

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIZERTAČNÍ PRÁCE

Brno, 2023

Ing. Lucie Maráčková



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**STUDIUM VLASTNOSTÍ TRANZISTORŮ NA BÁZI
IONTOVÝCH KAPALIN**

STUDY OF ION LIQUIDS TRANSISTOR PROPERTIES

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Lucie Maráčková

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.

BRNO 2023

Zadání dizertační práce

Ústav: Ústav chemie materiálů Akademický rok: 2022/23
Studentka: **Ing. Lucie Maráčková**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.**

Název dizertační práce:

Studium vlastností tranzistorů na bázi iontových kapalin

Zadání dizertační práce:

Příprava a charakterizace funkčních vzorků organického elektrochemického tranzistoru (OECT) s různými iontovými kapalinami na bázi imidazolového kationtu s různými anionty. S využitím elektrických a dielektrických charakterizačních metod určit nejvhodnějšího kandidáta pro potenciální aplikace.

Termín odevzdání dizertační práce: 23.6.2023:

Ing. Lucie Maráčková
studentka

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.9.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

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

ABSTRACT

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

KLÍČOVÁ SLOVA

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

KEYWORDS

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

MARÁČKOVÁ, Lucie. *Studium vlastností tranzistorů na bázi iontových kapalin* [online]. Brno, 2023 [cit. 2023-06-20]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/153327>. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Oldřich Zmeškal.

PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studenta

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Teoretická část.....	8
2.1	Iontové kapaliny.....	8
2.1.1	Třídy iontových kapalin.....	10
2.1.2	Využití iontových kapalin	12
3	Tranzistory	19
3.1	Bipolární tranzistory	19
3.2	Unipolární tranzistory	21
3.2.1	Unipolární tranzistor s přechodovým hradlem (JFET).....	22
3.2.2	Unipolární tranzistor s izolovanou řídicí elektrodou (MOSFET)	23
3.3	Organický tenkovrstvý tranzistor.....	26
3.3.1	Organický polem řízený tranzistor (OFET).....	26
3.3.2	Organický elektrochemický tranzistor (OECT)	27
4	Organické polovodiče v tenkovrstvých tranzistorech	31
4.1	Organické polovodiče v OFET senzorech	34
4.1.1	Polovodivé polymery.....	34
4.1.2	Malé molekuly založené na polovodivých polymerech (PVP)	35
4.1.3	Organické polem řízené tranzistory s iontovými kapalinami.....	39
4.2	Organické polovodiče v OECT senzorech.....	41
4.2.1	Polovodivé polymery.....	41
4.2.2	Organické elektrochemické tranzistory s iontovými kapalinami	46
4.2.3	Využití organických elektrochemických tranzistorů.....	48
5	Substrátové materiály pro tenkovrstvé tranzistory	50
5.1	Tuhé substrátové materiály	50
5.2	Flexibilní substrátové materiály.....	51
6	Cíle práce.....	55
7	Charakterizace vlastností tranzistorů	56
7.1	Elektrické vlastnosti polovodičů.....	56
7.1.1	Modelová hustota stavů	60
7.1.2	Koncentrace nosičů pro modelovou hustotu stavů	62
7.1.3	Stanovení modelové hustoty stavů	63
7.2	Dielektrické vlastnosti	63

7.2.1	Modelová impedanční spektra.....	66
7.2.2	Vyhodnocení modelových impedančních spekter.....	70
7.3	Tranzientní měření.....	70
7.3.1	Modelové tranzientní odezvy.....	70
7.3.2	Vyhodnocení modelových tranzientních odezev.....	71
8	Experimentální část.....	74
8.1	Charakterizace procesu přípravy tranzistoru.....	74
8.2	Metody studia tranzistorů.....	76
8.2.1	Volt-ampérové charakteristiky a tranzientní měření.....	76
8.2.2	Impedanční spektroskopie.....	80
8.3	Vyhodnocení experimentálních dat.....	82
8.3.1	Elektrické vlastnosti.....	82
8.3.2	Dielektrické vlastnosti.....	90
8.3.3	Tranzientní měření.....	93
9	Výsledky a diskuze.....	96
9.1	Charakterizace vybraných iontových kapalin.....	96
9.1.1	Volt-ampérové charakteristiky.....	96
9.1.2	Impedanční spektroskopie.....	100
9.1.3	Tranzientní měření.....	103
10	Závěr.....	106
11	Seznam zkratk a symbolů.....	108
12	Seznam použitých zdrojů.....	114
13	Příloha.....	127
13.1	Modelování impedanční spektroskopie.....	127
13.2	Modelování experimentálních VA charakteristik.....	129
14	Životopis.....	142

