenglykolu zjišťován vliv na elektrický odpor vrstev. V grafu na Obr. 8 je vynesena závislost odporu pro jednotlivé kanály na čase působení ethylenglykolu na vrstvu pro materiál COC 1124/182C. Ethylenglykol působil na vrstvu PEDOT:PSS po dobu 15 minut, poté byl opláchnut destilovanou vodou, následně ethanolem, na závěr byla vrstva vysušena suchým vzduchem (Kapitola 4.2). V 18. minutě experimentu bylo provedeno další kontrolní měření odporu.



Obr. 8: Závislost odporů kanálů na čase působení ethylenglykolu na vrstvu pro vzorek materiálu COC 1124/182C a při kontrolním měření v 18. minutě po oplachu ethylenglykolem

Na Obr. 8 lze pozorovat, že ihned po nanesení ethylenglykolu na vrstvu PEDOT:PSS dojde k výraznému snížení odporu, který se již v průběhu působení ethylenglykolu téměř nemění. K nepatrnému nárůstu odporu došlo v 18. minutě po omytí a vysušení vrstvy. Celkově se odpor vrstvy po působení ethylenglykolu snížil oproti počátečnímu přibližně šestkrát až třináctkrát pro jednotlivé kanály substrátu. Délka kanálu nehraje téměř žádnou roli, na rozdílech v odporech se pravděpodobně spíše projevuje nehomogenita vrstev, např. vliv nečistot, tloušťky a hygroskopičnosti vrstvy, která v kombinaci s rozdílnou tloušťkou může vést k jiné vodivosti materiálu.

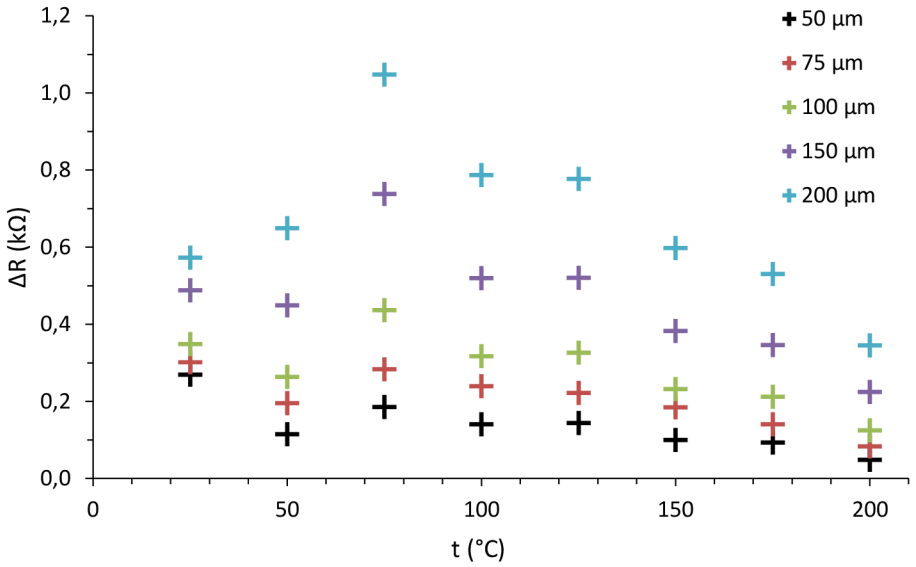
5.2 Teplotní stálost vrstvy materiálu COC 1124/182C

Další možností jak stabilizovat vrstvu PEDOT:PSS pro použití ve vodných roztocích je tepelné žíhání. Bylo popsáno, že na schopnost transportu nosičů vodivosti má vliv vnitřní struktura polovodiče. Teplota aktivuje přenos nosiče v PEDOT řetězci a zlepšuje krystalové uspořádání ve vrstvě, čímž zvyšuje elektrickou vodivost polymeru. Avšak při dosažení určité teploty začne převládat strukturní degradace PEDOT:PSS řetězců a s dalším růstem teploty žíhání dojde k celkovému snižování vodivosti. Optimální teplota žíhání, při které bylo dosaženo nejvyšší vodivosti, je od 150 °C do 170 °C po dobu 10-15 minut. Při teplotě žíhání 170 °C po dobu 10 minut je dosaženo maximálního stupně krystalinity a další zvýšení teploty vede k degradaci polovodiče a opětovnému snižování vodivosti. Negativní vliv na vodivost má také vzdušná vlhkost a kyslík obsažený v okolní atmosféře [19], protože PEDOT:PSS je hygroskopický [9]. V této práci byl tedy ověřován vliv této úpravy na změnu odporu vybraných materiálů pro různé teploty žíhání.

Příprava substrátu, nanesení vrstvy a očištění kontaktů bylo provedeno stejným postupem jako u vzorků pro sledování stárnutí vrstev v předchozím případě (Kapitola 4.2). Připravený vzorek byl vysušen při 150 °C po dobu 15 minut, poté ponechán zchladnout.

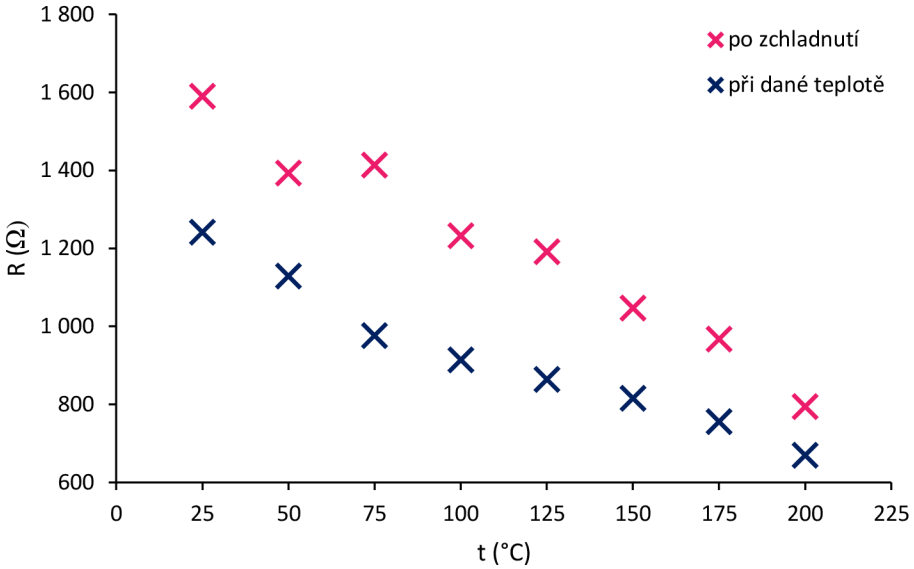
Takto připravený vzorek byl následně žíhán 1 minutu při 50 °C, poté byl při dané teplotě změřen odpor a vzorek nechán zchladnout na laboratorní teplotu (25 °C) a opět byl změřen odpor. Vzorek byl dále žíhán při 75, 100, 125, 150, 175 a 200 °C vždy jednu minutu. Stejně jako při 50 °C byl ihned po vyžíhání změřen odpor při následující teplotě, a poté vzorek nechán zchladnout a znovu změřen odpor. Tento postup se opakoval pro všechny výše uvedené teploty. Na základě změřených odporů při daných teplotách a po zchladnutí byl vypočten rozdíl těchto odporů pro jednotlivé kanály. Obr. 9 znázorňuje zjištěnou závislost této změny odporu na daných teplotách pro jednotlivé kanály substrátu. Výpočet rozdílu odporů byl proveden jako odečet hodnoty odporu při dané teplotě od hodnoty odporu po zchladnutí, protože po zchladnutí vždy došlo k menšímu opětovnému nárůstu odporu (Obr. 10).

Na Obr. 9 lze vidět, že s rostoucí šířkou kanálu se zvětšuje i rozdíl mezi odporem měřeným při vyšší teplotě a odporem měřeným při laboratorní teplotě, neboli změna odporu. Tato změna byla nejvyšší při 75 °C, postupným zvyšováním teploty žíhání se odpor u všech kanálů snižoval. Protože vrstva na počátku žíhání nebyla ustálena, jsou rozdíly v odporech vyšší. Postupným zvyšováním teploty žíhání, a tím i narůstáním doby žíhání, došlo k ustálení vrstvy, a tedy ke snížení rozdílů v odporech u jednotlivých kanálů. Podobný průběh lze předpokládat i u zbylých vrstev materiálů PEDOT:PSS, jelikož vždy došlo u všech vzorků sušením při 150 °C ke snížení počátečního odporu.



Obr. 9: Závislost změny odporu jednotlivých kanálů pro různé teploty žíhání

Na Obr. 10 lze pozorovat, že se zvyšující se teplotou žíhání hodnoty odporů klesaly, po zchladnutí na 25 °C se odpor sice opět částečně zvýšil, ale celkově se po dodatečném tepelném žíhání odpor vrstvy snížil oproti odporu po vysušení vrstvy téměř o polovinu.

