

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

ELEKTRONICKÉ VLASTNOSTI BIOSENZORŮ

ORGANIC ELECTRONICS FOR BIOSENSORS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MARTIN NETOČNÝ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. OTA SALYK, CSc.

BRNO 2015



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0849/2014** Akademický rok: **2014/2015**
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student(ka): **Martin Netočný**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)
Vedoucí práce: **doc. Ing. Ota Salyk, CSc.**
Konzultanti:

Název bakalářské práce:

Elektronické vlastnosti biosenzorů

Zadání bakalářské práce:

Vypracování metodiky testování organických elektrochemických tranzistorů v biosenzorech při simulaci podmínek v biologických kulturách.

Termín odevzdání bakalářské práce: 22. 5. 2015

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.

Martin Netočný
Student(ka)

doc. Ing. Ota Salyk, CSc.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 30. 1. 2015

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

ABSTRAKT

V úvodní části se pojednává o organických tenkovrstvých tranzistorech a jejich možném využití jako chemických a biologických senzorů. Střední část pojednává o elektrických vlastnostech zařízení OECT v přechodném ději a ustáleném stavu a potenciálním využití OECT zařízení pro sledování buněk. Závěrečná experimentální část se zabývá vlivem teploty, stárnutí, prostředí elektrolytu a geometrie na funkci OECT zařízení.

ABSTRACT

In the first part are discussed the organic thin-film transistors and their possible use for chemical and biological sensors. Middle section discusses the electrical properties of OECT device in steady-state and transient behaviour and potential use of OECT for cell monitoring. The final experimental part deals with influence of temperature, aging, electrolyte environment and geometry on the function of OECT device.

KLÍČOVÁ SLOVA

Organické polovodiče, PEDOT:PSS, OTFT, OECT, elektronový obvod, iontový obvod, ustálený stav, přechodný děj, sledování buněk.

KEYWORDS

Organic semiconductors, PEDOT:PSS, OTFT, OECT, electronic circuit, ion circuit, steady-state, transient behaviour, cell monitoring.

NETOČNÝ, M. *Elektronické vlastnosti biosenzorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 34 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Ota Salyk, CSc.

PROHLÁŠENÍ:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. 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

Tímto bych rád poděkoval svému vedoucímu práce doc. Ing. Otu Salykovi, CSc. za profesionální přístup, cenné rady a věnovanou trpělivost při tvorbě této bakalářské práce. Dále bych rád poděkoval svému kolegovi Markovi Bušovi za věcné připomínky a pomoc s formálním vzhledem tohoto dokumentu.

OBSAH

1	ÚVOD	6
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Organické polovodiče.....	8
2.1.1	PEDOT.....	9
2.2	Organické tenkovrstvé tranzistory.....	9
2.3	Chemické a biologické senzory.....	10
2.3.1	PEDOT v senzorech.....	11
2.4	OFET.....	11
2.5	OECT.....	12
2.5.1	Princip činnosti OECT.....	13
2.5.2	Elektronový obvod.....	14
2.5.3	Iontový obvod.....	15
2.5.4	Chování OECT v ustáleném stavu.....	15
2.5.5	Chování OECT v přechodném ději.....	17
2.6	Sledování buněk.....	19
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	21
3.1	Měření charakteristik OECT.....	21
3.2	OECT zařízení.....	22
3.3	Vliv elektrolytů.....	23
3.4	Vliv stárnutí.....	23
3.5	Vliv teploty.....	23
3.6	Vliv geometrie OECT.....	24
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	25
4.1	Vliv elektrolytů.....	25
4.2	Vliv stárnutí.....	26
4.3	Vliv teploty.....	27
4.4	Vliv geometrie OECT.....	29
5	ZÁVĚR	30
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	31
8	PŘÍLOHA	33

1 ÚVOD

Obecně platí, že organické látky jsou dielektrika. Využívají se tedy hojně jako izolanty vodičů elektrického proudu. Ukázalo se však, že některé organické látky vykazují elektrickou vodivost a začalo se tedy uvažovat o jejich použití v elektronice. Jedná se především o látky s konjugovaným systémem dvojných vazeb, které jsou v čistém stavu nevodivé, ale po dopování jako u polovodičů, se jejich elektrická vodivost značně zvyšuje a v některých případech jsou schopny dosáhnout elektrické vodivosti srovnatelné s kovy. [1]

Organické polovodiče jsou svými vlastnostmi podobné polovodičům, u nichž můžeme pozorovat dva různé typy vodivosti, jako polovodiče typu N, kde jsou majoritními nosiči elektrického proudu elektrony a polovodiče typu P, jejichž majoritním nosičem elektrického proudu jsou elektronové vakance, tzv. díry. [3]

Výhody elektroniky z organických polovodičů oproti elektronice z konvenčních anorganických polovodičů jsou v jejich nižších nákladech na výrobu, protože se při jejich zpracování využívá technologie plošného tisku, čímž se značně snižuje technologická náročnost výrobního procesu jako dodržování vysoké čistoty provozu při výrobě elektroniky z anorganických polovodičů. Dalšími výhodami organických polovodičů jsou jejich mechanické vlastnosti, jako pružnost, kdy je možné tyto organické polovodiče nanést na ohebný podklad. [4]

Nevýhodou organických polovodičů je jejich nízká stabilita při vysokých teplotách a nižší odolnost vůči chemickým vlivům, především vůči kyslíkové atmosféře a vlhkosti. Mezi nejrozšířenější aplikované organické vodivé látky patří PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylendioxythiofen)) uveden na Obr. 2 a polyanilin znázorněn na Obr. 6 kvůli dostupnosti stabilních a reprodukovatelných disperzí vhodných pro výrobu elektroniky. Polyanilin se nejčastěji využívá pro tištěné obvody a PEDOT se také uplatňuje v tištěných obvodech, jako antistatická látka a transparentní vodivá vrstva. PEDOT má své uplatnění hlavně ve formě PEDOT:PSS, což je směs Poly(3,4-ethylendioxythiofenu) se sulfonovaným polystyrenem. [4]

Organické tenkovrstvé tranzistory neboli OTFT (Organic Thin Film Transistor), které jsou dnes významnou součástí elektroniky z organických polovodičů, nacházejí široké uplatnění v zařízeních pro elektronické noviny, fotovoltaiku, velkoplošné ohebné displeje a v chemických a biologických senzorech. [5]

Výhody OTFT pro chemické a biologické senzory jsou oproti standardním tranzistorům již zmíněné výrobní náklady, vysoká selektivita na měřené analyty, nízká energetická spotřeba, mechanické vlastnosti a možnosti biokompatibility. Nevýhody OTFT senzorů jsou především v jejich pomalejší elektrické odezvě oproti konvenčním tranzistorům s anorganickými polovodiči. [5]

Organické tenkovrstvé tranzistory pro chemické a biologické senzory se dělí na organické tranzistory řízené polem OFET (Organic Field Effect Transistor) a organické elektrochemické tranzistory OECT (Organic Electro Chemical Transistor). [5]

OECT je vyroben z organického polovodiče, tří elektrod (zdrojová, odtoková a řídicí), kde je organický polovodič oddělen od řídicí elektrody elektrolytem, který umožňuje rozdílné vzdálenosti mezi řídicí elektrodou a organickým polovodičem. [5]

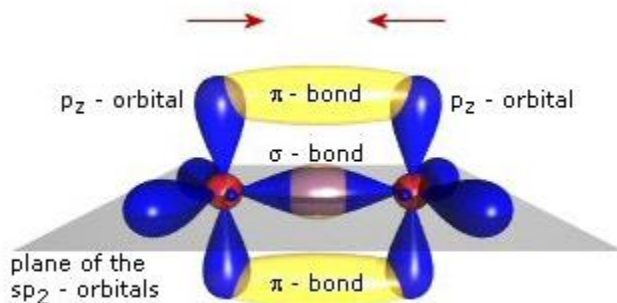
Vodivý kanál je dopován kationty z elektrolytu při kladném napětí na řídicí elektrodě. Kationty jsou od řídicí elektrody odpuzovány a přecházejí tak do vodivého kanálu. Protože mají prošlé kationty ve vrstvě nižší pohyblivost než díry vlastní organickému polovodiči, mění se tím proud procházející vodivým kanálem. [10] OECT touto vlastností nachází využití především jako senzor pro detekci iontů a pH. [5]

PEDOT:PSS vykazuje vysokou míru biokompatibility a umožňuje tak vytváření nových zařízení s integrovanými buněčnými kulturami. OECT na bázi PEDOT:PSS je také stabilní v prostředí kultivačních médií až po dobu několika dní. Díky této vlastnosti je potenciální využití OECT na bázi PEDOT:PSS jako senzory pro sledování vlastností buněčných kultur při aplikacích různých léčiv a sledování jejich vlivu na buněčné kultury. [11]

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Organické polovodiče

Organické vodivé materiály se dají zhruba rozdělit na dvě základní skupiny. Materiály o nízké molekulární hmotnosti a materiály o vysoké molekulové hmotnosti jako polymery. Oba typy materiálů obsahují konjugovaný π -elektronový systém, který je tvořen p_z orbitalem hybridizovaných sp^2 atomů uhlíků v molekule. [1] Názornost vazby je zobrazena na Obr. 1.



Obr. 1: Zobrazení vazeb dvou sp^2 hybridizovaných uhlíkových atomů. [2]

V porovnání se σ -vazbou, která tvoří základní páteřní vazbu v řetězci molekuly, jsou π -vazby značně slabší a z tohoto důvodu dochází k nejnižší elektrické excitaci právě na spojení π -vazeb s energií vazby typicky mezi 1,5-3 eV. [1]

Povaha vazeb v organických polovodičích se zásadně liší od vazeb v jejich anorganických protějšcích. Molekuly organických krystalů jsou spojeny van der Waalsovými vazbami a často vodíkovými můstky, což způsobuje podstatně slabší intermolekulární spojení v porovnání s kovalentními vazbami, kterými jsou tvořeny vazby v polovodičích jako Si, Ge, Ga-As a jiné. To má vliv na mechanické a termodynamické vlastnosti jako je snížená tvrdost a nižší bod tání. Mnohem podstatnější je však lokalizace elektronových vlnových funkcí ve vazbách, která má přímé důsledky pro optické vlastnosti a přenos nosiče náboje. [3]

Oproti anorganickým materiálům se fyzikální a chemické vlastnosti organických polovodičů dají lehce ovlivnit začleněním funkčních skupin nebo manipulováním fyzikálních podmínek výrobního procesu k získání specifických požadavků organického polovodiče. Všestrannost těchto materiálů tak dovoluje zcela nový vývoj elektronických zařízení. [3]

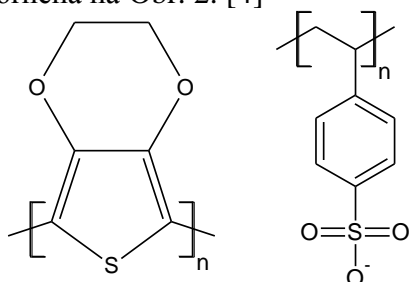
Jednou výhodou organických polovodičů nad anorganickým jsou mírné požadavky procesních podmínek. Většina anorganických zařízení je připravována na vysoce čistých krystalických substrátech při vysokých teplotách, které normálně potřebují využití drahých zařízení ve velmi čistých provozech a množství energie. Naproti tomu organické elektronické zařízení mohou být vyráběny technikami zpracovatelných roztoků nebo tepelným vypařováním při nižší teplotě, umožňující integraci zařízení na levném substrátu jako sklo, ohebné plastové fólie, kovové fólie a dokonce i papír. [3]

Například jeden z nejvíce zkoumaných alkylových substituentů polythiofenu, P3HT (Poly(3-hexylthiofen)) vykazuje výbornou rozpustnost v rozdílných organických rozpouštědlech, což dovoluje snadnou výrobu zařízení technikou zpracovatelného roztoku zahrnujícího odstředivé lití a inkoustový tisk. [4]

Zpracování organických polovodičů z roztoku může vést k četnějším poruchám ve vrstvě, což způsobuje nižší pohyblivost nosičů náboje ve vrstvě, než ve vrstvě vytvořené pomocí vakuové depozice. Pohyblivost nosičů náboje může být v jedné osamocené molekule řádově větší než pohyblivost ve vrstvě. Tato vlastnost polovodiče být může zlepšena kvalitnějším technologickým zpracováním materiálu, což může vést k větší pohyblivosti nosičů náboje. [3]