1 ÚVOD

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

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

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

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

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

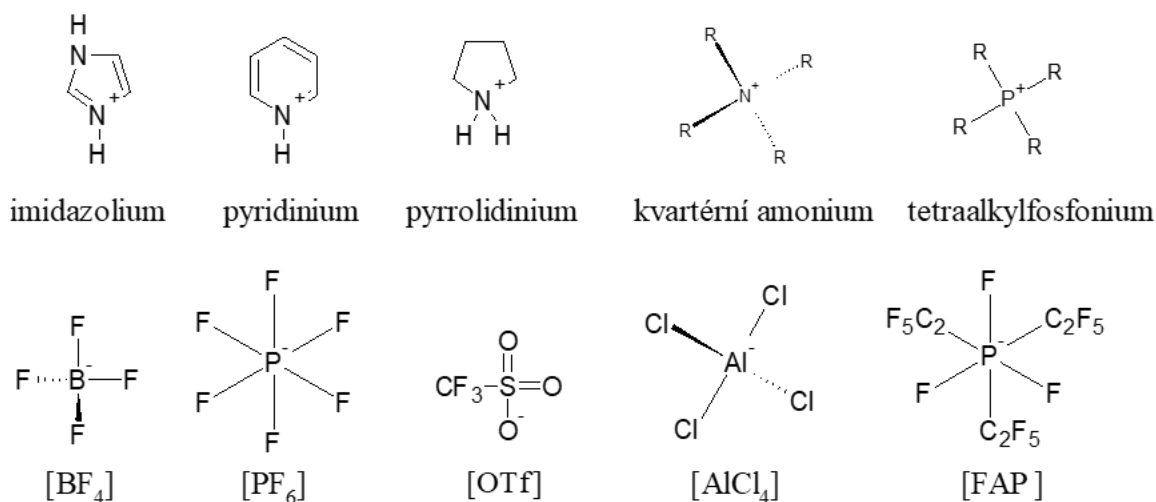
K modelování dielektrických vlastností iontových kapalin budou použity ekvivalentní obvody s využitím prvku konstantní fáze, pro každou měřenou iontovou kapalinu bude sestaven příslušný ekvivalentní obvod a stanovena hodnota permitivity. Pomocí tranzientních měření budou vypočteny spínací poměry a časové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

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Iontové kapaliny

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

Dalším způsobem modifikace vlastností IL na vlastnosti, které požadujeme, je přidání funkční skupiny. Například zavedení kyselené funkční skupiny způsobí, že iontová kapalina má výhody nejen kapalných katalyzátorů, ale i pevných kyselých katalyzátorů, jako je rozpustnost ve vodě, recyklovatelnost, snadná separace a vysoká hustota kyseliny [1].

