

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2017

Bc. Lucie Plesníková



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM ELEKTRICKÝCH A DIELEKTRICKÝCH VLASTNOSTÍ PLYNOVÝCH SENZORŮ NA BÁZI IONTOVÝCH KAPALIN

THE STUDY OF THE ELECTRICAL AND DIELECTRIC PROPERTIES OF GAS SENSORS BASED ON IONIC LIQUIDS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Lucie Plesníková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP0987/2016
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Lucie Plesníková**
Studijní program: Chemie pro medicínské aplikace
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.**
Akademický rok: 2016/17

Název diplomové práce:

Studium elektrických a dielektrických vlastností plynových senzorů na bázi iontových kapalin

Zadání diplomové práce:

1. Proveďte rešerši na téma senzory plynů a studium jejich vlastností.
2. Charakterizujte vlastnosti tenkých vrstev senzorů připravených z roztoků iontových kapalin. Zaměřte se především na jejich elektrické a dielektrické vlastnosti.
3. Interpretujte a diskutujte naměřené výsledky
4. Výsledky zpracujte do diplomové práce

Termín odevzdání diplomové práce: 5.5.2017

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

Bc. Lucie Plesníková
student(ka)

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřena na studium elektrických a dielektrických vlastností plynových senzorů na bázi iontových kapalin. Měření byla provedena na dvou odlišných typech OECT substrátů (0099 a 0160). Jako elektrolyt byly zvoleny tři iontové kapaliny a fyziologický roztok PBS. Byly naměřeny stejnosměrné V-A charakteristiky, ze kterých byl stanoven spínací poměr tranzistorů s těmito elektrolyty. Dále byly měřeny závislosti rezistivity na frekvenci při střídavém proudu. OECT 0099 substráty vykazovaly lepší vlastnosti než substráty OECT 0160.

ABSTRACT

This diploma's thesis is focused on a study of electrical and dielectric properties of gas sensors based on ionic liquids. Measurements were done on two different types of OECT substrates (0099 and 0160). Three ionic liquids and physiological solution PBS were chosen as electrolytes. Direct current current-voltage characteristic was measured. Switching ratios of transistors with this electrolyte were determined by current-voltage characteristic. Alternating resistivity dependence on frequency were measured as well. Better properties showed OECT 0099 substrates.

KLÍČOVÁ SLOVA

Iontové kapaliny, plynové senzory, volt-ampérové charakteristiky, organický elektrochemický tranzistor, impedanční spektroskopie.

KEYWORDS

Ionic liquids, gas sensors, current-voltage characteristics, organic electrochemical transistor, impedance spectroscopy.

PLESNÍKOVÁ, L. *Studium elektrických a dielektrických vlastností plynových senzorů na bázi iontových kapalin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 48 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc..

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Poděkování:

Chtěla bych poděkovat mému vedoucímu diplomové práce, panu prof. Ing. Oldřichu Zmeškalovi, CSc. za jeho odborné rady, čas a vstřícný přístup. Dále panu Ing. Pavlu Floriánovi za jeho zkušenosti, cenné rady a podporu.

OBSAH

1	Úvod	6
2	Teoretická část	7
2.1	Tenkvrstvé tranzistory	7
2.1.1	OFET tranzistory	7
2.1.2	OECT tranzistory	9
2.2	Biosenzory	11
2.2.1	Využití	12
2.3	Plynové senzory	16
2.3.1	Elektrochemické plynové senzory	16
2.3.2	Polovodičové plynové senzory s oxidy kovů	21
2.3.3	Plynové senzory na bázi povrchové akustické vlny	22
2.3.4	Využití plynových senzorů	23
2.4	Charakterizace senzorů	28
2.4.1	Elektrické vlastnosti	28
2.4.2	Dielektrické vlastnosti	29
3	Experimentální část	31
3.1	Studované plynové senzory	31
3.1.1	Příprava vzorků	31
3.1.2	Použité materiály	31
3.2	Metody studia plynových senzorů	32
3.2.1	Měření V-A charakteristik	32
3.2.2	Impedanční spektroskopie	33
4	Výsledky a diskuze	35
4.1	Charakterizace vlastností	35
4.1.1	V-A charakteristiky	35
4.1.2	Impedanční spektroskopie	38
5	Závěr	42
6	Seznam použitých zdrojů	43
7	Seznam zkratk a symbolů	47

1 ÚVOD

Mezi tenkovrstvé organické tranzistory se řadí organický elektrochemický tranzistor a organický polem řízený tranzistor. Tyto tranzistory mají tři elektrody, řídicí, zdrojovou a odtokovou. Mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou je tzv. kanál, který je tvořen organickým polovodivým polymerem. Tímto kanálem prochází při zvoleném napětí proud, který lze ovlivňovat napětím přiloženým na řídicí elektrodu. Rozdíl mezi polem řízeným a elektrochemickým tranzistorem je dán strukturou. U elektrochemického tranzistoru je elektrolyt v kontaktu s vodivým kanálem, zatímco u polem řízeného tranzistoru je vodivý kanál ovlivňován prostřednictvím dielektrika. Častým materiálem pro tvorbu kanálu je poly(3,4-etyhedioxythiofen):poly(styrenulfonát) zkráceně (PEDOT:PSS). Pokud se tento polymer dostane do kontaktu s elektrolytem a je přiloženo napětí na řídicí elektrodu, dojde k elektrochemické reakci, která pak ovlivňuje procházející proud.

Organické tenkovrstvé tranzistory lze využít jako převodník na plynové senzory a biosenzory. V současné době je výzkum plynových sensorů zaměřen na zlepšení jejich vlastností, např. zlepšení výkonu, spolehlivosti a na jejich miniaturizaci. Za tímto účelem se hledají nové materiály a rozměry elektrod. Pomocí plynových sensorů můžeme detekovat např. množství kyslíku, různých typů oxidů, amoniaku i ethylenu. Existuje mnoho druhů plynových sensorů, patří sem např. elektrochemické, polovodičové oxidy kovů atd.

Mezi elektrochemické plynové senzory patří i plynové senzory na bázi iontových kapalin, které mají elektrolyt tvořen iontovou kapalinou. Iontové kapaliny mají mnoho výhod, např. možnost kombinace rozmanitých aniontů a kationtů, vysokou tepelnou stabilitu atd.

Tato práce se zabývá studiem elektrických a dielektrických vlastností dvou typů substrátů organických elektrochemických tranzistorů.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Tenkovrstvé tranzistory

Tranzistor je polovodičová součástka skládající se ze tří elektrod, které se nazývají zdrojová (S, source), odtoková (D, drain) a řídicí (G, gate) [1]. Tenkovrstvé tranzistory (OTFTs) jsou tranzistory založené na modulaci proudu přes tenký polovodivý organický film (OSC, organic semiconductor). Tyto tranzistory se používají např. v lékařské diagnostice, při sledování potravin, v plynových senzorech a k detekci chemických a biologických bojových látek, proto jsou na ně kladeny nároky, aby byly malé, přenosné a cenově přijatelné [2].

Výhodou těchto tranzistorů je možnost depozice organické polovodivé vrstvy pomocí nízkoteplotních procesů na různé druhy substrátů. Senzory obsahující tyto tranzistory lze miniaturizovat, takže je potřeba pouze velmi malého množství objemu pro detekci. Pro zvýšení citlivosti a selektivity můžeme pozměnit chemickou syntézu, morfologii nebo strukturu organického polovodivého filmu, a tím tedy i jeho chemické a fyzikální vlastnosti. Další možností je úprava pomocí kovalentní interakce, která umožní začlenit zvolený prvek přímo do polovodivého filmu, což pak zvýší specifickou interakci [2].

OSC film je π -konjugovaný organický polovodivý elektrický materiál a tvoří v OTFTs aktivní vrstvu [2]. Může být tvořen z oligomerů (2 až 10 jednotek monomerů) nebo z polymerů (11 a více jednotek monomeru). Film je tlustý několik desítek nanometrů a může být vytvořen pomocí několika metod, např. metodou rotačního nanášení (spin coating), sublimací (pevná látka se mění na plyn) nebo pomocí odlévání roztoků (solution casting). Též se může využívat materiálového tisku. Obvykle se jedná o lineární polykrystalický film tlustý několik stovek nanometrů [3].

S OSC aktivní vrstvou jsou v kontaktu dvě elektrody, a to zdrojová a odtoková. Tyto elektrody mohou být vytvořeny tepelným napařováním nebo pomocí materiálového tisku. Mezi nejlepší kovové materiály patří zlato, které má pracovní funkci nejbližší pracovní funkci organických materiálů vyznačujících se vodivostí typu p [3]. Mezi tyto dvě elektrody vkládáme napětí, které pak generuje proud procházející OSC filmem. Tento proud je měřen na odtokové elektrodě [2].

Třetí elektroda, nazývaná řídicí, může být z tvrdého nebo plastického materiálu, někdy též ze vstřebatelného, čehož se může využívat například v biosenzorech [3]. Tato elektroda ovlivňuje velikost procházejícího proudu mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou. Řídicí elektrodu můžeme využít ke spínání tranzistoru. Jestliže máme otevřený stav, prochází mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou vysoký proud, zatímco při uzavřeném stavu je procházející proud zanedbatelný. OSC vrstva má dle zvoleného materiálu vodivost elektronovou (typu n) nebo vodivost děrovou (typu p) [2].

OTFTs máme dvojího typu, a to organické polem řízené (OFET) a elektrochemické tranzistory (OEFT), které se mezi sebou liší strukturou [2].

2.1.1 OFET tranzistory

Zkratka OFET pochází z anglického organic field effect transistor, v překladu polem řízený tranzistor. Tento tranzistor patří mezi tzv. unipolární tranzistory, což znamená, že má pouze dva polovodičové přechody. Činnost tranzistoru zde není řízena proudem na řídicí elektrodě, ale napětím na ni vloženým, proto tedy název polem řízený tranzistor. Principem je řízení pohybu nábojů elektrickým polem, který probíhá v tzv. kanálu, a to pomocí elektronů (vodivost typu n) nebo děr (vodivost typu p). Unipolární tranzistory mají (na rozdíl od bipolárních) velký vstupní odpor, menší strmost a velmi malý zbytkový proud a jsou odolnější vůči změnám teplot a dopadajícímu ionizujícímu záření [1].

Řídicí elektroda je v tomto tranzistoru v kontaktu s dielektrikem, které je propojené s OSC filmem. Řídicí elektroda a dielektrikum by měly mít vysokou kapacitanci, aby uchovávaly vysokou dielektrickou konstantu [3].

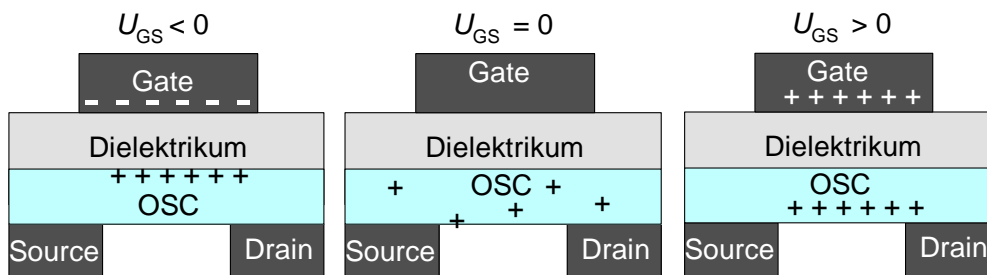
U OFET tranzistorů přikládáme mezi zdrojovou a řídicí elektrodu napětí U_{GS} a mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou napětí U_{SD} . Pokud jsou přiložena napětí, tak náboj urazí vzdálenost mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou, která se nazývá geometrická délka (L) a její šířka je dána geometrickou šířkou těchto dvou elektrod. Obě kovové elektrody (zdrojová a odtoková) jsou napojeny na OSC vrstvu a slouží u OSC s vodivostí typu p k injekci a akumulaci kladného náboje (u vodivosti typu n zase k injekci a akumulaci záporného náboje) [3].

FET tranzistor se při nulovém přiloženém napětí ($U_{GS} = 0$), tedy vypnutém stavu, nachází v akumulačním (sběrném) módu, OSC vrstva musí být velmi odolná a prochází v ní velmi malý proud I_{SD} [3].

Pokud má vrstva OSC vodivost typu p (díky dopování je v této vrstvě přítomno stopové množství kladných nábojů, děr), tak při zapnutém stavu je na počátku přiložené napětí mezi řídicí a zdrojovou elektrodou záporné ($U_{GS} < 0$) a protékající proud I_{SD} je v tomto případě nejvyšší. Řídicí elektroda musí být kapacitně spojena s OSC vrstvou pomocí dielektrické vrstvy. To pak umožňuje, že se při záporném napětí ($U_{GS} < 0$) na rozhraní dielektrická vrstva – OSC film hromadí a akumuluje kladný náboj (Obr. 1). Akumulace náboje na tomto rozhraní je řízena přiloženým napětím U_{GS} mezi řídicí a zdrojovou elektrodou, napětí U_{SD} ovládá putující proud I_{SD} mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou. Tedy napětí přiložené mezi řídicí a zdrojovou elektrodou (U_{GS}) generuje pole napříč dielektrickou vrstvou a pak vede k uspořádávání náboje v OSC vrstvě a mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou se utvoří vodivý kanál. Čím větší je pole přiložené pomocí záporného řídicího napětí, tím větší je hustota akumulace náboje, a tím větší prochází proud. Tento případ se nazývá akumulační provozní mód [3].

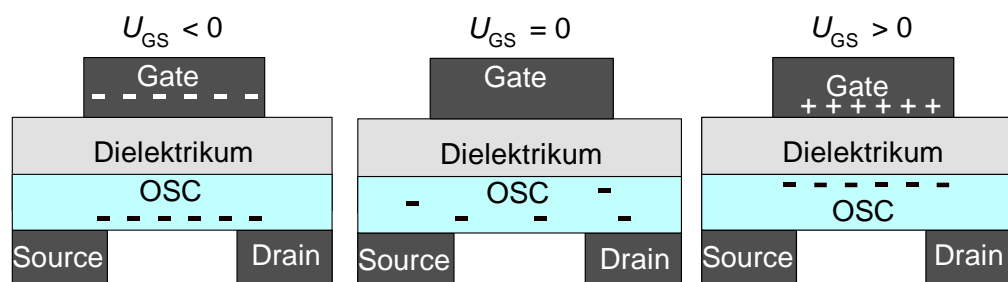
Pokud mezi řídicí a zdrojovou elektrodou přiložíme napětí $U_{GS} = 0$, nese se náboj v celém OSC filmu typu p (Obr. 1). Množství nábojů je ale menší než těch, které vznikly pomocí vloženého pole. Pohyb těchto nábojů je ovlivňován nečistotami a strukturálními defekty [3].

V případě, že přiložíme kladné napětí ($U_{GS} > 0$), dojde k tomu, že jsou kladné náboje odpuzovány dále od rozhraní (Obr. 1), teče tedy menší proud. Tento případ se nazývá úbytkový mód [3].



Obr. 1: Rozložení náboje v FET s organickou polovodivou vrstvou typu p v závislosti na U_{GS}

Jestliže máme n–typ OSC (dochází k akumulaci záporně nabitých elektronů, viz Obr. 2). Za kladného přiloženého napětí ($U_{GS} > 0$) se akumuluje elektrony na rozhraní dielektrikum – OSC vrstva a prochází proud (akumulační mód). Aby procházel v kanálu proud, musí být pole generované U_{GS} větší než pole generované podél kanálu (U_{SD}), toto se nazývá aproximace kanálů [3].

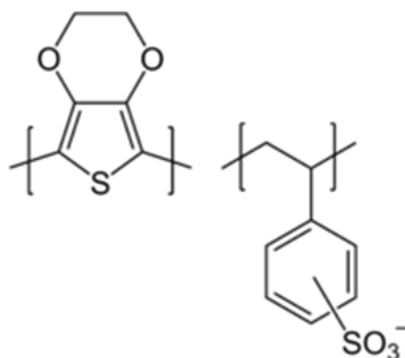


Obr. 2: Rozložení náboje v FET s organickou polovodivou vrstvou typu n v závislosti na U_{GS}

2.1.2 OECT tranzistory

Organické vodivé polymerní materiály se využívají v mnoha odvětvích, jako jsou organické světelné diody, fotovoltaika, displeje, plynové senzory, biosenzory a organické tranzistory. Často využívaným polymerním organickým materiálem je PEDOT:PSS, který se používá pro tvorbu funkčního kanálu v OECT tranzistorech [4].

Poly(3,4-ethyldioxythiofen):poly(styrensulfonyl), zkráceně PEDOT:PSS (struktura viz Obr. 3), je vodivý polymer, jehož výhodou je ekologická stabilita, dobré filmotvorné vlastnosti a schopnost měnit vodivost o několik řádů [4]. PEDOT:PSS má vlastnosti podobné kovům. V porovnání s pevnými iontovými vodiči je zde transport náboje umožněn zachytáváním volného náboje. Thiofenový kruh tvoří silně dopovaný π -konjugovaný systém. PSS se neúčastní přímo transportu náboje, ale tvoří templát k zadržování PEDOTu, zajišťuje filmotvorné vlastnosti a vyrovnává kladný náboj PEDOTu, takže tvoří stabilní soli [5].



Obr. 3: Struktura PEDOT:PSS

Vodivost (σ) vrstvy PEDOT:PSS je obvykle ovlivňována tvorbou uniformního tenkého filmu na nevodivý substrát. Rezistivita (ρ) je převrácenou hodnotou vodivosti a je dána násobkem tloušťky vrstvy (d) a stěnového odporu (R_{sq}), viz vztah (1):

$$\rho^* = \sigma^{-1} = R_{sq} d. \quad (1)$$

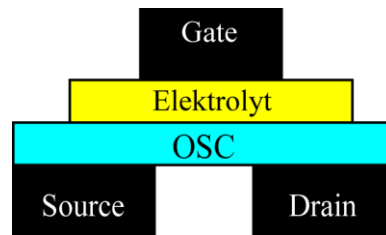
Vodivost PEDOT:PSS může být upravena pomocí změny poměru PEDOT:PSS, který ovlivňuje hustotu transportovaného náboje přes PEDOT:PSS. V komerčních produktech je poměr mezi 1:2,5 až 1:20. Přídavkem elektricky inertních složek, např. polyvinyl alkoholu dojde ke snížení vodivosti. Vodivost PEDOT:PSS v roztoku je ovlivňována morfologií tenkého filmu. Přídavkem ethylen glykolu nebo dimethyl sulfoxidu do roztoku PEDOT:PSS dojde ke změnám v morfologii filmu a následnému zvýšení vodivosti. Vodivost též můžeme ovlivnit pomocí změny pH, kdy nejvyšší hodnota je při pH = (0 – 3) [5].

Části konjugovaných polymerů mají schopnost být lehce oxidovány a redukovány. Frekvence transportu náboje závisí na energetické pozici, vzdálenosti a orientaci náboje. Vodivost je definována jako součin elementárního náboje (e), pohyblivosti nosičů náboje (μ) a hustoty nosičů náboje (n) dle rovnice (2), která platí jak pro materiály s elektronovou, tak i s děrovou vodivostí, kde index p značí děrovou a index n elektronovou vodivost [5]:

$$\sigma = e \mu_p n_p + e \mu_n n_n. \quad (2)$$

Organický elektrochemický tranzistor (struktura viz Obr. 4) je velmi slibným zařízením, protože umožňuje místní zesílení a dá se využít jako převodník biologických dějů. Je to tranzistor, který se též skládá ze tří elektrod: zdrojové, odtokové a řídicí. Zdrojová a odtoková elektroda je též propojena vodivým organickým materiálem, ve kterém je generovaný pomocí rozdílu potenciálů elektrický

proud. Proměnný potenciál přikládáný na řídicí elektrodu ovládá hodnotu procházejícího proudu pomocí dopování vodivého kanálu [6].



Obr. 4: Struktura OEET

OEET má nízké provozní napětí, pracuje v kapalném prostředí a je možno ho připravit pomocí jednoduchých výrobních procesů pro nízkonapěťové tranzistory, a to pomocí inkoustových tiskových metod, spin coatingu a síťotisku [7], vyrábí se tedy při nízkých teplotách. Jako substráty se využívají např. papír nebo PET (polyethylen-tereftalátová) fólie [4]. Též poskytuje vysokou citlivost snímání, je univerzální, má rychlou odpověď a umožňuje vysoké modulace proudu [6].

Existují dvě hlavní uspořádání OEET: vertikální a planární. Vertikální uspořádání je výhodné pro spínací aplikace, a to díky rychlé proudové I_{SD} odpovědi na kontrolní napětí U_{GS} , z důvodu co možná nejkratší vzdálenosti mezi řídicí elektrodou a kanálem, kterou musí urazit tloušťkou vrstvy elektrolytu. Pro výrobu vertikálního OEET může být např. použito flexibilních substrátů s elektrolytem tvořeným poly[(kvartérním imidazolium) chloridem], nebo textilních monofilamentů potažených PEDOT:PSS, při kterém dojde k vytvoření tranzistoru na křížení dvou potažených monofilamentech v přítomnosti elektrolytů [8]. Planární uspořádání se více používá při aplikaci senzorů, neboť může být přidáván elektrolyt/analyt na OEET strukturu až po jeho zhotovení. To umožňuje testování různých elektrolytů pro spínací aplikace OEET. Nevýhoda planárního uspořádání je větší vzdálenost mezi řídicí elektrodou a kanálem, což má za následek pomalejší reakci proudu I_{SD} na kontrolní napětí U_{GS} napětí [8]. Další možností na zlepšení výkonu OEET je změna geometrických rozměrů. Hlavní vliv na spínací parametry mají rozměry kanálu, vzdálenost mezi kanálem a řídicí elektrodou napříč elektrolytem. Odpor kanálu v on stavu (R_{ON}) je přímo úměrný rozměrům a odporu kanálu, proto musíme správně vybrat materiál kanálu, elektrolyt a rozměry uspořádání [8].