2.1.1 PEDOT

Poly(3,4-ethyldioxythiofen) (PEDOT) je jeden z nejvíce studovaných vodivých polymerů současnosti. Tento vodivý polymer vykazuje vysokou elektrickou vodivost, stabilitu v širokém rozmezí pH a je komerčně dostupný, všechny tyto vlastnosti z něj dělají ideálního zástupce pro nespočet aplikací, zahrnujících senzory, organické tenkovrstvé tranzistory, paměti, displeje a další. Jako čistá látka je PEDOT nerozpustný, proto se do něj přidávají protionty o vysoké molekulové hmotnosti k získání roztokem zpracovatelných disperzí. Vodivosti tenkých vrstev PEDOTu se pohybují v rozmezí od 1 do 1000 S/cm v závislosti na použitých protiontech a úrovni dopování. Nejoblíbenější používaný protion je sulfonovaný polystyren PSS tvořící směs PEDOT:PSS. PEDOT dopovaný dalším protiontem p-toluen sulfonát také vykazuje výtečné vlastnosti aplikace v chemických a biologických senzorech. Struktura PEDOT:PSS je znázorněna na Obr. 2. [4]



Obr. 2: Poly(3,4-ethyldioxythiofen):sulfonovaný polystyren

2.2 Organické tenkovrstvé tranzistory

Tenkovrstvé organické tranzistory jsou součástky využívající tenkých vrstev o tloušťce několik jednotek až stovek nanometrů. Pro výrobu je vždy jako první vybrán vhodný substrát a nanášení polovodičů je až poslední krok výrobního procesu. Tenkovrstvé organické součástky se dají rozdělit do dvou kategorií. První typ využívá planární strukturu součástek, druhý typ je tvořen sendvičovou strukturou součástek. Planární struktura se hojně využívá pro výrobu OFET tranzistorů a sendvičová struktura se využívá při výrobě OLED diod a organických solárních článků. [3]

OTFT je analogickým protějškem anorganického tranzistoru jak jeho konstrukcí, tak i jeho funkcí. Skládá se také ze tří elektrod, kde napětí na řídicí elektrodě ovlivňuje průtok elektrického proudu mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou. Dva nejrozšířenější typy organických tenkovrstvých tranzistorů jsou OFET a OECT. V OFET je zdrojová elektroda S (Source) a odtoková elektroda D (Drain) uložena přímo na substrátu. Mezi těmito

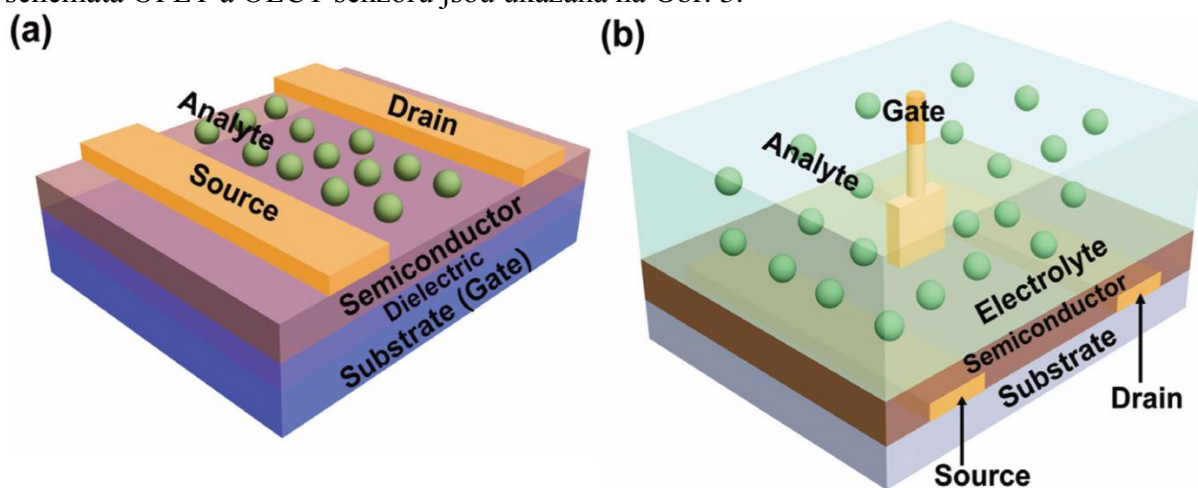
elektrodami je aktivní vrstva z organického polovodiče, od kterého je řídicí elektroda G (Gate) oddělena vrstvou izolantu. Konstrukce OECT se příliš neliší od konstrukce OFET, v OECT je místo izolační vrstvy mezi vodivým kanálem a řídicí elektrodou použit elektrolyt. Je pozoruhodné, že vzdálenost mezi vodivým kanálem a řídicí elektrodou je měnitelná až do několika centimetrů. [5][7]

2.3 Chemické a biologické senzory

Bezprecedentní zájem ve zkoumání nových analytických technik pro detekci specifických chemických a biologických druhů látek podpořil vznik velkého množství různých druhů senzorů potřebných kvůli stále se rozvíjejícím vědním oborům. Senzor je zařízení, které může měřit specifické množství látky a převést jej na elektrický signál, který může být přímo pozorován nebo zapisován externím zařízením. [4]

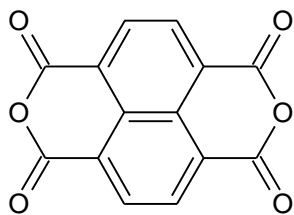
Chemické senzory se běžně skládají z chemicky citlivé vrstvy a fyzikálního převodníku, který tak poskytuje informace o svém okolním prostředí, zatímco biologické senzory jsou typicky využity pro sledování biologických molekul jako DNA, antigenů, bakterií a dalších analytů. [4]

Senzory založené na tranzistorech mají normálně vysokou citlivost, protože zařízení je kombinací samotného senzoru a zesilovače, ve kterém i malá změna efektivního napětí na řídicí elektrodě vyvolaného analytem může vést ke značné změně proudu v kanálu. Senzory založené na tranzistorech mají tedy mnoho výhod jako vysokou citlivost, proveditelnost miniaturizace, vysokého výkonu snímání atd. Bylo zjištěno, že právě tranzistory na bázi OTFT mohou mít široké uplatnění například jako světelná čidla, senzory v umělé kůži, při sledování polutantů životního prostředí, při detekování bezpečnostní nezávadnosti potravin, při testování léčiv a medicínských diagnózách. Ale kvůli své nízké ceně může být nejdůležitější využití OTFT jako flexibilní jednorázový senzor. [5] Typická schémata OFET a OECT senzorů jsou ukázána na Obr. 3.

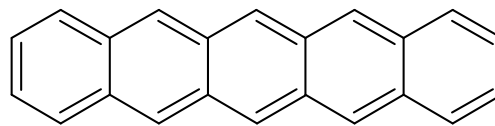


Obr. 3: a) Schéma OFET senzoru b) Schéma OECT senzoru [5]

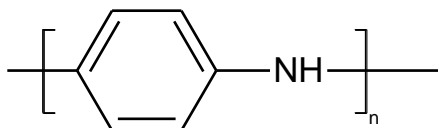
Mezi nejčastěji používané organické vodivé materiály v OTFT senzorech patří: PEDOT:PSS Obr. 9, NTCDA Obr. 4, Pentacen Obr. 5, Polyanilin Obr. 6, Polypyrrol Obr. 7 a P3HT Obr. 8. [4]



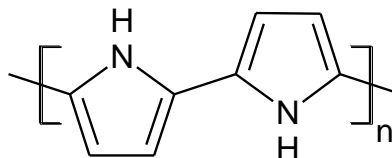
Obr. 4: 1,4,5,8-naftalen-tetrakarboxyldianhydrid NTCDA



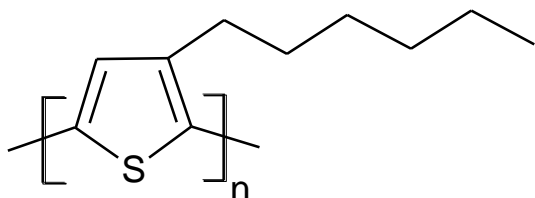
Obr. 5: Pentacen



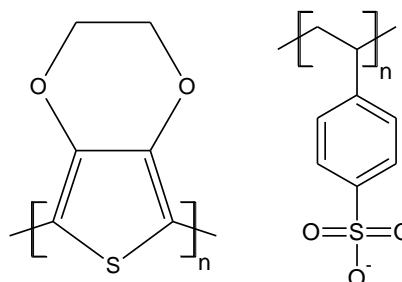
Obr. 6: Polyanilin



Obr. 7: Polypyrrol



Obr. 8: Poly-3-hexylthiofen P3HT



Obr. 9: Poly(3,4-ethylenedioxythiofen):sulfonovaný polystyren

2.3.1 PEDOT v senzorech

PEDOT:PSS je díky svým unikátním vlastnostem aplikovatelný ve značném množství různých druhů chemických a biologických senzorů. PEDOT:PSS je například používán v ohebném senzoru na bázi OEET pro měření vlhkosti, který je komerčně vyráběn tiskem na jemný papír nebo na polyesterové fólie. Vrstva z PEDOT:PSS je použita jako vodivý kanál a zároveň řídicí elektroda, které byly povrchově upraveny látkou velmi citlivou na vlhkost okolního prostředí Nafionem. [4]

Další jeho využití je jako iontový senzor na bázi OEET, který vykazuje vysokou míru selektivity užitečnou zejména pro sledování polutantů životního prostředí a pro lékařské analýzy. Tyto senzory mají potenciál jako jednorázové, levné a výkonné zařízení. OEET senzory s PEDOT:PSS nacházejí také uplatnění pro analýzu DNA, dopaminu a kvůli biokompatibilitě jako senzory pro antigeny a buněčné kultury. [4]

2.4 OFET

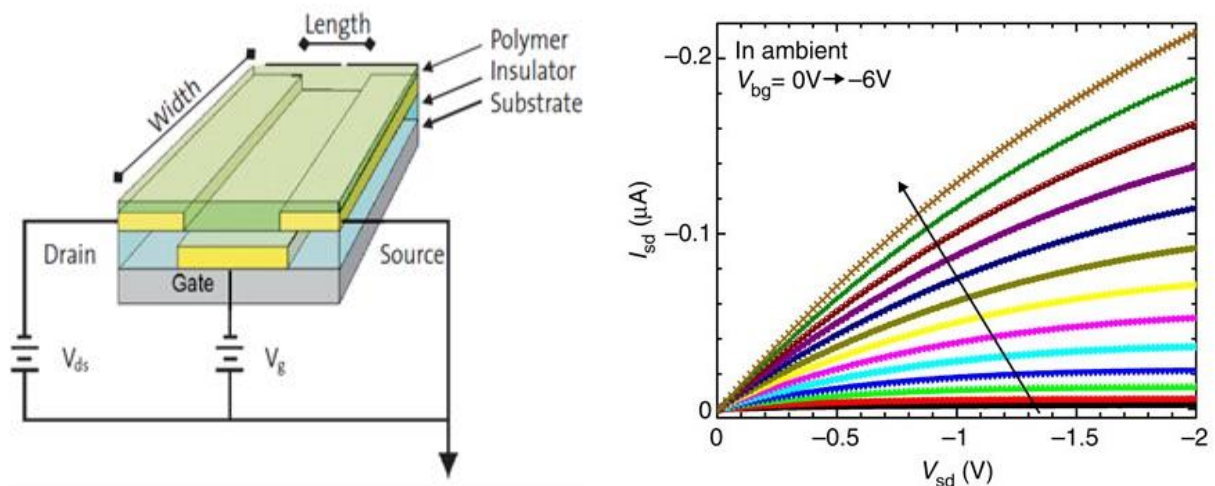
Podobně jako u anorganických tranzistorů řízených elektrickým polem (FET), tak OFET je složen ze tří elektrod: zdrojová (S), odvodová (D) a řídicí (G). Proud ve vodivém kanálu mezi zdrojovou a odvodovou elektrodou může být upraven napětím na řídicí elektrodě pomocí efektu dopování elektrickým polem. Řídicí elektroda je izolována tenkou vrstvičkou izolantu např. SiO₂ nebo ohebného plastu. V porovnání s FET vykazuje OFET relativně menší pohyblivost nosičů náboje a stabilitu, ale má výhodnější vlastnosti v ceně, ohebnosti,

biokompatibilitě a velké ploše. Proto je OFET je vhodný pro využití jako jednorázový senzor. [4] Velikost proudu ve vodivém kanálu je dán rovnicí (1) a (2):

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu C_i \cdot \left(V_g - V_t - \frac{V_{DS}}{2} \right) \cdot V_{DS} \text{ v případě že } V_{DS} < V_g - V_t \quad (1)$$

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu C_i \cdot (V_g - V_t)^2 \text{ v případě že } V_{DS} > V_g - V_t \quad (2)$$