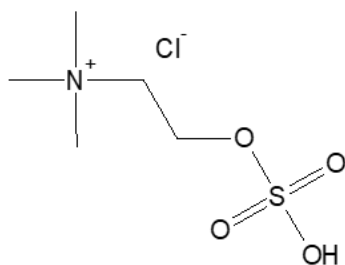


Obr. 1: Příklady kationtů a aniontů tvořící iontové kapaliny [4]

Brønstedovy kyselé iontové kapaliny patří do skupiny rozpouštědel-katalyzátorů, které jsou vysoce laditelné, rozpustné v mnoha rozpouštědlech a dají se opakovaně použít. Neprodukují toxické výpary, takže jsou bezpečnější než běžně používané minerály. Používané Brønstedovy kyselé iontové kapaliny, které mají kyselá aktivní místa s protickými kyselými charakteristikami, mohou být potlačeny jinými iontovými kapalinami skrz přenos protonu z kyseliny na bázi přítomností donorů a akceptorů protonů. Zavedení kyselé skupiny do iontové kapaliny má za následek vznik vlastností typických pro kyseliny v pevné fázi, jako jsou zanedbatelný tlak par a opětovná použitelnost [5].

Příkladem nenákladné funkcionalizace iontové kapaliny může být např. navázání biokompatibilní kvarterní amonné soli cholin chloridu, která je netoxická, nehořlavá a nezávadná z hlediska životního prostředí. Taková iontová kapalina se dostává do popředí zájmu z důvodu, že se chová jako tzv. „zelené rozpouštědlo“ a je výborný katalyzátor. Kalla a spol. použili ve své práci [5] cholinovou iontovou kapalinu funkcionalizovanou sulfátem (viz Obr. 2) ke katalýze konverze aminů na acetamidy za použití acetanhydridu. Tato konverze

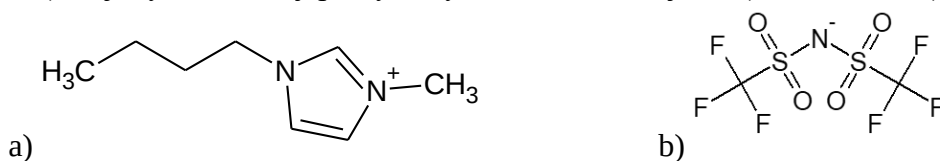
neškodila životnímu prostředí, proběhla bez rozpouštědel, byla levná, netěkavá a nedocházelo při ní ke korozi.



Obr. 2: Cholinová iontová kapalina funkcionalizovaná sulfátem

Vlastnosti iontových kapalin můžeme měnit také již zmíněnou změnou kationtu nebo aniontu. Výsledné vlastnosti nelze ale určit přímo. Většina fyzikálně chemických vlastností se mění po lineární interpolaci vlastností jejich složek. Některé iontové kapaliny se však odchyľují od předpovězených vlastností. Tato odchylka je vyjadřována jako přebytek molárního objemu. To je rozdíl mezi molárním objemem směsi a lineární interpolací mezi objemy čistých složek směsi [6].

Směsi, které mají imidazoliový kation a slabě interagující anionty (např. tetrafluoroborát $[\text{BF}_4]^-$ a hexafluorofosfát $[\text{PF}_6]^-$, Obr. 1), mají stejně jako směs 1-butyl-3-methylimidazolium (Obr. 3a) s x moly chloridu a s $(n-1)$ moly trifluoromethyl sulfonátu (Obr. 1, $[\text{BMIM}]^+ [\text{Cl}]^-_n [\text{OTf}]^-_{1-n}$) a stejně jako směs 1-butyl-3-methylimidazolium s x moly bis(trifluoromethylsulfonyl) imidu (Obr. 3b) s $(n-1)$ moly trifluoromethyl sulfonátu ($[\text{BMIM}]^+ [\text{TFSI}]^-_n [\text{OTf}]^-_{1-n}$) malý přebytek molárního objemu ($\sim 0,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$). Zatímco směsi 1-butyl-3-methylimidazolium s n moly bis(trifluoromethylsulfonyl) imidu s $(n-1)$ moly dimethylfosfátu ($[\text{BMIM}]^+ [\text{TFSI}]^-_n [(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4]^-_{1-n}$) a 1-butyl-3-methylimidazolium s n moly bis(trifluoromethylsulfonyl) imidu s $(n-1)$ moly methylsulfátu ($[\text{BMIM}]^+ [\text{TFSI}]^-_x [\text{CH}_3\text{SO}_4]^-_{1-x}$) mají vyšší hodnoty přebytečných molárních objemů ($> 1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) [6].