Jednoduché, planární OEET s PEDOT:PSS jsou schopny detekovat hladinu glukózy v lidských slinách. OEET mohou být též miniaturizovány do mikroměřítek, proto potřebují vysoko hustotní elektrody, kterých lze využít např. pro propojení s neurony, s mikrofluidními zařízeními nebo pro laboratoře na čipu. Díky využití odolných a univerzálních organických materiálů jsou OEET vhodné pro neinvazivní, dlouhodobé a kontinuální snímání. Polovodivý polymer obsahuje smíšenou iontovou a elektronovou vodivost [6].

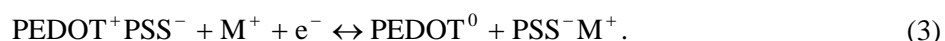
OEET patří do skupiny elektrolyt řídicích tranzistorů (electrolyte gated transistors, EGT), ve kterých je elektrolyt nedílnou součástí tranzistorů, díky tomu jsou kompatibilní s vodným prostředím. Dále sem patří již dříve zmíněný OFET tranzistor [6].

OEET se od OFET liší v rozhraní mezi kanálem a elektrolytem. V OEET máme aktivní polovodivou vrstvu, která je pokryta elektrolytem a ním je oddělena řídicí elektroda od aktivní vrstvy neboli kanálu, takže je umožněn pohyb iontů elektrolytu celým objemem kanálu. To je tedy základní rozdíl od OFET, který má aktivní vrstvu a řídicí elektrodu oddělenou pomocí izolátoru a analyt se tak dotýká pouze kanálu z aktivního polovodivého materiálu [6]. Též ale můžeme mít iontově citlivý OFET (ISO-FET), kde je elektrolyt, který je v kontaktu s izolátorem, tedy ionty z elektrolytu vytvoří na rozhraní izolátoru a kanálu vodivou dvojvrstvu pomocí nábojů (děr nebo elektronů), ale nemohou již kanálem migrovat [2], [6], [7]. Jak v případě OEET, tak i v případě OFET, může být aktivní vrstva v kontaktu s elektrolytem, který může vyvolat změnu v hustotě a pohyblivosti nosičů náboje, hustotě

pasti, změny v injekci náboje atd., což pak změní naměřené hodnoty I_{SD} , a tím tedy ovlivní odezvu senzoru [2].

U OFET je proud I_{SD} modulován pomocí polem řízeného dopování, tedy hustota nosiče náboje v organickém polovodivém materiálu je řízena řídicí elektrodou přes elektrické pole aplikované prostřednictvím izolační vrstvy, tzv. dielektrika. U OECT je proud I_{SD} modulován pomocí elektrochemického dopování, které mění vodivost kanálu pomocí elektrolytu. OECT má mnohem nižší provozní napětí než OFET, ale pomalejší spínací časy (v rozsahu milisekund nebo méně), z důvodu pohybu iontů z elektrolytu [2].

Principem OECT tranzistoru je modulace proudu tekoucího kanálem mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou přiložením napětí na řídicí elektrodu. Většinou pracuje v režimu spotřebovávání, kdy je kanál otevřený, tedy na řídicí elektrodu není přiloženo žádné napětí. Pokud ale na řídicí elektrodu přiložíme kontrolní kladné napětí, kanál se uzavře, a to díky tomu, že materiál PEDOT je dopovaný na vodivost typu p pomocí PSS. Změna vodivosti kanálu je závislá na použitém elektrickém potenciálu. Když je PEDOT:PSS v kontaktu s elektrolytem, dochází při vhodném elektrickém potenciálu k redoxní reakci, popsané rovnicí (3):



Ionty a elektrony jsou zapojeny do elektrochemické reakce [4]. Na počátku je PEDOT:PSS v oxidovaném stavu, je vodivý, téměř průhledný a nachází se v tzv. on stavu, kdy není přiložen žádný potenciál [4], [7]. Jestliže se dostane do kontaktu s elektrolytem a zároveň aplikujeme elektrický potenciál, dojde k elektrochemické reakci (3), kdy elektrolyt poskytne kationt M^+ , a tím umožní iontovou vodivost, tedy to, že se poskytnuté kationty M^+ volně pohybují v kanálu. Při kladném potenciálu dochází k další oxidaci PEDOT⁺, který se tím stane více vodivým [4]. Naopak při záporném potenciálu je PEDOT⁺ redukován a stává se tedy nevodivým PEDOT⁰, který má pak sytější barvu [4], [7].

Spínací charakteristiky OECT jsou závislé na rychlosti a účinnosti elektrochemické redoxní reakce, která probíhá na rozhraní mezi aktivním materiálem kanálu a elektrolytem, který překrývá řídicí elektrodu a tento kanál [7]. Hlavní parametry spínacích prvků jsou spínací poměr a spínací rychlost [4]. Spínací poměr (switching ratio, SR) je dán podílem I_{SD} proudu, tekoucího přes kanál v on stavu a I_{SD} proudu tekoucího přes kanál v off stavu (4)

$$SR = \frac{I_{DS_{on}}}{I_{DS_{off}}} . \quad (4)$$

Redoxní reakce je velmi závislá na vlastnostech elektrolytu, proto elektrolyty mají odlišný vliv na spínací vlastnosti OECT tranzistoru. Pokud se na řídicí elektrodu přikládá záporné napětí ($U_{GD} < 0$), je závislost $I_{SD} = f(U_{SD})$ lineární, při zvyšování přikládaného napětí postupně dochází k nasycení, tedy k saturaci proudu I_{SD} procházejícího mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou [4].

Při zápornějších hodnotách napětí přikládaného na řídicí elektrodu se jedná o otevřený on stav, kdy je odpor dán především odporem aktivního materiálu PEDOT:PSS. Při kladnějších napětích dochází k vyšší závislosti odporu na elektrochemické reakci, až dojde ke stavu off (uzavření), kdy je odpor OECT silně závislý na účinnosti elektrochemické reakce. Při přiložení kladného potenciálu totiž dochází k oxidačně redukčním procesům na rozhraní elektrolytu a vrstvy PEDOT:PSS. Při rovnováze dochází k redukci PEDOT:PSS a díky tomu k difúzi kationtů z elektrolytu a tím získáme nevodivý PEDOT⁰. Při záporném U_{GS} dojde k oxidaci a aktivní materiál se změní z nevodivého PEDOT⁰ na vodivý PEDOT⁺. Pomocí záporného napětí U_{GS} tedy můžeme reoxidovat kanál a převést ho zpět do on stavu. Kvůli difúzi kationtu M^+ mimo rozhraní elektrolytu a kanálu, směrem k odtokové elektrodě, trvá reoxidace déle než redukce, tedy doba, kterou OECT stráví v OFF stavu je delší, ale jeho trvání je závislé na volbě elektrolytu [4].

Tenkovrstvé tranzistory mají moderní využití zejména v biosenzorech a plynových senzorech.

2.2 Biosenzory

Biosenzor se skládá z receptoru, který je tvořen biologickou substancí (např. enzymem, protilátkou nebo mikroorganismem) a převodníkem, který převádí chemickou nebo fyzikální změnu doprovázející biologickou reakci na změnu elektrického signálu. Jako převodník může být použit např. organický palem řízený tranzistor (OFET) a organický elektrochemický tranzistor (OECT). Výhodou biosenzorů je rychlá detekce [9].

OFET a OECT biosenzory jsou uznávaná a slibná elektrická zařízení na odhalování různorodých biologických molekul v rozvoji diagnostiky a zdravotní péče. Tyto biosenzory jsou schopné jednoduše a specificky odhalit DNA hybridizaci, viry, interakce na úrovni jedné buňky a molekuly a biomarkery proteinů. Zajímavé na těchto biosenzorech je to, že umožňují velmi rychlou, citlivou (srovnatelnou s povrchovou plazmovou rezonancí) a label free (bez označení) detekci, dále pak, že OTFTs tranzistory jsou levné a na tomto biosenzoru jsou integrované na miniaturizovaném přenosném systému. Proto je o ně velký zájem zejména v mikro a nano technologických aplikacích. Biosenzory jsou citlivé na vnitřní elektrický náboj molekuly, ale někdy se stává, že detekovaná molekula má nízkou hustotu náboje. V tomto případě nastává problém, neboť detekce velmi závisí na elektrickém poli, které vzniká při vazbě nabitě molekuly na snímací povrch, proto je pak třeba zvýšit schopnost detekce používaného biosenzoru [10], [11].

U OTFTs biosenzorů je povrch řídicí elektrody modifikován biomolekulární vrstvou (pomocí bio rozpoznávacích materiálů), která slouží jako receptor. Když se adsorbují biomolekuly analytu, změní se napětí na řídicí elektrodě a proud procházející mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou. Modifikace povrchu řídicí elektrody může být např. pomocí imobilizace sondy nebo receptoru. Jednou z možností je využití vzniku samouspořádací monovrstvy (SAM), např. aminosilanová nebo thiolová monovrstva [10].

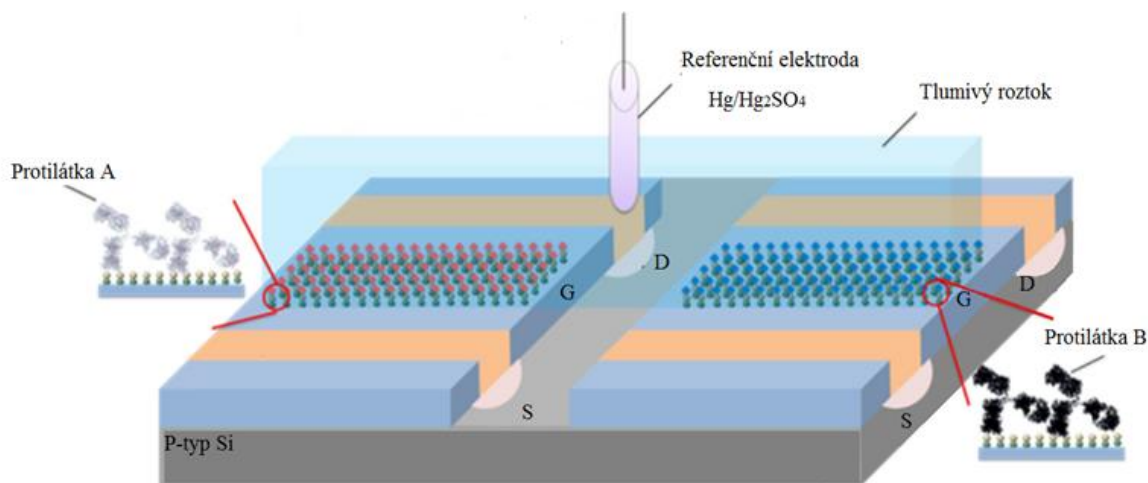
2.2.1 Využití

OFET tranzistory se dají využít např. jako biosenzory pro detekci nádorových markerů nebo pro detekci prionů; OECT tranzistory např. jako dopaminový nebo glukózový biosenzor. Tyto příklady senzorů jsou uvedeny níže.

Detekce nádorových markerů pro diagnostiku rakoviny plic

FET biosenzory se dají využít např. pro detekci nádorových markerů pro odhalení rakoviny plic. Rakovina plic je dvojího typu, a to nemalobuněčná rakovina plic (NSCLC) a malobuněčná rakovina plic (SCLC). Jejich rozlišení je důležité, protože se každá léčí jiným způsobem. NSCLC se léčí chirurgicky a její detekce je možná pomocí cytokeratinového fragmentu 21-1 (CYFRA 21-1), zatímco SCLC se léčí ozařováním a pro její diagnostiku se využívá detekce neuron specifickou enolázou (NSE). Proto se zkoumá zapojení dvou FET na tvorbu biosenzoru, který by byl schopný detekovat oba tyto případy, tedy biosenzor skládající se ze dvou FET tranzistorů, kde by jeden z nich měl protilátku pro CYFRA 21-1 a druhý protilátku na NSE [10].

Cheng, Hideshima a kol. ve své práci připravili takový biosenzor (Obr. 5). Obsahuje FET s řídicí elektrodou tvořenou z modifikovaného oxidu křemičitého (SiO_2), která má vysoký stupeň chemické odolnosti. Velikost řídicí elektrody je 10 μm (délka) na 1000 μm (šířka). Modifikace SiO_2 povrchu je pomocí APTES (3-aminopropyltriethosilan) SAM (monovrstva vzniklá samouspořádáním) a jako síťovadlo se používá glutaraldehyd (GA). S takto modifikovaným povrchem pak za pokojové teploty reaguje protilátka CYFRA 21-1 a protilátka NSE. Pro zabránění nespecifických adsorpcí na imobilizované molekulární sondy (povrch biosenzoru) se FET promývá fosfátovým pufrům (PBS) nebo se ponoří na 60 minut do roztoku hovězího sérového albuminu (BSA). Detekce pak probíhá tak, že se CYFRA 21-1 (nebo NSE) specificky naváže na svou protilátku [10].

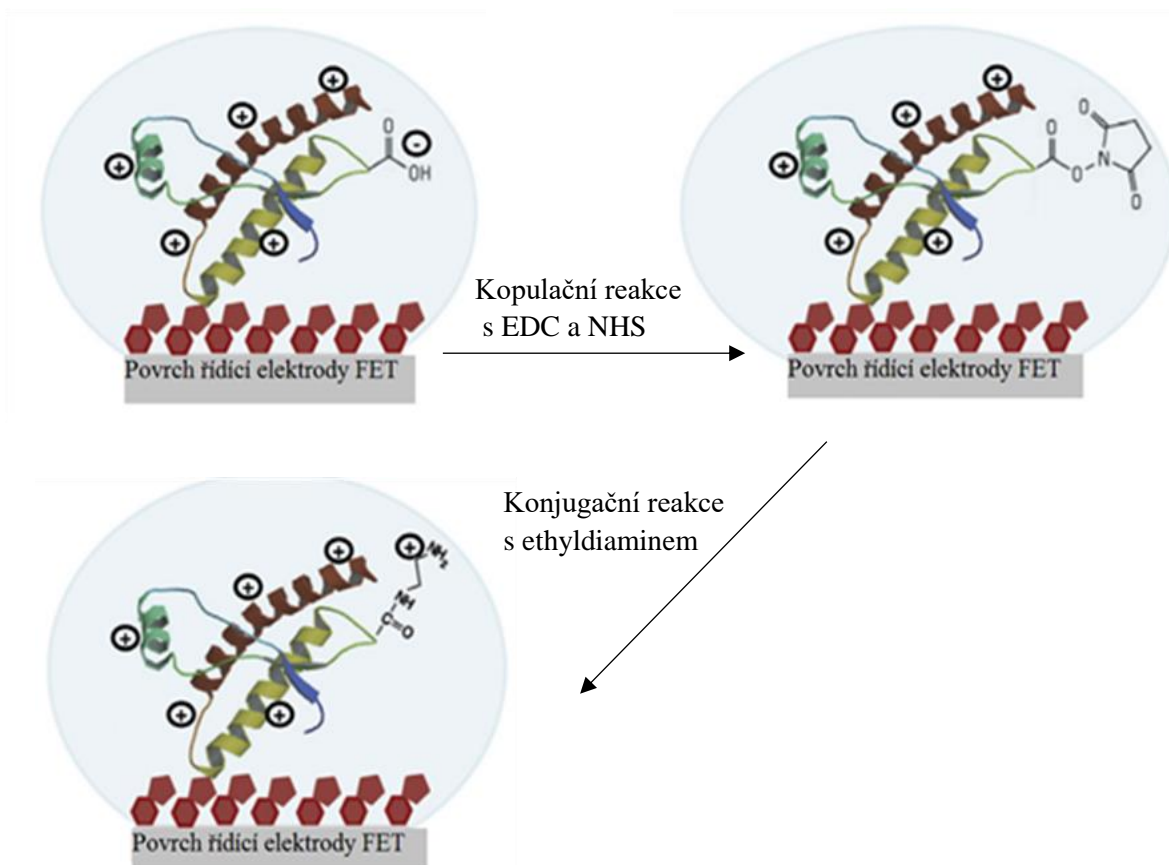


Obr. 5: Senzor pro detekci biomarkerů rakoviny plic – upraveno z [10]

Biosenzory pro detekci prionů

FET biosenzory se též dají použít na odhalení prionů na základě proteinové konjugace. Prion je infekční a přenosný protein, který způsobuje neurodegenerativní poruchy. Někdy je obtížné detekovat proteiny z důvodu nízké hustoty náboje. Proto Wustoni, Hideshima a kol. ve své práci navrhli techniku na zvýšení nábojů proteinové sítě pomocí chemické modifikace se specifickými bočními řetězci z proteinových zbytků. Chemická modifikace může být např. pomocí kladně nabitých bočních řetězců proteinových zbytků (např. lysin a arginin) použitím acylace a glykosylace. V této práci navrhli unikátní biosenzor s dvojitým ligandem, který zvyšuje hodnotu odpovědi FET biosenzoru na detekci prionových proteinů [11].

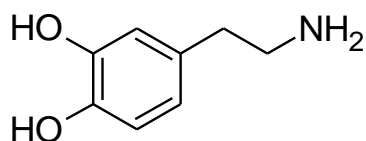
U tohoto biosenzoru se nejprve na povrch řídicí elektrody imobilizuje thiamin, a to pomocí samoorganizačního činidla pro vznik monovrstvy APTES (3-aminopropyltriethosilan) SAM, síťovacího činidla glutaraldehydu (GA) a molekuly thiamin hydrochloridu. Takto modifikovaný povrch slouží jako receptor. Na thiamin se následně specifickou adsorpcí navážou prionové proteiny (Obr. 6), které jsou následně ponořeny do reagentů pro jejich modifikaci, N-hydroxysukcinimidu (NHS) a 1-ethyl-3(3-dimethylaminopropyl)karbodiimid hydrochloridu (EDC). Poté se tyto proteiny promyjí roztokem EDC a fosfátovým pufrém (PBS). Závěrečnou částí chemické modifikace je konjugace proteinů s ethylen diaminem, která již probíhá na povrchu řídicí elektrody a dojde ke konverzi aniontové skupiny na kationtovou, tedy ke kladnému nabití proteinů. Poté se celý povrch řídicí elektrody propláchne ve fosfátovém pufru a povrchově aktivní látce Tween 20 (T20), což zabrání nespecifickým adsorcím. Takto připravený biosenzor (Obr. 6) dokáže detekovat již velmi malé množství prionů, tedy je pomocí něj možno brzy diagnostikovat a rychle zahájit léčbu [11].



Obr. 6: Příprava biosenzoru – upraveno z [11]

Dopaminový senzor

Dopamin (Obr. 7) je neurotransmitter, který má důležitou roli ve funkci centrálního nervového systému, ledvin, hormonálního a kardiovaskulárního systému. Nerovnováha nebo dysfunkce dopaminového neuronového procesu může mít za následek různé neurologické onemocnění, jako je spací porucha, porucha příjmu potravy, Parkinsonova choroba a návykové chování spojené s užíváním drog. Klinická koncentrace dopaminu je velmi nízká, v plazmě je v řádech nM, v moči v řádech μM a v adrenalinové chromafinní buňce dokonce fM, proto je pro detekci dopaminu v biologických systémech zapotřebí velmi rychlé a citlivé detekce. Mezi využívané analytické metody patří vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC), hmotnostní spektroskopie (MS) a elektrochemická detekce. Výhodou HPLC a MS je schopnost velmi nízkých detekčních limitů, ale bohužel jsou nepřenositelné a drahé. Vědci se snaží o vývoj elektrochemické analytické techniky, neboť je nízkonákladová, snadno ovladatelná, má vysokou citlivost, rychlou odezvu a lze ji miniaturizovat. Pro detekci dopaminu se může používat např. FET tranzistorů na bázi polykrystalických nanovláken, tranzistorů v label free vysoce citlivé detekci biomolekul (antigen-protilátka, DNA, protein a enzym). Další možností je využití OECT na bázi PEDOT:PSS, které jsou využívány jako vysoce citlivé senzory pro stanovení koncentrace glukózy, imunosenzory a byly též integrovány v mikrofluidních systémech pro více analytové biosenzory [12].



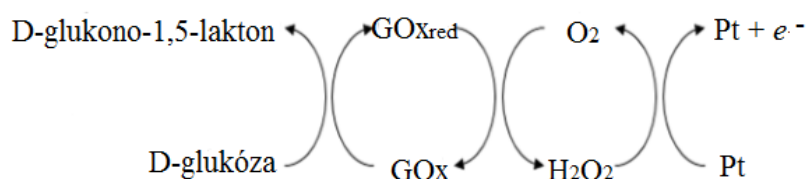
Obr. 7: Struktura dopaminu

Tang a kol. ve své práci sestavili OECT dopaminový senzor, jehož citlivost závisela na řídicí elektrodě a provozním napětí. Tento OECT senzor byl založený na materiálu PEDOT:PSS. Ve své práci vyzkoušeli několik materiálů pro tvorbu řídicí elektrody (grafit, zlato, platina a modifikovaný grafit a platina pomocí uhlíkových hybridů tvořeného z nanotrubic (MWCNT) a chitosanu (CHIT). Pro tvorbu tohoto senzoru byl použit skleněný substrát. Zdrojová a odtoková elektroda byly ze zlata a byly deponovány na stínící masku pomocí tepelného napařování. Kanál tvořený PEDOT:PSS byl nanášen pomocí rotačního nanášení (spin coating). Ve své práci zjistili, že nejvyšší citlivost a limit detekce (< 5 nM) poskytuje řídicí elektroda z platiny. Tento senzor umožňuje detekci dopaminu v plazmě a v moči [12].