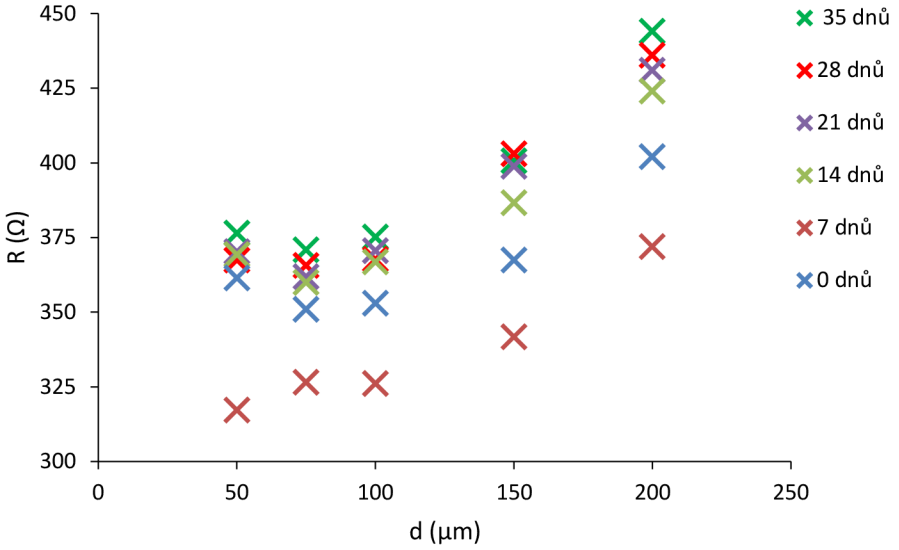


Obr. 10: Porovnání hodnot odporů naměřených při dané teplotě a po zchladnutí pro kanál 100 µm, z nichž byl počítán rozdíl odporu (hodnota při 25 °C pro hodnoty při dané teplotě udává hodnotu odporu kanálu v 15 minutě sušení vrstvy při 150 °C, hodnota při 25 °C pro hodnoty po zchladnutí je hodnota odporu naměřená po zchladnutí po ukončení sušení před začátkem žíhání)

5.3 Vliv skladování na stálost vrstev PEDOT:PSS

V průběhu 35 dnů byl u připravených a upravených vrstev (ethylenglykolem, sušením nebo kombinací sušení a ethylenglykolu a vrstev bez úpravy) z Kapitoly 4.2 měřen odpor pomocí multimetru a sledovány změny odporu v důsledku stárnutí vrstvy a působení laboratorních podmínek. Tenké vrstvy byly připraveny na substrátech s různou šířkou kanálu, viz Obr. 7.

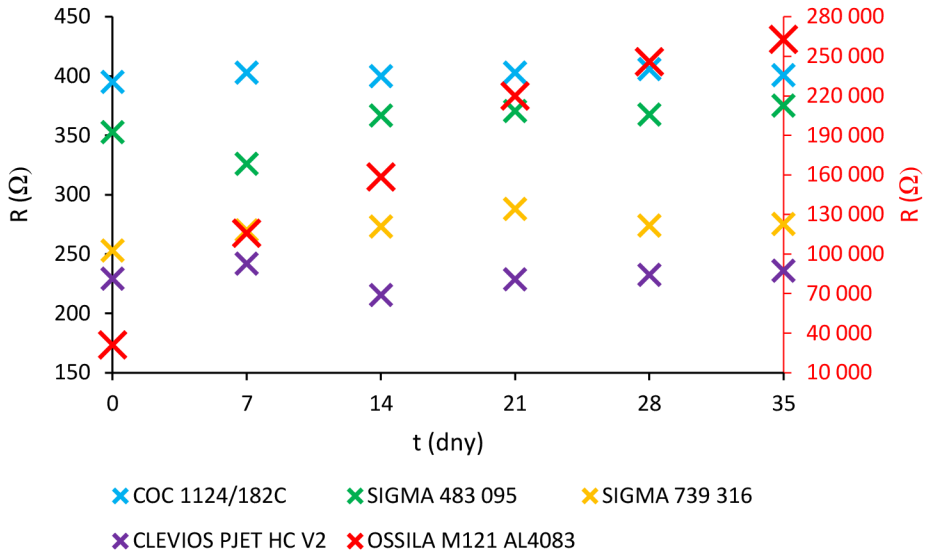
Na základě tohoto experimentu bylo možné určit závislost změny odporu jednotlivých kanálů v čase, což pro vzorek SIGMA 483 095 s úpravou pomocí sušení a ethylenglykolu zobrazuje Obr. 11. Stejné závislosti byly zjištěny pro všechny další úpravy vrstvy a materiály PEDOT:PSS.



Obr. 11: Závislost odporu na velikosti kanálu pro vzorek SIGMA 483 095, sušený s ethylenglykolem; legenda udává, po kolika dnech od přípravy byl odpor měřen

Ze zjištěných závislostí vyplývá, že se odpor vlivem laboratorních podmínek v průběhu času mění jen minimálně. Dále bylo pozorováno, že s rostoucí šířkou kanálu elektrod dochází k nárůstu odporu. Avšak příprava vrstvy tento nárůst odporu značně ovlivňuje. Pokles odporu po 7 dnech od přípravy byl způsoben postupným vysušením vrstvy vlivem laboratorních podmínek, protože odpor měřený ihned po úpravě (0 dnů) byl ovlivněn nedostatečným vysušením vrstvy po smývání ethylenglykolu. Opětovný nárůst odporu byl způsoben hygroskopičností vrstvy, jelikož vrstva stejně jako vrstvy dalších materiálů byla skladována za laboratorních podmínek.

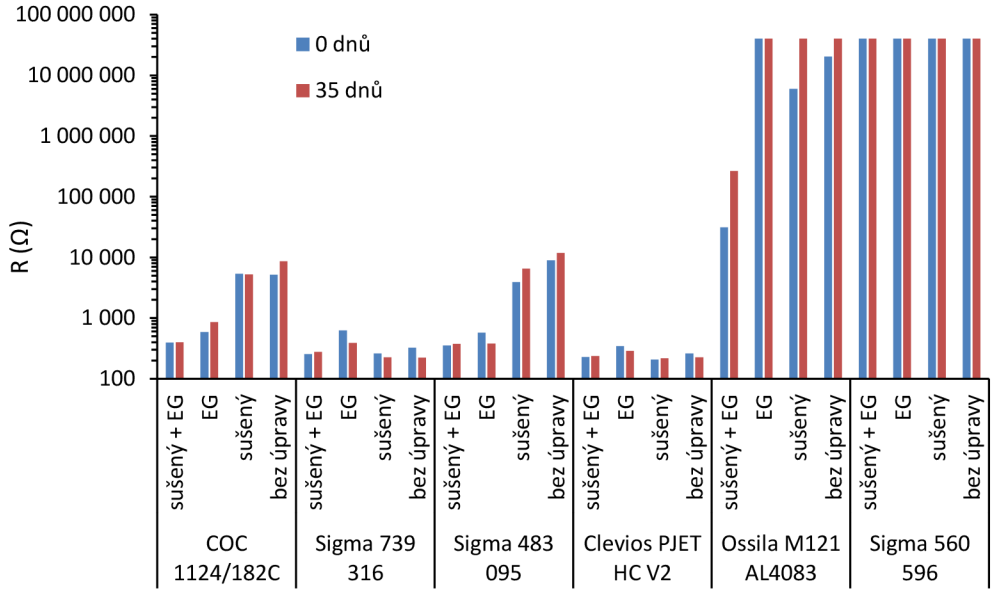
Z grafu na Obr. 12 lze lépe pozorovat vliv na odpor materiálů PEDOT:PSS po úpravě vrstvy pomocí kombinace sušení a ethylenglykolu vlivem stárnutí vrstvy po dobu 35 dnů od úpravy. Závislosti odporů jsou uvedeny pro pět materiálů, šestý materiál, SIGMA ALDRICH 560 596, přesahoval možnosti měřitelnosti multimetru, a proto odpor vrstvy nemohl být naměřen. Nejnižší odpor po celou dobu testování vykazovala vrstva materiálu CLEVIOS PJET HC V2, odpory vrstev materiálů SIGMA ALDRICH 739 316, SIGMA ALDRICH 483 095 a COC 1124/182C se liší jen minimálně a pohybují se v rozmezí 220-400 Ω. Nejvyšší odpor vykazovala vrstva materiálu OSSILA M121 AL4083, jejíž odpor vzrostl z 31 kΩ na 263 kΩ.



Obr. 12: Odpor vrstev po úpravě kombinací sušení a ethylenglykolu pro kanál 100 µm v průběhu 35 dnů, odpor vrstvy materiálu OSSILA M121 AL4083 je vynesen na vedlejší (červené) ose y

Dále byl studován vliv úpravy připravené vrstvy pomocí teplotního sušení a působením ethylenglykolu. Bylo publikováno, že ke snížení odporu vrstvy došlo i v případě, kdy byla vrstva nejprve vysušena a poté na ni krátce působil ethylenglykol. Dále, že působením ethylenglykolu dojde ke snížení rozpustnosti vrstvy ve vodném prostředí. Pouze vysušená vrstva může být opět homogenně rozpuštěna ve vodě, zatímco působením ethylenglykolu dojde ke zvýšení mezifetězcových interakcí a vrstva se stává nerozpustnou [12].

Porovnáním hodnot odporů naměřených po úpravě vrstev (v čase 0 dnů) a po 35 dnech bylo možné posoudit vliv úprav na odporové vlastnosti vrstev jednotlivých materiálů PEDOT:PSS a porovnat i materiály vrstev mezi sebou, viz Obr. 13.



Obr. 13: Porovnání odporů jednotlivých vzorků materiálů PEDOT:PSS a úprav vrstev

Z výsledků uvedených v grafu na Obr. 13 je zřejmé, že vrstvy materiálů COC 1124/182C a SIGMA ALDRICH 483 095 vykazují velmi podobné odporové vlastnosti. U obou materiálů měly nejnižší odpor vrstvy upravované kombinací sušení a ethylenglykolu, naopak nejvyšší odpor měly vrstvy bez úpravy. Určitou podobnost lze pozorovat i mezi materiály SIGMA ALDRICH 739 316 a CLEVIOS PJET HC V2, avšak vrstvy materiálu SIGMA ALDRICH 739 316 vykazovaly celkově vyšší odporové vlastnosti. U obou materiálů měly nejnižší odpor vrstvy upravované sušením a nejvyšší odpor měly vrstvy upravované působením ethylenglykolu. Vrstvy zbylých dvou materiálů, SIGMA ALDRICH 560 596 a OSSILA M121 AL4083, vykazovaly i po úpravě tak vysoké odporové vlastnosti, že nebylo možné jejich odpor změřit. U vrstvy materiálu OSSILA M121 AL4083 upravované kombinací sušení a ethylenglykolu sice k určitému poklesu odporu po úpravě došlo, ale oproti zbylým materiálům byl tento odpor stále mnohonásobně vyšší.