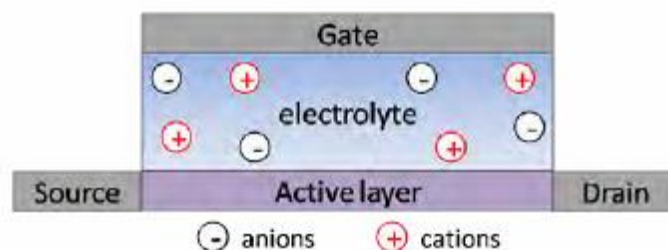
Kde I_{DS} je proud v kanálu mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou, Width (W) a Length (L) jsou šířka a délka kanálu, μ je pohyblivost nosičů náboje, C_i je kapacita dielektrika, V_g je napětí na řídicí elektrodě, V_{DS} je napětí mezi zdrojovou a odvodovou elektrodou a V_t je prahové napětí. [4] Běžné uspořádání OFET senzoru a jeho voltampérovou charakteristiku při měnícím se řídicím napětí popisuje Obr. 10. Nejběžněji je senzor na bázi OFET aplikován pro měření vlhkosti, iontů, glukózy a DNA. [5]



Obr. 10: a) uspořádání OFET senzoru [8] b) Voltampérová charakteristika OFET senzoru [6]

2.5 OEET

V OEET je na rozdíl od OFET mezi řídicí elektrodou a vodivým kanálem použit elektrolyt místo dielektrika a vzdálenost mezi vodivým kanálem a řídicí elektrodou, se tak může měnit až do několika centimetrů. Schéma typického OEET je znázorněno na Obr. 11. [9]



Obr. 11: Schéma OEET [9]

Elektrický proud ve vodivém kanálu se mění, kvůli chemickému dopování nebo dedopování v závislosti na aplikovaném napětí na řídicí elektrodě. Analyt, který je vždy přítomen v roztoku elektrolytu OECT sensorů, může být selektivně detekován na povrchu kanálu nebo řídicí elektrody s patřičnou povrchovou úpravou. V porovnání OFET s OECT vykazuje OECT nižší pracovní napětí než OFET a to řádově do 1 V. Výroba OECT sensorů je procesně jednodušší, protože jsou jeho vodivý kanál a řídicí elektroda od sebe odděleny, čímž se usnadňuje vytvoření řady OECT integrovaných ve složitějších systémech. [5][9]

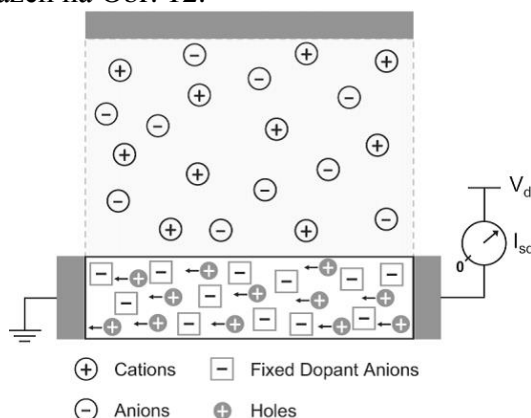
PEDOT:PSS je nejčastěji používaným organickým polovodičem pro tuto aplikaci a navíc je to materiál použitelný k aplikaci inkoustového tisku. PEDOT:PSS je využíván jako materiál aktivní vrstvy pro OECT senzory, protože jako mnoho konjugovaných polymerů má schopnost vést nejen díry ale i ionty. [9]

Senzory OECT na bázi PEDOT:PSS mohou být použity pro detekci glukosy, vlhkosti, iontů (např. Ca^{2+} , K^+ , Ag^+), peroxidu vodíku, etanolu, DNA, buněk, antigenů, bakterií, dopaminu, liposomů a jiných. Kvůli širokému uplatnění OECT je důležité porozumět celkovému fungování zařízení. [4]

Navzdory velkému zájmu o OECT senzory chybí detailní popis jejich volt-ampérové charakteristiky, který doposud nebyl vyvinut. To je způsobeno tím, že pro řádný model fungování OECT je zapotřebí kombinace principů elektrochemie a fyziky. Byly vypracovány dva modely chování OECT. [10]

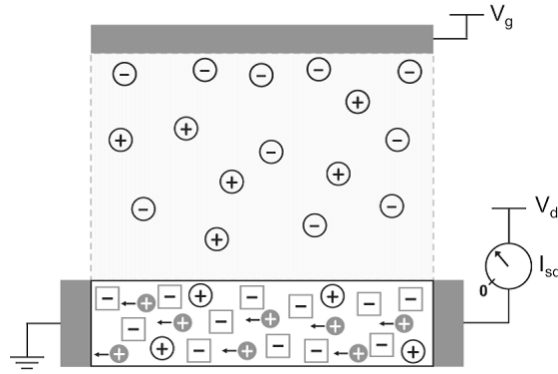
2.5.1 Princip činnosti OECT

Dle úmluvy je kontakt zdrojové elektrody uzemněn a napětí je aplikováno na kontakt odvodové elektrody. Elektrický proud procházející organickým polovodičem pak může být sledován jako funkce aplikovaného kladného řídicího napětí. OECT bez aplikovaného napětí na řídicí elektrodě je zobrazen na Obr. 12.



Obr. 12: OECT bez aplikovaného řídicího napětí [10]

Kationty, které jsou kladným napětím na řídicí elektrodě odpuzovány, přecházejí z elektrolytu do tenké vrstvy, nahrazují díry a způsobují tak snížení proudu procházejícího aktivním kanálem. Tento děj je uveden na Obr. 13



Obr. 13: Přestup kationtů do aktivní vrstvy OEET [10]

K vysvětlení chování je OEET rozdělen na elektronový a iontový obvod. Elektronový obvod se skládá z organického polovodiče typu p tvořícího vrstvu, kterou procházejí díry mezi zdrojovou a odvodovou elektrodou. Tento děj je popsán ohmovým zákonem a tak je transport dán koncentrací děr p a jejich pohyblivostí μ . Iontový obvod je zodpovědný za přenos iontového náboje v elektrolytu a je popisován jako kombinace prvků lineárního obvodu. Vzájemným působením těchto dvou komponent, jmenovitě přenos iontů z elektrolytu do vrstvy organického polovodiče je podstatou chování OEET. [10]

2.5.2 Elektronový obvod

Elektronový obvod OEET je modelován použitím Ohmova zákona, jenž je uveden rovnicí (3).

$$J(x) = q\mu p(x) \frac{dV(x)}{dx} \quad (3)$$

Kde J je aktuální proudová koncentrace, q je elementární náboj, μ je pohyblivost děr, p je koncentrace děr a $dV(x)/dx$ je elektrické pole. Pro tuto analýzu je pohyblivost považována za konstantní. Tímto je sice ignorována závislost na poli a koncentraci pro organické polovodiče, ale nezanedbatelně je tím zjednodušena analýza. Závislost pohyblivosti pole nebo koncentrace může být přidána k předvídaní přesnější charakteristiky zařízení, ale analytické řešení nemusí být vždy možné, protože vyžaduje numerické simulace. [10]

Při aplikaci kladného řídicího napětí se používá mechanismus de-dopování pro popis koncentrací nosičů náboje v polovodiči a to, že kationty z elektrolytu přecházejí do vrstvy polovodiče a každý prošlý kation kompenzuje jeden akceptor. Toto je analogie kompenzace dopování křemíku, jen to že může být prováděna při pokojových teplotách a v poměrně krátkém časovém měřítku. De-dopování v tomto uspořádání se koná jako dvoustupňový proces udržující elektrickou neutralitu ve vrstvě organického polovodiče při ustáleném stavu. Pro každý kation vstupující do organické vrstvy není extrahovaná díra na zdroji nahrazena přestupem na odvodové elektrodě D (za předpokladu, že $V_d > 0$). Pro zjednodušení, je vodivost nedopovaného organického polovodiče považována za zanedbatelnou. Použitím tohoto rámce bude vyjádření pro efektivní koncentraci dopantů v objemu polovodivého materiálu dána rovnicí (4). [10]

$$p = p_0 \left(1 - \frac{Q}{qp_0 v} \right) \quad (4)$$

Kde p_0 je počáteční koncentrace děr v organickém polovodiči před přiložením řídicího napětí, v objem polovodiče, q elementární náboj a Q je celkový náboj kationtů prošlých z elektrolytu do organického polovodiče. Pro zjednodušení se předpokládá, že zavádění aniontů do organického polovodiče nemá žádný efekt. Pro další zjednodušení se předpokládá, že koncentrace všech nosičů náboje jsou po celé tloušťce materiálu stejné.[10]

2.5.3 Iontový obvod

Úvahou o ideálně polarizovatelných elektrodách z elektrochemie, tak iontový obvod je popsán jako rezistor (R_s) a kondenzátor (C_d) zapojených v sérii. Rezistor popisuje elektrickou vodivost elektrolytu a udává iontovou sílu. Kondenzátor je odpovědný za polarizaci rozhraní organické vrstvy a elektrolytu a rozhraní elektrolytu a řídicí elektrody. Očekávaný výsledek je, že vlastnosti řídicí elektrody (velikost, materiál, a další) budou určovat některá důležitá chování zařízení jako přechodnou dobu odezvy a rozsah řídicího napětí. Tento elektrolytický model předpokládá, že neprobíhají žádné redoxní reakce na řídicí elektrodě ani na kanálu. Přechodový děj tohoto prvku vykazuje charakter nabíjení kondenzátoru. Děj je popsán rovnicí (5). [10]

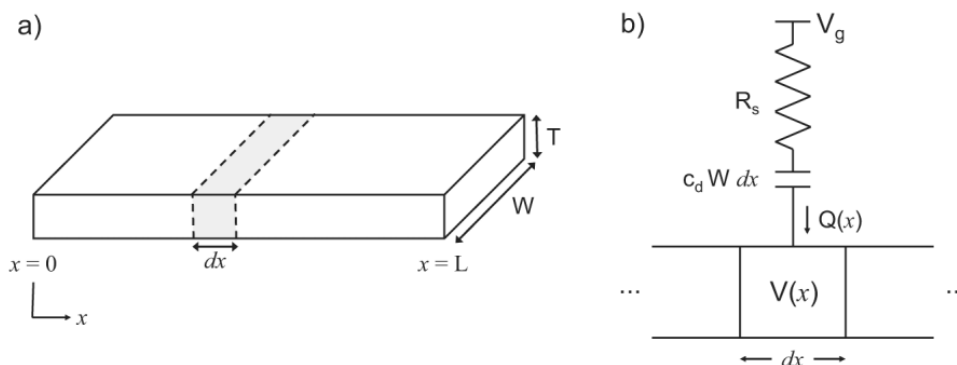
$$Q(t) = Q_{ss} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \right] \quad (5)$$

Kde $Q_{ss} = C_d \Delta V$ je celkový náboj procházející obvodem, ΔV je napětí aplikováno přes elektrolyt a $\tau_i = C_d R_s$ je čas průchodu iontů. Protože C_d je závislé na ploše zařízení, tak je praktické C_d vyjádřit jako $C_d = c_d \cdot A$, kde c_d je kapacita na jednotku plochy a A je plocha zařízení. Pro zjednodušení jsou závislosti na koncentraci a potenciálu iontové dvojvrstvy zanedbány a hodnota těchto konstant je zahrnuta v c_d . [10]