Glukózový senzor

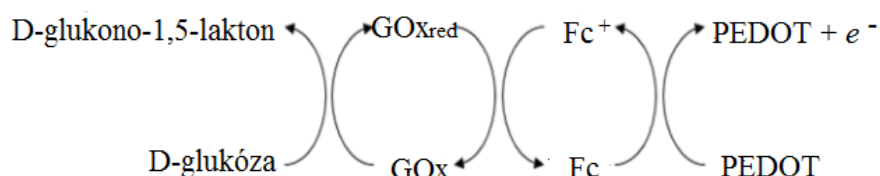
V dnešní době velké množství lidí trpí cukrovkou, proto se vědci zabývají výrobou levnějších glukózových senzorů, které by nahradily variantu, při které se pacienti musí píchnout do prstu. Je snaha o vyvinutí neinvazivního měření glukózy vyskytující se ve slinách, ale pro toto měření je nutné dosáhnout podstatně nižších detekčních limitů (0,008 – 0,21 mM) [13].

Běžné glukózové senzory jsou založeny na elektrochemické detekci na pracovní elektrodě (obvykle z platiny), která je pokryta gelem obsahujícím glukóza oxidázu (GOx). Tyto senzory měří množství produkovaného peroxidu vodíku, který pomocí enzymu glukóza oxidázy převádí glukózu na glukolakton a současně se enzym glukóza oxidáza redukuje a cyklus se produkuje zpět peroxid vodíku. Následující oxidace je katalyzována na platinové elektrodě a měřený proud je pak úměrný koncentraci glukózy (viz Obr. 8). Platinová elektroda je nákladná, proto je snaha o její nahrazení jiným materiálem [13].



Obr. 8: Elektrochemická detekce glukózy na platinové elektrodě – upraveno z [13]

Shim a kol. ve své práci popisují glukózový senzor, který je založen na OECT a kanál i všechny tři elektrody (zdrojová, odtoková a řídicí) jsou zde tvořeny z vodivého polymeru PEDOT:PSS. Redoxní pár kyslík/peroxid vodíku (O₂/H₂O₂) je zde nahrazen párem ferrocen ([bis (n⁵-cyklopentadienyl) železo]) a ferrocenový iontový pár (Fc)/(Fc)⁺ (viz Obr. 9). Díky nízkému redoxnímu potenciálu tato dvojice převádí elektrony od redukováného enzymu k pracovní elektrodě. Tento senzor byl vyroben na skleněném substrátu, byly připraveny dva pruhy PEDOT:PSS se vzdáleností mezi pruhy 5 mm, jeden z nich sloužil jako kanál a jeho okraje jako zdrojová a odtoková elektroda, druhý pruh tvořil řídicí elektrodu. Tento senzor může být využit k detekci glukózy až do řádu mikro molů, což je kompatibilní s úrovní v lidských slinách [13].



Obr. 9: Elektrochemická detekce glukózy na elektrodě z PEDOT:PSS – upraveno z [13]

Další možností stanovení glukózy v lidských slinách je vytvoření OECT s vrstvou iontové kapaliny (IL). Touto strukturou se zabývali Yang a kol. Vrstva iontové kapaliny zde překrývá aktivní plochu OECT a používá se jako zásobárna pro enzymy a mediátory. Roztok obsahující analyt se mísí

s iontovou kapalinou a pak interaguje s OECT převodníkem. Důležité je, aby IL smáčela film tvořený PEDOT:PSS, aby mohlo dojít k průchodu mediátorů a enzymů přes aktivní oblast senzoru. Iontové kapaliny také musí být mísitelné s vodným roztokem, který nese analyt. V této práci použili jako nosič analytu fosfátový pufrový fyziologický roztok (PBS). Jako iontovou kapalinu vybrali triisobutyl(methyl)-fosfónium tosylát ([P1,4,4,4][Tos]). Na skleněný nosič byly za použití fotolitografie nanoseny dva rovnoběžné PEDOT:PSS pruhy, které byly široké 100 μm a 1 μm , širší byl využit jako kanál a užší jako řídicí elektroda. Na povrch kanálu byla nanosená monovrstva tvořená tridekafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooktyl trichlorosilanem (FOTS), tak aby zůstal odkryt pouze malý prostor kanálu a řídicí elektrody. Na odkrytý prostor bylo umístěno malé množství iontové kapaliny (1,43 ml), obsahující enzym glukóza oxidáza (500 jednotek na ml) a mediátor tvořený ferrocen [bis(η^5 -cyklopentadienyl) železo] (10 mM). Poté byl přidán roztok glukózy v PBS a ten se smíchal s roztokem iontové kapaliny. Tento senzor byl schopný detekovat glukózu v koncentračním rozmezí od 10^{-7} M až do 10^{-2} M [14].

2.3 Plynové senzory

Plynové senzory jsou vyvíjeny již po mnoho let. Kvůli zlepšení jejich vlastností, jako je výkon, životnost, spolehlivost, snížení nákladů a zmenšení velikostí, se v průběhu let mění jejich vzhled, přesněji rozměry a materiály elektrod a druhy membrán [15]. Některé technologie plynových senzorů dospěly do bodu, který již umožňuje neinvazivní využití v každodenním životě, a to v biomedicíně, bezpečnosti a automobilovém průmyslu. Bohužel je zatím pouze málo plynových senzorů, které jsou stabilní, spolehlivé s vysokou citlivostí a selektivitou, použitelných v drsných (tepelně a tlakově náročných) podmínkách. Proto se mnoho pracovišť v dnešní době zabývá výrobou robustních a levných senzorů. Tyto senzory lze rozdělit na několik druhů, například elektrochemické, polovodičové oxidy kovů, s povrchovou akustickou vlnou, na bázi termistorů a jiné [16].

2.3.1 Elektrochemické plynové senzory

Elektrochemické plynové senzory patří mezi nejslibnější uspořádání dosahující nízkých výkonů a nejnižších cenových nákladů, aniž by se musely obětovat vlastnosti, jako jsou citlivost a selektivita. Jsou obecně založeny na měření změn, vlastností na rozhraní elektroda a elektrolyt, ke kterým dochází z důvodu interakcí s plynem, například kyslík (O_2), oxid siřičitý (SO_2), oxid dusičitý (NO_2), sulfan (H_2S), ozón, formaldehyd atd. [16].

Tyto senzory se dělí na dva typy, a to na ampérometrické a potenciometrické senzory. Ampérometrické v porovnání s potenciometrickými vykazují vysokou citlivost, široké detekční rozmezí a rychlé doby odezvy, neboť měří proud při redoxní reakci analytu na povrchu elektrody (pracovní), která je v kontaktu s elektrolytem, a to buď na fixním, nebo variabilním potenciálu [16]. Potenciál se nastavuje pomocí potenciostatu a sleduje se rozdíl potenciálů mezi pracovní a srovnávací elektrodou. Obě tyto elektrody zasahují do elektrolytu. Elektrolyt může být kapalný, gelový nebo pevný polymer [16]. Pracovní elektroda je z ušlechtilého kovu a je schopna udržet elektrolyt a zároveň je porézní, tudíž může docházet k tomu, že plyn difunduje na rozhraní elektroda a elektrolyt [17].

Použité elektrody jsou rozmanité, liší se hlavně konstrukcí, elektrodovým potenciálem a výběrem membrány. Díky tomu lze získat selektivitu pro různé plyny (například pro O_2 , CO_2 atd.) [17]. Konstrukce také významně ovlivňuje velikost, cenu a vlastnosti, jako je selektivita, stabilita a citlivost. Elektrolyty musí splňovat mnoho požadavků. Je nutné, aby byly efektivním přenašečem náboje, měly dobrý kontakt na elektrodách, a aby byly schopny rozpouštět části reaktantů a produktů umožňující transport hmoty, při stabilních chemických a fyzikálních podmínkách při provozu senzoru. Většina plynových senzorů má elektrolyty na vodné, kapalné bázi, tudíž je zde riziko, že z důvodu těkavosti dojde k vymizení rozpouštědla. Ampérometrické senzory využívají i pevné elektrolyty (například perfluorosulfonát, Nafion). Výhodou pevných elektrolytů je to, že nedochází k vypařování

rozpouštědla, bohužel ale nedosahují dostatečné elektrické vodivosti (za pokojové teploty), protože mají nedostatečný elektrický náboj nebo slabou iontovou pohyblivost, nebo obojí [16].

Máme dva typy elektrodových systémů. Dvou a tří elektrodové. Ve tříelektrodovém uspořádání je pracovní, srovnávací a pomocná elektroda. Srovnávací (referenční elektroda) má neměnný potenciál a využívá se k udržení známého elektrického potenciálu na pracovní elektrodě. Sensor je navrhnut tak, aby byla velikost proudu, způsobená elektrochemickou reakcí analytu, přímo úměrná koncentraci analytu ve snímaném plynu [17].

Analyzovaný plyn je většinou dodáván na pracovní elektrodu pomocí čerpadla nebo difúzního systému. Hlavním problémem je získat reprezentativní vzorek z prostředí [17].

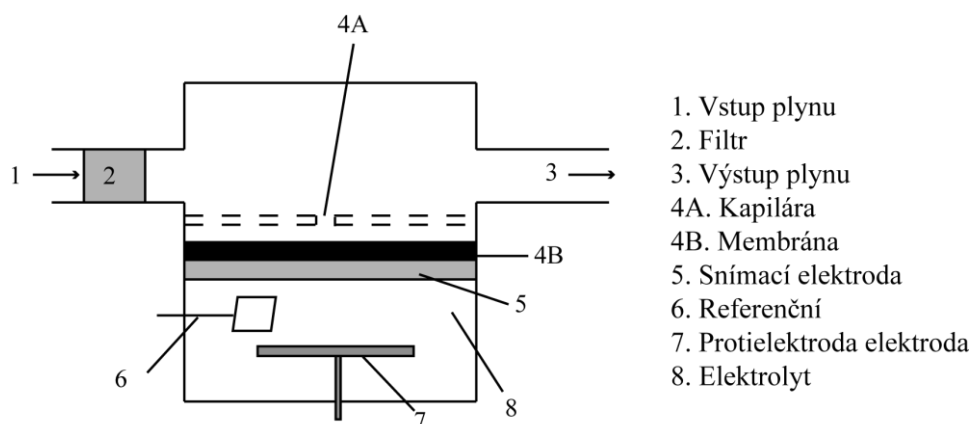
Pracovní elektroda je často chráněna membránou, která zpomaluje difúzi nežádoucích plynů a snižuje průtokovou rychlost. Rychlost přestupu hmoty je ve většině případů hlavním faktorem limitujícím výstupní proud na plynovém senzoru [17].

Pomocná elektroda slouží jako proti-elektroda k pracovní elektrodě, uzavírá elektrochemický článek, a to v takovém uspořádání, aby docházelo k minimálním chemickým změnám senzoru [17].

Dvou elektrodový systém je běžný pro detekci O₂ a CO. Proti-elektrodou zde není pomocná elektroda, ale pouze referenční [17].

Elektrolyt musí být pečlivě vybrán, aby efektivně přenášel ionty, rozpouštěl analyt a podporoval reakce na referenční a měrné elektrodě. Dále aby udržoval stabilní potenciál na referenční elektrodě a byl kompatibilní s materiálem, z něhož jsou vyrobeny elektrody. Elektrolyt se často odpařuje a dochází tedy k jeho rozkladu, což se často projeví signálem na senzoru. Je to negativní jev, který se řeší výběrem vhodnějšího elektrolytu pro dané podmínky [17].

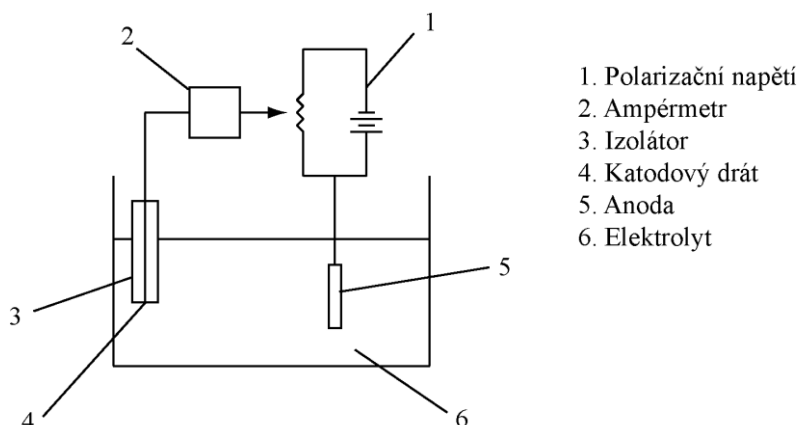
Ampérometrický plynový sensor se může skládat z šesti hlavních částí (viz Obr. 10): filtr, membrána nebo kapilára, pracovní elektroda, elektrolyt, pomocná elektroda a referenční elektroda. Každá část, geometrie a materiály mají vliv na vlastnosti a výkon finálního senzoru [17].



Obr. 10: Ampérometrický plynový sensor – upraveno z [17]

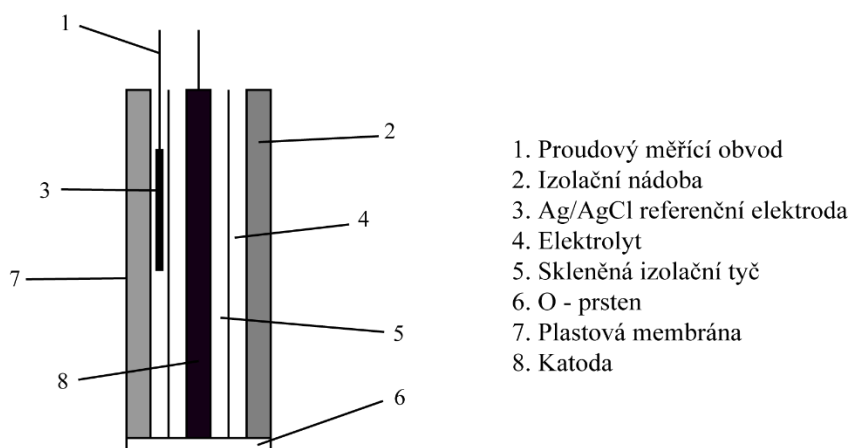
Clarkův sensor

Clarkův sensor je planární a pokrytý membránou. Patří mezi nejvíce používané senzory. Může být jak dvou, tak tří elektrodový. Prvně byl navrhnutý pro měření fugacity kyslíku v medicínských aplikacích. Na Obr. 11 je schéma tohoto senzoru. Skládá se z nádoby, ve které je elektrolyt a do něj je zanořena anoda a katoda. Vnější obvod se skládá ze zdroje napětí a měřiče proudu, který prochází mezi dvěma elektrodami [17].



Obr. 11: Clarkův senzor – upraveno z [17]

Plynově propustná membrána odděluje elektrolyt od vzorku kyslíku. Rozpuštěné molekuly kyslíku dorazí k záporně nabitě elektrodě (katodě) a redukují se na ní, v důsledku čehož začne procházet elektrický proud. Velikost proudu je přímo úměrná koncentraci kyslíku v plynu zkoumaného vzorku. Tato elektroda je na Obr. 12. Membrána je na konci elektrody, takže mezi ní a elektrodou dojde k vytvoření tenké vrstvy elektrolytu (tloušťka $5\ \mu\text{m} - 15\ \mu\text{m}$). Vhodné materiály membrány jsou teflon, polyethylen, polypropylen a Mylar. Polypropylen a polyethylen jsou velmi často používány, protože mají konstantní propustnost pro kyslík i za přítomnosti vody a jsou dobrými elektrickými izolátory. Tloušťka těchto membrán je $(20 - 25)\ \mu\text{m}$. Referenční elektrodou je nejčastěji stříbro, přesněji chlorid stříbrný a elektrolyt je typický roztok pufru s příměsí chloridu sodného, aby se docílilo konstantního potenciálu referenční elektrody. Elektrolyt také může být z roztoku chloridu draselného, ke kterému se přidá glykol, který pak zabrání zamrznutí elektrolytu při průmyslových aplikacích. Mohou být také přidána gelovací činidla. V medicínských aplikacích je pH elektrolytu rovno 7 a celý systém je v termostatu při teplotě $37\ ^\circ\text{C}$, aby se měřilo za tělesných podmínek [17].



Obr. 12: Plynově propustná membrána – upraveno z [17]

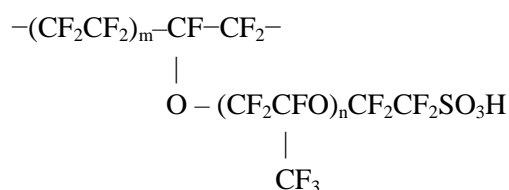
Plynově difúzní elektroda

Plynově difúzní elektroda je dalším příkladem elektrochemického plynového senzoru a je semihydrofobního typu. Tyto elektrody se připravují tak, že se smíchá teflonová emulze s ušlechtilým kovovým práškem katalyzátoru a poté se směs rozprostře na kovový drát nebo na hydrofobní porézní film nebo hydrofilní pevnou polymerní elektrolytovou (solid polymer electrolyte, SPE) membránu. Výsledná plynově difúzní elektroda se skládá z velmi propojených plynově porézních matic, kanálků elektrolytů, elektricky vodivých cest a z elektro-katalytického povrchu. Jsou dostatečně porézní pro efektivní pronikání plynů, jsou dobrými elektrickými vodiči a jsou dostatečně hydrofilní, aby se

vytvořil těsný kontakt s elektrolytem a došlo k elektrochemické reakci plynu. Hodí se je použít, pokud je kinetika elektrochemické reakce velmi pomalá (např. oxidace uhlovodíků) [17].

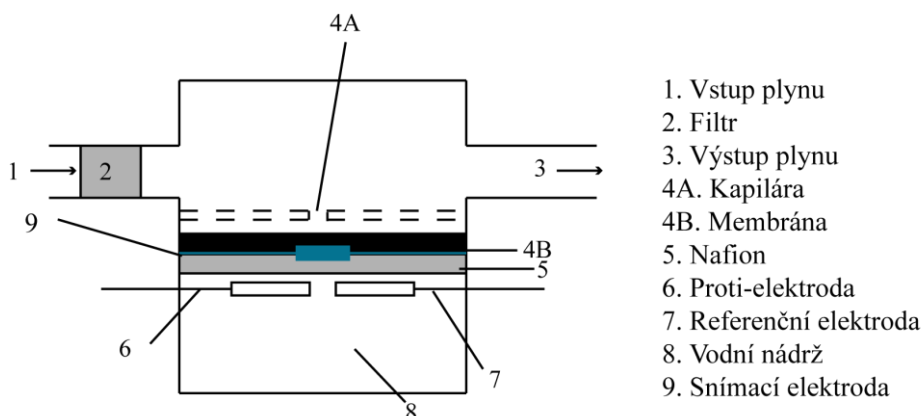
Volné elektrolytové senzory využívají teflonově vázané plynově difúzní elektrody. Pomocná a referenční elektroda jsou často svislé a leží na opačných koncích komory s elektrolytem. Větrací plynová komora pro pomocnou a referenční elektrodu zajišťuje konstantní referenční potenciál. Na pracovní a referenční elektrodě může také docházet k reakcím nebo tvorbám plynu, jako je tvorba nebo redukce kyslíku. Jindy může být pro pomocnou a referenční elektrodu použita dvojice kov/oxid kovu, například Pb/PbO nebo kov/halogenid kovu, např. Ag/AgCl. Plynově difúzní elektrodou je pak pouze pracovní elektroda. Referenční Pt/vzduch je díky své velikosti, referenčnímu potenciálu, stabilitě a tvrdosti využívána v průmyslových senzorech a často se využívá ve tří-elektrodových senzorech. Výhodou volných elektrolytových sensorů je vysoká pufrová kapacita elektrolytu, která přispívá k udržení konstantního složení a pH elektrolytu po dlouhou dobu analýzy. Plynově difúzní elektroda je stabilnější, pokud je v kontaktu s volným elektrolytem. Na pórech měrné elektrody ale může dojít ke změnám (odvlhčování, karbonizace, pH změny). Při karbonizaci zásaditého elektrolytu dojde k vysrážení krystalů a poklesu hydrofobního charakteru elektrody, proto se raději pro elektrolyty používají kyselé nebo neutrální soli [17].

U sensorů s volným elektrolytem může docházet ke ztrátám elektrolytu, proto se hledá řešení na stabilizaci elektrolytu, např. pomocí porézní matrice nebo gelu. Mezi zatím nejúspěšnější pokusy patří použití sensorů s pevnými polymerními elektrolyty. Membránou pro elektrolyt je zde Nafion. Nafion je kopolymer polytetrafluoru-ethylenu (PTFE) a polysulfonidvinyl-etheru. Sulfoskupiny jsou chemicky navázané na perfluoro uhlovodíkovou páteř (viz Obr. 13). Za působení vody dojde k solvataci sulfoskupin, je zde zvýšená pohyblivost protonů a Nafion se přemění na kyselý elektrolyt [17].