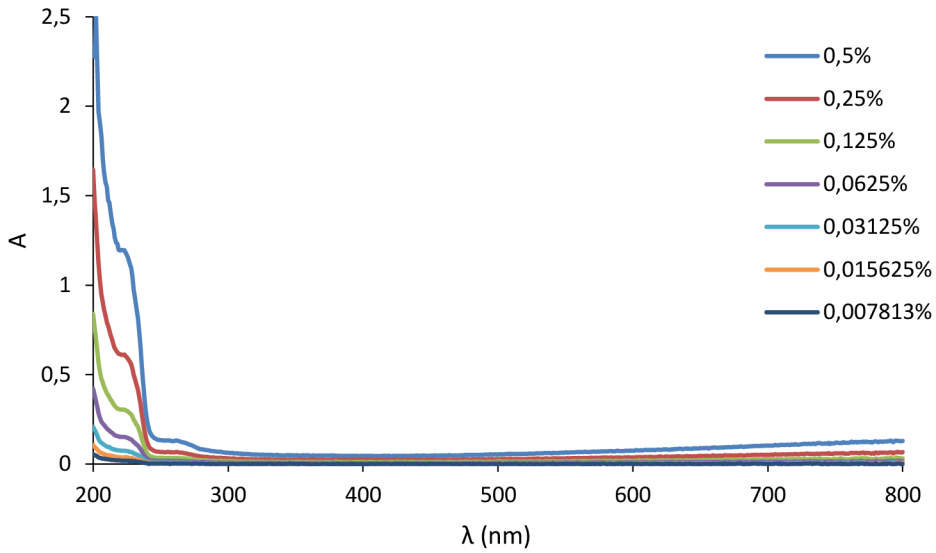
Na základě tohoto porovnání byly vybrány k další práci čtyři vzorky PEDOT:PSS materiálů, zbylé dva vzorky, materiály SIGMA ALDRICH 560 596 a OSSILA M121 AL4083, byly vyřazeny z dalšího testování, protože jejich odpor přesahoval možnosti měřitelnosti multimetrového přístroje (maximální měřitelnost přístroje je 40 MΩ). A zejména pro potřeby tranzistorového využití v biosenzorech je takto vysoký odpor nevyužitelný. Zbylé čtyři vrstvy PEDOT:PSS materiálů vyhovují svými odpory, a byly předmětem další charakterizace.

5.4 Stálost vrstev PEDOT:PSS při působení destilované vody

Vzhledem k tomu, že připravované substráty s nanesenými vrstvami PEDOT:PSS budou využity pro přípravu tranzistorů v biosenzorech pro měření buněčné aktivity kardiomyocytů, bylo nutné tyto připravené vrstvy otestovat na stálost při působení destilované vody. Stálost byla charakterizována pomocí UV-Vis spektrofotometrie po dobu 30 minut působení vody na vrstvu. Destilovaná voda je použita jako modelová tekutina, která bude ve funkčních biosenzorech nahrazena živným médiem na vodné bázi, v němž jsou kultivovány buňky. Cílem tohoto měření bylo najít nejvhodnější materiál pro přípravu polovodivé vrstvy tranzistoru tak, aby odolávala působení živného média a poskytla co nejlepší signál při následném měření buněčné aktivity. Tedy, aby měla co nejmenší odpor a uvolnění materiálu do destilované vody (rozpouštění/vyplavování) bylo minimální.

Aby bylo možné posoudit množství uvolněného materiálu z vrstvy, bylo nutné nejprve připravit kalibrační roztoky jednotlivých materiálů. Množství uvolněného materiálu bylo poté na základě těchto kalibračních roztoků vyjádřeno jako objemové procento φ (%) materiálu uvolněné do destilované vody z nanesené vrstvy.

UV-Vis spektra kalibračních roztoků jednotlivých materiálů PEDOT:PSS byla měřena pomocí UV-Vis spektrofotometru. Měření spekter probíhalo v křemenných kyvetách, protože tyto kyvety neabsorbují světlo v UV oblasti, a v jehož blízké oblasti docházelo ke sledované absorpci materiálu. Byly připraveny kalibrační roztoky o různé koncentraci PEDOT:PSS v destilované vodě z 0,5% zásobního roztoku (objemové procenta). Při měření spektra pak bylo postupováno tak, že vždy bylo odebráno poloviční množství roztoku a přidáno stejné množství destilované vody. Pro vzorek CLEVIOS PJET HC V2 je UV-Vis spektrum zobrazeno na Obr. 14.

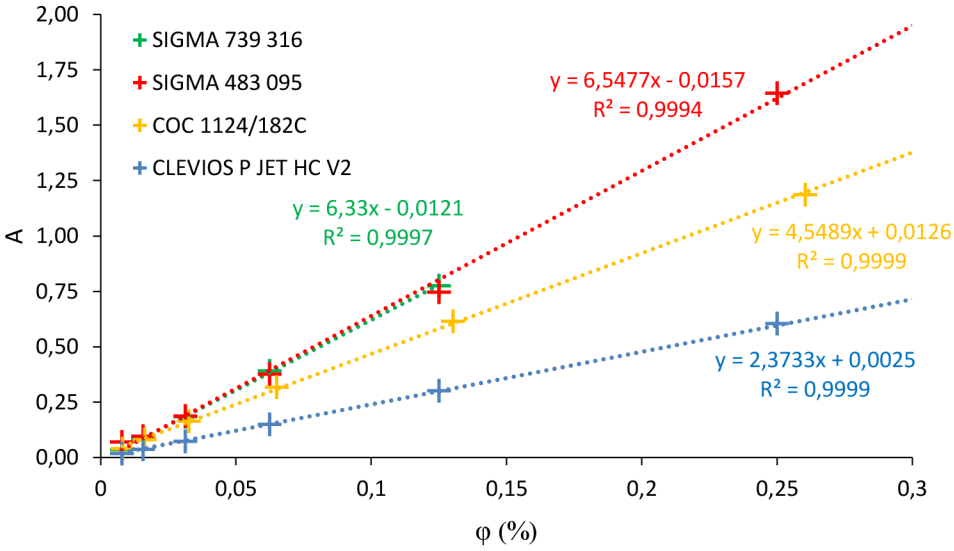


Obr. 14: UV-Vis spektrum roztoku materiálu CLEVIOS PJET HC V2

Na základě těchto spekter byla vytvořena kalibrační závislost, tedy závislost absorbance na objemové koncentraci materiálu v destilované vodě v rozmezí vlnových délek 224–229 nm podle maxima píku jednotlivých materiálů, a aproximována pomocí lineární regrese. Vybrané vlnové délky pro jednotlivé materiály PEDOT:PSS zobrazuje Tab. 1. Kalibrační závislosti pro jednotlivé materiály jsou zobrazeny na Obr. 15.

Tab. 1: Vlnové délky materiálů PEDOT.PSS, při kterých byly vynášeny kalibrační závislosti

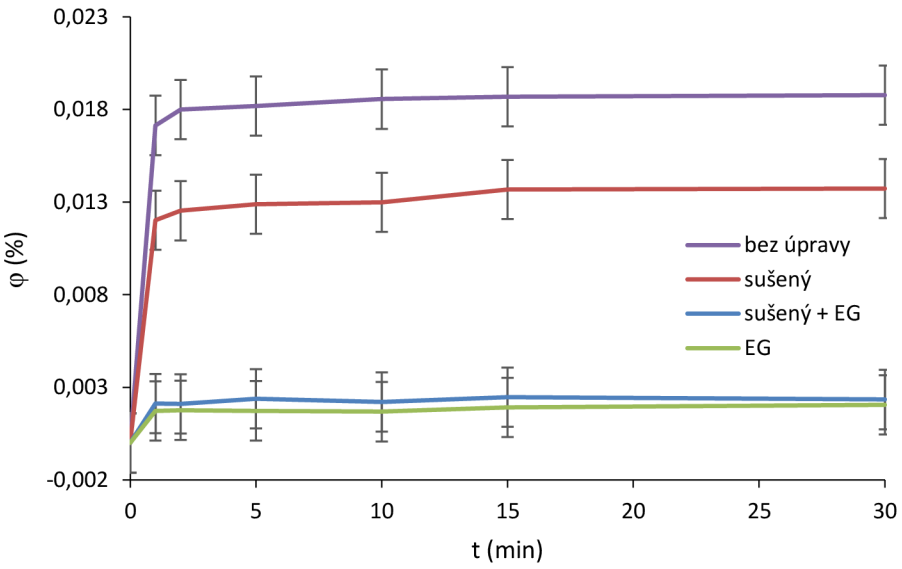
materiál	**λ (nm)**
CLEVIOS P JET HC V2	224
SIGMA 483 095	227
SIGMA 739 316	229
COC 1124/182C	227