2.5.4 Chování OECT v ustáleném stavu

Pro řešení chování zařízení OECT, musí být známá účinná objemová koncentrace dopantů napříč celou vrstvou organického polovodiče. Jestliže je vrstva dx v blízkosti pozice x Obr. 14, tak je náboj v této vrstvě při ustáleném stavu považován za podobný k Q_{ss} z rovnice (5), jinak je účinná objemová koncentrace dopantů dána rovnicí (6). [10]

$$Q(x) = c_d \cdot W \cdot dx (V_g - V(x)) \quad (6)$$

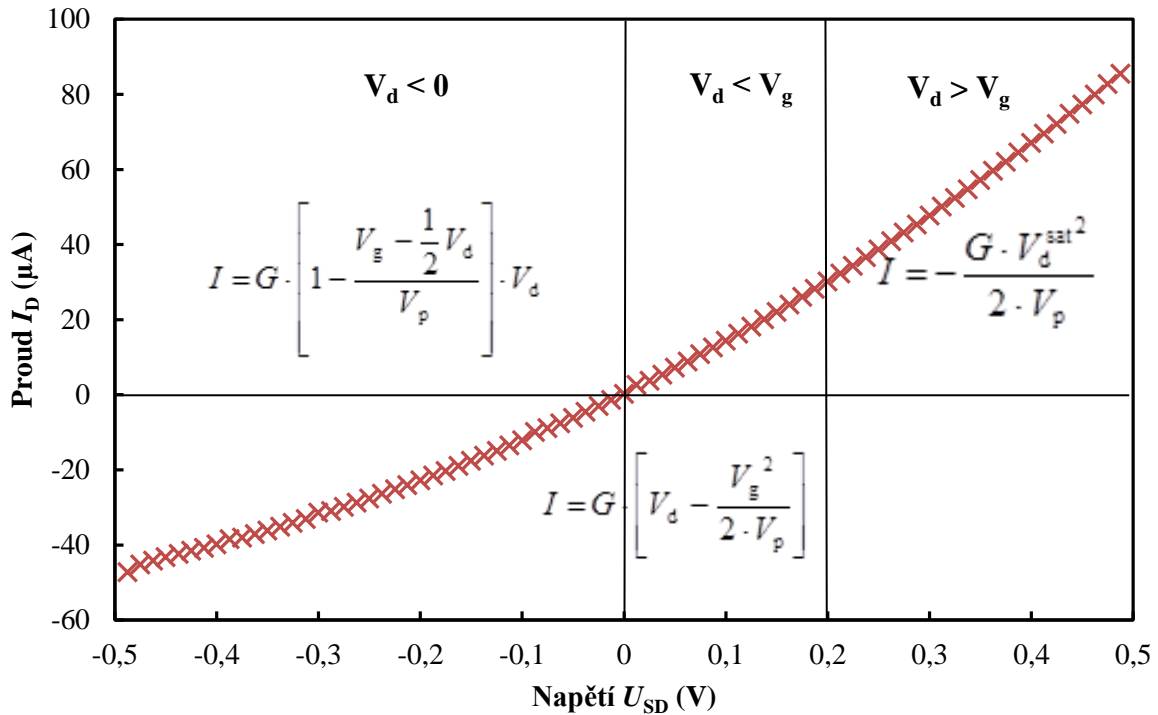


Obr. 14: a) Organický film se zdrojem v bodě $x = 0$ a odvodem v bodě $x = L$ b) Náboj Q z iontového obvodu spojený s elektronovým obvodem v pozici x podél organického polovodiče. [10]

Kde V_g je napětí na řídicí elektrodě, $V(x)$ je prostorový profil potenciálu uvnitř organického polovodiče a W je šířka vrstvy. Užitím tohoto předpokladu, se může de-dopování projevit kdekoli v organické vrstvě a není tak omezeno na oblasti pouze v blízkosti kontaktů. Toto je možné vzhledem k vysoké hustotě elektrického náboje uvnitř organické vrstvy, která se může chovat jako zdroj nebo pohlcovač náboje vlivem elektrochemického de-dopování. Kombinací rovnic (3) a (6) je možné získat rovnici (7) pro převládající charakter chování OECT zařízení v ustáleném stavu. [10]

$$J(x) = q\mu p_0 \left[1 - \frac{V_g - V(x)}{V_p} \right] \frac{dV(x)}{dx} \quad (7)$$

Kde V_p je „pinch-off“ napětí, definováno jako $V_p = \frac{q \cdot p_0 \cdot T}{c_d}$. V ustáleném stavu vyžaduje plynulost chování součástky, aby proud mezi zdrojem a odvodem byl podél kanálu konstantní, a tak rovnice 7 může být přímo řešena pro tři režimy provozu, za předpokladu že $V_g > 0$. Názornost režimů provozu při řídicím napětí $V_g = 0,2$ V je uvedena na Obr. 15.



Obr. 15: Graf voltampérové charakteristiky při $V_g = 0,2$ V rozdělený na tři režimy chování

V prvním kvadrantu kde $V_d > 0$ jsou dva režimy chování. První režim, když $V_d < V_g$, tak se de-dopování projeví v celém organické vrstvě. Užitím předchozích předpokladů, může být rovnice (8) přepsána z hlediska proudu a řešena přímo, udávající zdroj v bodě $x = 0$ a odvod v bodě $x = L$, čímž vznikne rovnice 8. Kde G je vodivost organického polovodiče definována jako $G = \frac{q \cdot p_0 \cdot W \cdot T}{L}$. [10]

$$I = G \cdot \left[1 - \frac{V_g - \frac{1}{2}V_d}{V_p} \right] \cdot V_d \quad (8)$$

Druhý režim se projevuje, když $V_d > V_g$, tak de-dopování se objeví v oblasti zařízení, kde $V(x) < V_g$. Tento děj je popsán rovnicí (9), kde proud stoupá lineárně s napětím na odvodové elektrodě. Počátek lineárního charakteru proudu začíná v bodě $V_d = V_g$. [10]

$$I = G \cdot \left[V_d - \frac{V_g^2}{2 \cdot V_p} \right] \quad (9)$$

Ve třetím kvadrantu při $V_d < 0$ je možné zcela de-dopovat části organické vrstvy, když se lokální koncentrace prošlých kationtů rovná koncentraci dopantů vlastní polovodičovému materiálu. Matematicky je toto možné když $(V_d - V_g) \geq V_p$, kde kritické napětí na odvodové elektrodě pro nasycení může být zapsáno jako $V_d^{\text{sat}} = V_g - V_p$. Polovodič bude lokálně vyprázdněn v blízkosti odvodového kontaktu, ale díry prošlé do této oblasti budou přeneseny k odvodové elektrodě. [10]

Jestliže velikost V_d překročí V_d^{sat} , tak vyprázdněná oblast určitých rozměrů bude pomalu rozšiřovat ke zdrojové elektrodě. Pro dostatečně dlouhé organické vrstvy se místo vyprázdněné oblasti nejbližší zdrojovému kontaktu nebude významně měnit s V_d a proud mezi zdrojem a odvodem se nasytí. Pokud se rozsah vyprázdněné oblasti pohybuje významně se změnou V_d , tak proud se nenasytí, ale bude pokračovat ve zvětšování efektu pozorovatelného v zařízeních s malou vzdáleností mezi zdrojovou a odvodovou elektrodou. V mezích dlouhého vodivého kanálu kdy $V_d < V_d^{\text{sat}}$, tak proud bude záviset jedině na V_d^{sat} pro konkrétní řídicí napětí. Tento děj je uveden rovnicí (10). [10]

$$I = - \frac{G \cdot V_d^{\text{sat}^2}}{2 \cdot V_p} \quad (10)$$

Kompletní de-dopování při $V_d > 0$ je také možné a prvně se objevuje když $V_d = V_g$. Chování v tomto režimu může být určeno použitím ekvivalentního obvodu, ale typicky je o tento režim malý zájem kvůli vysokému řídicímu napětí V_g . [10]

2.5.5 Chování OECT v přechodném ději

V přechodném chování OECT budou převládat dva jevy. Přejed kationtů z elektrolytu do filmu organického polovodiče a odstranění děr na odvodové elektrodě když $V_d > 0$. V případě výpočtu jsou tvárné přechodné odezvy, prostorové změny napětí a koncentrace děr zanedbány a jsou použity průměrné hodnoty iontového proudu a koncentrací děr. Představou proudu spojeného s odstraněním děr kvůli de-dopování spojenou s Ohmovým zákonem, může být zjednodušené zapsáno rovnicí (11). [10]

$$J(t) = q\mu\varphi(t) \frac{V_d}{L} + qfL \frac{dp(t)}{dt} \quad (11)$$

Kde f je konstanta úměrnosti pro započtení prostorově nerovnoměrného procesu depopování. Typický rozsah pro f je od 0 (když $V_d \gg V_g; V_d > 0$) do $\frac{1}{2}$ (když $V_g \gg V_d$). Příliš složité závislosti časové odezvy jsou zahrnuty do proměnné f , u které se předpokládá závislost na řídicím a odvodovém napětí. Dosazením rovnice 4 do rovnice 11 může být přechodná odezva určena rovnicí (12), kde $Q(t)$ je přechodná odezva příslušného iontového obvodu. [10]

$$I(t) = G \left(1 - \frac{Q(t)}{qp_0 v} \right) \cdot V_d - f \frac{dQ(t)}{dt} \quad (12)$$

Dvě experimentální podmínky mohou být uváženy při řešení odezvy iontového obvodu a to konstantní řídicí proud a konstantní řídicí napětí. Zatímco konstantní řídicí proud je neobvyklý provozní režim, tak je užitečný pro pochopení funkce zařízení. Vnucením konstantního proudu přes elektrolyt, tak kinetika iontového obvodu může být upravena. V podstatě lze říci, že experimenty s konstantním řídicím proudem upoutávají pozornost především ke sledování elektronického chování OECT. Zapojením příslušných parametrů pro konstantní řídicí proud I_g se přechodné chování zjednodušuje na rovnici (13). [10]

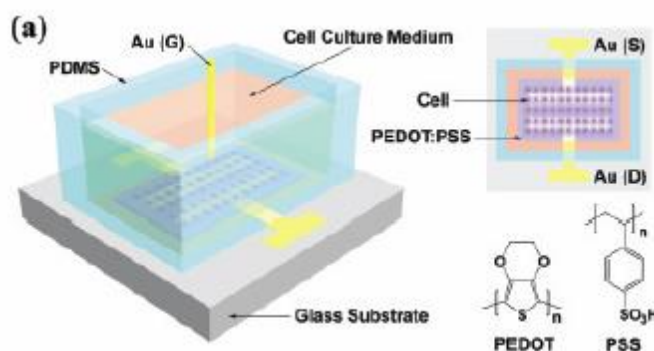
$$I(t, I_g) = I_0 - I_g \left(f + \frac{t}{\tau_e} \right) \quad (13)$$

Kde I_0 je proud mezi zdrojem a odvodem před přiložením řídicího proudu a čas elektronického přechodu je popsán jako $\tau_e = \frac{L^2}{\mu V_d}$. Tato rovnice je užitečná k potvrzení modelu přechodného stavu bez ohledu na použitý iontový obvod. Dále poskytuje jednoduchou cestu k odvození efektivní pohyblivosti děr v organickém polovodiči. [10]

2.6 Sledování buněk

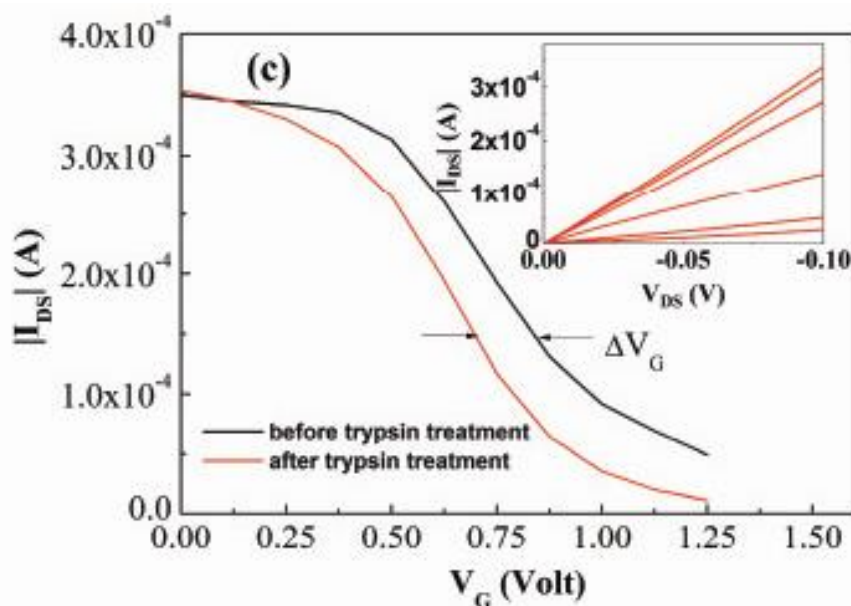
V posledním desetiletí jsou organické biosenzory jednou z nejvíce studovaných technik pro buněčné sledování kvůli jejich jednoduchosti, vysoké citlivosti a nízké ceně. Využití tranzistorů řízených polem pro buněčné sledování získalo určitý zájem, protože tranzistory jsou velmi citlivé na elektrický signál, jsou vhodné pro miniaturizaci a multiplexing (kombinování přepínáním více analogových nebo digitálních signálů do jednoho). Tranzistory na bázi křemíku už byly použity pro in vitro měření různých typů buněk. Ale křemíkové senzory jsou technologicky náročnější na výrobu a nejsou tak vhodné pro použití jako levné jednorázové senzory. [11]

Doposud byly OTFT zkoumány převážně pro jiné účely, ale teprve touto dobou se OTFT začaly uplatňovat jako buněčné senzory. Proti křemíkovým tranzistorům mají OTFT značnou řadu výhod a proto začíná být velký zájem pro výrobu jednorázových senzorů pro in vitro nebo in vivo měření. OECT získal velkou pozornost kvůli svému uplatnění jako chemický a biologický senzor a díky biokompatibilitě některých organických polovodičů využitelných v OECT se uvažuje o jeho uplatnění jako buněčný senzor. [11] OECT senzor na bázi PEDOT:PSS je předveden na Obr. 16.