Obr. 13: Struktura Nafionu – upraveno z [16]

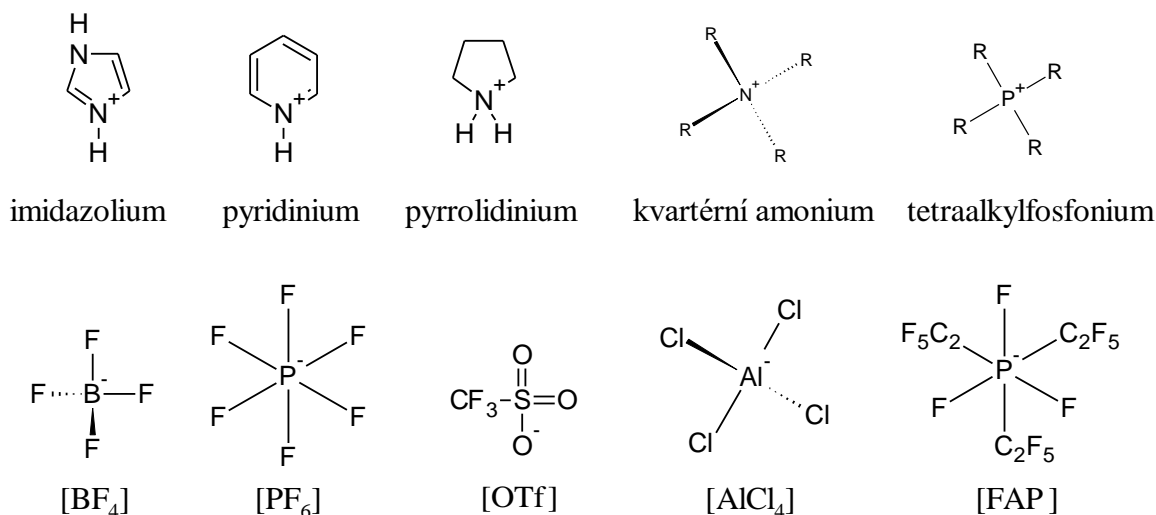
Tenká vrstva Nafionového filmu se používá jako elektrolyt i jako podpora struktury elektrod. Elektrody se mohou skládat z vysoké kovové práškové vrstvy s určitou formou sběrače proudu, připojeným tepelnými nebo chemickými vazebnými technikami na Nafionový substrát (Obr. 13). Aby elektroda byla funkční, je potřeba, aby byl přesný kontakt částic katalyzátoru a pevné polymerní membrány. Kontaktní povrch lze zlepšit například impregnací katalytické vrstvy Nafionovým roztokem nebo tvorbou krystalů vzácného plynu na povrchovou vrstvu membrány. Rozhraní vzácný kov/Nafionová membrána je velmi stabilní, ale musí se kontrolovat působení vody na membránu, přelití nebo vysušení elektrody s membránou. Vysušení nebo převlhčení ovlivňuje vodivost SPE membrány, pokrytí a tloušťku kapalného filmu na povrchu katalyzátoru, což následně vede ke zhoršení analytických vlastností měrné elektrody. Obvykle se přidává vodní nádrž, která udržuje konstantní vlhkost systému (viz. Obr. 14) [17].



Obr. 14: Struktura SPE senzoru – upraveno z [17]

Elektrochemické plynové senzory na bázi iontových kapalin

Jako elektrolyt se v elektrochemických plynových senzorech může mimo jiné využívat iontových kapalin (ionic liquid, IL). Iontové kapaliny jsou rozpouštědla, která jsou v kapalném stavu většinou i za pokojové teploty. Skládají se z iontů, obsahují tedy kation i anion a jejich příklady jsou uvedeny na Obr. 15. Velikost iontů a nízký stupeň symetrie snižují teplotu tání [18]. Některé IL jsou netoxické a biokompatibilní a mohou tedy sloužit k monitorování potravin [19]. Iontové kapaliny mají zanedbatelný tlak par, široký potenciál okna, vysokou tepelnou stabilitu a dobrou vnitřní vodivost, a proto jsou využívány jako alternativní elektrochemická rozpouštědla [20]. Jsou to výborná rozpouštědla, která umožňují různé typy interakcí s roztoky, a to vodíkové vazby, π - π interakce, dipólové a iontové interakce. V individuálních IL roztocích může být současně více typů interakcí, ale výsledné vlastnosti závisí na dominantní interakci. Díky jejich syntetické flexibilitě mohou být přizpůsobovány a mají širokou chemickou a strukturní rozmanitost, která umožňuje jejich vysokou selektivitu. Funkcionalizované iontové kapaliny slouží jako rozpouštědla a materiály pro konkrétní aplikace [21].



Obr. 15: Příklady iontů tvořící iontové kapaliny

Iontové kapaliny jsou za pokojové teploty slibnými elektrolyty v elektrochemických plynových senzorech [19]. IL elektrolyty je možno díky jejich pozoruhodně nízké těkavosti využívat i v extrémních podmínkách, tedy za vysoké teploty a tlaku, kde se nedají z důvodu těkavosti použít tradiční rozpouštědla. Mají o 1 až 2 řády vyšší viskozitu než tradiční rozpouštědla, což bohužel zpomaluje transport hmoty, a senzory s IL mají pomalejší odezvy [20]. Jedná se nízkoproudové

senzory. Díky tomu, že mají zanedbatelný tlak par, nedochází k jejich odpařování z tenkých filmů [19]. Jsou vhodné pro tvorbu vrstvy a pro detekci hořlavých těkavých organických sloučenin (VOCs), protože IL snižují riziko spojené s bodem vzplanutí a snižují hořlavost [21]. Pomocí elektrochemických senzorů s IL jako elektrolytem můžeme detekovat např. kyslík, oxid uhličitý, amoniak atd. [20].

2.3.2 Polovodičové plynové senzory s oxidy kovů

Díky nízké ceně, flexibilitě, velkému počtu plynů, které jsou schopny detekovat, jednoduchému používání při atmosférickém tlaku, patří polovodičové plynové senzory s oxidy kovů k nejsledovanějším skupinám plynových senzorů. Mohou měřit nejen změnu vodivosti, ale i změny kapacity, pracovní funkce, hmotnosti, změnu optických vlastností a uvolnění reakční energie při interakci plynu s povrchem polovodičového oxidu kovu [22].

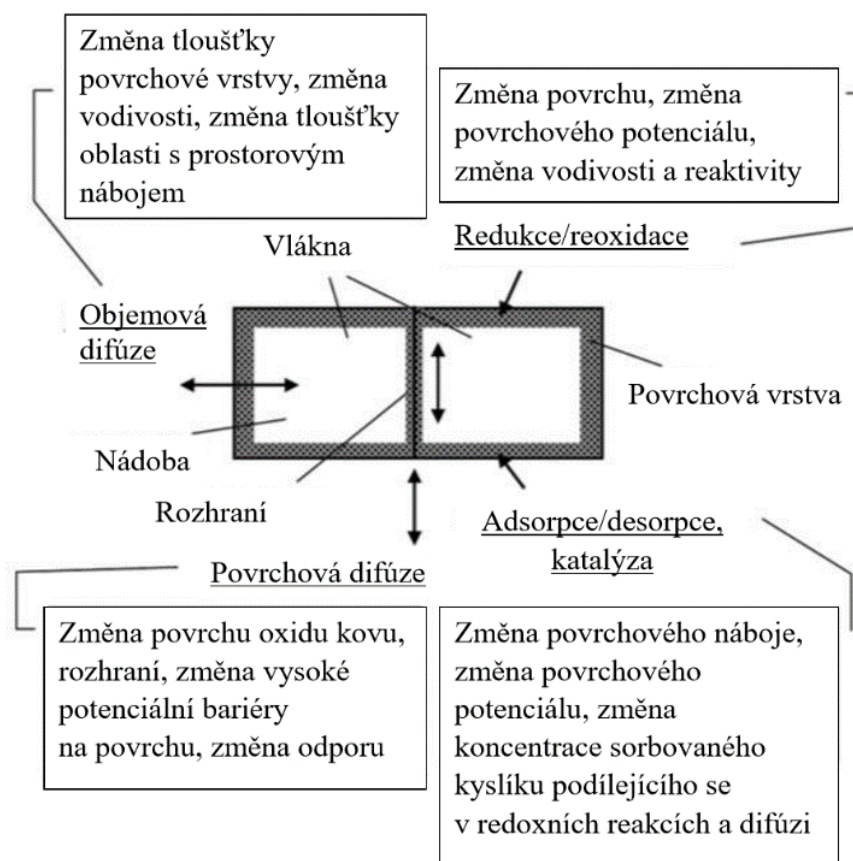
Jako aktivní vrstva se používá tenká nebo tlustá vrstva různých materiálů syntetizovaných ve formě porézní keramiky. Stejně jako u jiných typů senzorů i zde je detekce na základě chemických procesů, přesněji detekce plynu pomocí selektivní chemické reakce plynu s aktivní vrstvou [23].

V dnešní době byly již testovány senzory na bázi kovalentních polovodičů, polovodivých oxidů kovů, pevných elektrolytů, polymerů, iontových membrán, organických polovodičů a iontových solí. Důležité je ale vybrat správný materiál, protože ne všechny materiály jsou vhodné pro tvorbu plynového senzoru [23].

Dle dřívějšího pohledu mohly být na tvorbu využity jakékoliv oxidy kovu, stačilo pouze, aby látka byla dostatečně jemnou rozdispergovanou porézní látkou, se schopností sledovat povrchové stavy. V dnešní době jsou ale požadavky na senzory vyšší, musí se brát v úvahu i fyzikální a chemické vlastnosti materiálů, dále musí být splněno mnoho vlastností, např. již dříve zmíněná nízká cena, flexibilita atd. [23].

Výhodami polovodičových senzorů jsou ve srovnání s jinými typy senzorů nízké náklady a vysoká citlivost. Další výhodou je možnost kombinace funkcí citlivého prvku, převodníku signálu a řídicí jednotky. Snímací prvek většinou zahrnuje polovodičový materiál (vysoký poměr povrchu vůči objemu), nasazený na vyhřívaném izolačním substrátu mezi dvěma kovovými elektrodami. Reakce plynů probíhá na polovodičovém povrchu a dochází ke změně hustoty přenášeného náboje. Princip detekce je jednoduchý, ale zapojení je složité [23].

Interakce plynu s polovodičovým povrchem probíhá na hranici polykrystalického filmu oxidu. Polovodiče obecně zahrnují oxidačně redukční procesy, adsorpci chemických látek na polovodič a/nebo adsorpci povrchových fází spojených s předadsorbováním okolního kyslíku, přenos elektronů na povrch a z povrchu, katalytické účinky a složité povrchové reakce mezi jednotlivými adsorbujícími látkami. Na Obr. 16 jsou uvedeny důsledky těchto procesů [23].



Obr. 16: Důsledky procesů [23]

Účinek těchto jevů je vratný a dochází k významné změně (zvýšení) odporu. K důležitým vlastnostem materiálů patří adsorpční schopnosti, elektrické, elektro-fyzikální a chemické vlastnosti, katalytická aktivita, termodynamická stabilita, krystalografická struktura, fázové rozhraní, kompatibilita s materiálem a selektivita. Bohužel ne všechny oxidy splňují všechny tyto vlastnosti [23].

2.3.3 Plynové senzory na bázi povrchové akustické vlny

Povrchová akustická vlna (surface acoustic wave, SAW, popsána již v roce 1885) je vlna cestující podél povrchu z elastického materiálu, s amplitudou, která se obvykle exponenciálně rozkládá hloubkou substrátu. Hlavními vlastnostmi jsou průniková hloubka, největší energie na povrchu, vysoká elektrická hustota, elipsoidní trajektorie a rychlost šíření vlny (10^{-5}) za světla. Vysoká hustota energie na povrchu substrátu umožňuje vysokou citlivost plynových senzorů na bázi SAW [24].

Princip fungování SAW je založen na tom, že na piezoelektrickém substrátu (kde je rozprostřena povrchová vlna) je pomocí depoziční techniky vytvořena tenká sensorová vrstva. Pokud materiál senzoru může absorbovat molekuly plynu z okolní atmosféry, dojde ke změně povrchové vlny. Tyto změny mohou pak být s velkou přesností detekovány pomocí elektronického systému. Rychlost šíření vlny je závislá na celé řadě faktorů (hlavně na parametrech substrátu a vrstvy). U citlivých tenkých polovodičových vrstev je šíření vlny velmi rozhozené v závislosti na adsorpci částic toxického plynu na povrch vrstvy [24].

Plynové senzory na bázi SAW jsou populární díky vysoké citlivosti, která je díky změnám podmínek na rozhraní pro šíření vlny, v závislosti na interakci aktivního materiálu se specifickou molekulou plynu. Neobvyklá citlivost je dána jednoduchým faktem, že nejvíce energie vlny

je koncentrováno blízko krystalického povrchu v jedné nebo dvou vlnových délkách. V důsledku toho je první aproximace velmi citlivá na chemické nebo fyzikální změny v tenké aktivní vrstvě umístěné na krystalickém povrchu. Jestliže je tloušťka materiálu senzoru h menší než povrchová vlna, tak se jedná o Rayleighovy vlny, pokud je vyšší tak se jedná o jiné typy vln, které již mohou procházet ve vícevrstvých strukturách [24].

Podstata plynových senzorů může být popsána pomocí tří základních spojení. Nejdůležitější z pohledu snímače je první propojení mezi molekulami plynu a parametry senzoru. Druhé je mezi parametry senzoru a detekčním systémem, tedy je důležité, aby detekční systém rozpoznal změny. Poslední důležitý parametr je propojení a přenesení signálu z analýzy do informace o koncentraci plynu. V případě SAW plynových senzorů je detekce změn na senzoru nepřímá, můžeme sledovat výslednou změnu rychlosti vlny nebo výsledný útlum vlny [24].

Výzkum oblasti SAW plynových senzorů se ubírá směrem k využití nových materiálů pro senzor, dále zlepšení ovlivnění rychlosti a útlumu SAW a lepšímu převodu signálu na koncentraci detekovaného plynu. Mezi nově využitými materiály patří např. cyklodextriny (pro detekci organických výparů), UV zesíťované polysiloxany (detekce par organických látek), carbon nano tube (CNT, detekce CO₂ a organických par) a modifikované diamantové částice (detekce těkavých chemických látek) [24].

2.3.4 Využití plynových senzorů

Plynové senzory mají mnohé využití, např. pro detekci oxidu dusného, oxidu dusičitého, oxidu uhličitého, kyslíku, amoniaku a ethylenu, které jsou uvedeny níže.

Přímá detekce oxidu dusného

Oxid dusný (NO) se uplatňuje při mnoha fyziologických procesech, jako je regulace krevního tlaku, neurotransmise a inhibice krevních destiček. Tyto procesy jsou ovlivňovány pomocí enzymatické syntézy NO z L-argininu pomocí NO syntetáz, nebo zprostředkovány pomocí cirkulujících NO mediátorů (S-nitrosothiol nebo dusitany), které se mohou transformovat zpět na oxid dusný. V poslední době se zvýšil zájem o stanovování oxidu dusného v živých systémech, neboť by mohl značit patogenitu. Proto byly vyvinuty různé analytické metody pro detekci NO a jeho oxidativních metabolitů, zahrnující chemiluminiscenci, spektrometrické a elektrochemické přístupy [25].

Životnost NO v krvi je velmi krátká, protože dochází k jeho rychlé reakci spolu s oxyhemoglobinem a kyslíkem, a tak jsou skoro všechny metody detekce nepřímé. Oxidační produkty NO, jako jsou dusitany a dusičnany je třeba detekovat po redukci pomocí chemiluminiscenčních testů a chemických postupů [25].

Dále je možné využít elektrochemické senzory, jež umožňují přímou detekci NO. V ampérometrických senzorech, které jsou například vyrobeny z buněk nebo tkání, přímo prostupuje NO selektivní membránou, která je umístěna na špičce pracovní elektrody (working electrode, WE). Poté dochází k elektrochemické oxidaci NO na dusičnany nebo dusitany a získá se proudový signál, který je přímo úměrný změně koncentrace NO. V současné době je snaha o začlenění těchto senzorů do mikrofluidní platformy, neboť by mohla být využitelná pro čipovou (in situ) analýzu NO vznikajícího z buněk a tkání kultivovaných v mikrozařízeních. Výhodou čipové analýzy je to, že potřebujeme pouze malé objemy vzorků. Zatím ale čipová analýza nedosahuje takové účinnosti jako běžné elektrochemické senzory [25].

Cha, Tung a kol. se ve své práci zabývali mikrofluidním detekčním NO senzorem, který byl tvořen tenkou vrstvou filmu, a všechny elektrochemické komponenty byly sestaveny do vícevrstvé planární struktury. Pracovní elektroda byla pokryta vrstvou hexakvanoželezitanu zlatého a použili speciální plynově propustnou membráně tvořenou z teflonu (TeflonAF treated Celgard membráně). Tyto materiály umožnily vysokou citlivost detekce a selektivitu. Tento senzor obsahoval kanálky, které byly ošetřeny pomocí UV sterilizace a následně do nich byly naočkovány předem upravené myši

leukemické buňky, jež byly po dobu dvou až čtyř hodin inkubovány suchým teplem při teplotě 37 °C v atmosféře 5% CO₂. V mikrofluidních kanálcích tak byly přítomny makrofágy, které při bakteriální infekci tvoří jeden z prvních obraných mechanismů, a to produkci oxidu dusného. Pokud je v těle přítomnost endotoxinů (např. liposacharidů), které jsou vylučovány z cizorodé bakteriální buňky nebo cytokinů, vycházejících z imunitní odpovědi buněk, může se spustit regulace indukibilní NOS (iNOS) exprese a masovou produkcí NO. Díky mikrofluidnímu NO senzoru bylo možno přímou detekcí stanovit koncentraci vznikajícího oxidu dusného [25].

Detekce oxidu dusičitého

Další možnou aplikací plynových senzorů je monitorování koncentrace oxidu dusičitého (NO₂) ve vzduchu. Je to velmi důležité, neboť se jedná o toxický plyn, který poškozují dýchací orgány a přispívá ke znečištění ovzduší. NO₂ je emitován z aut, kotlů a jiných spalovacích zařízení [26]. Koncentrace oxidu dusičitého se stanovuje ve velkých městech a v atmosféře [27].

Kuberský a kol. se ve své práci zabývali návrhem elektrochemického plynového senzoru pro detekci oxidu dusičitého, založeného na polymerním pevném elektrolytu a grafitové pastě. Výhodou tohoto senzoru bylo, že neobsahoval kov, který by bránil odbourání přivětivému k životnímu prostředí. Senzor má semiplanární tři elektrodovou topologii, která se skládá z pracovní elektrody (working electrode, WE), pseudoreferentní elektrody (pseudoreferent electrode, RE) a proti-elektrody (counter electrode, CE). Senzor byl vyroben pomocí sítotisku na dva různé typy substrátu [27].

První typ substrátu byl pevný (keramický), obsahoval platinovou proti-elektrodu a pseudoreferentní elektrodu. Vrstva pevného polymerního elektrolytu (SPE) se skládala z poly(vinyliden fluoridu) (PVDF), 1-methyl-2-pyrrolidin (NMP) a iontovou kapalinou 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ([C₂mim][NTf₂]) a dalších přísad jako je dimethylformamid (DMF) a dimethyl sulfoxid (DMSO). Pracovní elektroda byla z grafitového inkoustu. Druhý substrát byl flexibilní polyethylen-tereftalát (PET). Jeho příprava se skládala ze tří kroků, a to tisku proti-elektrody a pseudoreferentní elektrody (ze stříbrné pasty nebo grafitového inkoustu), tisku SPE vrstvy a tisku pracovní elektrody (grafitový inkoust) [27].

Tento senzor pracuje na mechanismu redukce NO₂ na rozhraní pevného polymerního elektrolytu/pracovní elektrody a plynného analytu. Koncentrační závislost je dána adsorpčním a desorpčním procesem. V tomto případě je snímací proud úměrný povrchovému pokrytí povrchu pracovní elektrody, což lze popsat pomocí Langmuirovy adsorpční izotermy (5)

$$\theta = \frac{k p}{(1 + k p)}, \quad (5)$$

kde θ je pokrytí povrchu, p je parciální tlak a konstanta k je funkcí teploty [27].

Takto navržený senzor vykazuje lineární odpověď v rozmezí (0 – 10) ppm, rychlou odezvu (70 sekund) a dobu zotavení (60 sekund). Rozlišení tohoto senzoru je 0,2 ppm a citlivost 590 nA/ppm, což umožňuje používat tento senzor pro monitorování NO₂ na pracovišti a sledování znečištění ovzduší [27].

Detekce oxidu uhličitého

Oxid uhličitý (CO₂) je známý skleníkový plyn. Detekce CO₂ se využívá např. v potravinářském a zemědělském průmyslu při sledování kvality, posuzování bezpečnosti a sledování počátku kažení. Dále je detekce nutná pro kontrolu nebezpečného a zdraví škodlivého množství CO₂ v tmavých uzavřených prostorech, jako jsou doly, tunely. Nejčastěji se využívají potenciometrická čidla, polovodičová a optická. Potenciometrické zaostávají, protože jejich selektivita závisí na pH [28].

Senzory, které mají elektrolyt v pevné fázi, obvykle spoléhají na iontovou vodivost, která vzniká na úkor vysoké spotřeby elektrické energie. Tyto senzory nemůžou být používány v potenciálně hořlavých nebo výbušných prostředích. Optické CO₂ plynové senzory, které jsou založené na infračervené absorpci, jsou objemné a drahé, další nevýhodou je to, že oxid uhličitý a uhelnatý mají

velmi podobné infračervené (IČ) absorpční chování, což znesnadňuje detekci. Další možností je optický senzor snímající na základě zvýšené fluorescence. Tyto metody jsou rychlé, kvantitativní a tolerantní na rušivé vlivy, ale dají se využít pouze pro sledování vysokých koncentrací CO₂ plynu. Dalšími metodami jsou plynová spektrometrie, hmotnostní spektrometrie a FET (polem řízené tranzistory), které jsou ale drahé a časově náročné. Proto je snaha o vytvoření jednoduchého, levného, citlivého, selektivního senzoru, který je použitelný i pod okolní teplotou [28].