Obr. 3: Struktura a) $[\text{BMIM}]^+$, b) $[\text{TFSI}]^-$

U amoniových kationtů a dusičnanových aniontů se mění vlastnosti směsi v závislosti na změně počtu protonů nebo alkylových skupin navázaných na kation. Tyto změny nastávají díky změnám interakcí mezi kationty a anionty. Bylo zjištěno, že kationty tvořené ethylamoniem, tri nebo tetraethylamoniem, mají větší přebytek molárního objemu, což je nejspíše ovlivněno rozdílnou strukturou vodíkových vazeb v dusičnanovém kationtu než kation tvořený diethylamoniem [6].

Rozdíly ve fyzikálně chemických vlastnostech jsou také ovlivněny tím, zda je iontová kapalina tvořena pouze jedním typem aniontu a jedním typem kationtu (ideální iontová kapalina, směs) nebo zda se jedná o dvojitou sůl, která obsahuje více typů aniontů a vykazuje neidealitu chování [6].

Fyzikálně chemické vlastnosti iontových kapalin mohou být zkoumány např. pomocí střední a daleké infračervené spektroskopie (IČ) a nukleární magnetické rezonance (NMR). Pro směs imidazolového kationtu a některé typy aniontů ($[Cl]^-$, $[I]^-$, $[TFSI]^-$ viz Obr. 3b) jsou vodíkové vazby mezi kationem a anionem vždy v poměru 1:1, nedochází tedy ke změně vodíkové vazby ve směsi od čisté iontové kapaliny [6]. Matthews a kol. se zabývali strukturou imidazoliové iontové kapaliny použitím NMR a sledovali posun H^2 , H^4 a H^5 protonů, které závisely na typu aniontu. Zjistili, že kationt preferuje elektronegativnější aniont [7].

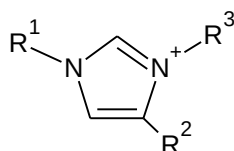
Iontové kapaliny se používají díky své netěkavosti a nehořlavosti jako rozpouštědla pro organickou i anorganickou syntézu, biokatalyzátory, média pro skladování enzymů a jejich reakce [3], elektrolyty v elektrochemických zařízeních, např. v kondenzátorech, lithiových bateriích, solárních článcích, organických tranzistorech a palivových článcích. Když se zvažuje použití iontové kapaliny jako elektrolytu, je nutné vzít v potaz její elektrochemickou stabilitu vůči elektrodě. Potřebujeme tedy znát rozsah elektrochemických potenciálů (začíná v místě, kde ještě neprobíhá elektrochemická reakce). K určení rozsahu potenciálů a potenciálových rozdílů se často používá tzv. elektrochemické okno. Jedná se o rozdíl oxidačního a redukčního potenciálu. K určení elektrochemického okna iontové kapaliny se používá cyklická voltametrie (Cyclic Voltametry, CV) nebo stejnosměrná voltametrie (Linear Sweep Voltametry, LSV) [8].

Voltametrie umožňuje stanovení redukčního a oxidačního potenciálu pomocí referenční elektrody. Problémem je, že není možné srovnávat naměřené hodnoty na jiných referenčních elektrodách. Po oxidační nebo redukční reakci jsou kationty nebo anionty obsažené v iontové kapalině elektrochemicky ireversibilní (nevratné), odpovídající redukční a oxidační potenciál nemůže být přesně určen [8].