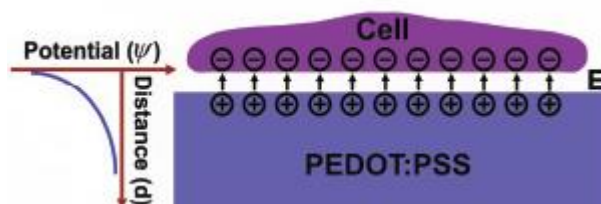
Obr. 16: OECT s buněčnými kulturami [11]

Bylo zjištěno, že PEDOT:PSS vykazuje výtečnou biokompatibilitu a vysokou stabilitu v prostředí kultivačních médií pro buňky. Některé buňky jako rakovinné a fibroblasty byly úspěšně kultivovány na povrchu zařízení aktivní vrstvy z PEDOT:PSS a poté bylo zařízení integrováno s buňkami na oblastech vodivých kanálů v prostředí kultivačního média. Toto uspořádání tak umožňuje testování vlivu různých látek na buněčné vlastnosti. Změny vlastností buněčných kultur uchycených na vodivých kanálech se projevují do převodních charakteristik zařízení. Například po rozdělení rakovinných buněk na vrstvě PEDOT:PSS trypsinem se změnila převodní charakteristika zařízení k nižšímu řídicímu napětí o 150 mV. Změna převodní charakteristiky po aplikaci trypsinu je znázorněna na Obr. 17. Podobný výsledek pro rakovinné buňky byl získán také pro zařízení s fibroblasty. [11]



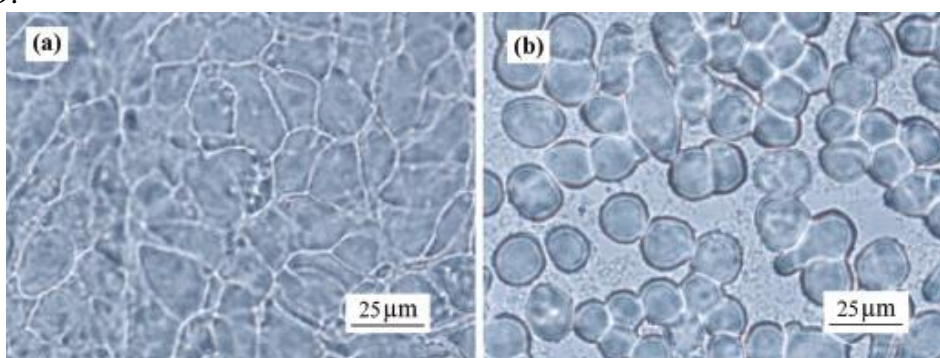
Obr. 17: Změna V-A charakteristiky po aplikaci trypsinu. [11]

Mechanismus buněčného sledování byl přiřítán elektrostatickým interakcím mezi buňkami a vrstvou PEDOT:PSS, což je znázorněno na Obr. 18.



Obr. 18: Schéma elektrostatických interakcí mezi přichycenými buňkami a vrstvou PEDOT:PSS. [11]

Buňky přichycené na vrstvě PEDOT:PSS změnily přenosovou křivku zařízení ke kladnějšímu řídicímu napětí kvůli zápornému náboji na buněčném povrchu. Také bylo zařízení použito pro in vitro sledování aktivity rakovinných buněk po ošetření anti-rakovinným léčivem kyselinou retinovou. Tento experiment tak demonstroval novou techniku pro sledování buněčných aktivit. [5][11] Změny rakovinných buněk jsou znázorněny na Obr. 19.



Obr. 19: a) Rakovinné buňky před ošetřením b) Rakovinné buňky po ošetření [11]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem experimentální části je vypracování metodiky testování organických elektrochemických tranzistorů v biosenzorech při simulaci podmínek v biologických kulturách. Záměrem práce je sledovat vliv geometrie OECT na výstupní a převodní charakteristiky a otestování vlivu elektrolytů (živných buněčných roztoků), teploty a stárnutí na funkci OECT senzoru.

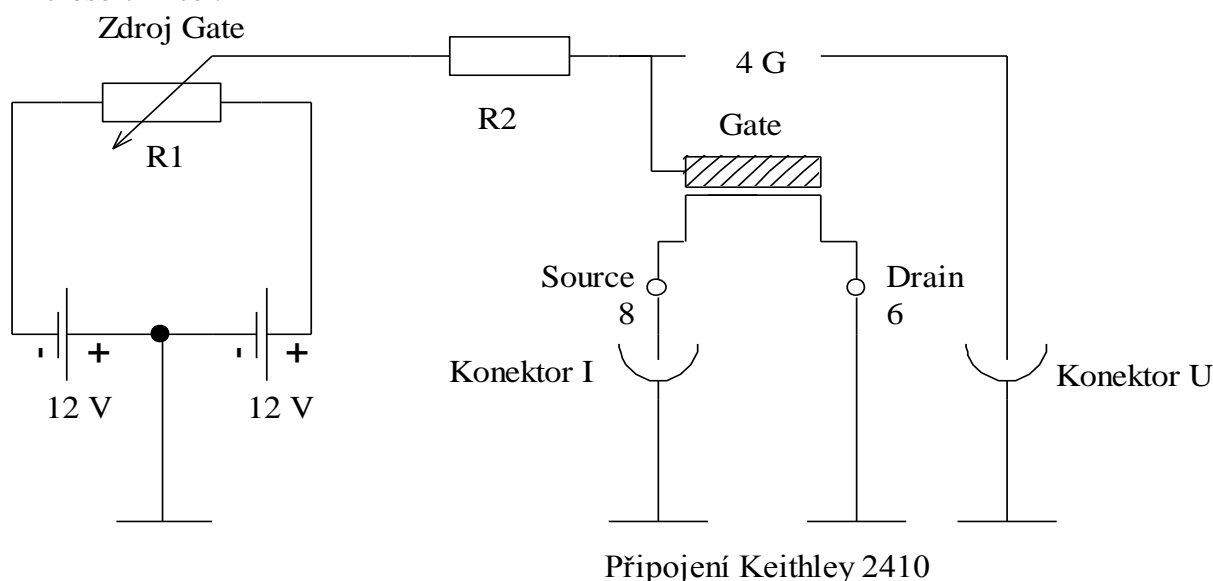
3.1 Měření charakteristik OECT

Volt-Ampérová charakteristika OECT senzoru je závislost elektrického proudu procházejícího vodivým kanálem organického polovodiče na velikosti napětí mezi zdrojovou a odvodovou elektrodou. Měřením Volt-Ampérové charakteristiky se získá základní představa o elektrických vlastnostech OECT součástky. Byl sledován vliv geometrického uspořádání OECT, elektrolytu jako živného buněčného roztoku, teploty a stárnutí na funkci součástky. Proměřování voltampérových charakteristik probíhalo na přístroji Keithley 2410 ovládaného počítačovým programem LabTracer 2.9. Zařízení Keithley 2410 je uvedeno na Obr. 20.



Obr. 20: Zařízení Keithley 2410

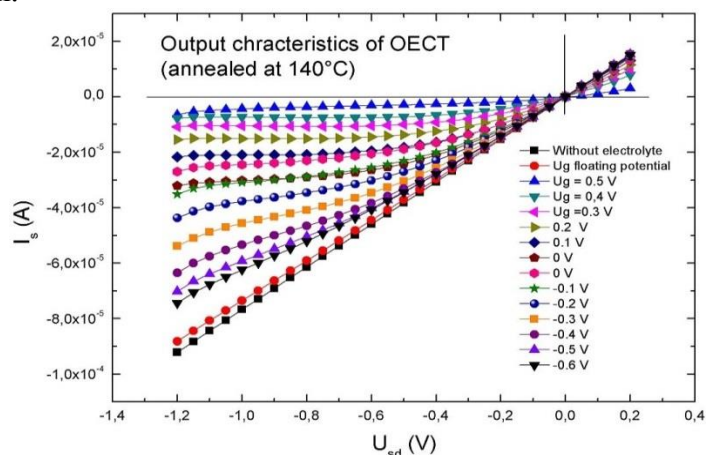
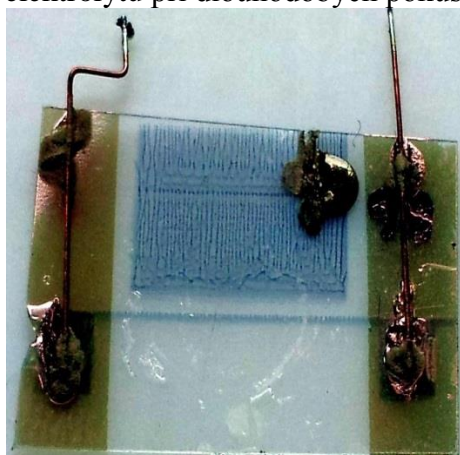
Hodnoty veličin pro měření Volt-Ampérových charakteristik byly nastaveny pomocí programu LabTracer 2.9, které se pro jednotlivé typy měření mohly lišit. Schéma zapojení měřící aparatury je uvedeno na Obr. 21. Výsledná data proudu závislého na napětí byla nejdříve uložena do textového souboru a následně extrahována a zpracována v programu Microsoft Excel.



Obr. 21: Schéma zapojení měřící aparatury

3.2 OECT zařízení

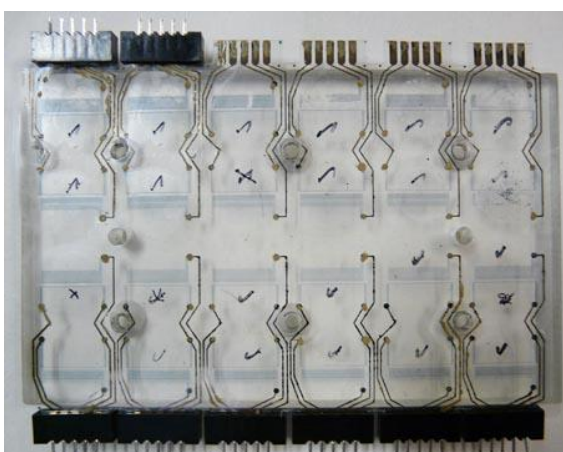
Měřené tranzistory byly vyrobeny inkoustovým tiskem PEDOT:PSS jako organického polovodiče na PET fólii. V průběhu času se několikrát změnila geometrie tranzistorů a jejich technologie výroby se také významně vylepšila. Jeden z prvních prototypů OECT senzorů s charakteristikou je zobrazen na Obr. 22 a Obr. 23. Na první prototypy tranzistorů byl následně přilepen a utěsněn plastový váleček, udržující elektrolyt v kontaktu s vodivým kanálem. Tento váleček byl ve vrchní části uzavřen silikonovou zátkou bránící odpaření elektrolytu při dlouhodobých pokusech.



Obr. 22 : Fotografie prvních prototypů OECT

Obr. 23: Charakteristika prvního prototypu OECT

Po vylepšení technologie výroby OECT byly tranzistory tištěny na LASERem vyřezanou PET fólii ve čtyřech řadách po šesti tranzistorech. Toto uspořádání je uvedeno na Obr. 24. K fólii s tranzistorem byla následně přilepena silikonem PS platforma sloužící k udržení elektrolytu v kontaktu s tranzistorem. Proti samovolnému odpařování elektrolytu byly jednotlivé prostory zazátkovány silikonovými zátkami. Výsledná platforma s tranzistorem a gumovými zátkami je na Obr. 25.



Obr. 24: Tranzistory na PET fólii



Obr. 25: Fólie s PS platformou

3.3 Vliv elektrolytů

V této kapitole je studován vliv prostředí různých elektrolytů (živných buněčných roztoků) na funkci zařízení. Jednotlivé elektrolyty jsou Phosphate Buffered Saline (PBS), Dulbecco's Modified Eagle Medium (DMEM), Hank's Balanced Salt Solution (HBSS) a směs DMEM s Non-Essential Amino Acid (NEAA). PBS je fyziologický s pH 7,4 roztok pufrovaný fosfátem, což je solný roztok pro řadu aplikací s buněčnými kulturami jako promývání před disociací, přeprava buněk nebo tkání a příprava činidel. Složení PBS je uvedeno v příloze Tab. 2. DMEM je modifikací základního média Basal Medium Eagle (BME) s pH 7,4, která obsahuje čtyři krát vyšší koncentraci aminokyselin, vitamínů a další doplňkové komponenty. Složení DMEM je uvedeno v příloze Tab. 3. HBSS je vyvážený roztok solí k udržení pH 7,4 a osmotické rovnováhy, který poskytuje buňkám vodu a základní anorganické ionty. Složení HBSS je uvedeno v příloze Tab. 4. NEAA slouží jako doplněk kultivačního média k optimálnímu růstu buněk obsahující roztok sedmi neesenciálních aminokyselin. Složení NEAA je uvedeno v příloze Tab. 5. Živné roztoky byly získány v rámci spolupráce z Biofyzikálního ústavu AV v Brně.