Obr. 15: Kalibrační závislosti pro jednotlivé materiály

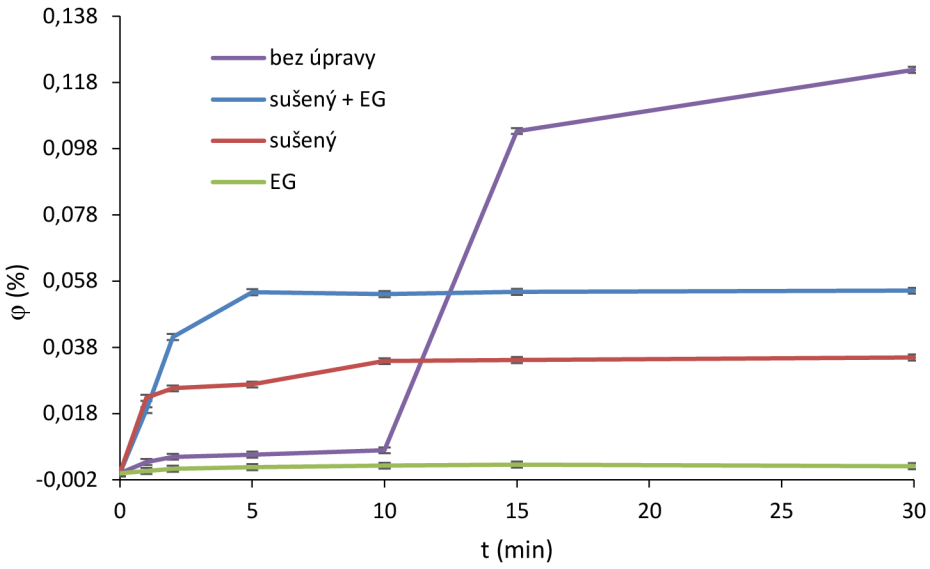
Studované vzorky materiálů PEDOT:PSS jsou vodné disperze PEDOT:PSS, z čehož vyplývá, že PEDOT:PSS je rozpustný ve vodě, a proto se předpokládá, že bude docházet k alespoň částečnému uvolňování materiálu z vrstvy do destilované vody. Z tohoto důvodu bylo potřebné zjistit po jaké době a kolik objemových procent materiálu se uvolní z připravené vrstvy, která úprava vrstvy má největší vliv na stálost vrstvy při smývání, nebo zda se vrstvy nemusí vůbec upravovat. Pro přípravu polovodivých vrstev tranzistorů je potřebné najít vrstvu, která se smývá nejméně, neboli při působení destilované vody vykazuje nejvyšší stabilitu. Přípustné je uvolnění nepatrného množství na počátku, ale v dalším průběhu působení destilované vody by již měla být stálá.

Substrát s vrstvou byl ponořen do destilované vody a po určitých časových intervalech bylo sledováno uvolnění vrstvy PEDOT:PSS do destilované vody srovnáním UV-Vis spekter s kalibračními závislostmi. Tato spektra byla měřena po 1, 2, 5, 10, 15 a 30 minutách smývání vrstvy. Z lineárních regresí kalibračních roztoků jednotlivých PEDOT:PSS materiálů bylo vypočteno procentuální množství PEDOT:PSS vrstvy uvolněné do destilované vody v jednotlivých časech a byla vytvořena závislost tohoto množství na čase. Ke sledování stálosti vrstev ve vodném prostředí byly použity vrstvy vybraných čtyř materiálů (viz Kapitola 5.3) připravených v Kapitole 4.2, u nichž byl proveden test vlivu skladování na stálost vrstev (Kapitola 5.3). Stálost ve vodném prostředí byla u těchto vrstev studována 35. den od přípravy a úpravy vrstev. Pro vzorek SIGMA ALDRICH 483 095 tuto závislost zobrazuje Obr. 16.



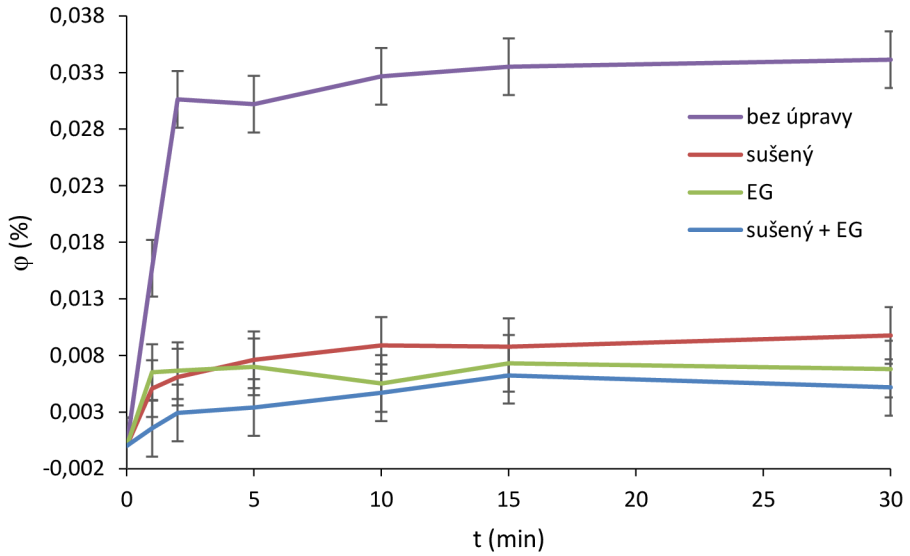
Obr. 16: Testování stálosti vrstvy při působení destilované vody pro materiál SIGMA ALDRICH 483 095

Z Obr. 16 pro materiál SIGMA ALDRICH 483 095 vyplývá, že u vrstvy upravené ethylenglykolem a u vrstvy upravené kombinací sušení a ethylenglykolu nedochází v průběhu 30 minut k žádnému významnému uvolňování vrstvy do destilované vody. Naopak u vrstvy upravené sušením k uvolňování vrstvy dochází, a ještě o něco více se uvolňuje působením destilované vody neupravovaná vrstva. K nejmenšímu uvolnění materiálu došlo u vrstev upravených ethylenglykolem a k největšímu uvolnění materiálu došlo vlivem působení destilované vody u vrstvy bez úpravy.



Obr. 17: Testování stálosti vrstvy pod vodou pro materiál SIGMA ALDRICH 739 316

Obr. 17 znázorňuje průběh smývání vrstvy v čase pro vzorek SIGMA ALDRICH 739 316. Je zřejmé, že vzorek upravovaný pouze ethylenglykolem se v průběhu 30 minut nesmývá, u vzorku upravovaného sušením došlo hned na počátku k malému uvolnění PEDOT:PSS vrstvy, poté se již další množství materiálu z vrstvy téměř neuvolňovalo. K počátečnímu uvolňování určitého množství vrstvy došlo i u vzorku upravovaného sušením a ethylenglykolem, po pěti minutách smývání došlo k ustálení vrstvy a k dalšímu uvolňování vrstvy již pak nedocházelo. U neupravované vrstvy nejprve ke smývání nedocházelo, poté se v 10 minutě uvolnilo ze substrátu větší množství vrstvy. K nejmenšímu smývání tedy došlo u vrstvy upravované ethylenglykolem a k největšímu smývání došlo u vrstvy bez úpravy.

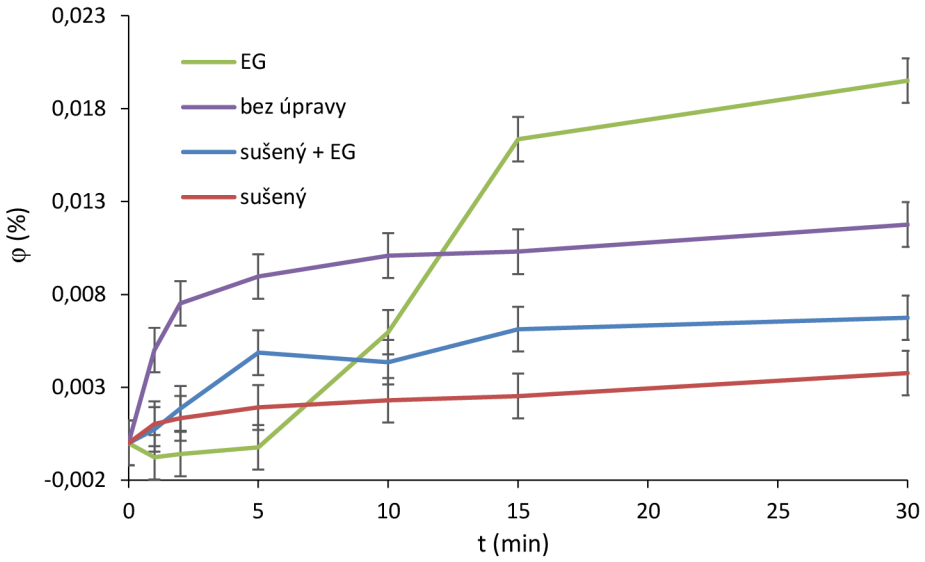


Obr. 18: Testování stálosti vrstvy pod vodou pro vzorek CLEVIOS PJET HC V2

Z Obr. 18 pro materiál CLEVIOS PJET HC V2 vyplývá, že u vrstvy upravované sušením a následně ethylenglykolem prakticky nedochází ke smývání vrstvy. Podle zjištěných hodnot

absorbance došlo u vrstvy upravované pouze sušením nebo pouze ethylenglykolem po první minutě smývání k malému uvolnění materiálu z vrstvy, ale k dalšímu uvolnění materiálu v průběhu 30 minut již nedošlo. U vrstvy upravené ethylenglykolem došlo v desáté minutě k mírnému poklesu koncentrace, což bylo pravděpodobně způsobeno částečnou sedimentací uvolněného materiálu v roztoku nebo ulpěním materiálu na stěnách vialky, v níž bylo smývání prováděno. Zjištěné množství uvolněného materiálu jsou ale minimální a pro funkci vrstev nehrají žádnou roli. Všechny tři úpravy jsou tedy z pohledu stálosti vrstev vyhovující.

Oproti tomu u neupravované vrstvy k výraznému smytí vrstvy došlo ihned v první minutě smývání. Dále docházelo jen k mírnému dalšímu uvolnění materiálu.