2.1.1 Třídy iontových kapalin

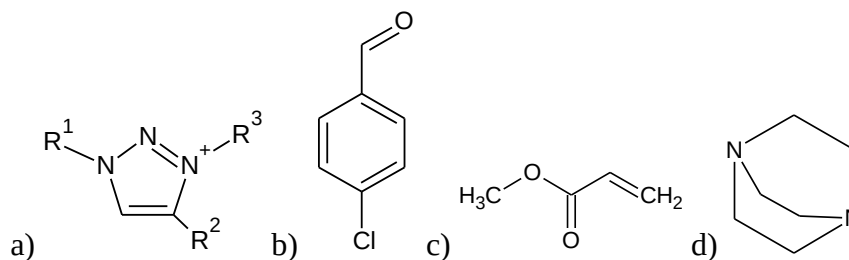
Existuje mnoho typů iontových kapalin, nejčastěji jsou děleny dle druhu kationtu. Iontové kapaliny na bázi heterocyklických sloučenin obsahují např. imidazolium, thiazolium, tetrazolium a pyridinium [9].

Imidazoliové soli (Obr. 4) jsou nejčastěji využívanou třídou obsahující N-heterocyklický kationt. Změnou substituentů na dusíku nebo změnou aniontu je možno značně ovlivnit jejich vlastnosti, jako jsou teplota tání, rozpustnost a viskozita. Tyto soli se často používají v organické syntéze a katalýze. Za silně zásaditých podmínek ale dochází k deprotonaci na druhém uhlíku za vzniku N-heterocyclických karbenů [9]. Imidazoliové iontové kapaliny mají nízké teploty tání, vysokou vodivost a elektrochemickou stabilitu. Mají nižší body tání a jsou tepelně stabilnější než sloučeniny, které obsahují ionty lithia. Dále mají nízký tlak par až do okamžiku jejich rozkladu. Jejich tepelnou stabilitu lze zvýšit vhodnou substitucí na alkylovém řetězci. Pokud dusík obsahuje alkylové substituenty, dochází ke snížení tepelné stability v důsledku snadného odstranění stabilizovaných alkylkationtů [10]. Délka alkylového řetězce kationtu má významný vliv na fyzikální a chemické vlastnosti iontových kapalin, zejména na tvorbu kapalných krystalů [11].



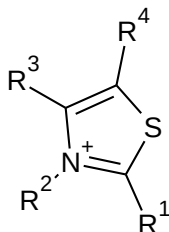
Obr. 4: Imidazolium

1,2,3-triazoliové soli (viz Obr. 5a) nemají uhlíkatý kruh propojený dvěma atomy dusíku, takže nedochází k deprotonaci. Soli s méně objemnými protiionty (např. jodidy nebo trifluoromethan sulfonát $[\text{OTf}]^-$, viz Obr. 1) nejsou dostatečně tepelně stálé, proto se musí použít více objemné protiionty, jako je např. bis (trifluormethylsulfonyl) imid (Obr. 3b), hexafluorofosfát $[\text{PF}_6]^-$ a tetrafluorborát $[\text{BF}_4]^-$, Obr. 1. Tyto soli jsou relativně chemicky stabilní, ale v některých případech může docházet k nukleofilnímu ataku na alkylové skupině ve třetí pozici. Také může dojít, za působení silných bází, k deprotonaci v poloze 4 nebo 5 a tvorbě komplexů s přechodnými kovy. Tato deprotonace je ale mnohem obtížnější než u imidazoliových solí. Triazoliové soli se používají jako stabilní a recyklovatelná rozpouštědla pro Baylis-Hillmanovu reakci. Jedná se o reakci mezi *p*-chlorbenzaldehydem (Obr. 5b) a methyl akrylátem (Obr. 5c) v rozpouštědle tvořené 1,2,3-triazoliové iontovou kapalinou za pokojové teploty a přítomnosti DABCO (1,4-diazabicyklo [2.2.2] oktanu, Obr. 5d). Tato reakce je rychlejší a má vyšší výtěžek než za použití imidazoliové iontové kapaliny. Takové iontové soli se tedy dají též použít jako iontové kapaliny a organokatalyzátory [9].