Měření vlivu elektrolytů na funkci zařízení probíhaly všechny na jednom tranzistoru postupně. Nejdříve byl příslušný elektrolyt vylit na tranzistor, poté byly proměřeny charakteristiky zařízení při různém řídicím napětí. Po skončení měření byl elektrolyt z tranzistoru odstraněn kapátkem a tranzistor byl následně opláchnut destilovanou vodou a ponechán uschnout na vzduchu. Následně byl na suchý tranzistor vylit další příslušný elektrolyt a celý proces se opakoval.

3.4 Vliv stárnutí

V této kapitole je studován vliv průběhu času na degradaci OECT zařízení. Experiment byl prováděn pouze pro zařízení v kontaktu s elektrolytem, protože tranzistory, na které působila jen okolní atmosféra a vykazovaly vysokou míru stability i při vysoké teplotě v rádech několika měsíců po výrobě. Díky této vysoké odolnosti PEDOT:PSS bylo možné skladovat tranzistory za přístupu vzduchu, na kterých mohly být prováděny pokusy i po uplynutí několika měsíců od jejich výroby. Charakteristiky tranzistoru byly po vylití elektrolytu proměřovány v průběhu jedné hodiny a následně byl tranzistor proměřen v průběhu několika dní.

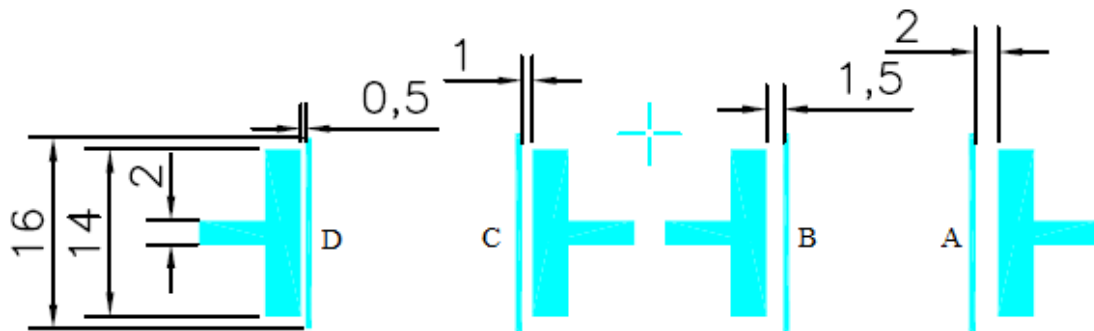
3.5 Vliv teploty

Experiment zjištění teplotního vlivu na funkci OECT byl proveden způsobem, že byly změřeny charakteristiky jednoho tranzistoru za sucha a druhého tranzistoru v prostředí elektrolytu při různých teplotách. Následně byl na požadovaný tranzistor vylit elektrolyt PBS a nastaveno řídicí napětí na $U_g = 0,4 \text{ V}$. Poté byly proměřeny charakteristiky suchého a charakteristiky tranzistoru v prostředí elektrolytu nejprve při laboratorní teplotě a následně pro ostatní teploty. Pro měření teplotní závislosti byl tranzistor v sušárně vytemperován na požadovanou teplotu do $50 \text{ }^\circ\text{C}$ a ponechán volně chladnout na vzduchu, přičemž byla teplota elektrolytu měřena přímo platinovým odporovým čidlem ponořeným pod hladinu kapaliny.

3.6 Vliv geometrie OECT

Zde je studován vliv geometrie na funkci tranzistoru. Vyrobené tranzistory se v řadách lišily vzdáleností mezery mezi vodivým kanálem a řídicí elektrodou. Schéma rozvržení jednotlivých tranzistorů a jejich velikostí v milimetrech je uvedeno na Obr. 26. [17] Hodnoty rozměrů tranzistorů byly získány v rámci spolupráce s kolegou Jiřím Ehlichem, který se zabýval jejich výrobou.

Měření probíhalo v prostředí elektrolytu PBS s řídicím napětím $U_g = 0,4 \text{ V}$ na všech řídicích elektrodách jednotlivých tranzistorů. Vzhledem k rozdílnému odporu vodivých kanálů vyrobených tranzistorů, byly pro měření vybrány tranzistory, které se svými odpory vodivých kanálů nejméně lišily, aby se eliminovalo možné zkreslení výsledků nezávislé na geometrii tranzistoru.

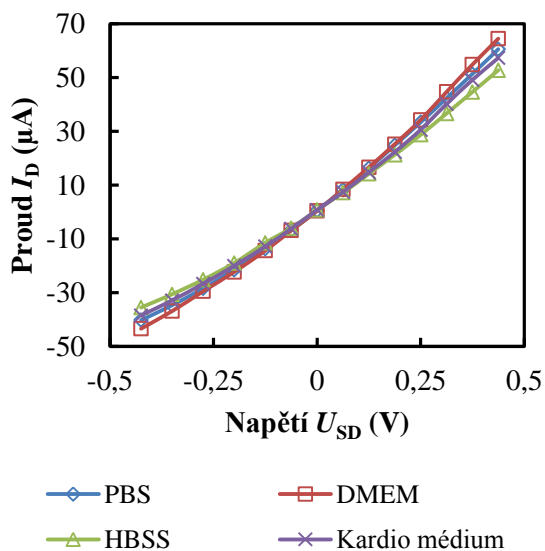


Obr. 26: Schéma rozvržení tranzistorů v milimetrech [17]

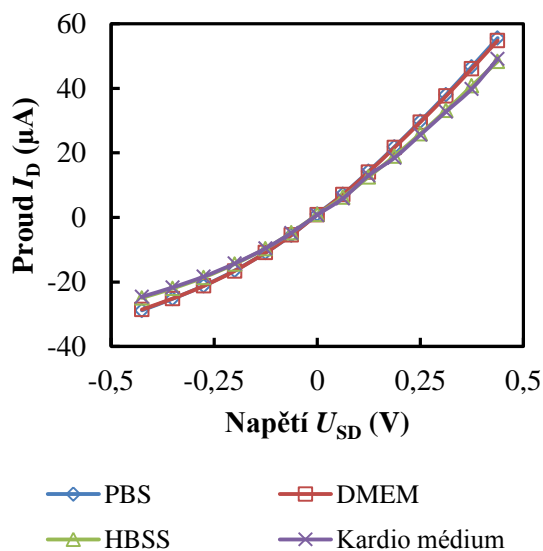
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Vliv elektrolytů

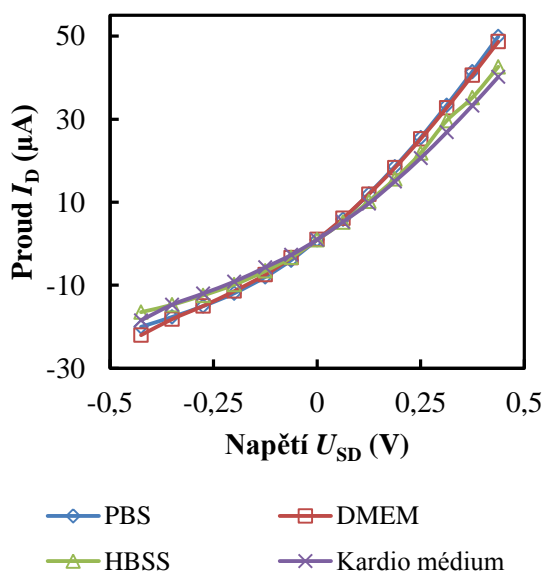
Měření vlivu jednotlivých elektrolytů proběhlo na jednom tranzistoru v pořadí pro PBS, DMEM, HBSS a nakonec pro směs DMEM s NEAA. Grafy naměřených charakteristik OECT v prostředí různých elektrolytů při jednotlivých řídicích napětích jsou uvedeny na Obr. 27, Obr. 28, Obr. 29 a Obr. 30.



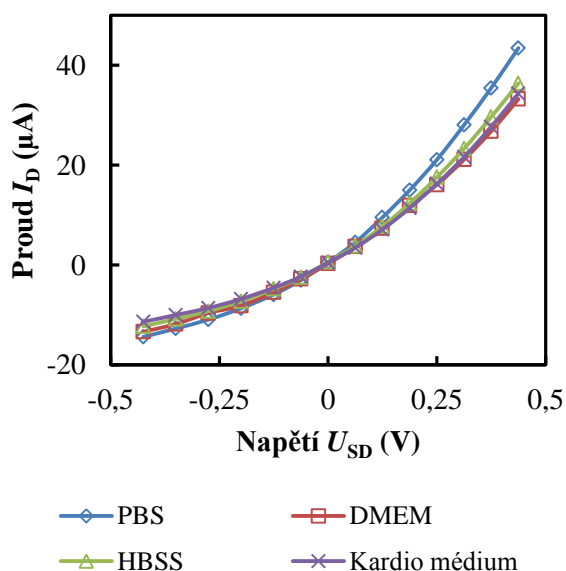
Obr. 27: Charakteristiky v prostředí elektrolytů při řídicím napětí 0 V.



Obr. 28: Charakteristiky v prostředí elektrolytů při řídicím napětí 0,2 V.



Obr. 29: Charakteristiky v prostředí elektrolytů při řídicím napětí 0,4 V.



Obr. 30: Charakteristiky v prostředí elektrolytů při řídicím napětí 0,6 V.

Z výsledků je patrné, že rozdíl vlivu vybraných elektrolytů byl minimální. Jednotlivé elektrolyty se velmi lišily svým složením, avšak pro všechny elektrolyty byla společná vysoká koncentrace NaCl a dalších látek obsahujících sodné ionty oproti ostatním rozpuštěným látkám. Obsah sodných iontů v elektrolytech je uveden v Tab. 1. Z tohoto lze usuzovat, že

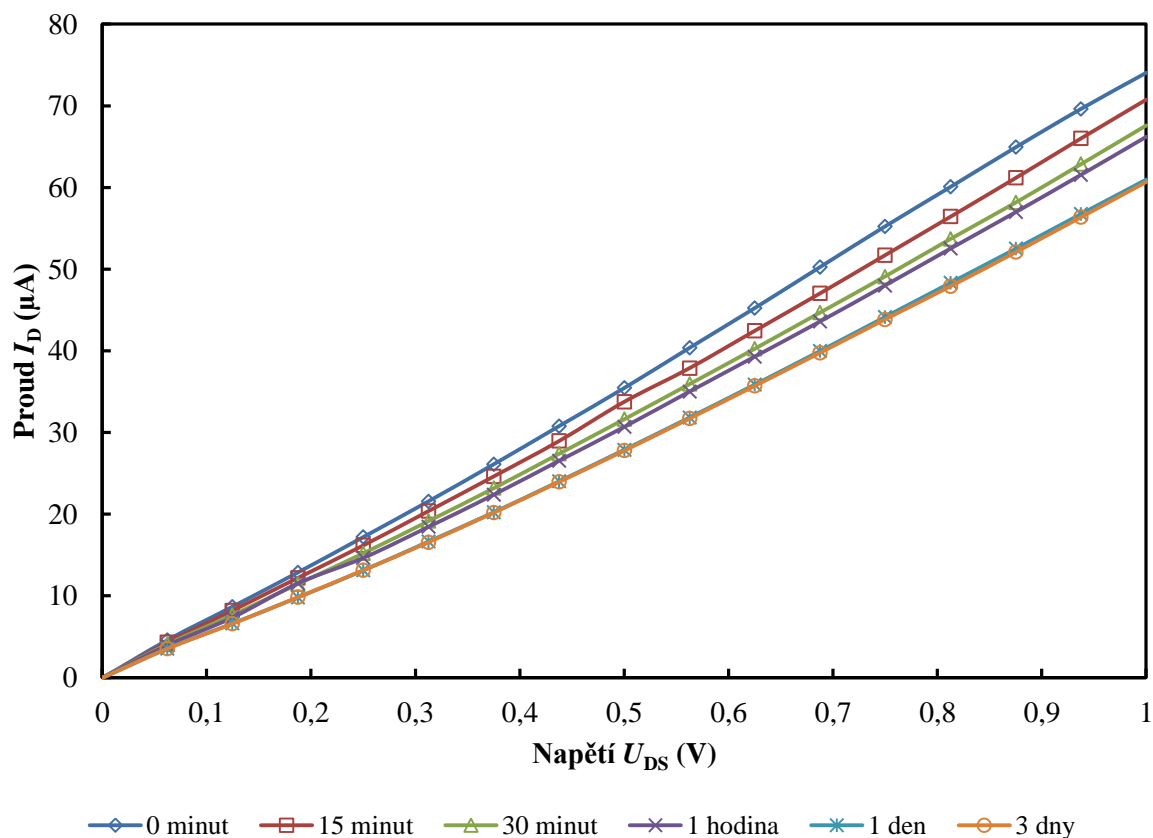
sodné ionty mají oproti ostatním rozpuštěným látkám zásadní vliv na funkci zařízení a protože ostatní látky byly v podstatně nižších koncentracích než sodné ionty, tak se rozdílné složení elektrolytů nemohlo významně projevit.