Chen, Huang a kol. ve své práci připravili senzor, založený na elektrochemiluminiscenci (ECL). Elektrochemiluminiscence je proces, ke kterému dochází na povrchu elektrody prostřednictvím elektronové transportní reakce, při které vzniká excitovaný stav, který emituje světlo. ECL mají výhodu elektrochemických a chemiluminiscenčních senzorů, jako je vysoká citlivost, snadné ovládání a jednoduchá instrumentace. Pro zvýšení vodivosti rozpouštědel a k minimalizaci nekompensovaných odporů se přidává pomocný elektrolyt (SE). Tento elektrolyt potlačuje přenos hmoty, způsobený migrací, konvekcí a vytváří dobře definovanou dvojvrstvu. Některé elektrochemické procesy na makroelektrodě jsou velmi závislé na odporu roztoku, který je spojený s koncentrací pomocného elektrolytu. CO₂ může reagovat s aminem a tím vzniká karbamát iontová kapalina (CIL), která způsobí zvýšení iontové síly a viskozity. Při průchodu proudy plynu CO₂ přes roztok aminu s ECL luminoforem může dojít ke vzniku karbamát iontové kapaliny, a díky tomu ke světelné emisi ECL luminoforu [28].

Pro tento senzor používali analytická činidla MgSO₄, N,N-dimethylformamid (DMF) a dipropylamin (DPA). Molekulární síta měla průměrnou velikost pórů 0,4 nm, byla aktivována a použita pro sušení DMF a DPA. Všechny experimenty prováděli při pokojové teplotě. Směs plynů před vytvořením a jejich vstříknutím do komory sušili pomocí síranu hořečnatého. Tento senzor obsahoval ITO (In₂O₃SnO₂, indium tin oxid) skličko (velikost 2,5 cm na 2,5 cm), které bylo čištěno ultrazvukem v rozpouštědlech po dobu desíti minut (acetón, ethanol, voda). Vyčištěná ITO vrstva byla chráněna lepicí páskou až na kanálek tvorou T, který byl široký 1 mm. ITO bylo ponořeno po dobu 1 hodiny do roztoku 6 M HNO₃, aby byl vyleptán tvar T, který rozděluje ITO vrstvu do tří částí. Po leptání byla odstraněna lepicí páska a sklo ITO bylo vyčištěno v ethanolu. Nakonec byl vytvořen elektrochemiluminiscenční ITO senzor pomocí nalepení plastové trubičky (1,2 cm na 1,2 cm) s epoxidovou pryskyřicí. Byla vytvořena ITO pracovní elektroda (WE), proti-elektroda (CE) a referenční elektroda. Poté byl senzor připojen pomocí pryžové zátky s přívodem a výstupem plynu na horní část plastové trubky a vznikla tak vzduchotěsná komora [28].

Pro snímání byl použit luminol ve směsi roztoku DPA a DMF. Plyny byly smíchány v různých poměrech CO₂ a N₂, rychlost proudění plyných směsí byla stanovena na 150 ml/h. 5 ml N₂, 2 ml vzorku plynu a 5 ml simulovaného vzduchu bylo vstříkováno na ITO ECL komoru, obsahující 80 μl luminolu. ITO povrch na ECL buňkách byl pečlivě vyčištěn bavlněným tampónem namočeným ve dvojité destilované vodě a poté se sušil proudem dusíku po každém měření [28].

Tento CO₂ senzor umožňuje detekci v krátkém čase, při pokojové teplotě a kvantifikaci v širokém koncentračním rozmezí, a to bez rušení jinými plyny. Má tedy slibné využití zejména v hořlavých a výbušných prostředích [28].

Detekce kyslíku

Stanovení koncentrace kyslíku (O₂) je důležité v klinické diagnostice, v monitorování životního prostředí, průmyslové bezpečnosti, technologii palivových článků a v automobilovém průmyslu. Plynový senzor pro detekci O₂ je třeba např. i v dolech nebo v palubních automobilových senzorech pro monitorování účinnosti paliva, proto je třeba hledat odolnější konstrukce [16].

Wang a kol. ve své práci připravili Clarkův elektrochemický plynový senzor, který se skládal ze tří elektrod (pracovní, referenční a proti-elektrody), tvořených sítí polykrystalické platinové gázy. Pracovní elektroda byla přitlačena na porézní Teflonové membráně, což umožňovalo efektivní odběr proudy a vynikající difúzi plynu. Senzor též obsahoval celulózový filtrační papír, naplněný elektrolytem (iontovou kapalinou), pomocí kterého se vytvořil elektrolytický kontakt mezi

elektrodami. Jako anion iontové kapaliny byl zvolen bis (trifluormethylsulfonyl) imid a k němu pak hledali vhodný kation. Porovnávali tři typy kationů 1-butyl-1-methylpyrrolidinium [C₄mpy], tributylmethylammonium [N₄₄₄₁] a 3-methylimidazolium [C₄mim]. Nejlepší selektivity dosahoval senzor obsahující iontovou kapalinu s tributylmethylamoniovým kationem, i když má ze zkoumaných kationů nejvyšší viskozitu, a tedy nejdelší dobu odezvy. Výsledný plynový senzor měl limit detekce kyslíku

0,05 obj. % a čas odpovědi v ustáleném stavu byl 2 minuty. Tento senzor měl i po 90 dnech stabilní analytickou odpověď, a to bez viditelných změn na povrchu elektrody [16].

Detekce amoniaku

Amoniak (NH₃) je hlavní bazický plyn, jehož koncentraci je důležité sledovat např. v okolní atmosféře, v uzavřeném prostředí a v lidském dechu. Dech obsahuje poměrně vysoké množství amoniaku, a to od desítek ppbv (objemových částic na bilion) u zdravého jedince do 1 ppm objemových. Pokud je koncentrace amoniaku vyšší, jedná se o pacienty se sníženou funkcí ledvin nebo jater, proto se využívá měření koncentrace amoniaku v klinických oblastech pro stanovení míry jaterních a ledvinových funkcí. Poslední část hluboce vydechaného vzduchu neboli alveolárního vzduchu je považována za hlavní část plynu odpovídající krevní cirkulaci v těle. U lidí je amoniak převáděn v játrech na močovinu a ta pak přechází ledvinami do moči. Jaterní NH₃ detoxikace probíhá pomocí vzniku močoviny a vyžaduje vstup N-aspartát, který se získává dle výživové fáze z aminokyseliny nebo z amoniaku [29].

Další možností onemocnění je infekce způsobená bakterií *Helicobacter pylori*, která může díky poškození močoviny výrazně zvýšit množství amoniaku v dechu. V dutině ústní může být tedy z důvodu infekce vytvářen amoniak a může se stanovovat koncentrace amoniaku ve vydechaném vzduchu. Měření může probíhat pomocí hmotnostní spektrometrie v proudové trubici s vybranými ionty (SIFT – MS), která umožňuje celkové měření různých plynů. Je ale velmi nákladná a složitá, proto se běžně nepoužívá pro detekci amoniaku z dechu. Místo toho se využívá membránová extrakce s rušením sorbentu ve spojení s plynovou chromatografií [29].

Mnoho pacientů s poškozením ledvin musí docházet několikrát týdně na dialýzu. Pro posouzení snížení obsahu kreatinu a dusíku pocházejícího z močoviny v krvi (BUN), která souvisí s koncentrací amoniaku v dechu, se využívá fotoakustické spektrometrie, založené na neinvazivním laserovém přístupu na bázi CO₂. Měří se snížení koncentrace amoniaku v dechu, které odpovídá snížení obsahu BUN a kreatinu v krvi. Tato technika je velmi citlivá, ale cenově nevýhodná, proto je třeba vytvořit odpovídající senzor [29].

Kei Toda a spol. ve své práci vyvinuli vodivostní senzor založený na kapalném filmu pro měření amoniaku vycházejícího z lidského dechu. Toto čidlo má na povrchu dvou kovových kapilár film ze zředěné H₂SO₄ a tyto kapiláry jsou umístěny v soustředném prstencovém uspořádání. Z vnější strany má trubice speciálně upravený hydrofilní povrch. Když dech prochází přes špičku snímače, dojde ke sbírání amoniaku na filmu, tedy H⁺ ionty jsou nahrazeny ionty NH₄⁺ a tak dojde ke snížení vodivosti roztoku. Snížení vodivosti se pak využívá k posouzení koncentrace amoniaku. Tato varianta je nejrychlejší a nejméně závislá na koncentraci CO₂, který též vychází z dechu [29]. Za normálních okolností může být použitelnost tenkovrstvých kapalinových filmových senzorů omezena z důvodu odlišných relativních vlhkostí vzorku a tím i odlišným rozsahem odpařování filmu, což způsobuje problémy s koncentračně citlivým detekčním schématem. U tohoto senzoru to ale nehrozí, neboť vlhkost vzorku dechu je v podstatě konstantní [29].

Elektrochemický senzor pro detekci ethylenu

Ethylen se využívá jako podpora dozrávání plodin, např. banánů, rajčat a jablek. Někdy je ale též produkován samovolně a může snížit životnost potravin, například pokud jsou ovoce nebo zelenina v těsném kontaktu během diferenciací. Množství ethylenu je tedy důležité sledovat při zrání, ale zatím chybí jednoduché a přesné elektrochemické senzory [19].

Elektrochemické senzory pro plyny, jako jsou vodík, oxid uhelnatý, oxid dusnatý a ethylen, potřebují kyselý elektrolyt, který ale není vhodný pro kontrolu potravin a jejich balení. Kyselý elektrolyt se používá, aby se zabránilo oxidaci povrchu elektrody při velkém přepětí, které je nutné pro oxidaci ethylenu. Oxidace povrchu pracovní elektrody by totiž zabránila další adsorpci a detekci ethylenu. Potenciál povrchové oxidace proto závisí na formálním potenciálu poloviční reakce, teplotě a pH a nesmí být stejný jako oxidační potenciál ethylenu. Oxidy zlata a ruthenia jsou schopny při pokojové teplotě a v silně kyselém prostředí oxidovat ethylen. Platina se v kyselém prostředí pokrývá vrstvou oxidu, proto není vhodné ji pro tuto detekci využívat. Při použití elektrokatalyzátorů jako je platina, iridium a rhodium pro materiál elektrody, dojde při zvýšení teplotě (80 °C) k oxidaci ethylenu na oxid uhličitý. Elektrody z paladia a zlata oxidují ethylen za vzniku acetaldehydu nebo acetonu, ale též je nutná zvýšená teplota, čímž se zvýší spotřeba energie senzoru [19].

Principem detekce množství ethylenu je adsorpce ethylenu na povrch elektrody a následující přenosem elektronů [19].

Zevenbergen a kol. vyrobili elektrochemický senzor pro detekci ethylenu, který funguje při pokojové teplotě a má zlatou pracovní elektrodu, která je pokrytá vrstvou iontové kapaliny. Iontová kapalina slouží jako elektrolyt a nahrazuje silnou kyselinu. Rozpustnost některých plynů, jako je oxid uhličitý, dusný a ethylen, je vyšší než vody, zatímco Henryho konstanta je nižší. V rovnováze ethylenu v plynné fázi IL obsahuje vyšší koncentraci plynu než voda. Lze očekávat vyšší odezvu senzoru, neboť proud obvykle roste s koncentrací [19].

IL vrstvy byly připraveny tenké, což urychluje dobu odezvy senzoru. Tenké filmy byly vytvořeny např. odlitím kapky a rozprostřením přes povrch senzoru a zapouzdřením v porézní vrstvě nebo v membráně. IL elektrolyt má větší viskozitu, tedy nižší vodivost ve srovnání s vodou nebo jinými elektrolyty, což způsobuje snížení difúzního koeficientu analytu a možnost značného ohmického poklesu [19].

Pro svou práci vybrali dvě iontové kapaliny a to kapaliny 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluormethylsulfonyl)imid ([BMIM][NTf₂]) a 1-hexyl-3-methylimidazolium tris(pentafluorethyl)trifluorofosfát ([HMIM][FAP]), protože jsou schopny sorbovat ethylen, absorbovat vodu a vytvářet stabilní filmy i při různých vlhkostech [19].

Ethylenový senzor se skládal z planární mikrotechnologické zlaté diskovité pracovní elektrody a platinové prstencové kvazi referenční elektrody a platinové obdélníkové proti-elektrody. Okraje a vazebné podložky byly pokryty epoxidovou vrstvou (Epotek OG116-31), která je chemicky inertní, kyselé odolná a UV léčitelná. Díky vrstvě epoxidu byl stanoven prostor pro iontovou kapalinu na čipu a senzor byl tak stabilizován. Tento senzor obsahoval dva čipy a celkově čtyři pracovní elektrody. Film z iontové kapaliny byl vytvořen odléváním různých množství roztoků na povrch senzoru [19].

Princip snímání tohoto senzoru je takový, že se ethylen rozpouští na tenké vrstvě iontové kapaliny, která je nanášena na zlaté pracovní elektrodě, na kterou je vložen oxidační potenciál. Pomocí cyklické voltametrie si stanovili, že oxidace ethylenu začíná o 600 mV dříve než tvorba oxidu zlata a vznik Faradayova proudu. Vrstva oxidu zlata, která se vytváří při vysokém aplikovaném potenciálu brání reakci, a proto značně klesá proud. Pomocí tohoto senzoru dosáhli detekčního limitu 760 ppb (částic na bilion) a lineární odpovědi až do 10 ppm (částic na milion), které se využívá při sledování kvality ovoce [19].

Plynový FET senzor z grafenu a iontové kapaliny

Grafen je materiál extrémně citlivý na okolní změny a je vysoce závislý na povrchu. Struktura grafenového krystalu snižuje elektrický šum, proto se využívá na senzory plynů. Tyto senzory využívají změnu vodivosti grafenu při adsorpci plynu a mají vysoké rozlišení (ppm – ppb), ale nejsou schopny rozeznat o jaký plyn se jedná, protože i když se jedná o různé plyny, tak vodivost mění stejným způsobem. FET senzory s grafenem se využívají pro měření CO, CO₂, NH₃ a NO₂ atd. V-A charakteristiky FET s grafenem mají logaritmickou změnu v závislosti na koncentraci plynu. Abychom byly schopni rozlišit, o jaký plyn se jedná, je třeba grafen chemicky funkcionalizovat.

Jednou z možností je pokrytí grafenu iontovou kapalinou. Když se použije hydrofilní IL, sníží se vliv vlhkosti a dojde k převodu plynu do grafenu [30].

Grafenový plynový senzor, založený na FET tranzistoru s iontovou kapalinou, se skládá z pěti částí, a to z grafenového kanálu, tří elektrod (zdrojové, odtokové a řídicí) a kapičky z iontové kapaliny, která překrývá grafenový kanál. Iontová kapalina je zde izolátorem a také zachytává plyn. Napětí přiložené na řídicí elektrodu způsobí vznik téměř nevodivé elektrické dvojvrstvy (EDS) o tloušťce asi 1 nm. Díky tomu, že je vrstva tenká a kapalná, stačí přikládat menší napětí než v senzorech, které mají EDS s pevným povrchem a tloušťkou asi 100 nm (např. SiO₂) [30].

Principem tohoto senzoru je, že když přiložíme záporné napětí na řídicí elektrodu, dojde k tomu, že se k sobě přiblíží anionty v iontové kapalině a díry (kationty) v grafenu a na povrchu grafenu dojde k vytvoření EDS. Vodivost grafenového kanálu stoupá se zvyšujícím se množstvím náboje (děr nebo elektronů). Plyn způsobuje změnu elektrických vlastností FET v závislosti na druhu plynu a IL. Když IL pohltí plyn, dojde k elektrickým změnám. Pokud se absorbují molekuly amoniaku, dotují grafen pomocí elektronů, což způsobí posun závislosti I_{SD} na U_{GS} k nižším hodnotám. Pokud se absorbuje CO₂, dojde ke změně v iontové síle a zvětšení tloušťky EDS, křivka změní tvar a to tak, že klesnou všechny hodnoty I_{SD} proudů v celém rozsahu napětí U_{GS} [30].

Inaba, Yoo a kol. ve své práci připravili tento senzor a změřili $I_{SD} - U_{GS}$ charakteristiky při zvyšující se koncentraci NH₃ nebo NO₂ v rozsahu přiloženého napětí mezi řídicí a zdrojovou elektrodu U_{GS} od -0,8 V až 0,8V a při konstantním U_{SD} 10 mV. Pro měření odezvy NH₃ byla použita iontová kapalina 1-ethyl-3-methylimidazol tetrafluoroborát [Emim][BF₄], pro CO₂ směs poly(ethyleniminu) (PEI) a [Emim][BF₄]. Imidové skupiny PEI přenáší záporný náboj do grafenu, což pak zvýší odezvu na CO₂. Z naměřených křivek bylo vyčteno, že ke změnám závislosti dochází při koncentraci NH₃ 30 ppm a CO₂ 4000 ppm při přiloženém napětí $U_{GS} = 0,8$ V. Pomocí tohoto senzoru je možná selektivní detekce, protože mají rozlišitelným změnám v závislostech I_{SD} na U_{GS} [30].

2.4 Charakterizace senzorů

2.4.1 Elektrické vlastnosti

Elektrický proud (I) je veličina charakterizující pohyb volného nebo částečně volného elektrického náboje v látce a její jednotkou je ampér (A). Volný elektrický náboj (q) je vyjádřen jako nabitě částice (elektrony, protony, ionty) pohybující se v důsledku elektrického pole. Elektrický proud vyjadřuje množství náboje, které projde jednotkovým průřezem vodiče za jednotku času (6)

$$I = \int_S \vec{i} \cdot d\vec{S} = \frac{dQ}{dt}, \quad (6)$$

kde Q je množství náboje, t je čas, S je plocha a i je proudová hustota [31].

Ohmův zákon (7) v diferenciálním tvaru vyjadřuje závislost proudové hustoty i ve vodiči na intenzitě elektrického pole

$$\vec{i} = \sigma \vec{E}, \quad (7)$$

kde σ je měrná elektrická vodivost a E je intenzita elektrického pole [31].

Elektrické napětí (U) je rozdíl potenciálů mezi dvěma body a jeho jednotkou je volt (V) [32]. Ohmův zákon v integrálním stavu (8):

$$I = \frac{U}{R}, \quad (8)$$

udává závislost mezi napětím, proudem a elektrických odporem (R), který má jednotku ohm (Ω) [31].

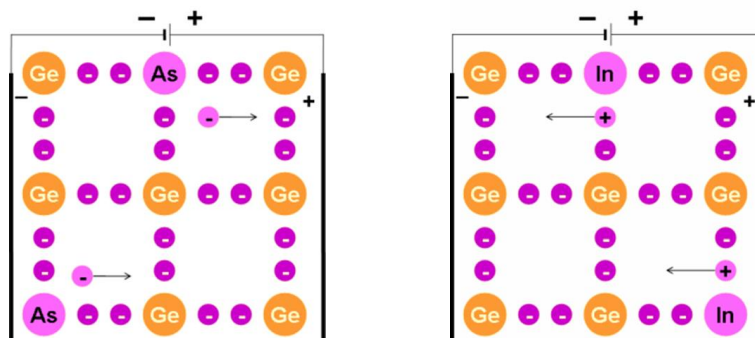
Elektrický odpor [31] dále souvisí s délkou vodiče l a jeho průřezem S pomocí vztahu (9)

$$R = \frac{\rho^* l}{S}, \quad (9)$$

kde měrný elektrický odpor ρ^* je převrácenou hodnotou měrné elektrické vodivosti σ (10)

$$\rho^* = \frac{1}{\sigma}. \quad (10)$$

Elektrická vodivost je schopnost vodiče vést elektrický proud a je vyjádřena převrácenou hodnotou odporu [33]. Může být dvojího typu, a to p nebo n. Typu n se nazývá elektronová a je způsobena tím, že se ve vzorku vyskytuje jeden nebo více volných elektronů a převažuje tedy záporný náboj. Tuto vodivost lze vysvětlit na příměsi (krystalu, Obr. 17 vlevo), do které vložíme cizí atomy (tzv. dotace), které mají více valenčních elektronů. Např. směs germania (Ge), který má čtyři valenční elektrony a arzenu (As), který má pět valenčních elektronů a je tzv. donorem [34]. Vodivost typu p (děrová, Obr. 17 vpravo) je způsobena přítomností tzv. díry, která je kladně nabitá. Vysvětlení je možné na příměsi germania (čtyři valenční elektrony), ke kterému se přidá indium, mající tři valenční elektrony, vznikne tak jedna volná valenční vrstva neboli díra, která se nazývá akceptor [34].



Obr. 17: Vodivost typu n (vlevo) a typu p (vpravo) [35]

2.4.2 Dielektrické vlastnosti

Impedance (Z) je obecně definovaná jako celkový odpor zařízení nebo obvodu [36], při průtoku střídavého proudu (alternating current, AC), při dané frekvenci. Jedná se o komplexní veličinu, kterou lze graficky znázornit ve vektorové rovině. Vektor impedance se skládá z reálné části (rezistance, R) a imaginární části (reaktance, X). V tomto ohledu lze impedanci daného obvodu popsat následující rovnicí (11):

$$Z = R + jX_C = |Z| \exp(j\varphi), \quad (11)$$

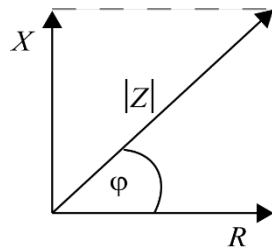
kde je velikost impedance $|Z| = \sqrt{R^2 + X_C^2}$, fázový posuv je $\varphi = \arctan(X_C/R)$ a kde $j = \sqrt{-1}$ je imaginární jednotka.

Pro rezistanci R a reaktanci X lze pak psát rovnicí (12):

$$R = |Z| \cos \varphi \text{ a } X_C = |Z| \sin \varphi = \frac{1}{\omega C}, \quad (12)$$

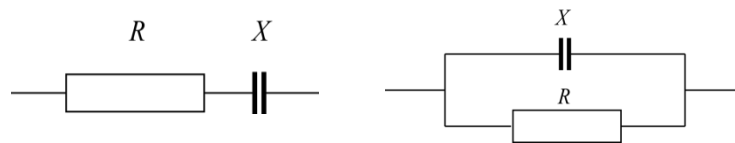
kde C je kapacitance.