Obr. 5: a) Triazolium, b) *p*-chlorbenzaldehyd, c) methyl akrylát upraveno z [12], d) DABCO

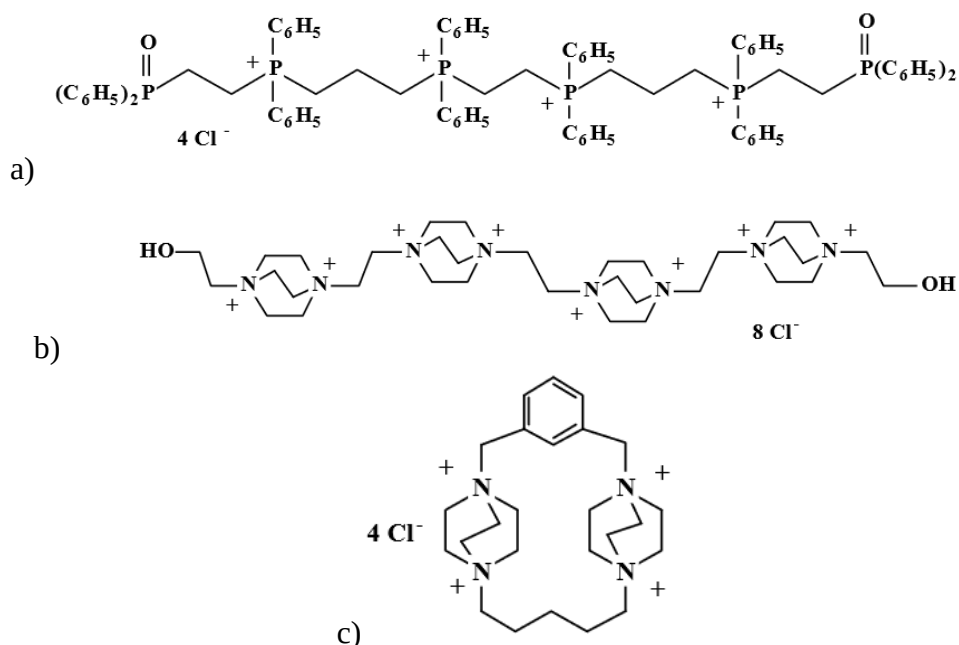
Thiazoliové iontové kapaliny (kation na Obr. 6) jsou biodegradabilní, mohou se používat např. jako organické katalyzátory a katalyzátory s přechodnými kovy. Dále se využívají pro detekci plynů. Pokud je provedena substituce na třetím uhlíku, tak čím větší molekulovou hmotnost má tento substituent, tím menší je tepelná stabilita, tím vyšší je skelný přechod a tím větší má iontová kapalina viskozitu. Čím nižší je molekulová hmotnost substituentu, tím vyšší je propustnost plynů [13].



Obr. 6: Thiazolium

Glykosidové deriváty iontových kapalin (příklady viz Obr. 7) jsou příbuzné glykosidům, jednoduchým sacharidům a redukovaným polyolům. U těchto IL je pro začlenění kationtů vhodné, aby obsahovaly hydroxylovou skupinu. Pro tyto iontové kapaliny je nutné vybrat

takový aniont, který nebude podléhat hydrolyze. Kationty by měly obsahovat více než jeden kvartérní amoniový iont, jsou tedy polykationty, které se dají využít v polyamoniových a polyfosfátových solích [9].



Obr. 7: a) Tetrafosfoniová sůl, b) oktamoniomová sůl a c) tetra amoniomová sůl 1,4-diazobicyklo[2.2.2]oktanu [9]

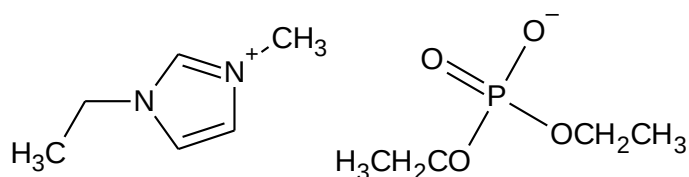
Poly(iontové kapaliny) jsou makromolekulární iontové kapaliny, které mají opakující se monomerní jednotky připojené přes polymerní páteř. Zpočátku neměly tak široké spektrum využití jako iontové kapaliny, v současnosti se však díky pokrokům v chemii a fyzice začínají využívat v mnoha aplikacích v oblasti energie, životního prostředí a katalýzy [14].