Tab. 1: Obsah sodných iontů v elektrolytech

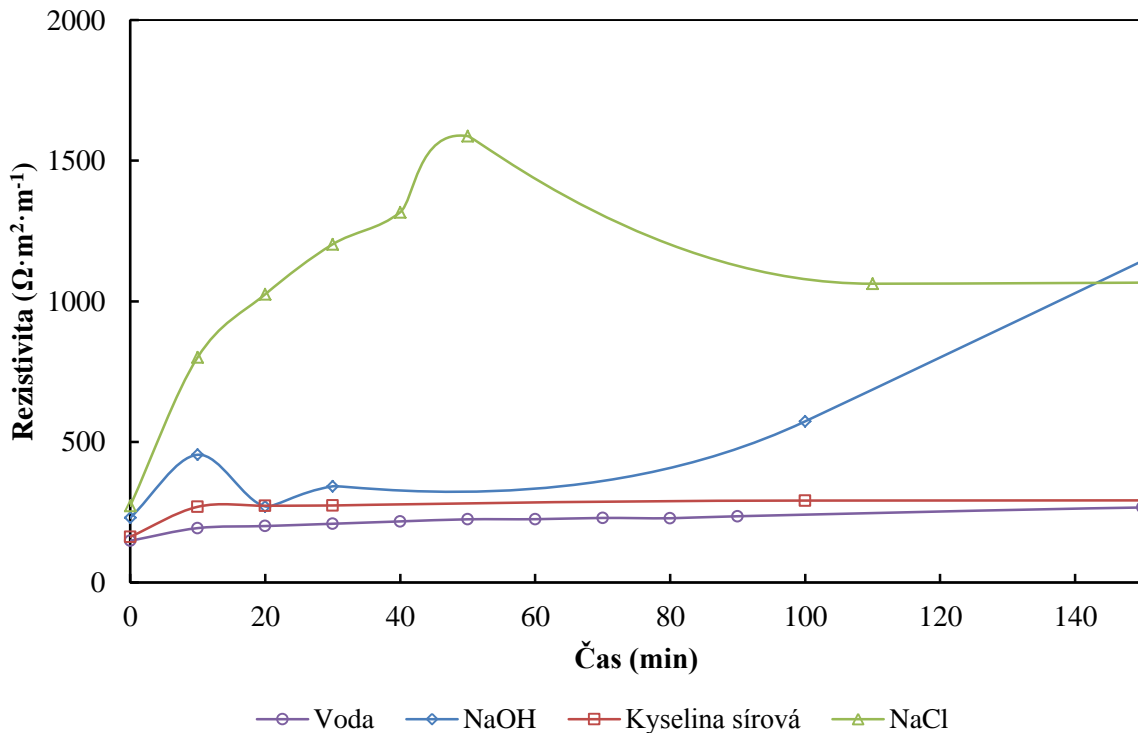
Elektrolyt	Koncentrace Na ⁺ [mM]
PBS	337
DMEM	155
HBSS	142
Kardio Médium	155

4.2 Vliv stárnutí

Vliv stárnutí OECT zařízení byl zkoumán pouze v prostředí elektrolytu PBS. Je pozoruhodné, že při kontaktu organického polovodiče s elektrolytem v řádu jednoho dne a více, byla následně natištěná vrstva PEDOT:PSS velmi náchylná k mechanickému poškození i buničitou vatou. Pokud však byl tranzistor vypláchnut destilovanou vodou a ponechán volně schnout na vzduchu, tak se mechanické vlastnosti vrstvy PEDOT:PSS částečně navrátily do původní hodnoty. Výsledné hodnoty měření charakteristik v průběhu času při $U_g = 0$ V jsou zobrazeny na Obr. 31. Dále byl proveden experiment se stabilitou OECT zařízení v prostředí různých elektrolytů, přičemž se sledovala rezistence vrstvy PEDOT:PSS v průběhu času. Výsledky tohoto pokusu jsou uvedeny na Obr. 32.



Obr. 31: Vliv stárnutí na OECT zařízení

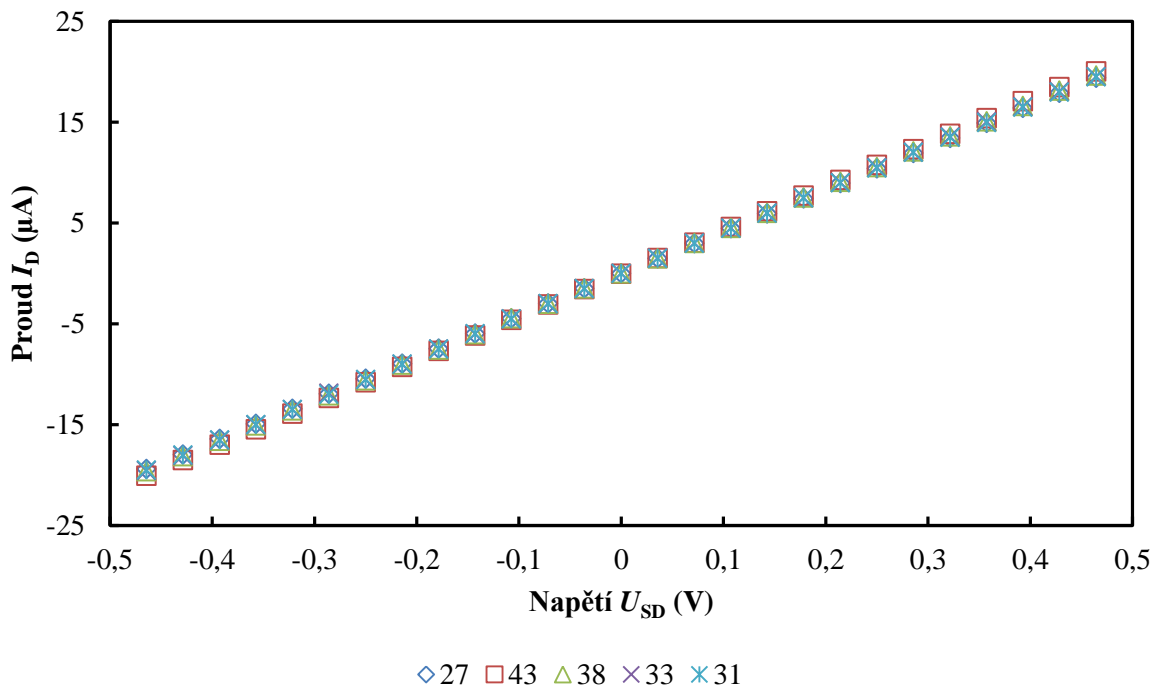


Obr. 32: Vliv roztoků na rezistivitu vrstvy PEDOT:PSS [17]

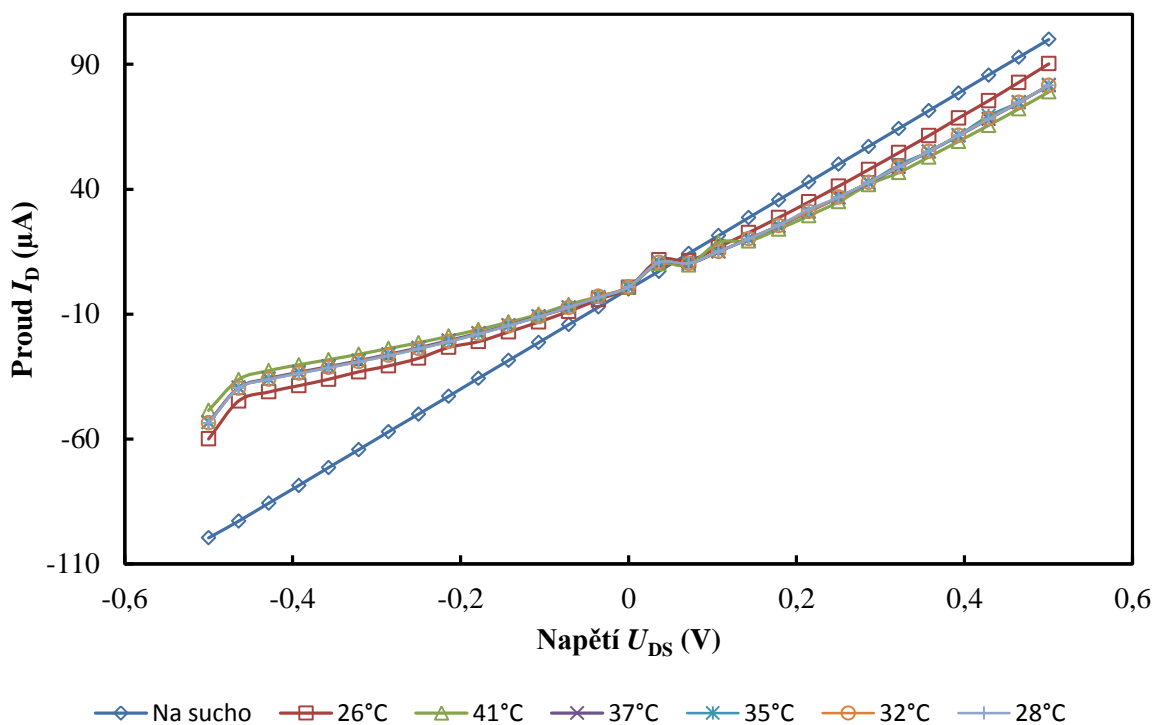
Z výsledků vyplývá, že největší změny v charakteristikách zařízení probíhají v první hodině po vylití elektrolytu na tranzistor. Po uplynutí více jak jednoho dne se charakteristiky ustálí a dále se nemění, ale tranzistory jsou pak velmi náchylné ke zničení a při dalších měřeních po přiložení řídicího napětí $V_g > 0$ přestávají postupně fungovat a odpor kanálu tak postupně narůstá, až dojde k jeho přerušení. Dále je patrné, že největší vliv na funkci tranzistoru má roztok NaCl, způsobující rychlý nárůst rezistivity v průběhu jedné hodiny. Všechny používané kultivační roztoky právě obsahovaly vyšší koncentraci NaCl oproti ostatním látkám.

4.3 Vliv teploty

Měření vlivu teploty v prostředí elektrolytu muselo proběhnout vícekrát, protože tranzistory vykazovaly nízkou stabilitu při kontaktu s elektrolytem za vyšší teploty. Ke snížení stability zařízení také pravděpodobně přispěla dlouhá doba temperace tranzistorů v elektrolytu v sušárně, pohybující se kolem jedné hodiny. Výsledky měření pro suchý tranzistor jsou uvedena v Obr. 33 a výsledky měření pro tranzistor v kontaktu s elektrolytem jsou na Obr. 34.



Obr. 33: V-A charakteristiky suchého tranzistoru při různých teplotách.



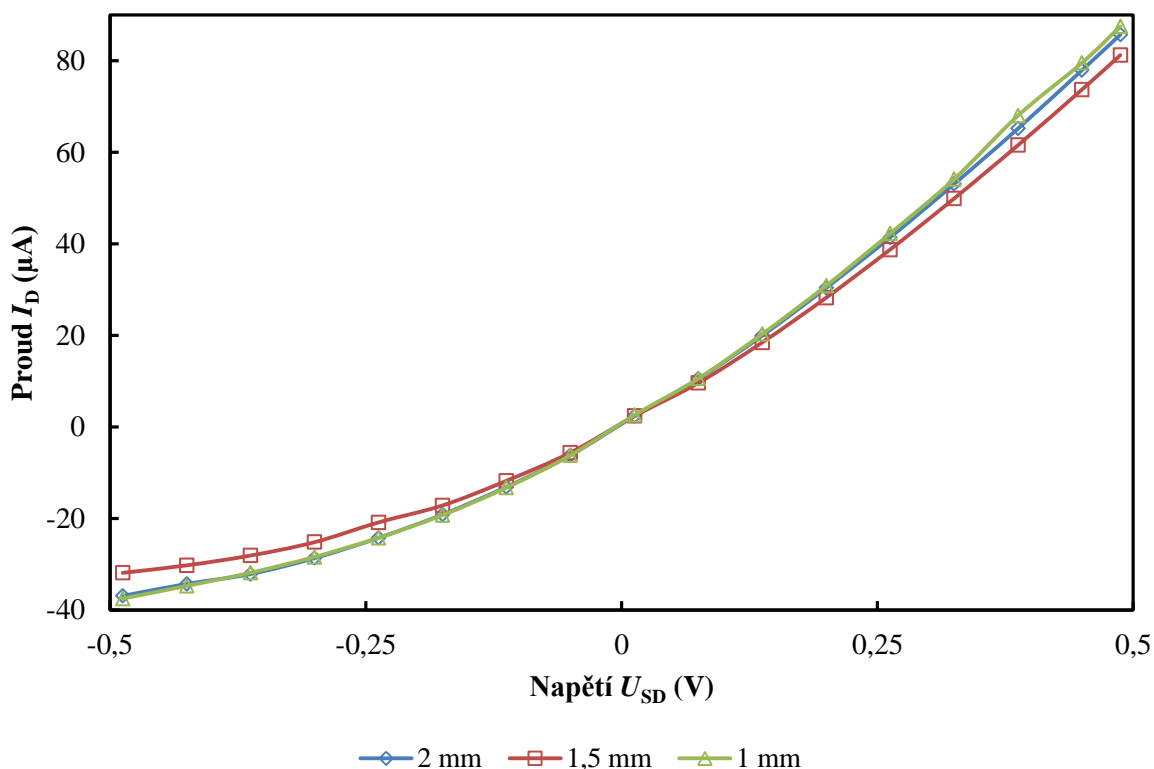
Obr. 34: V-A charakteristiky tranzistoru při různých teplotách v prostředí elektrolytu

Dle výsledků měření pro suchý tranzistor lze říci, že teplota nemá žádný vliv na funkci suchého zařízení. Paradoxně se očekávalo, že odpor organického polovodiče bude se vzrůstající teplotou klesat, což se nestalo. V měřeném rozsahu teplot jsou již patrně všechny dopanty ionizovány, a proto koncentrace děr již s teplotou neroste, polovodič je degenerovaný.