Impedanci lze zobrazit v komplexní rovině (Obr. 18), kde na ose x je reálná složka (R) a na ose y imaginární složka (X). Velikost impedance je pak vyjádřena uhlopříčkou a je závislá na fázovém posuvu. Pokud je fázový posuv roven 0° , hodnota impedance odpovídá odporové části, pokud je fázový posuv roven 90° , hodnota impedance odpovídá kapacitní části.



Obr. 18: Zobrazení impedance v komplexní rovině

Jedna z možných interpretací impedančních spekter je modelování experimentálních dat, a to sériovým (Obr. 19 vlevo) nebo paralelním (Obr. 19 vpravo) zapojováním odporového a kapacitního členu.



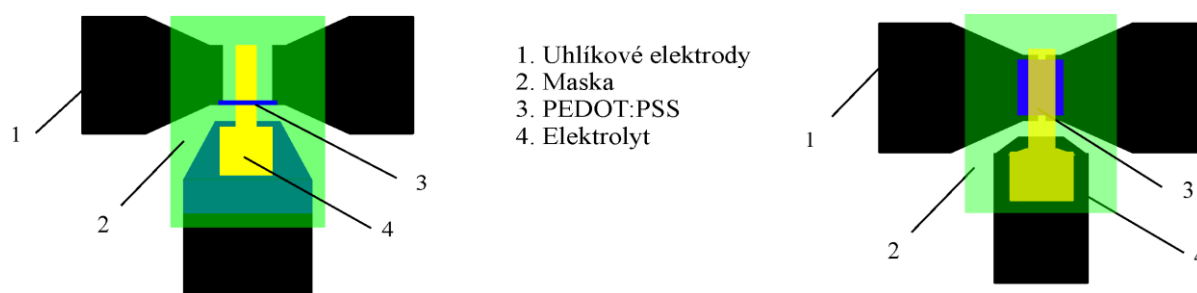
Obr. 19: Sériové (vlevo) a paralelní (vpravo) řazení RC prvků

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem experimentální části této diplomové práce je studium elektrických a dielektrických vlastností OECT tranzistorů, s využitím různých iontových kapalin jako elektrolytů. Byl sledován vliv vybraných iontových kapalin na elektrické a dielektrické vlastnosti pro různé typy OECT tranzistorů, zejména jejich vliv na spínací efekt tranzistorů.

3.1 Studované plynové senzory

Pro studium elektrických a dielektrických vlastností byly vybrány dva druhy OECT tranzistorů, a to OECT tranzistor s označením 0099 a 0160. OECT 0099 (Obr. 20, vlevo) se skládal ze tří uhlíkových elektrod (zdrojová, odtoková a řídicí), z kanálu tvořeného látkou PEDOT:PSS, masky a místa na pokrytí iontovou kapalinou. OECT substrát 0160 (Obr. 20, vpravo) měl stejné části, ale elektrody byly blíže k sobě a PEDOT:PSS zaujímal větší povrch.



Obr. 20: Struktura OECT 0099 (vlevo) a OECT 0160 (vpravo)

3.1.1 Příprava vzorků

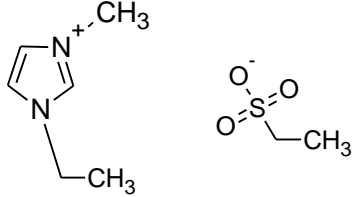
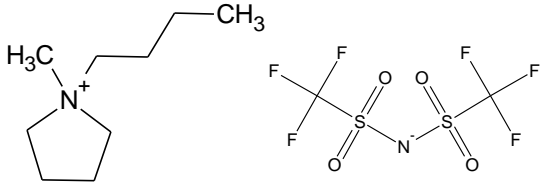
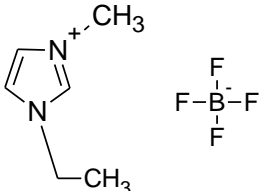
Oba typy OECT tranzistoru byly připraveny v Plzni skupinou Hamáček a kol. Všechny vrstvy těchto OECT byly natištěny pomocí sítotisku na flexibilní substrát Melinex® ST504. Nejprve byl natištěn kanál a řídicí elektroda z materiálu PEDOT:PSS. Následně byla upravena uhlíková pasta pomocí 20 hmotnostních procent N-methyl-2-pyrrolidonu (NMP) a pomocí ní pak byly natištěny všechny elektrody. Maska, pomocí které byl vymezen prostor pro elektrolyt, byla vytvořena z dielektrika CSP-5210, pomocí které byl definován prostor pro elektrolyt [4]. Na závěr se pomocí techniky drop coating v naší laboratoři nanasle elektrolyt tvořený vybranými iontovými kapalinami (Tab. 1) nebo fyziologickým roztokem PBS.

3.1.2 Použité materiály

Jako elektrolyt byly použity tři vybrané iontové kapaliny (uvedené v Tab. 1) a fyziologický roztok PBS. Iontové kapaliny jsou rozpouštědla, která jsou kapalná za pokojových teplot, skládají se z iontů, mají zanedbatelný tlak par, vysokou stabilitu a umožňují různé typy interakcí (např. iontové interakce).

Iontové kapaliny se tedy skládají z aniontu a kationtu. Jako materiál kanálu byl použit PEDOT:PSS. Pokud je tento kanál v kontaktu s elektrolytem (zde iontovou kapalinou) a přiloží se kladné napětí na řídicí elektrodu, dojde k elektrochemické reakci dle rovnice (3), kdy se kationty z iontové kapaliny začnou spojovat s anionty PSS a anionty z iontové kapaliny se spojují s kationty PEDOT a zvýší se tak elektrický odpor, protože je zde menší počet volných iontů, které by mohly vést proud. Při zvyšujícím se kladným přiloženým napětím postupně nastává rovnováha, kdy už v roztoku nejsou volné náboje, které by mohly vést proud.

Tab. 1: Studované iontové kapaliny a jejich vlastnosti [37], [38], [39]

Číslo	Název	Vzorec	Hustota [g/cm ³]	Viskozita [mm ² /s]
2	1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfát		1,24	98,7 [mm ² /s]
5	1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid		1,4	548 stokes
9	1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborát		1,294	---

3.2 Metody studia plynových senzorů

3.2.1 Měření V-A charakteristik

Pomocí V-A charakteristik sledujeme vliv stejnosměrného elektrického pole na elektrické vlastnosti měřeného vzorku. Pro měření V-A charakteristik byly použity dva přístroje. Prvním z nich je Keithley 2410, 1100 V, SourceMeter (Obr. 21). Je to přístroj, který poskytuje přesné napětí a je též zdrojem proudu. Jedná se o zdroj DC napětí a měřicí přístroj, který má hodnoty napětí od 5 mV do 1100 V a proudu od 10 pA do 1 A. Rychlost čtení 1700 bodů za sekundu na 4 a půl číslic přes GPIB. Díky vysokým napětím je vhodným přístrojem pro studování rezistorů, testování koeficientu napětí, varistorů, vysoko napěťových diod, zahrnující přepínání, RF diody a přepínače. Tento SourceMeter je schopný dávat napětí až 1100 V a během toho měřit proudy 20 mA. Zahrnuje pět přístrojů v jednom, a to zdroj napětí a proudu, měřič napětí a proudu a ohmmetr [40].



Obr. 21: Keithley 2410, 1100 V, SourceMeter

Druhým přístrojem je Keithley 6517B Electrometer/High Resistance Meter (na Obr. 22). Slouží pro citlivé měření a je schopen měřit hodnoty odporů do 10¹⁸ Ω, proudy od 10⁻¹⁸ A (aA), hodnoty náboje od 1 fC a hodnoty napětí do 200 V. Má vestavěný zdroj napětí ± 1000 V a testovací sekvence pro různé testovací charakteristiky (např. pro povrchový a objemový odpor a pro povrchový izolační

odpor). Tento elektrometr umožňuje měření pomocí ultracitlivého ampérmetru (proudy od 10 nA do 20 mA), voltmetru (napětí od 1 μ V do 200 V), ohmmetru (odpory od 1 Ω do 10^{18} Ω) a pomocí citlivého coulombmetru (měření náboje od 1 fC do 2 μ C). Využívá se v oblastech fyziky, optiky, nanotechnologie a v materiálových vědách [41].



Obr. 22: Keithley 6517B Electrometer/High Resistance Meter

V-A charakteristiky byly měřeny tak, že se pomocí SourceMeteru přikládalo na řídicí elektrodu různé napětí (U_{GD}) postupně od 0 V až po 1,5 V (rozsah napětí byl volen dle typu iontové kapaliny) a na elektrometru byl měřen proud (I_{SD}), procházející přes PEDOT:PSS kanál mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou, při vloženém napětí (U_{SD}) od -1 V do 1 V. Pomocí V-A charakteristik byl měřen vliv vybraných iontových kapalin a fyziologického roztoku na elektrické vlastnosti obou typů OECT tranzistorů a také byl stanoven spínací efekt.

3.2.2 Impedanční spektroskopie

Impedanční spektroskopie umožňuje měření střídavých charakteristik založených na interakci vnějšího pole s dipólovými momenty vzorku a sledování transportních procesů. Impedanční spektroskopie umožňuje výzkum jakéhokoliv druhu pevných či kapalných materiálů (iontových, polovodivých, směsí i dielektrik). Pomocí impedanční spektroskopie můžeme měřit frekvenční závislosti, odhadnout náhradní elektrický obvod (model struktury) a stanovit parametry tohoto obvodu. Též sledujeme závislost impedance a fázového posuvu na frekvenci střídavého napětí. Impedance je zdánlivý odpor součástky a fázový posuv je napětí při střídavém harmonickém proudu. Měříme malý signál, zajímá nás lineární elektrická odezva materiálu včetně elektrod, kterou dále analyzujeme pro získání informací o fyzikálně chemických vlastnostech systému. Analýza může být provedena na základě frekvence nebo času, která se pak převádí do frekvenční závislosti pomocí Fourierovy transformace.

Pro měření dielektrických vlastností byl použit impedanční/fázový analyzátor model 1260A od firmy Solatron Analytical (na Obr. 23). Je to jeden z nejpoužívanějších analyzátorů s přesnou a flexibilní dobou odezvy. Používá se v odvětvích palivových a solárních článků, korozi, biomateriálů, keramice, kompozitů, stavebním inženýrství a při výrobě elektronických součástek. Dá se využít pro analýzu molekulárních a chemických mechanismů, neboť má široký frekvenční rozsah, a to od 10 μ Hz do 32 MHz s krokem 0,015 ppm. Má přesnost 0,1 %, rozsah měření impedance je > 100 M Ω . Většina kapalných a pevných látek je schopna vést proud, pokud je na ni vloženo napětí. Pokud je AC (střídavé) proměnné napětí aplikováno na materiál, můžeme měřit impedanci, která je dána poměrem napětí a proudu. Měřená impedance se mění s frekvencí aplikovaného napětí v závislosti na vlastnostech materiálu (kapaliny, pevné látky). To může být způsobeno fyzikální strukturou materiálu a chemickou reakcí v něm probíhající. Výhodou impedančního měření je rychlé získávání dat, přesné a opakovatelné měření, nedestruktivnost, vysoká adaptabilita na široká aplikační odvětví, tvorba ekvivalentního obvodu/modelování pro detailnější analýzu výsledků, schopnost odlišit vlivy elektrod, difúze, nábojového a hmotnostního přenosu pomocí odlišných frekvenčních rozsahů. Proměnné jsou frekvence, AC amplituda, DC bias. Parametry, které lze pomocí impedančního analyzátoru měřit jsou impedance/admittance, fázový posuv, reálná a imaginární složka impedance,

popř. admitance (rezistance, reaktance, popř. konduktance, susceptance), kapacitance, indukance, permitivita. Měřicí program se nazývá SMaRT Impedance Measurement Software [42].



Obr. 23: Impedanční/fázový analyzátor model 1260A od firmy Solatron analytical

Mnoho materiálů má vlastnosti nízké vodivosti (vysoké impedance). Často jsou označovány jako dielektrika. Metoda k analýze dielektrik je impedanční spektroskopie – měření elektrické impedance přes rozsah frekvencí. Impedance je spojena s vodivostí a kapacitou materiálu, která je v souvislosti s molekulární aktivitou materiálu. Když je na dielektrický vzorek aplikováno střídavé napětí (AC), část energie je uložena v kapacitě a část ovlivňuje odpor. Výsledný proud ve vzorku bude vykazovat fázový posuv φ . V materiálovém výzkumu je kapacitní účinek znám jako permitivita (dielektrická konstanta) ε' a odporový účinek jako dielektrická ztráta ε'' . $\tan \varphi$ je dán poměrem dielektrické konstanty a dielektrické ztráty. Proto je k tomuto impedančnímu spektroskopu připojen Dielectric Interface model 1296A od firmy Solatron Analytical, který umožňuje analýzu nízkovodivostních materiálů. Využívá se např. pro charakterizaci polymerů, keramiky, iontových vodičů, dielektrik, materiálů pro tvorbu displejů. Umožňuje sledování transportu náboje v polovodičích, analýzu chemických reakcí, sledování nelineárních elektrických efektů, charakterizaci izolačních a polovodičových materiálů atd. Pomocí něj můžeme měřit impedanci od 100Ω do hodnot přesahujících $100 T\Omega$ ($10^{14} \Omega$), $\tan \varphi$ od $< 10^{-4}$ do 10^3 . Jeho frekvenční rozsah je od $10 \mu\text{Hz}$ do 10MHz , AC signál a DC předpětí až 10V , hodnoty proudů od 1fA do 100mA a kapacitní rozmezí od 1pF do hodnot vyšších než $0,1 \text{F}$. Parametry, které lze pomocí tohoto přístroje měřit jsou reálná i imaginární složka impedance/admitance, fáze impedance/admitance, kapacitance a permitivita [43].

Měření dielektrických vlastností probíhalo za použití těchto dvou přístrojů od firmy Solartron a napět'ového zdroje od firmy Keithley (SourceMeter 2410), pomocí kterého bylo přikládáno napětí na řídicí elektrodu. Byl sledován vliv přiloženého napětí na závislost rezistance na frekvenci za střídavého napětí AC level = 500mV , rozsahu frekvence od $0,01 \text{Hz}$ po 10MHz a předpětí DC level = 0V . Na řídicí elektrodu bylo postupně přikládáno napětí od 0V po $1,4 \text{V}$ (v závislosti na konkrétní iontové kapalině). Tato měření byla provedena pro vybrané iontové kapaliny, uvedené v Tab. 1, fyziologický roztok PBS pro oba OECT substráty.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

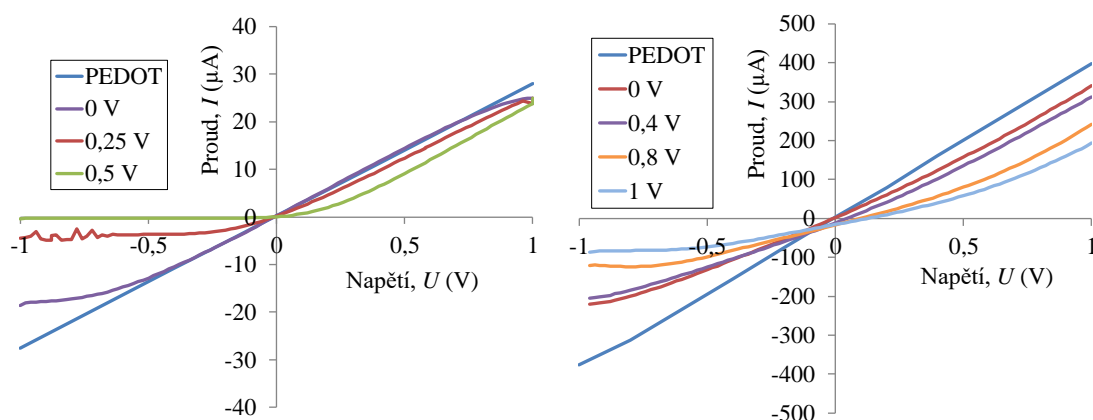
4.1 Charakterizace vlastností

Pro studium vlastností OECT tranzistorů s elektrolyty tvořenými vybranými iontovými kapalinami (viz Tab. 1) a fyziologickým roztokem PBS, byly naměřeny volt-ampérové charakteristiky (V-A charakteristiky), pomocí kterých byly sledovány elektrické vlastnosti v stejnosměrném poli. Dále byly měřeny dielektrické vlastnosti vyjádřené pomocí závislosti rezistance na frekvenci ve střídavém poli, metodou impedanční spektroskopie (IS).

4.1.1 V-A charakteristiky

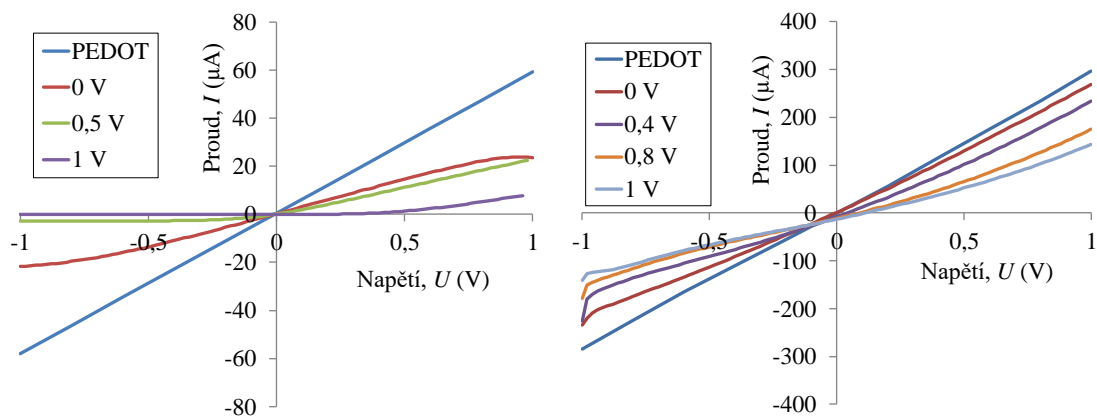
Byly naměřeny V-A charakteristiky pro OECT s vybranými IL uvedenými v Tab. 1, které zde měly funkci elektrolytů. Pomocí V-A charakteristik byl stanovován spínací efekt OECT tranzistoru. Levý graf ukazuje závislost pro OECT 0099 a pravý závislost pro OECT 0160. Pro každý vzorek byla měřena nejprve závislost proudu I_{SD} na napětí U_{SD} pro kanál PEDOT:PSS bez elektrolytu, poté byl přidán vybraný elektrolyt a sledoval se jeho vliv na V-A charakteristiky v závislosti na přiloženém napětí U_{GD} a uzavírání kanálu. Závislost I_{SD} na U_{SD} při různém napětí U_{GD} byla měřena pomocí elektrometru, napětí U_{GD} bylo přikládáno pomocí SourceMeteru.

Na Obr. 24 vidíme závislost proudu procházejícího kanálem PEDOT:PSS mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou, ovlivněnou elektrolytem z iontové kapaliny č. 2, při různých napětích přiložených na řídicí elektrodu. Vlevo na Obr. 24 je závislost pro OECT 0099 a vpravo pro OECT 0160. U OECT 0099 dojde k saturaci proudu, při nižším napětí než u OECT 0160 a to při $U_{GD} = 0,5$ V, zatímco u OECT 0160 až při napětí $U_{GD} = 1$ V. U OECT 0160 jsou až desetinásobně vyšší hodnoty proudu.



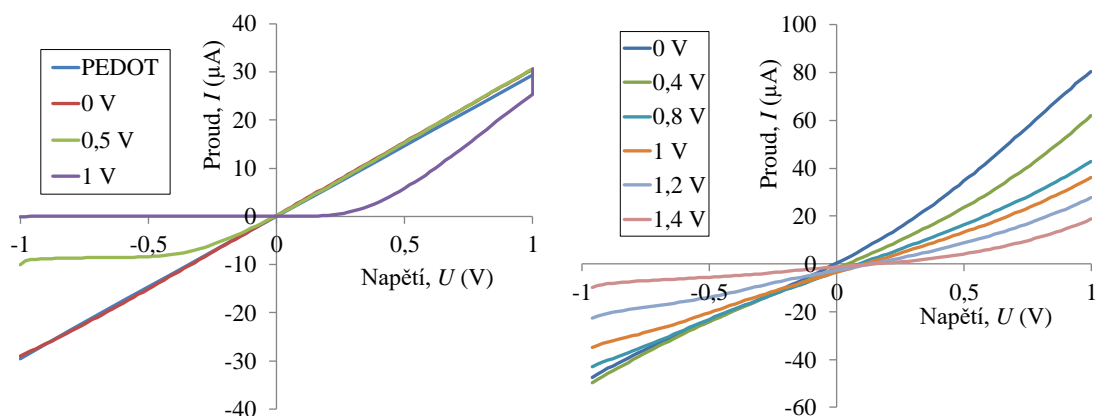
Obr. 24: Závislost I_{SD} na U_{SD} při různém přiloženém napětí U_{GD} na řídicí elektrodu pro typ tranzistoru OECT 0099 (vlevo) a OECT 0160 (vpravo), s iontovou kapalinou č. 2

Na Obr. 25 je závislost I_{SD} na U_{SD} po přiložení různých napětí U_{GD} na řídicí elektrodu pro OECT s elektrolytem tvořeným iontovou kapalinou č. 5. Z grafu napravo (viz Obr. 29) je patrné, že při struktuře OECT 0160 nedochází ani se zvyšující se hodnotou U_{GD} k saturaci proudu, tedy k uzavření kanálu. Naopak v grafu (viz Obr. 29, vlevo), který zobrazuje závislost pro OECT 0099, dojde k úplné saturaci, tedy i k uzavření kanálu při napětí $U_{GD} = 1$ V. Na struktuře OECT 0160 jsou opět měřitelné až pětinašobné hodnoty proudu I_{SD} .