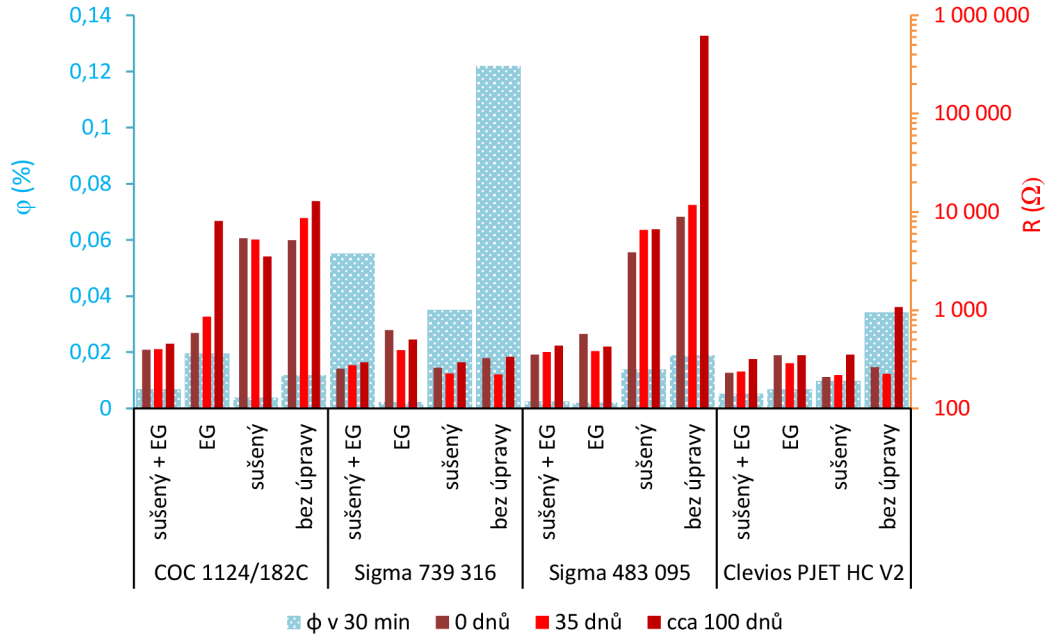


Obr. 19: Testování stálosti vrstvy pod vodou COC 1124/182C

Obr. 19 popisuje průběh smývání vrstev materiálu COC 1124/182C. Lze vidět, že destilovaná voda má v průběhu 30 minut nejmenší vliv na vrstvu upravenou pouze sušením. Na počátku smývání sice k nepatrnému uvolnění materiálu vrstvy došlo, ale dále se již žádný materiál z vrstvy neuvolňoval. U vrstvy upravené sušením a ethylenglykolem nejprve došlo v průběhu prvních pěti minut k uvolnění přibližně 0,005 % obj. materiálu vrstvy do destilované vody, poté se ale již další materiál neuvolňoval. Stejný průběh mělo smývání vrstvy bez úpravy, ale na počátku smývání došlo k výraznějšímu uvolnění materiálu než u předchozích dvou vrstev. Vrstva upravená ethylenglykolem se naopak v prvních pěti minutách vůbec nesmývala a vůči působení destilované vody byla stálá. Po pěti minutách ale došlo k významnému uvolnění materiálu vrstvy a po deseti minutách se uvolnilo další množství materiálu. Z toho vyplývá, že se nejméně smývala vrstva upravená sušením a k největšímu smývání docházelo u vrstvy upravené ethylenglykolem.

Všechny vzorky byly smývány po 35 dnech od přípravy vrstvy. Po ukončení smývání byly z destilované vody vytaženy a uschovány při laboratorních podmínkách. Po dalších přibližně 75 dnech byl u těchto vzorků změřen odpor vrstvy. Tento odpor (cca 100 dnů) byl porovnán s hodnotami naměřených odporů po počáteční přípravě a úpravě vrstev (0 dnů) a s odpory naměřenými po 35 dnech (35 dnů) od přípravy vrstev před smýváním. Porovnání těchto odporů

a objemových procent uvolněného materiálu po 30 minutách smývání se nachází pro jednotlivé vzorky v Obr. 20.



Obr. 20: Porovnání naměřených odporů po přípravě a úpravě vrstev (0 dnů), po 35 dnech a přibližně po 100 dnech s objemovým procentem materiálu uvolněného z vrstvy

Porovnáním odporů naměřených po cca 100 dnech od přípravy a úpravy vzorků v Obr. 20 lze také vidět, že nejvyšší odpor je většinou u neupravovaných vzorků, a proto se již v následujících experimentech připravovaly pouze vzorky s úpravou vrstev. U vrstvy materiálu SIGMA ALDRICH 739 316 má sice vzorek upravený ethylenglykolem vyšší odpor než vzorek bez úpravy vrstvy, ale jeho hodnota nepřesahuje 1 kΩ, což plně vyhovuje použití v tranzistorech, a při studiu stálosti vrstvy nebylo pozorováno uvolnění materiálu do destilované vody, kdežto u vzorku bez úpravy došlo k výraznému uvolnění materiálu.

Na základě zjištění znázorněných na Obr. 16, Obr. 17, Obr. 18, Obr. 19 a Obr. 20 byly pro další studium vybrány 3 způsoby úpravy vrstvy, a to (i) úprava sušením s přidáním ethylenglykolu, (ii) přidáním ethylenglykolu a (iii) samotným sušením. Tyto úpravy byly vybrány proto, že se jevily jako nejvhodnější u většiny vzorků. U vzorků bez úpravy vrstvy došlo u všech vzorků k významnému uvolnění materiálu z vrstvy do destilované vody v průběhu sledovaných 30 minut. U vrstev upravených některou z uvedených metod sice také k určitému uvolnění materiálu došlo, ale v porovnání s neupravovaným vzorkem výrazně méně.

5.5 Studium vlivu dodatečného žíhání

Studiem stárnutí vrstvy a vlivu destilované vody bylo zjištěno, že určitá úprava vrstvy má pozitivní vliv na fyzikální vlastnosti vrstvy. Ať už přidáním ethylenglykolu, sušením nebo kombinací těchto úprav, vždy došlo ke snížení počátečního odporu a ke zlepšení kohezních vlastností vrstev oproti vzorkům bez úpravy. Cílem této práce je však najít nejvhodnější úpravu a materiál k přípravě polovodivých vrstev tranzistorů pro biosenzory. Pro správné fungování je

nutné, aby zůstaly nezměněny elektrické vlastnosti. Jedním z požadavků na připravované vrstvy je jejich stálost po dobu alespoň 5 dnů v kultivačním médiu. Proto byly připraveny další vrstvy ze čtyř vybraných materiálů a byl studován na stálost vliv destilované vody na stálost po dobu přibližně 14 dnů. V rámci tohoto experimentu bylo také sledováno, zda může dodatečné vyžíhání vrstvy po působení ethylenglykolu zlepšit kohezní vlastnosti.

Pro studium vlivu dodatečného žíhání byly připraveny vzorky s úpravou vrstvy pomocí (i) sušení a ethylenglykolu, (ii) ethylenglykolu a (iii) samotného sušení. Substráty a vrstvy byly připraveny stejným způsobem, jak bylo popsáno v Kapitole 4.2. Stejně tak byly provedeny i úpravy vrstev. Na závěr byly takto připravené a upravené vzorky, kromě vzorků s úpravou pouze pomocí žíhání, ještě jednou vyžíhány při 150 °C po dobu 15 minut. Tím byly připraveny vzorky s úpravou vrstvy sušením, ethylenglykolem a žíháním (označované jako ZEZ), úpravou ethylenglykolem a žíháním (značené EZ) a pouze sušením (označené Z).

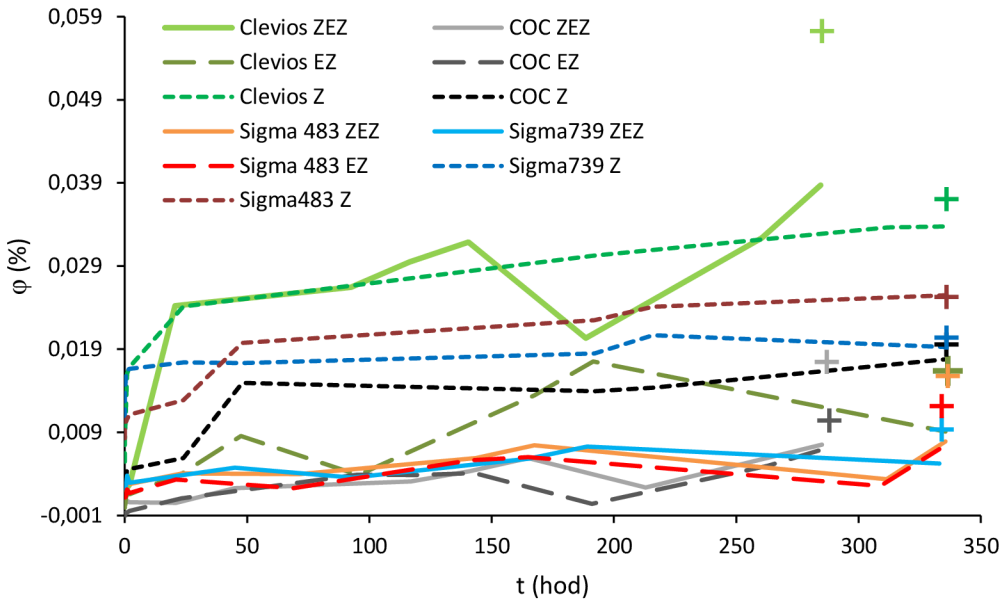
Stálost vrstev byla sledována pomocí měření UV-Vis spekter destilované vody s obsahem uvolněného materiálu z vrstvy. Postupováno bylo obdobně jako v Kapitole 5.4, s tím rozdílem, že začátek testu smývání připravených vrstev byl nejpozději 10. den od přípravy vrstev (na rozdíl od 35 dnů jako v Kapitole 5.4), a také byl při tomto testování měřen i odpor vrstvy. Odpor byl měřen před začátkem testu smývání a pak v průběhu smývání ve stejných časech jako byly měřeny UV-Vis spektra. Stejně jako v Kapitole 5.4 byly substráty s připravenými vrstvami vkládány do vialek s destilovanou vodou (4 ml) na předem stanovený čas. Po tomto čase byly substráty vytaženy a ponechány schnout při laboratorních podmínkách. UV-Vis spektra destilované vody s uvolněným materiálem vrstev byla měřena po 2, 5, 10, 15, 30, 60, 120 a 24 hodinách. Dále pak u jednotlivých vzorků v takových časových intervalech, jaké umožňovaly vnější okolnosti, vždy však minimálně po následujících 24 hodinách až do ukončení experimentu. 12. až 14. den smývání, byla vialka s destilovanou vodou a uvolněným materiálem z vrstvy ponořena na 10 min do ultrazvuku pro vyšší homogenizaci roztoku pro měření UV-Vis a zjištění zda nedochází k sedimentaci, či ulpívání na stěnách vialky. Výsledné závislosti jsou zobrazeny na Obr. 21. Poslední vynesené body (křížky) označují hodnoty po homogenizaci roztoku.