Naproti tomu výsledné hodnoty pro tranzistor v prostředí elektrolytu vykazovaly málo se měnící charakteristiky zařízení při různých teplotách. Z grafu vyplývá, že vyšší teplota přispívá ke snížení velikosti proudu ve vodivém kanálu. V průběhu ochlazování zařízení se charakteristiky vracely zpět k původním hodnotám za laboratorní teploty. Tento jev je pravděpodobně způsoben tím, že při vyšší teplotě je snazší přestup kationtů z elektrolytu do vrstvy organického polovodiče snižujících tak proud ve vodivém kanálu.

4.4 Vliv geometrie OECT

Při měření vlivu geometrie byly vybrány tři tranzistory (A, B, C) shodující se odporem vodivého kanálu. Bohužel všechny vyrobené tranzistory D s nejužší vzdáleností mezi řídicí elektrodou a vodivým kanálem byly nefunkční a nebyly tak zahrnuty do výsledků měření. Výsledné hodnoty měření pro vliv geometrie OECT jsou uvedeny v Obr. 35.



Obr. 35: Závislost charakteristiky na vzdálenosti řídicí elektrody a vodivého kanálu při $U_g = 0,4$ V.

Z uvedených výsledků lze vyvodit, že použité vzdálenosti řídicí elektrody od vodivého kanálu nemají zásadní vliv na funkci zařízení. Toto je pravděpodobně způsobeno tím, že při takto malých vzdálenostech a daném řídicím napětí $U_g = 0,4$ V je přestup kationtů z elektrolytu do organického polovodiče jen minimálně ovlivněn vzdáleností řídicí elektrody a vodivého kanálu. Výsledky by pravděpodobně mohly vykazovat vyšší závislost na geometrii OECT při nižším řídicím napětí nebo při větších vzdálenostech řídicí elektrody a vodivého kanálu. Iontový proud z elektrolytu a tím i de-dopování je řízeno rozhraním PEDOT:PSS-elektrolyt a nikoliv vodivostí elektrolytu samotného.

5 ZÁVĚR

Cílem práce bylo vypracovat metodiku testování organických elektrochemických tranzistorů jako biosenzorů při simulaci podmínek v biologických kulturách. Celkově byly pro tento pokus vyrobeny inkoustovým tiskem PEDOT:PSS tři platformy a několik prvních prototypů tranzistorů.

Z výsledků praktické části vyplývá, že vyrobené tranzistory vykazovaly vysokou míru poruchovosti, přičemž přibližně třetina tranzistorů byla nefunkční ihned po výrobě a následně se při další manipulaci s tranzistorem poškozovaly kontakty mezi vodiči a PEDOT:PSS. Dále byly problematické nejednotné odpory vodivých kanálů v tranzistorech, které komplikovaly porovnávání vlastností tranzistorů mezi sebou.

Pokusy se stárnutím tranzistorů prokázaly, že PEDOT:PSS je velmi stabilní při kontaktu s okolní atmosférou, protože vyrobené tranzistory, se kterými nebylo manipulováno, byly schopné provozu i po několika měsících od výroby. Je však pozoruhodné, že z dostupných informací byl i předpoklad vysoké stability PEDOT:PSS v prostředí kultivačních médií. Tento trend nebyl při vybraných pokusech prokázán, protože dle zjištěných výsledků je pro PEDOT:PSS pravděpodobně nevhodný elektrolyt s vyšším obsahem NaCl, který je obsažen ve značném množství kultivačních médií.

Zkoumání vlivu prostředí vybraných elektrolytů na funkci zařízení prokázalo, že rozdílná kultivační média nezpůsobují výrazné změny voltampérových charakteristik. Složením si kultivační média byla podobná vyšším obsahem sodných iontů, které mají pravděpodobně z přítomných látek největší dopad na funkci zařízení.

Experimentem s různými vzdálenostmi mezi řídicí elektrodou a vodivým kanálem bylo zjištěno, že pro použité hodnoty vzdáleností nebyla sledována významná změna charakteristik. Pro tento experiment je možné do budoucna vyzkoušet vliv velikosti mezery při větších vzdálenostech.

Závislost voltampérové charakteristiky suchého tranzistoru na teplotě nevykazovala žádné změny s rostoucí teplotou i přes očekávané snížení odporu při vyšší teplotě. V prostředí elektrolytu se s rostoucí teplotou naopak zvyšoval odpor vodivého kanálu.

Po celkovém zhodnocení práce bych doporučil vylepšit nebo změnit technologii výroby organických tranzistorů kvůli snížení jejich poruchovosti a získání tím jednotnějších vlastností. Také je možné do budoucna studovat vliv geometrie pro větší velikosti mezery a jako velmi zajímavé se jeví sledování vlivu kultivačních médií s více rozdílnými koncentracemi sodných iontů.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] HEEGER, Alan, Steven KIVELSON, John SCHRIEFFER a Wu-Pei SU. Solitons in conducting polymers. 1998.
- [2] What are organic semiconductors. *Organic semiconductor world* [online]. [cit. 2015-05-04]. Dostupné z: http://www.iapp.de/orgworld/?Basics:What_are_organic_semiconductors
- [3] KOČER, M. Organické polovodiče a součástky [online]. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. 2011.
- [4] LIAO, Caizhi a Feng YAN. Organic Semiconductors in Organic Thin-Film Transistor-Based Chemical and Biological Sensors. *Polymer Reviews* [online]. 2013-07-03, vol. 53, issue 3, s. 352-406 [cit. 2015-04-26]. DOI: 10.1080/15583724.2013.808665. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15583724.2013.808665>.
- [5] LIN, Peng a Feng YAN. Organic Thin-Film Transistors for Chemical and Biological Sensing. *Advanced Materials* [online]. 2012-01-03, vol. 24, issue 1, s. 34-51 [cit. 2015-04-26]. DOI: 10.1002/adma.201103334. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201103334>
- [6] KNOPFMACHER, Oren, Mallory L. HAMMOCK, Anthony L. APPLETON, Gregor SCHWARTZ, Jianguo MEI, Ting LEI, Jian PEI a Zhenan BAO. 2014-1-6. Highly stable organic polymer field-effect transistor sensor for selective detection in the marine environment. *Nature Communications* [online]. 5: - [cit. 2015-05-07]. DOI: 10.1038/ncomms3954. ISSN 2041-1723. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/ncomms3954>
- [7] *Materials today: Organic Thin-film tranzistors*. Stanford: Elsevier, 2004. ISSN 1369 7021.
- [8] Organic electronic. *Electronization* [online]. [cit. 2015-02-04]. Dostupné z: <http://electronization.weebly.com/organic-electronics.html>
- [9] BARISICO, Laura. *Inkjet printing od organic tranzistor devices*. Cagliari, 2012. Disertační práce. University of Cagliari. Vedoucí práce Annalisa Bonfiglio.
- [10] BERNARDS, D. A. a G. G. MALLIARAS. Steady-State and Transient Behavior of Organic Electrochemical Transistors. *Advanced Functional Materials* [online]. 2007-11-23, vol. 17, issue 17, s. 3538-3544 [cit. 2015-04-26]. DOI: 10.1002/adfm.200601239. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.200601239>.
- [11] LIN, Peng, Feng YAN, Jinjiang YU, Helen L. W. CHAN a Mo YANG. The Application of Organic Electrochemical Transistors in Cell-Based Biosensors. *Advanced Materials* [online]. 2010-09-01, vol. 22, issue 33, s. 3655-3660 [cit. 2015-04-26]. DOI: 10.1002/adma.201000971. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201000971>
- [12] GRIMNES, Sverre. *Bioimpedance and bioelectricity basics* [online]. 2015, pages cm [cit. 2015-04-27]. ISBN 978-012-4114-708. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124114708010011>
- [13] Phosphate-buffered saline. 2006. *Cold Spring Harbor Protocols* [online]. [cit. 2015-05-07]. Dostupné z: <http://cshprotocols.cshlp.org/content/2006/1/pdb.rec8247>

- [14] Technical Resources: DMEM, high glucose. 1959. *Life Technologie* [online]. [cit. 2015-05-07]. Dostupné z: <http://www.lifetechnologies.com/cz/en/home/technical-resources/media-formulation.8.html>
- [15] Tech Resources: Hanks` Balanced Salt Solution (HBSS) / Formulation. 2012. *Biological Industries* [online]. [cit. 2015-05-07]. Dostupné z: http://www.bioind.com/page_143
- [16] Product: Non-Essential Amino Acid (NEAA) Cell Culture Supplement. 2015. *Cyagen Biosciences* [online]. [cit. 2015-05-07]. Dostupné z: <http://www.cyagen.com/product/+Non-Essential+Amino+Acid+%28NEAA%29+Cell+Culture+Supplement-274.html>
- [17] EHLICH, J. Příprava organických elektrochemických tranzistorů pro biosenzoriku. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 48 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Ota Salyk, CSc.

8 PŘÍLOHA

Tab. 2: Složení PBS [13]

Látka	Koncentrace [mg/l]	Koncentrace [mM]
NaCl	8 000	137
KCl	200	27
Na ₂ HPO ₄	1 440	100
KH ₂ PO ₄	240	18
V případě nutnosti může být PBS nahrazeno látkami:		
CaCl ₂ •2H ₂ O	133	10
MgCl ₂ •6H ₂ O	100	5

Tab. 3: Složení DMEM - High glucose [14]

Látka	Koncentrace [mM]
Glycine	0,4000
L-Arginine hydrochloride	0,3900
L-Cystine 2HCl	0,2012
L-Glutamine	4,0000
L-Histidine hydrochloride-H ₂ O	0,2000
L-Isoleucine	0,8015
L-Leucine	0,8015
L-Lysine hydrochloride	0,7978
L-Methionine	0,2013
L-Phenylalanine	0,4000
L-Serine	0,4000
L-Threonine	0,7983
L-Tryptophan	0,0784
L-Tyrosine disodium salt dihydrate	0,3984
L-Valine	0,8034
Choline chloride	0,0285
D-Calcium pantothenate	0,0083
Folic Acid	0,0090
Niacinamide	0,0327
Pyridoxine hydrochloride	0,0194
Riboflavin	0,0010
Thiamine hydrochloride	0,0118
i-Inositol	0,0400
CaCl ₂	1,8018
Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O	0,0002
MgSO ₄	0,8139
KCl	5,3333
NaHCO ₃	44,047
NaCl	110,34
NaH ₂ PO ₄ -H ₂ O	0,9057
D-Glucose (Dextrose)	25,000
Phenol Red	0,0398

Tab. 4: Složení HBSS [15]

Látka	Koncentrace [mM]
CaCl ₂	1,26
KCl	5,33
KH ₂ PO ₄	0,44
MgCl ₂ -6H ₂ O	0,50
MgSO ₄ -7H ₂ O	0,41
NaCl	138
NaHCO ₃	4,00
Na ₂ HPO ₄	0,30

Tab. 5: Složení NEAA [16]

Amino kyseliny	Koncentrace [mM]
Glycine	750
L-Alanine	890
L-Asparagine	1320
L-Aspartic acid	1330
L-Glutamic Acid	1470
L-Proline	1150
L-Serine	1050