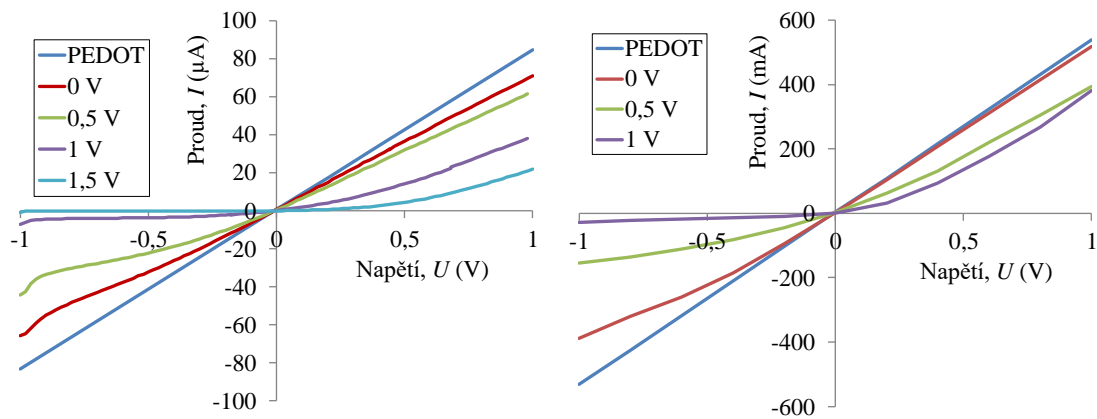
Obr. 25: Závislost I_{SD} na U_{SD} při různém přiloženém napětí U_{GD} na řídicí elektrodu pro typ tranzistoru OECT 0099 (vlevo) a OECT 0160 (vpravo), s iontovou kapalinou č. 5

Další závislost byla měřena pro iontovou kapalinu č. 9. Jak je patrné z Obr. 26, vlevo, při struktuře OECT 0099 dojde k úplné saturaci proudu, a tedy uzavření kanálu při napětí $U_{GD} = 1$ V, zatímco u struktury OECT 0160 (Obr. 26, vpravo) dochází k saturaci při napětí $U_{GD} = 1,4$ V. U OECT 0160 není tak výrazné zvýšení proudů jako v předchozích dvou případech (Obr. 24, Obr. 25), ale i tak jsou hodnoty proudu více než dvojnásobné oproti proudům procházejícím u substrátu OECT 0099.



Obr. 26: Závislost I_{SD} na U_{SD} při různém přiloženém napětí U_{GD} na řídicí elektrodu pro typ tranzistoru OECT 0099 (vlevo) a OECT 0160 (vpravo), s iontovou kapalinou č. 9

Kromě iontových kapalin č. 2, č. 5 a č. 9 byla též změřena závislost procházejícího proudu s elektrolytem tvořeným fyziologickým roztokem PBS. Jak je patrné z Obr. 27 vpravo, u substrátu OECT 0160 dojde k úplné saturaci při napětí $U_{GD} = 1$ V, zatímco u substrátu OECT 0099 (vlevo) dojde k úplnému uzavření kanálu až při napětí $U_{GD} = 1,5$ V. Procházející I_{SD} proud je i v tomto případě vyšší u OECT 0160 a to více než šestinásobně.



Obr. 27: Závislost I_{SD} na U_{SD} při různém přiloženém napětí U_{GD} na řídicí elektrodu pro typ tranzistoru OECT 0099 (vlevo) a OECT 0160 (vpravo), s fyziologickým roztokem PBS

Každá vybraná kapalina ovlivňovala chování dvou OECT substrátů různě. Byly naměřeny různé hodnoty procházejících proudů i uzavírání kanálu při různém napětí, v závislosti na těchto kapalinách. Hodnoty napětí U_{GD} , při kterých došlo k uzavření kanálu, jsou uvedeny v Tab. 2. V případě elektrolytu tvořeného iontovou kapalinou č. 2 došlo u substrátu OECT 0099 k saturaci proudu při nejnižší hodnotě napětí $U_{GD} = 0,5$ V, zatímco u elektrolytu tvořeného fyziologickým roztokem PBS nastala saturace proudu při nejvyšší hodnotě přiloženého napětí, a to při hodnotě $U_{GD} = 1,5$ V. U typu substrátu OECT 0160 dojde k nejlepší saturaci u elektrolytu tvořeného fyziologickým roztokem PBS, zatímco u iontové kapaliny č. 5 nedojde k žádné saturaci (dříve dojde ke zničení měřeného vzorku).

Tab. 2: Napětí U_{GD} , při kterých dochází k saturaci proudu

OECT/IL	0099	0160
č. 2	$U_{GD} = 0,5$ V	$U_{GD} = 1$ V
č. 5	$U_{GD} = 1$ V	nenastane
č. 9	$U_{GD} = 1$ V	$U_{GD} = 1,4$ V
PBS	$U_{GD} = 1,5$ V	$U_{GD} = 1$ V

Z naměřených závislostí byl pomocí vztahu (4) vypočten spínací poměr pro oba OECT substráty za použití vybraných IL a fyziologického roztoku PBS, tyto hodnoty jsou uvedeny v Tab. 3.

Tab. 3: Spínací poměr

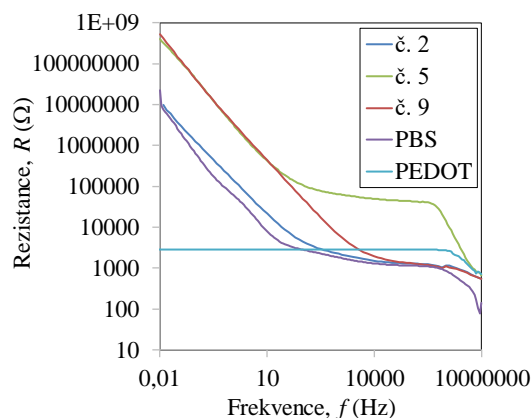
OECT/IL	0099	0160
č. 2	70	2
č. 5	5 600	1
č. 9	3 000	5
PBS	480	14

Z naměřených dat lze usoudit, že substrát OECT 0099 umožňuje lepší saturaci proudu I_{SD} než substrát OECT 0160, který ale umožňuje vedení nejméně dvojnásobně vyšších hodnot proudů.

4.1.2 Impedanční spektroskopie

Byly měřeny střídavé charakteristiky OECT tranzistorů při hodnotě střídavého napětí (AC level) 500 mV, stejnosměrného napětí (DC level) 0 V, přiloženého napětí na řídicí elektrodu od 0 V do 1,5 V dle typu iontové kapaliny. Byly měřeny závislosti rezistance na frekvenci, pro potvrzení účinku přiloženého napětí na řídicí elektrodu, uzavření kanálu a saturace. V levé části obrázku je závislost pro OECT 0099 a v pravé části je závislost pro OECT 0160.

Na Obr. 28 jsou závislosti rezistance na frekvenci pro jednotlivé kapaliny v porovnání se závislostí samotného PEDOT:PSS. Tyto závislosti (pro nízké frekvence) rostou u všech kapalin, zatímco PEDOT:PSS má konstantní průběh v celém měřeném spektru.



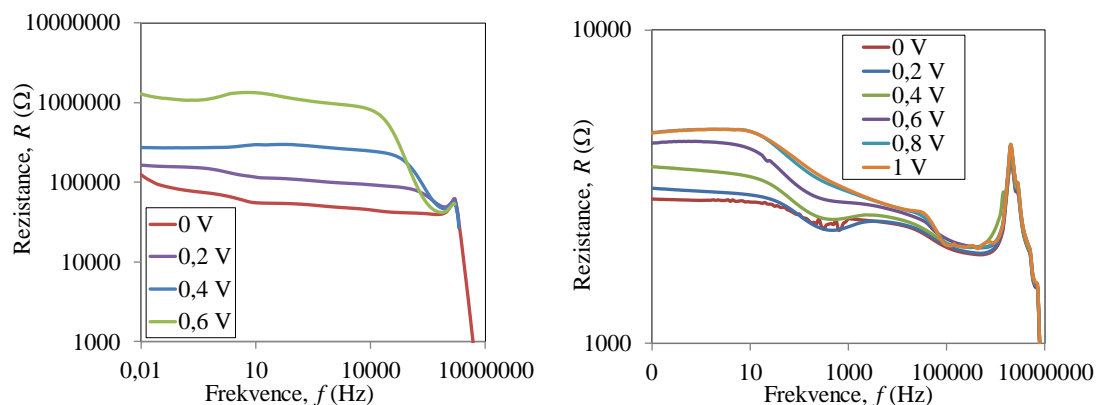
Obr. 28: Srovnání závislosti rezistance na frekvenci pro PEDOT:PSS s vybranými iontovými kapalinami a fyziologickým roztokem PBS

Z naměřených dat (Obr. 28) byly, pro porovnání chování jednotlivých kapalin, při frekvenci $f = 10$ kHz odečteny hodnoty rezistancí (viz Tab. 4). Nejvyšší hodnotu rezistance (tedy nejnižší vodivost) má při frekvenci $f = 10$ kHz iontová kapalina č. 5, nejnižší fyziologický roztok PBS:

Tab. 4: Hodnoty rezistancí při frekvenci $f = 10$ kHz

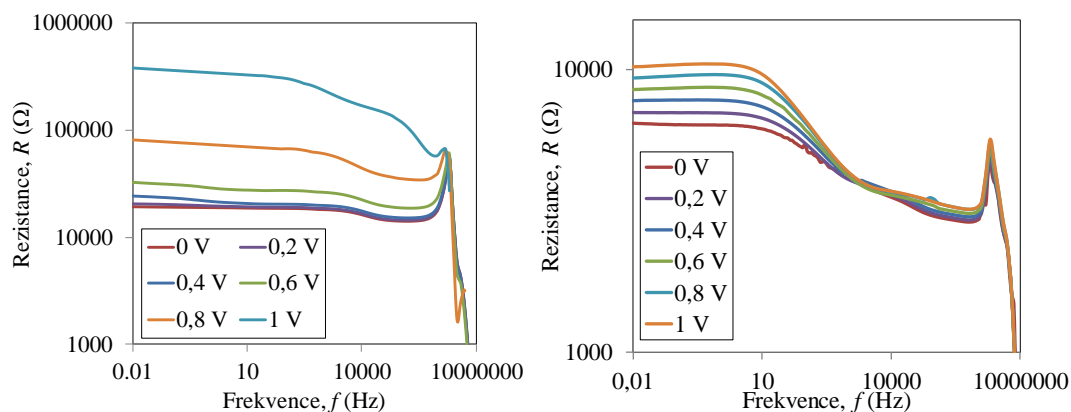
	R (Ω)
č. 2	1 500
č. 5	49 500
č. 9	1 900
PBS	1 300
PEDOT	2 800

Na Obr. 29 je závislost rezistance na frekvenci pro různá přiložená napětí U_{GD} pro OECT substráty s elektrolytem tvořeným iontovou kapalinou č. 2. Jak je patrné z pravé části Obr. 29, u substrátu OECT 0160 došlo při $U_{GD} = 0,8$ V k nejvyššímu zvýšení rezistance a při větším přiloženém napětí na řídicí elektrodu $U_{GD} = 1$ V se již tato hodnota rezistance nezvyšovala. Srovnáním závislostí pro OECT 0099 (vlevo) a OECT 0160 (vpravo) bylo potvrzeno, že v případě OECT 0099 prochází menší proudy (je zde vyšší rezistance), a tak dochází k většímu uzavření kanálu mezi řídicí a odtokovou elektrodou.



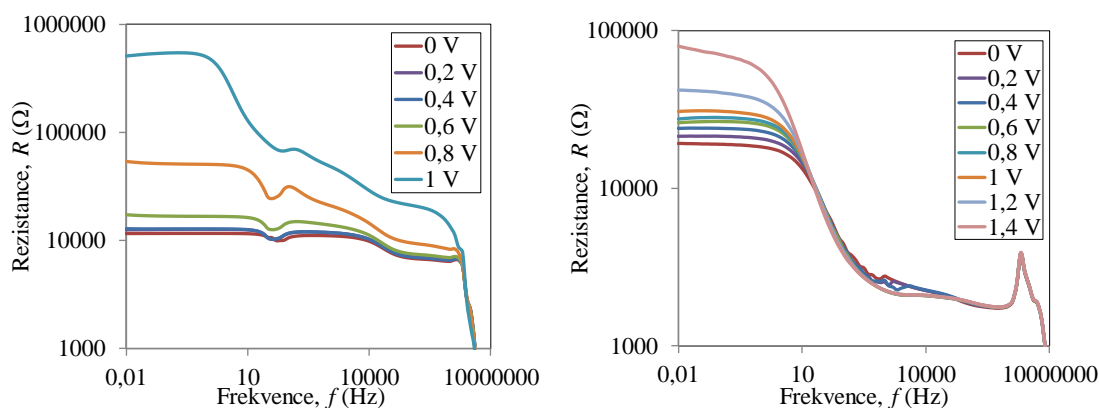
Obr. 29: Závislost rezistance na frekvenci při různém přiloženém napětí U_{GD} na řídicí elektrodu pro typ tranzistoru OECT 0099 (vlevo) a OECT 0160 (vpravo), s iontovou kapalinou č. 2

Pro OECT s iontovou kapalinou č. 5 jsou zobrazeny závislosti rezistance na frekvenci na Obr. 30. Substrát OECT 0099 (Obr. 30, vlevo) má zhruba stejné velikosti hodnot rezistance pro napětí $U_{GD} = 0$ V a 0,2 V. Od napětí $U_{GD} = 0,4$ V dochází ke zvyšování hodnot rezistance. Závislost pro OECT 0160 (Obr. 30, vpravo) se při nižších hodnotách frekvencí krásně zasaturovala (stejně jako na Obr. 29) a křivky pro různá napětí mají stejný tvar, a dokonce pro hodnotu frekvence asi 780 Hz mají stejné hodnoty rezistancí, pak se začnou odlišovat různými hodnotami nárůstu rezistance. U substrátu OECT 0099 s iontovou kapalinou č. 5 též dochází k většímu uzavření kanálu než u OECT 0160.



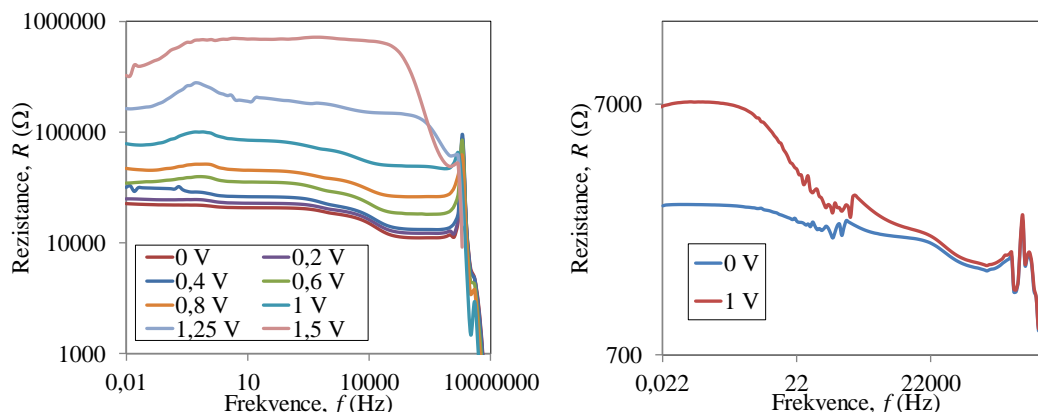
Obr. 30: Závislost rezistance na frekvenci při různém přiloženém napětí U_{GD} na řídicí elektrodu pro typ tranzistoru OECT 0099 (vlevo) a OECT 0160 (vpravo), s iontovou kapalinou č. 5

Na Obr. 31 je závislost rezistance na frekvenci pro OECT s iontovou kapalinou č. 9. Graf patřící substrátu OECT 0160 (Obr. 31, vpravo) má všechny křivky stejného tvaru, mají identické hodnoty rezistance až do frekvence asi 15 Hz, pak se hodnoty rezistance začnou odlišovat. Levá část Obr. 31 znázorňuje závislosti pro substrát OECT 0099. Křivky jsou též stejného tvaru, avšak naměřené hodnoty rezistance při přiložených napětích na řídicí elektrodu $U_{GD} = 0$ V, 0,2 V a 0,4 V se příliš neliší, od napětí $U_{GD} = 0,6$ V dochází k výraznějšímu nárůstu hodnot rezistance. Jak je patrné, i v případě iontové kapaliny číslo 5, i zde dosahuje OECT substrát 0099 většího uzavření kanálu, než substrát OECT 0160.



Obr. 31: Závislost rezistance na frekvenci při různém přiloženém napětí U_{GD} na řídicí elektrodu pro typ tranzistoru OECT 0099 (vlevo) a OECT 0160 (vpravo), s iontovou kapalinou č. 9

Na Obr. 32, vlevo je závislost rezistance na frekvenci pro OECT 0099 s elektrolytem tvořeným fyziologickým roztokem PBS. Závislosti mají stejný tvar pro všechna přiložená napětí U_{GD} . I s tímto elektrolytem dochází k většímu uzavření kanálu u substrátu OECT 0099 než u substrátu OECT 0160 (Obr. 32 vpravo).



Obr. 32: Závislost rezistance na frekvenci při různém přiloženém napětí U_{GD} na řídicí elektrodu pro typ tranzistoru OECT 0099 (vlevo) a OECT 0160 (vpravo), s fyziologickým roztokem PBS

Z naměřených hodnot byly vypočteny poměry maximální rezistance při nejvyšším přiloženém napětí na řídicí elektrodu a bez přiloženého napětí ($U_{GD} = 0$ V) na řídicí elektrodu U_{GD} daného vzorku, příklad výpočtu je uveden v rovnici (13) pro vzorek OECT 0099 s iontovou kapalinou č. 9:

$$\frac{R_{1V}}{R_{0V}} = \frac{545824}{11636} \cong 47. \quad (13)$$

Hodnoty těchto poměrů jsou uvedeny v Tab. 5. Substrát OECT 0099 s iontovou kapalinou č. 2 měl téměř jedenáctinásobné navýšení hodnot rezistance při přiloženém napětí $U_{GD} = 0,6$ V, s iontovou kapalinou č. 5 téměř patnáctinásobné navýšení hodnoty rezistance při $U_{GD} = 1$ V a při stejném přiloženém napětí měl substrát s iontovou kapalinou č. 9 až téměř čtyřiceti-sedminásobné navýšení hodnot rezistance. OECT 0099 s fyziologickým roztokem PBS měl navýšení hodnot rezistance téměř desetnásobné. Substrát OECT 0160 měl nejvyšší navýšení hodnot rezistance též za použití iontové kapaliny č. 9 a to zhruba čtyřnásobné, druhé nejvyšší bylo pro substrát s fyziologickým roztokem PBS, které bylo zhruba třináctnásobné. Pro OECT 0160 s iontovou kapalinou č. 2 a 5 bylo navýšení hodnot téměř dvojnásobné. Ačkoliv navýšení hodnot pro OECT 0160 s iontovou kapalinou č. 2 a 5 jsou téměř stejné, je nutno podotknout, že u iontové kapaliny číslo 5 nedošlo na tomto substrátu při měření V-A charakteristik k saturaci proudu. V Tab. 5 jsou též uvedeny hodnoty, které ukazují, že kolikanásobně

vyššímu uzavření kanálu docházelo při použití substrátu OECT 0099. Pro vzorek OECT 0099 při použití iontové kapaliny číslo 2 došlo k šestinásobně vyššímu uzavření kanálu, při iontové kapalině č. 5 k osminásobnému uzavření kanálu, pro fyziologický roztok PBS k třináásobně vyššímu uzavření kanálu a pro iontovou č. 9 ke dvanáctinásobně vyššímu uzavření kanálu.

Tab. 5: Poměry maximální hodnoty rezistance při nejnižším a nejvyšším napětí U_{GD} přiloženém na řídicí elektrodu daného vzorku

OECT/IL	0099	0160	0099/0160
č. 2	$R_{0,6V}/R_{0V} = 11$	$R_{1V}/R_{0V} = 2$	6
č. 5	$R_{1V}/R_{0V} = 15$	$R_{1V}/R_{0V} = 2$	8
č. 9	$R_{1V}/R_{0V} = 47$	$R_{1,4V}/R_{0V} = 4$	12
PBS	$R_{1,5V}/R_{0V} = 10$	$R_{1V}/R_{0V} = 3$	3

Z naměřených impedančních spekter vychází, že k největšímu uzavření kanálu dochází u obou typů substrátů za použití iontové kapaliny číslo 9. Pomocí těchto měření byly potvrzeny naměřené V-A charakteristiky, tedy to, že substrát OECT 0099 vykazuje větší uzavírání kanálu.

5 ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývá studiem elektrických a dielektrických vlastností plynových senzorů na bázi iontových kapalin. Cílem této práce bylo charakterizovat elektrické a dielektrické vlastnosti tenkých vrstev senzorů připravených z roztoků iontových kapalin a posoudit vliv iontové kapaliny na citlivost senzorů.

Pro experimentální část byly vybrány tři iontové kapaliny a fyziologický roztok PBS. Tyto kapaliny tvořily elektrolyt na dvou substrátech OECT (OECT 0099 a OECT 0160). Pro oba typy substrátů, se všemi zvolenými druhy elektrolytů, byly naměřeny volt-ampérové charakteristiky a závislosti rezistance na frekvenci.

Ionty z vybraných kapalin reagovaly pomocí elektrochemické reakce s ionty tvořícími PEDOT:PSS. Kation z iontové kapaliny se spojoval s PSS aniontem, aniont z iontové kapaliny zase s kationtem PEDOT. Při záporných napětích U_{SD} vkládaných mezi zdrojovou a odtokovou elektrodu a za vyšších U_{GD} napětích docházelo k saturaci, kdy se kanál tvořený materiálem PEDOT:PSS uzavře, neboť už nejsou žádné volné ionty, které by vedly elektrický proud.