Na Obr. 21 lze pozorovat, že k nejmenšímu uvolňování materiálu na konci experimentu (po 14 dnech) docházelo u vzorku SIGMA ALDRICH 739 316 upravovaného sušením, ethylenglykolem a následným žíháním (ZEZ) a u vzorku COC 1124/182C upravovaného ethylenglykolem s následným žíháním (EZ). Porovnáním výsledků zobrazených na Obr. 21 s Obr. 17 a Obr. 19 je zřejmé, že se rozpustnost dodatečným žíháním snížila u vrstvy ZEZ materiálu SIGMA 739 316 trojnásobně a u vrstvy EZ materiálu COC 1124/182C o polovinu.

U ostatních vzorků docházelo k většímu uvolňování vrstvy do destilované vody, tyto vrstvy byly tedy v destilované vodě rozpustnější. Z Obr. 21 lze však pozorovat, že vzorky se stejnou úpravou vrstvy vykazovaly velmi podobnou stabilitu vrstvy. Vzorky všech čtyř materiálů upravované pouze sušením (Z) vykazovaly nejvyšší rozpustnost, došlo u nich k největšímu smývání vrstev. Vzorky upravované sušením a ethylenglykolem s následným žíháním (ZEZ) vykazovaly podstatně nižší rozpustnost, tedy vyšší stálost vrstvy.

Výjimkou u této úpravy byl materiál CLEVIOS PJET HC V2, jenž vykazoval rozpustnost vrstvy ZEZ ke konci experimentu dokonce vyšší než vzorky upravované pouze sušením (Z). Porovnáním výsledků na Obr. 21 s výsledky na Obr. 18 lze pozorovat, že se rozpustnost vrstvy

ZEZ materiálu CLEVIOS PJET HC V2 zvýšila dodatečným vyžíháním desetinásobně v průběhu 14 dnů. Vrstvy materiálu CLEVIOS PJET HC V2 měly celkově rozpustnost u všech úprav vrstev nejvyšší v porovnání s ostatními materiály.

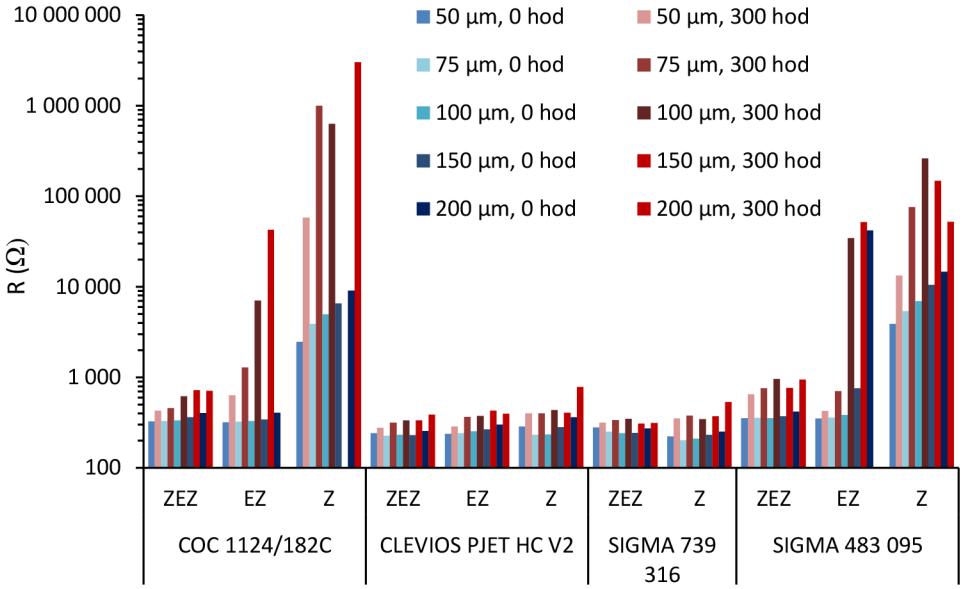


Obr. 21: Sledování stálosti vrstev a studium vlivu dodatečného žíhání po dobu 14 dnů, křížky udávají hodnoty po homogenizaci roztoků pomocí ultrazvuku

Nejmenší rozpustnost vykazovaly vzorky vrstev upravovaných ethylenglykolem s následným žíháním (EZ). Výjimkou byl vzorek materiálu SIGMA 739 316, který nebyl podroben testování vlivu dodatečného žíhání na stálost vrstvy, protože již v průběhu přípravy vrstvy došlo k jejímu smytí při omývání ethylenglykolu. To mohlo být zapříčiněno rozdílným postupem při přípravě vrstvy. Při prvotní přípravě vrstvy v kapitole 4.2 pro testování v kapitolách 5.3 a 5.4 byl roztok materiálu PEDOT:PSS homogenizován v ultrazvuku, zatímco pro přípravu vrstvy pro studium dodatečného žíhání byl materiál přefiltrován přes celulózový filtr o velikosti pórů 45 µm. Protože v průběhu této práce nebyl proveden žádný objektivní experiment, který by mohl vliv ultrazvuku na stálost vrstvy potvrdit nebo vyvrátit, nelze rozhodnout o přesné příčině okamžitého smytí vrstvy z povrchu substrátu.

Lze také pozorovat, že pořadí rozpustnosti vrstev jednotlivých materiálů bylo pro všechny úpravy vrstev stejné: nejmenší rozpustnost měly bez ohledu na úpravu vrstvy z materiálu COC 1124/182C, dále pak vrstvy z materiálu SIGMA ALDRICH 739 316 a SIGMA ALDRICH 483 095, a nejvyšší rozpustnost měly vrstvy materiálu CLEVIOS PJET HC V2.

V průběhu studia vlivu dodatečného žíhání na stálost vrstvy byl pomocí multimetru měřen i odpor vrstev. Ten byl změřen před začátkem smývání a dále pak vždy při měření UV-Vis spektra. Po vytažení z vialky byl substrát vždy ponechán přibližně 3 minuty (po dobu měření spektra) volně oschnout na vzduchu. V případě velkých kapek vody na povrchu vrstvy byly tyto kapky opatrně odsáty kouskem buničiny tak, aby buničina nepoškodila vrstvu. Po vysušení vrstvy byl změřen odpor na rozhraní ITO elektrod a PEDOT:PSS vrstvy překrývající středové kanály, viz Obr. 7.



Obr. 22: Porovnání naměřených odporů vrstev před smýváním (0 hod) a po ukončení smývání (300 hod) pro studium dodatečného žíhání a stálosti vrstvy pod vodou po dobu 14 dnů

Obr. 22 zobrazuje porovnání naměřených odporů před začátkem smývání vrstev (0 hod) a po ukončení smývání vrstev (300 hod) pro různou šířku kanálů. Lze zde pozorovat, že k určitému nárůstu odporu došlo vlivem působení destilované vody u všech materiálů. K nejmenšímu nárůstu odporu došlo u vzorku SIGMA ALDRICH 739 316 s úpravou ZEZ, naopak k největšímu nárůstu došlo u vzorku COC 1124/182C. V rámci jednoho materiálu odpor narůstal se snižujícím se množstvím úprav, tedy nejnižší nárůst a celkově nejnižší odpor byl pozorován u vzorků upravovaných sušením, ethylenglykolem a žíháním, vyšší odpor byl pak pozorován u vzorků upravovaných ethylenglykolem a žíháním a nejvyšší odpor a jeho nárůst byl pozorován u vzorků upravovaných pouze sušením.

Nejnižší odpor a nárůst odporu byl pak pozorován u všech vrstev materiálu SIGMA ALDRICH 739 316. Velmi podobné odporové vlastnosti vykazoval i materiál CLEVIOS PJET HC V2. U zbylých dvou materiálů došlo ke značným rozdílům v odporech u jednotlivých úprav vrstev. Nejvyšší počáteční odpor byl pozorován u vzorku SIGMA ALDRICH 483 095 s úpravou pomocí sušení, zatímco nejvyšší nárůst odporu, a tedy i celkově nejvyšší odpor po smývání byl pozorován u vzorku COC 1124/182C upraveného pomocí sušení.

Měření odporu sloužilo ke zjištění vlivu smývání vrstvy, protože při smývání (rozpouštění) vrstvy do destilované vody dochází k jejímu poškozování, k narušení její počáteční struktury, a díky tomu se zhorší její vodivostní schopnosti. Narušením struktury dojde k rozrušení některých vazeb a schopnost pohybu elektronů a děr je omezena. To brání průchodu proudu, čímž dojde k nárůstu odporu vrstvy. Vrstvy materiálů, které budou využity k přípravě biosenzorů, musejí mít co nejlepší vodivé vlastnosti, tedy co nejmenší odpor, protože tyto vrstvy polymeru zastávají v biosenzorech funkci tranzistoru. Potřeba vrstvy o nízkém odporu je také dána ze samé podstaty požadavku přípravy co nejstabilnější vrstvy ve vodném prostředí. Odpor ale také ovlivňuje samotná struktura molekul PEDOT:PSS, poměr PEDOT a PSS, charakter a množství přidaných látek do roztoků výrobci materiálů, a další vnější i vnitřní vlivy působící na vrstvu.

6 ZÁVĚR

Cílem práce bylo připravit a charakterizovat organické tranzistory, sledovat vliv přípravy tranzistorů, a také vliv struktury organických polovodičů na výsledné parametry. Tyto cíle byly splněny. V práci byly studovány tenké vrstvy připravené z 6 různých materiálů organického polovodivého polymeru PEDOT:PSS. Vrstvy byly připravovány pro každý materiál ve čtyřech různých modifikacích, první vrstva byla vždy bez úpravy, druhá vrstva byla upravena působením ethylenglykolu, třetí vrstva byla upravena pomocí tepelného sušení a čtvrtá vrstva byla upravena kombinací tepelného sušení a působení ethylenglykolu. Vliv přípravy i struktury byl studován pomocí měření odporu vrstvy a množství uvolňovaného materiálu vrstvy do destilované vody.

Aby mohlo být rozhodnuto, která úprava vrstvy je nejvhodnější pro přípravu aktivní vrstvy tranzistoru pro využití v biosenzorech kardiomyocytů, bylo nutné posoudit vliv těchto úprav na stálost vrstvy. Vrstvy pro tranzistory by měly mít co nejnižší odpor, který by se neměl měnit vlivem působení vodného prostředí, a zároveň by nemělo docházet k žádnému uvolňování materiálu vrstvy v průběhu kultivace buněk. Pro závěrečné zhodnocení, který materiál je k přípravě tranzistorů nejvhodnější, bude tedy srovnáváno, která vrstva se do roztoku uvolňuje nejméně a jak se mění její odpor.

Nejprve byl sledován vliv působení ethylenglykolu na vrstvu materiálu COC 1124/182C. Bylo zjištěno, že se počáteční odpor vlivem působení ethylenglykolu snížil šestkrát až třináctkrát, a to ihned po aplikaci ethylenglykolu na vrstvu a v průběhu dalšího působení se již téměř neměnil. K nepatrnému nárůstu odporu došlo po omytí a vysušení vrstvy. Délka kanálu nehrála téměř žádnou roli, na rozdílech v odporech se pravděpodobně spíše projevovala nehomogenita vrstev, např. vliv nečistot, tloušťky a hygroskopičnosti vrstvy.

Dále byl proveden test teplotní stálosti vrstvy materiálu COC 1124/182C. Bylo zjištěno, že s rostoucí šířkou kanálu se zvětšuje i rozdíl mezi odporem měřeným při vyšší teplotě a odporem měřeným při laboratorní teplotě. Tato změna byla nejvyšší při 75 °C. Postupným zvyšováním teploty žíhání se odpor u všech kanálů snižoval. Protože vrstva na počátku žíhání nebyla ustálena, jsou rozdíly v odporech vyšší. Postupným zvyšováním teploty žíhání, a tím i narůstáním doby žíhání, došlo k ustálení vrstvy, a tedy ke snížení rozdílů v odporech u jednotlivých kanálů. Podobný průběh lze předpokládat i u zbylých vrstev materiálů PEDOT:PSS, jelikož vždy došlo u všech vzorků sušením při 150 °C ke snížení počátečního odporu. Zvyšováním teploty žíhání hodnoty odporů klesaly, po zchladnutí na 25 °C sice došlo k částečnému zvýšení odporu, ale celkově se po dodatečném tepelném žíhání odpor vrstvy snížil oproti odporu po vysušení vrstvy téměř o polovinu.

Sledováním stálosti vrstev při vlivu podmínek skladování průběžným měřením odporových vlastností upravovaných i neupravovaných vrstev všech materiálů po dobu 35 dnů bylo zjištěno, že se odpor vlivem laboratorních podmínek v průběhu času měnil jen minimálně a v průběhu času byl nárůst odporu způsoben především hygroskopičností vrstvy. K nárůstu odporu docházelo s rostoucí šířkou kanálu elektrod, a také tento nárůst odporu byl značně ovlivněn přípravou vrstvy. Vrstvy materiálů COC 1124/182C a SIGMA ALDRICH 483 095 vykazovaly velmi podobné odporové vlastnosti. U obou materiálů měly nejnižší odpor vrstvy upravované kombinací sušení a ethylenglykolu, naopak nejvyšší odpor měly vrstvy bez úpravy. Určitou podobnost bylo možné pozorovat i mezi materiály SIGMA ALDRICH 739 316

a CLEVIOS PJET HC V2, avšak vrstvy materiálu SIGMA ALDRICH 739 316 vykazovaly celkově vyšší odporové vlastnosti. U obou materiálů měly nejnižší odpor vrstvy upravované sušením a nejvyšší odpor měly vrstvy upravované působením ethylenglykolu. Vrstvy zbylých dvou materiálů, SIGMA ALDRICH 560 596 a OSSILA M121 AL4083, vykazovaly i po úpravě tak vysoké odporové vlastnosti, že nebylo možné jejich odpor změřit. Na základě tohoto porovnání byly vybrány k další práci čtyři vzorky PEDOT:PSS materiálů, a to COC 1124/182C, SIGMA ALDRICH 483 095, SIGMA ALDRICH 739 316 a CLEVIOS PJET HC V2.

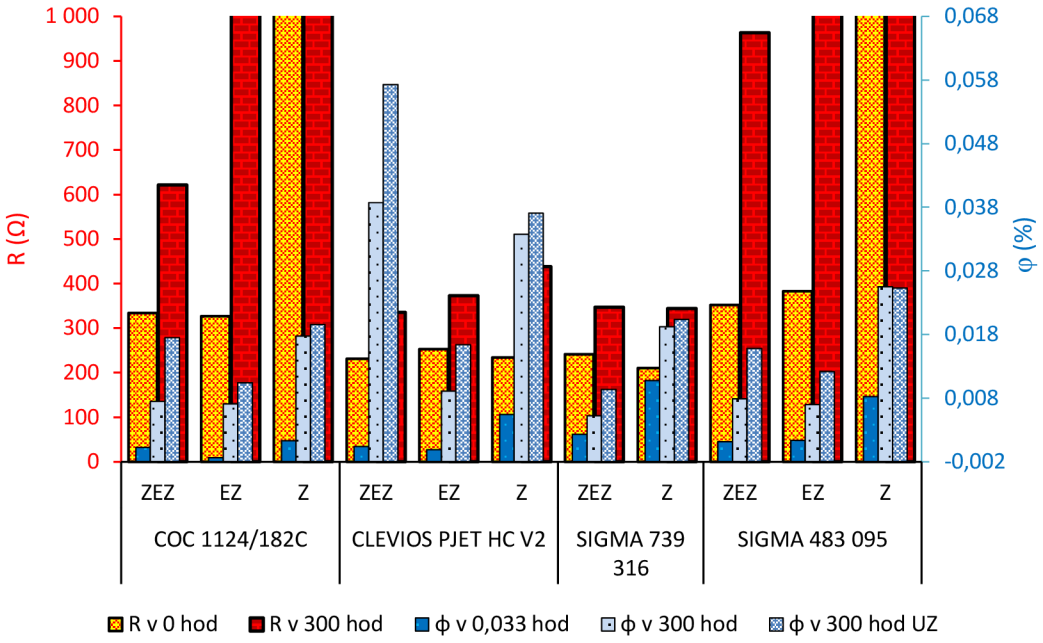
Vrstvy vybraných čtyř materiálů byly 35. den od přípravy a úpravy testovány na vliv působení destilované vody po dobu 30 minut. Poté byly z destilované vody vytaženy a uschovány při laboratorních podmínkách a po dalších přibližně 75 dnech byl u těchto vzorků změřen odpor. U vzorků bez úpravy vrstvy došlo u všech materiálů k významnému uvolnění materiálu z vrstvy do destilované vody v průběhu sledovaných 30 minut. U vrstev upravených některou z metod sice také k určitému uvolnění materiálu došlo, ale v porovnání s neupravovaným vzorkem jen k minimálnímu. Porovnáním odporů naměřených po cca 100 dnech od přípravy a úpravy vzorků bylo zjištěno, že u většiny neupravovaných vzorků byl také nejvyšší odpor, a proto byly v následujících experimentech již připravovány jen vzorky s upravovanými vrstvami. U vrstvy materiálu SIGMA 739 316 měl sice vzorek upravený ethylenglykolem vyšší odpor než vzorek bez úpravy vrstvy, ale jeho hodnota nepřesahuje 1 kΩ, což plně vyhovuje použití v tranzistorech, a při studiu stálosti vrstvy nebylo pozorováno uvolnění materiálu do destilované vody, kdežto u vzorku bez úpravy došlo k výraznému uvolnění materiálu. Na základě tohoto experimentu byly pro další studium vybrány 3 způsoby úpravy vrstvy, a to úprava sušením s přidáním ethylenglykolu, přidáním ethylenglykolu a samotným sušením.

S využitím dosavadních výsledků byly připraveny nové vrstvy vybraných čtyř materiálů PEDOT:PSS s úpravou vrstev pomocí třech vybraných způsobů, a to pomocí kombinace sušení a ethylenglykolu, pouze ethylenglykolu a pouze sušení. Vrstvy upravované kombinací žíhání a ethylenglykolu a pouze ethylenglykolem byly následně dodatečně vyžíhány a byl studován vliv tohoto dodatečného vyžíhání na smývání vrstvy v destilované vodě. Množství uvolňovaného materiálu do destilované vody bylo zjišťováno pomocí UV-Vis spektrofotometrie a měření odporových vlastností.

Graf na Obr. 23 znázorňuje zjištěné odpory vrstev (červené a červenožluté sloupce), společně s množstvím uvolněného materiálu do destilované vody (světle modré a modré sloupce). Modrobílé šrafované sloupce udávají množství uvolněného materiálu do destilované vody po homogenizaci roztoku ultrazvukem. Z grafu je patrné, že vlivem působení destilované vody došlo ke zvýšení odporů i ke smývání ve všech případech měření. K nejmenšímu smývání a k nejmenšímu nárůstu odporu došlo u vzorku SIGMA ALDRICH 739 316 s úpravou ZEZ. Podobné odporové vlastnosti mají i vzorky stejného materiálu s úpravou Z a vzorky CLEVIOS PJET HC V2 s úpravou ZEZ, EZ i Z. Avšak u všech těchto vzorků dochází k podstatně vyššímu uvolňování materiálu do destilované vody – vrstvy jsou tedy ve vodném prostředí více rozpustné.