Pomocí V-A charakteristik bylo sledováno spínání tranzistorů v závislosti na různém napětí přiloženém na řídicí elektrodu. Kanálem vzorků OECT 0160 procházel až desetinasobně vyšší proud než kanálem OECT 0099. Dále byla sledována saturace proudu, ke které docházelo různě v závislosti na vybraném substrátu a elektrolytu. U substrátu OECT 0099 s elektrolytem tvořeným iontovou kapalinou číslo 2 došlo k saturaci proudu již při přiloženém napětí na řídicí elektrodu $U_{GD} = 0,5$ V, pro elektrolyt tvořený iontovou kapalinou č. 5 a č. 9 při $U_{GD} = 1$ V a pro elektrolyt tvořený fyziologickým roztokem PBS až při $U_{GD} = 1,5$ V. U substrátu 0160 docházelo k saturaci proudu při vyšších přiložených U_{GD} napětích, s výjimkou elektrolytu tvořeného fyziologickým roztokem PBS, kdy došlo k saturaci proudu již při $U_{GD} = 1$ V. Za použití elektrolytu iontové kapaliny č. 5 na tomto typu substrátu (OECT 0016) nedojde k saturaci. Při použití iontové kapaliny č. 2 dojde k saturaci proudu při $U_{GD} = 1$ V a u iontové kapaliny č. 9 až při hodnotě $U_{GD} = 1,4$ V. Dále byly vypočteny spínací poměry. Nejvyšší hodnotu spínacího poměru měl vzorek OECT 0099 s iontovou kapalinou č. 5, druhou nejvyšší hodnotu pak OECT 0099 s iontovou kapalinou č. 9. Pro substrát OECT 0160 měl nejvyšší hodnotu elektrolyt tvořený fyziologickým roztokem.

Dále byly změřeny závislosti rezistance na frekvenci pomocí impedanční spektroskopie. Tato měření byla provedena pro potvrzení vlivu přiloženého napětí na řídicí elektrodu. Bylo potvrzeno, že při typu tranzistoru OECT 0099 prochází vzorkem menší proud, tedy hodnoty rezistancí byly vyšší než pro OECT 0160. Na substrátu OECT 0099 byl kanál více uzavírán než u substrátu OECT 0160. Kanál u obou substrátů nejvíce uzavírala iontová kapalina číslo 9.

Substráty OECT 0099 měly lepší hodnotu spínacího poměru, což je dáno nejspíš jejich uspořádáním.

Substrát OECT 0160 má větší plochu tvořenou PEDOT:PSS mezi elektrodami, proto ionty nejsou schopny tak dobře uzavřít kanál na celé ploše jako v případě OECT 0099.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] BEZDĚK, Miloslav. *Elektronika: [učebnice]*. 3. vyd. České Budějovice: Kopp, 2008. ISBN 978-80-7232-365-4.
- [2] MABECK, Jeffrey T. a George G. MALLIARAS. Chemical and biological sensors based on organic thin-film transistors. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2005, **384**(2), 343-353 [cit. 2017-03-05]. DOI: 10.1007/s00216-005-3390-2. ISSN 1618-2642. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00216-005-3390-2>
- [3] TORSI, Luisa, Maria MAGLIULO, Kyriaki MANOLI a Gerardo PALAZZO. Organic field-effect transistor sensors: a tutorial review. *Chemical Society Reviews* [online]. 2013, **42**(22), 8612- [cit. 2016-11-04]. DOI: 10.1039/c3cs60127g. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cs60127g>
- [4] MRACEK, Lukas, Silvan PRETL, Tomas SYROVY a Ales HAMACEK. Ionic liquid as an electrolyte for organic electrochemical transistor. In: *2015 38th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE)*. Hungary: IEEE, 2015, s. 11-15. DOI: 10.1109/ISSE.2015.7247952. ISBN 978-1-4799-8860-0. ISSN 2161-2064. Dostupné také z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7247952/>
- [5] ANDREAS ELSCHNER .. [ET AL.]. *PEDOT Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer* [online]. Hoboken: CRC Press, 2010 [cit. 2017-03-26]. ISBN 978-142-0069-129. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=e12gOPc4IWAC&printsec=frontcover&dq=PEDOT:+Principles+and+Applications+of+an+Intrinsically+Conductive+Polymer&hl=cs&sa=X&ved=0ahUKEwieucKRrPTSaHUmDJoKHcbPDhcQ6AEIGzAA#v=onepage&q=PEDOT%3A%20Principles%20and%20Applications%20of%20an%20Intrinsically%20Conductive%20Polymer&f=false>
- [6] STRAKOSAS, Xenofon, Manuelle BONGO a Róisín M. OWENS. The organic electrochemical transistor for biological applications. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2015, **132**(15), n/a-n/a [cit. 2017-03-08]. DOI: 10.1002/app.41735. ISSN 00218995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.41735>
- [7] MRACEK, Lukas, Tomas SYROVY, Silvan PRETL, Stanislav NESPUREK a Ales HAMACEK. Comparison of quasi-solid state and liquid electrolytes for organic electrochemical transistor. In: *2016 39th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE)*. Plzeň: IEEE, 2016, s. 66-70. DOI: 10.1109/ISSE.2016.7563163. ISBN 978-1-5090-1389-0. ISSN 2161-2064. Dostupné také z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7563163/>
- [8] MRACEK, Lukas, Tomas SYROVY, Silvan PRETL, Stanislav NESPUREK a Ales HAMACEK. Influence of Topology on Performance of Organic Electrochemical Transistor. *Periodica Polytechnica Electrical Engineering and Computer Science* [online]. 2016, **60**(4), 211-216 [cit. 2017-03-22]. DOI: 10.3311/PPee.9711. ISSN 20645260. Dostupné z: <https://pp.bme.hu/eecs/article/view/9711>
- [9] BLUM, Loïc J. a Pierre R. COULET. *Biosensor principles and applications* [online]. 3. New York: M. Dekker, c1991 [cit. 2016-12-06]. ISBN 08-247-8546-0. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=G6skLEfvOn8C&pg=PA139&dq=FET+biosensors&hl=cs&a=X&ved=0ahUKEwii9bOk79_QAhUDBSwKHZkvAdMQ6AEIKTAA#v=onepage&q=FET%20biosensors&f=false
- [10] CHENG, Shanshan, Sho HIDESHIMA, Shigeki KUROIWA, Takuya NAKANISHI a Tetsuya OSAKA. Label-free detection of tumor markers using field effect transistor (FET)-based biosensors for lung cancer diagnosis. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2015, **212**,

- 329-334 [cit. 2016-12-02]. DOI: 10.1016/j.snb.2015.02.038. ISSN 09254005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400515002117>
- [11] WUSTONI, Shofarul, Sho HIDEHIMA, Shigeki KUROIWA, Takuya NAKANISHI, Yasuro MORI a Tetsuya OSAKA. Conversion of protein net charge via chemical modification for highly sensitive prion detection using field effect transistor (FET) biosensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2016, **230**, 374-379 [cit. 2016-12-02]. DOI: 10.1016/j.snb.2016.02.078. ISSN 09254005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400516302271>
- [12] TANG, Hao, Peng LIN, Helen L.W. CHAN a Feng YAN. Highly sensitive dopamine biosensors based on organic electrochemical transistors. *Biosensors and Bioelectronics* [online]. 2011, **26**(11), 4559-4563 [cit. 2017-04-03]. DOI: 10.1016/j.bios.2011.05.025. ISSN 09565663. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956566311003228>
- [13] SHIM, Na Young, Daniel A. BERNARDS, Daniel J. MACAYA, John A. DEFRANCO, Maria NIKOLOU, Róisín M. OWENS a George G. MALLIARAS. All-Plastic Electrochemical Transistor for Glucose Sensing Using a Ferrocene Mediator. *Sensors* [online]. 2009, **9**(12), 9896-9902 [cit. 2017-04-03]. DOI: 10.3390/s91209896. ISSN 1424-8220. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1424-8220/9/12/9896/>
- [14] YANG, Sang Yoon, Fabio CICOIRA, Robert BYRNE, Fernando BENITO-LOPEZ, Dermot DIAMOND, Róisín M. OWENS a George G. MALLIARAS. Electrochemical transistors with ionic liquids for enzymatic sensing. *Chemical Communications* [online]. 2010, **46**(42), 7972- [cit. 2017-04-03]. DOI: 10.1039/c0cc02064h. ISSN 1359-7345. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0cc02064h>
- [15] BUZZEO, Marisa C., Christopher HARDACRE a Richard G. COMPTON. Use of Room Temperature Ionic Liquids in Gas Sensor Design. *Analytical Chemistry* [online]. 2004, **76**(15), 4583-4588 [cit. 2017-01-03]. DOI: 10.1021/ac040042w. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac040042w>
- [16] WANG, Zhe, Peiling LIN, Gary A. BAKER, Joseph STETTER a Xiangqun ZENG. Ionic Liquids as Electrolytes for the Development of a Robust Amperometric Oxygen Sensor. *Analytical Chemistry* [online]. 2011, **83**(18), 7066-7073 [cit. 2017-01-03]. DOI: 10.1021/ac201235w. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac201235w>
- [17] CHANG, S.C., J.R. STETTER a C.S. CHA. Amperometric gas sensors. *Talanta* [online]. 1993, **40**(4), 461-477 [cit. 2017-01-03]. DOI: 10.1016/0039-9140(93)80002-9. ISSN 00399140. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0039914093800029>
- [18] EARLE, Martyn J. a Kenneth R. SEDDON. Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure and Applied Chemistry* [online]. 2000-01-1, **72**(7), - [cit. 2017-02-07]. DOI: 10.1351/pac200072071391. ISSN 1365-3075. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/view/j/pac.2000.72.issue-7/pac200072071391/pac200072071391.xml>
- [19] ZEVENBERGEN, Marcel A. G., Daan WOUTERS, Van-Anh T. DAM, Sywert H. BRONGERSMA a Mercedes CREGO-CALAMA. Electrochemical Sensing of Ethylene Employing a Thin Ionic-Liquid Layer. *Analytical Chemistry* [online]. 2011, **83**(16), 6300-6307 [cit. 2017-02-07]. DOI: 10.1021/ac2009756. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac2009756>

- [20] BUZZEO, Marisa C., Christopher HARDACRE a Richard G. COMPTON. Use of Room Temperature Ionic Liquids in Gas Sensor Design. *Analytical Chemistry* [online]. 2004, **76**(15), 4583-4588 [cit. 2017-03-26]. DOI: 10.1021/ac040042w. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac040042w>
- [21] JIN, Xiaoxia, Lei YU, Diego GARCIA, Rex X. REN a Xiangqun ZENG. Ionic Liquid High-Temperature Gas Sensor Array. *Analytical Chemistry* [online]. 2006, **78**(19), 6980-6989 [cit. 2017-03-27]. DOI: 10.1021/ac0608669. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac0608669>
- [22] WANG, Chengxiang, Longwei YIN, Luyuan ZHANG, Dong XIANG a Rui GAO. Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors. *Sensors* [online]. 2010, **10**(3), 2088-2106 [cit. 2017-02-07]. DOI: 10.3390/s100302088. ISSN 1424-8220. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1424-8220/10/3/2088/>
- [23] KOROTCENKOV, G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? *Materials Science and Engineering: B* [online]. 2007, **139**(1), 1-23 [cit. 2017-02-07]. DOI: 10.1016/j.mseb.2007.01.044. ISSN 09215107. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921510707000700>
- [24] JAKUBIK, Wiesław P. Surface acoustic wave-based gas sensors. *Thin Solid Films* [online]. 2011, **520**(3), 986-993 [cit. 2017-02-07]. DOI: 10.1016/j.tsf.2011.04.174. ISSN 00406090. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609011010157>
- [25] CHA, Wansik, Yi-Chung TUNG, Mark E. MEYERHOFF a Shuichi TAKAYAMA. Patterned Electrode-Based Amperometric Gas Sensor for Direct Nitric Oxide Detection within Microfluidic Devices. *Analytical Chemistry* [online]. 2010, **82**(8), 3300-3305 [cit. 2017-02-07]. DOI: 10.1021/ac100085w. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac100085w>
- [26] BRODER, Tessa L., Debbie S. SILVESTER, Leigh ALDOUS, Christopher HARDACRE a Richard G. COMPTON. Electrochemical Oxidation of Nitrite and the Oxidation and Reduction of NO₂ in the Room Temperature Ionic Liquid [C 2 mim][NTf 2]. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2007, **111**(27), 7778-7785 [cit. 2017-04-01]. DOI: 10.1021/jp0728104. ISSN 1520-6106. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0728104>
- [27] KUBERSKÝ, P., T. SYROVÝ, A. HAMÁČEK, S. NEŠPŮREK a L. SYROVÁ. Towards a fully printed electrochemical NO₂ sensor on a flexible substrate using ionic liquid based polymer electrolyte. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2015, **209**, 1084-1090 [cit. 2017-04-01]. DOI: 10.1016/j.snb.2014.12.116. ISSN 09254005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400514016621>
- [28] CHEN, Lichan, Danjun HUANG, Shuyan REN, Yuwu CHI a Guonan CHEN. Carbon Dioxide Gas Sensor Based on Ionic Liquid-Induced Electrochemiluminescence. *Analytical Chemistry* [online]. 2011, **83**(17), 6862-6867 [cit. 2017-02-07]. DOI: 10.1021/ac201067u. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac201067u>
- [29] TODA, Kei, Jianzhong LI a Purnendu K. DASGUPTA. Measurement of Ammonia in Human Breath with a Liquid-Film Conductivity Sensor. *Analytical Chemistry* [online]. 2006, **78**(20), 7284-7291 [cit. 2017-03-05]. DOI: 10.1021/ac060965m. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac060965m>
- [30] INABA, A., G. YOO, Y. TAKEI, K. MATSUMOTO a I. SHIMOYAMA. A graphene FET gas sensor gated by ionic liquid. *2013 IEEE 26th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)* [online]. IEEE, 2013, , 969-972 [cit. 2016-11-04]. DOI:

- 10.1109/MEMSYS.2013.6474408. ISBN 978-1-4673-5655-8. Dostupné z:
<http://ieeexplore.ieee.org/document/6474408/>
- [31] ZMEŠKAL, Oldřich, Radek NOVOTNÝ a Richard HANDLÍŘ. *Fyzika - sbírka příkladů: fyzikální pole*. Vyd. 2. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. ISBN 978-80-2143835-4.
- [32] MACHÁČEK, Martin. *Encyklopedie fyziky*. Praha: Mladá fronta, 1995. ISBN 80-204-0237-3.
- [33] MECHLOVÁ, Erika a Karel KOŠTÁL. *Výkladový slovník fyziky pro základní vysokoškolský kurz*. Praha: Prometheus, 1999. ISBN 80-719-6151-5.
- [34] SUCHÁNEK, Vladimír a Hansjochen BENDA. *Dioda, tranzistor a tyristor názorně: programovaný kurs*. 2., nezm. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1983. Řada elektrotechnické literatury. ISBN 80-030-0115-3.
- [35] Tranzistor. In: *IS mendelu: Elektronické studijní materiály* [online]. Brno [cit. 2017-04-16]. Dostupné z: https://is.mendelu.cz/eknihovna/opory/zobraz_cast.pl?cast=631
- [36] Agilent Impedance Measurement Handbook [online]. 2014, poslední revize 10. 9. 2013 [cit. 2017-04-12]. Dostupné z: <http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5950-3000.pdf>
- [37] 1-Ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate. *ChemSpider* [online]. United States of America: Royal Society of Chemistry 2015, 2015 [cit. 2017-04-16]. Dostupné z: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.16144279.html>
- [38] 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Sigma Aldrich* [online]. St. Louis: Sigma-Aldrich Co. [cit. 2017-04-16]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/38894?lang=en&ion=CZ>
- [39] 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. *Sigma-Aldrich* [online]. St. Louis: Sigma-Aldrich Co. [cit. 2017-04-16]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/04365?lang=en&ion=CZ>
- [40] Keithley 2410 High Voltage SourceMeter, 1100V, 1A, 20W. In: *AMETEK SCIENTIFIC INSTRUMENTS* [online]. Commerce Way, Vista: Axiom Test Equipment, 2017 [cit. 2017-04-12]. Dostupné z: <http://www.axiomtest.com/Meters/SourceMeters/Keithley/2410/High-Voltage-SourceMeter,-1100V,-1A,-20W/>
- [41] KEITHLEY 6517B Electrometer/High Resistance Meter. In: *Tektronix* [online]. Beaverton: KEITHLEY, A Tektronix Company, 2017 [cit. 2017-04-12]. Dostupné z: http://www.tek.com/sites/tek.com/files/media/media/resources/6517B-Datasheet_1KW-60280-1.pdf
- [42] Model 1260A Impedance/Gain-phase Analyzer Solatron Analytical. In: *AMETEK SCIENTIFIC INSTRUMENTS* [online]. AMETEK.Inc., 2015 [cit. 2017-04-12]. Dostupné z: <http://www.ameteksi.com/products/frequency-response-analyzers/1260a-impedance-analyzer>
- [43] 1296A Dielectric Interface System Solatron Analytical. In: *AMETEK SCIENTIFIC INSTRUMENTS* [online]. AMETEK.Inc., 2015 [cit. 2017-04-12]. Dostupné z: <http://www.ameteksi.com/products/materials-testing-systems/1296a-dielectric-interface>

7 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

AC	střídavý proud
Ag/AgCl	stříbro/chlorid stříbrný
APTES	3-aminopropyltriethosilan
As	arzen
[BMIM][NTf ₂]	1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluormethylsulfonyl)imid
BSA	hovězí sérový albumin
BUN	močovinový dusík v krvi
[C ₂ mim][NTf ₂]	iontová kapalina 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
[C ₄ mim]	3-methylimidazolium
[C ₄ mpy]	1-butyl-1-methylpyrrolidinium
CE	proti-elektroda (counter electrode)
CNT	carbon nanotube
CO	oxid uhelnatý
CYFRA 21-1	cytokeratinový fragment 21-1
D	odtoková elektroda (drain)
DMF	N, N-dimethylformamid
DMSO	dimethyl sulfoxid
DPA	dipropylamin
ECL	elektrochemiluminiscence
EDC	1-ethyl-3(3-dimethylaminopropyl)karbodiimid hydrochloridu
EDS	elektrická dvojrstva
EGT	elektrolyt řídicí tranzistor (electrolyte gated transistor)
[Emim][BF ₄]	1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborát
([Emim][BF ₄])(PEI)	směs 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborátu s poly(ethyleniminem)
ε	permitivita
φ (rad)	fázový posuv (rad)
Ferrocen	bis (n ⁵ -cyklopentandienyl) železo
FOTS	tridekafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooktyl trichlorosilan
G	řídicí elektroda (gate)
GA	glutaraldehyd
Ge	germanium
GOx	enzym glukóza oxidáza
H ₂ O ₂	peroxid vodíku
H ₂ S	sulfan
H ₂ SO ₄	kyselina sírová
[HMIM][FAP]	1-hexyl-3-methylimidazolium tris(pentafluorethyl)trifluorofosfát
HPLC	vysoko účinná kapalinová chromatografie
<i>I</i> (A)	proud (ampér)
IČ	infračervené
IL	iontová kapalina (ionic liquid)
In	indium
IS	impedanční spektroskopie
<i>I</i> _{SD} (A)	proud protékající mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou
ITO	směsný oxid india a cínu (In ₂ O ₃ SnO ₂ , indium tin oxid)
μ	pohyblivost
MgSO ₄	síran hořečnatý
MS	hmotnostní spektroskopie
[N ₄₄₄₁]	tributylmethylammonium

nA/ppm	nanoampér/částic na milion
Nafion	kopolymer polytetrafluoru-ethylenu a polysulfofluoridvinyl-etheru
NH ₃	amoniak
NHS	N-hydroxysukcinimid
NMP	1-methyl-2-pyrrolidin
NO	oxid dusný
NO ₂	oxid dusičitý
NSCLC	nemalobuněčná rakovina plic
NSE	neuron selektivní enoláza
O ₂	kyslík
OECT	organický elektrochemický tranzistor (organic electrochemical transistor)
OFET	organický plem řízený tranzistor (organic field effect transistor)
OSC	organický polovodivý materiál
OTFT	organický tenkovrstvý tranzistor
[P1,4,4,4][Tos]	triisobutyl(methyl)-fosfónium tosylát
Pb/PbO	olovo/oxid olovnatý
PBS	fosfátovým pufrem
PEDOT:PSS	poly(3,4-ethyldioxythiofen):poly(styrensulfonyl)
PEI	poly(ethylenimin)
PET	polyethylen-tereftalát
ppb	částic na bilion
ppbv	objemových částic na bilion
ppm	částic na milion
PTFE	polytetrafluoru-ethylen
PVDF	poly(vinyliden fluorid)
θ	pokrytí povrchu
Q (C)	náboj (coulomb)
R (Ω)	odpor, rezistance (ohm)
RE	referenční elektroda
ρ^* (Ω m)	měrný elektrický odpor
S	zdrojová elektroda (source)
SAM	monovrstva vzniklá samouspořádáním
SAW	povrchová akustická vlna
SCLC	malobuněčná rakovina plic
σ (S/m)	měrná elektrická vodivost
SiO ₂	oxid křemičitý
SO ₂	oxid siřičitý
SPE	pevný polymerní elektrolyt
SPR	povrchová plasmonová rezonance
T20	aktivní látce Tween 20
U (V)	napětí (volt)
U_{GD} (V)	napětí přikládané mezi řídicí a odtokovou elektrodu
U_{SD} (V)	napětí přikládané mezi zdrojovou a odtokovou elektrodu
V-A	volt-ampérová charakteristika
WE	pracovní elektroda (working electrode)
X (Ω)	reaktance
Z (Ω)	impedance