Materiály COC 1124/182C a SIGMA ALDRICH 483 095 vykazují u jednotlivých úprav vrstev velmi podobné chování. U obou materiálů došlo u všech úprav vrstvy k výraznému

nárůstu odporů s poměrně nízkým procentem uvolněného materiálu do roztoku, což naznačuje vysokou reorganizaci materiálu ve vrstvě a zhoršení schopnosti přenosu náboje, a tedy zvýšení odporu. Největší vliv na stabilizaci odporových vlastností těchto materiálů má úprava vrstvy nejprve sušením, poté ethylenglykolem s opětovným vyžíháním. K nejmenšímu uvolňování materiálu ale dochází při úpravě vrstvy nejprve ethylenglykolem, a poté vyžíháním.



Obr. 23: Porovnání odporů kanálu 100 µm a procentuálních objemů uvolněných materiálů z vrstev při studiu dodatečného žíhaní a stálosti vrstev pod vodou po dobu 14 dnů

Požadavku na nejnižší odpor i nejmenší uvolňování materiálu vrstvy do destilované vody nejvíce vyhovuje vzorek materiálu SIGMA ALDRICH 739 316 s úpravou ZEZ. Stále vyhovující podmínkám, ale s o málo horšími vlastnostmi je vzorek CLEVIOS PJET HC V2 s úpravou EZ. Zbývající vzorky nevyhovují především proto, že jedna z charakterizovaných vlastností neodpovídá požadovaným vlastnostem pro přípravu tranzistorových vrstev. U většiny materiálů bylo jako nejvhodnější postup způsobu úpravy vrstvy k dosažení co nejlepší stability ve vodném prostředí shledáno ošetření vrstvy nejprve ethylenglykolem, a poté žíháním.

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. LIN, Peng a Feng YAN. Organic Thin-Film Transistors for Chemical and Biological Sensing. *Advanced Materials*. 2012, 24(1), 34-51. DOI: 10.1002/adma.201103334. ISSN 09359648. Dostupné také z: http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201103334

2. MITTAL, Poornima, Y.S. NEGI a R.K. SINGH. A depth analysis for different structures of organic thin film transistors: Modeling of performance limiting issues. *Microelectronic Engineering*. 2016, 150, 7-18. DOI: 10.1016/j.mee.2015.10.014. ISSN 01679317. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167931715300794

3. TORSI, Luisa, Maria MAGLIULO, Kyriaki MANOLI a Gerardo PALAZZO. Organic field-effect transistor sensors: a tutorial review. *Chemical Society Reviews*. 2013, 42(22), 8612-. DOI: 10.1039/c3cs60127g. ISSN 0306-0012. Dostupné také z: http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cs60127g

4. BUBNOVA, Olga, Magnus BERGGREN a Xavier CRISPIN. Tuning the Thermoelectric Properties of Conducting Polymers in an Electrochemical Transistor. *Journal of the American Chemical Society*. 2012, 134(40), 16456-16459. DOI: 10.1021/ja305188r. ISSN 0002-7863. Dostupné také z: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja305188r

5. STRAKOSAS, Xenofon, Manuelle BONGO a Róisín M. OWENS. The organic electrochemical transistor for biological applications. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015, 132(15), n/a-n/a. DOI: 10.1002/app.41735. ISSN 00218995. Dostupné také z: http://doi.wiley.com/10.1002/app.41735

6. INAL, Sahika, Jonathan RIVNAY, Anna I. HOFMANN, et al. Organic electrochemical transistors based on PEDOT with different anionic polyelectrolyte dopants. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2016, 54(2), 147-151. DOI: 10.1002/polb.23938. ISSN 08876266. Dostupné také z: http://doi.wiley.com/10.1002/polb.23938

7. LIAO, Caizhi, Meng ZHANG, Mei Yu YAO, Tao HUA, Li LI a Feng YAN. Flexible Organic Electronics in Biology: Materials and Devices. *Advanced Materials*. 2015, 27(46), 7493-7527. DOI: 10.1002/adma.201402625. ISSN 09359648. Dostupné také z: http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201402625

8. ATES, Murat. A review study of (bio)sensor systems based on conducting polymers. *Materials Science and Engineering: C*. 2013, 33(4), 1853-1859. DOI: 10.1016/j.msec.2013.01.035. ISSN 09284931. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493113000489

9. HUANG, J., P. F. MILLER, J. S. WILSON, A. J. DE MELLO, J. C. DE MELLO a D. D. C. BRADLEY. Investigation of the Effects of Doping and Post-Deposition Treatments on the Conductivity, Morphology, and Work Function of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(styrene sulfonate) Films. *Advanced Functional Materials*. 2005,

15(2), 290-296. DOI: 10.1002/adfm.200400073. ISSN 1616-301x. Dostupné také z: http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.200400073

10. DIMITRIEV, Oleg P., Yuri P. PIRYATINSKI a Alexander A. PUD. Evidence of the Controlled Interaction between PEDOT and PSS in the PEDOT: PSS Complex via Concentration Changes of the Complex Solution. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2011, 115(6), 1357-1362. DOI: 10.1021/jp110545t. ISSN 1520-6106. Dostupné také z: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp110545t

11. OUYANG, Jianyong. „Secondary doping" methods to significantly enhance the conductivity of PEDOT: PSS for its application as transparent electrode of optoelectronic devices. *Displays*. 2013, 34(5), 423-436. DOI: 10.1016/j.displa.2013.08.007. ISSN 01419382. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141938213000668

12. OUYANG, Jianyong, Qianfei XU, Chi-Wei CHU, Yang YANG, Gang LI a Joseph SHINAR. On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment. *Polymer*. 2004, 45(25), 8443-8450. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.10.001. ISSN 00323861. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386104009668

13. JIMISON, Leslie H., Dion KHODAGHOLY, Thomas DOUBLET, Christophe BERNARD, George G. MALLIARAS a Róisín M. OWENS. Applications of conducting polymer devices in life sciences. In: *Sigma-Aldrich: A Part of Merck* [online]. 2016 [cit. 2016-04-10]. Dostupné z: http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/applications-of-conducting-polymer-devices-in-life-sciences.html

14. HUANG, J., P.F. MILLER, J.C. DE MELLO, A.J. DE MELLO a D.D.C. BRADLEY. Influence of thermal treatment on the conductivity and morphology of PEDOT/PSS films. *Synthetic Metals*. 2003, 139(3), 569-572. DOI: 10.1016/S0379-6779(03)00280-7. ISSN 03796779. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677903002807

15. Interdigitated ITO Substrates for OFET and Sensing. *OSSILA: enabling innovative electronics* [online]. Sheffield, 2016 [cit. 2016-04-10]. Dostupné z: http://www.ossila.com/products/interdigitated-ito-ofet-substrates

16. ASHIZAWA, S., R. HORIKAWA a H. OKUZAKI. Effects of solvent on carrier transport in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate). *Synthetic Metals*. 2005, 153(1-3), 5-8. DOI: 10.1016/j.synthmet.2005.07.214. ISSN 03796779. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677905003280

17. D' ANGELO, Pasquale, Nicola COPPEDÈ, Giuseppe TARABELLA, Agostino ROMEO, Francesco GENTILE, Salvatore IANNOTTA, Enzo DI FABRIZIO a Roberto MOSCA. Liquid

electrolyte positioning along the device channel influences the operation of Organic Electro-Chemical Transistors. *Organic Electronics*. 2014, 15(11), 3016-3023. DOI: 10.1016/j.orgel.2014.08.029. ISSN 15661199. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566119914003577

18. WANG, Tiejun, Yingqun QI, Jingkun XU, Xiujie HU a Ping CHEN. Effects of poly(ethylene glycol) on electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–poly(styrenesulfonic acid) film. *Applied Surface Science*. 2005, 250(1-4), 188-194. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.12.051. ISSN 01694332. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433205000036

19. VITORATOS, Evangelos, Sotirios SAKKOPOULOS, Nikolaos PALIATSAS, Konstantinos EMMANOUIL a Stelios A. CHOULIS. Conductivity Degradation Study of PEDOT: PSS Films under Heat Treatment in Helium and Atmospheric Air. *Open Journal of Organic Polymer Materials*. 2012, 02(01), 7-11. DOI: 10.4236/ojopm.2012.21002. ISSN 2164-5736. Dostupné také z: http://www.scirp.org/journal/PaperDownload.aspx?DOI=10.4236/ojopm.2012.21002

8 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

OTFTs	organické tenkovrstvé tranzistory (organic thin-film transistors)
S	zdrojová elektroda (source)
D	odtoková elektroda (drain)
G	řídicí elektroda (gate)
OFET	organický tranzistor řízený polem (organic field-effect transistor)
OECT	organický elektrochemický tranzistor (organic electrochemical transistor)
OLEDs	organické světlo emitující diody (organic light-emitting diode)
RFID	radiofrekvenční identifikační čipy (radiofrequency identification)
PEDOT:PSS	poly(3,4-ethylendioxythiofen):poly(styrensulfonát)
PEDOT	poly(3,4-ethylendioxythiofen)
PSS	poly(styrensulfonát)
EDOT	3,4-ethylendioxythiofen
HOMO	nejvyšší obsazovaný molekulový orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
LUMO	nejnižší neobsazovaný molekulový orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
K^+	kationty elektrolytu
G	G elektroda (řídící)
L^-	anionty elektrolytu
CL	elektrolyt
p.a.	pro analýzu
ITO	oxid india a cínu (indium-tin oxide)
EG	ethan-1,2-diol (ethylenglykol)
Obr.	obrázek
φ	objemové procento materiálu vrstvy uvolněné do destilované vody
λ	vlnová délka
Tab.	tabulka
A	absorbance
R	odpor
obj.	objem
ZEZ	sušení, ethylenglykol, žíhání
EZ	ethylenglykol, žíhání
Z	sušení