2.1.2 Využití iontových kapalin

Iontové kapaliny se dají použít nejen jako elektrolyty, ale i jako látky bránící např. korozi nebo jako separační média pro organické sloučeniny

Inhibice koroze olovňných baterií

Mezi nejčastější poruchy olovňných baterií patří koroze záporné elektrody a uvolňování par vodíku. Tomuto se ve své práci [15] snažil zabránit M. A. Deyab použitím iontové kapaliny 1-ethyl-3-methylimidazolium diethylfosfát $[\text{EMIM}]^+[\text{DEP}]^-$ (Obr. 8) jako příměsi do elektrolytu (kyseliny sírové, H_2SO_4). Zjistil, že čím vyšší je koncentrace iontové kapaliny, tím nižší je rychlost uvolňování plynného vodíku. To bylo způsobeno adsorpcí difosfátu (přes kyslíku a fosfor) na povrch Pb elektrody za vzniku komplexu s Pb^{2+} ionty (zvyšujícího kapacitu baterie) a za vzniku ochranné vrstvy zabráňující korozi.



Obr. 8: Struktura 1-ethyl-3-methylimidazolium diethylfosfát

Využití iontových kapalin pro extrakci uhlovodíků

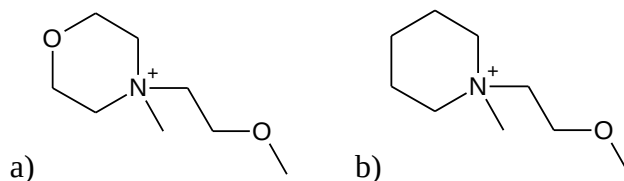
Nosná kapalná membrána (Supported Liquid Membrane, SLM) je dvoufázový systém porézního nosiče a kapalné fáze, který je udržován v membránových pórech pomocí kapilárních sil. Často se používají tradiční organická rozpouštědla, která mají ale jako membránové fáze několik nevýhod, mezi které patří znečištění, odpařování se, degradace nebo vytěsnění kapaliny. Proto se objevila snaha o nahrazení organických rozpouštědel iontovými kapalinami (díky jejich netěkavosti), které mohou být snadno zabudovány do polymerních nebo keramických nosičů umožňujících separaci CO_2 , H_2 , O_2 , N_2 , H_2S a CH_4 [16].

García a kol. ve své práci [17] zaměřené na separaci toluenu (Obr. 9a) zjistili, že zavedení methylové skupiny do 1-alkyl-3-methylimidazolium kationtu (1-alkyl = R^1 , struktura viz Obr. 9b) sníží množství rozpuštěného heptanu, ale neovlivní rozpustnost toluenu, Hanke a kolektiv [18] zase zjistili, že rozdíly v rozpustnosti aromatických a alifatických sloučenin závisí na jejich průměrném elektrostatickém poli.



Obr. 9: a) toluen, b) 1-alkyl-3-methyl-imidazolium

Z pohledu separačních procesů se iontové kapaliny staly zajímavými v petrochemickém průmyslu v extrakci aromatických uhlovodíků, nosných membránových technologiích, extrakcích rozpouštědel (např. destilace), extrakcích kapalinou, kapalinové mikroextrakci (např. separace aromatických uhlovodíků od alifatických uhlovodíků). Iontové kapaliny 4-(2-methoxyethyl)-4-methylmorfolinium (Obr. 10a) bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (Obr. 3b) $[\text{COC}_2\text{mMOR}]^+[\text{TFSI}]^-$ a 1-(2-methoxyethyl)-1-methylpiperidinium (Obr. 10b) bis(trifluoromethylsulfonyl)imid $[\text{COC}_2\text{mPIP}]^+[\text{TFSI}]^-$ vykazují dobrou selektivitu v kapalina-kapalina extrakcích azeotropních směsí (hlavně uhlovodíků a polárního rozpouštědla) [16], [19] a [20].



Obr. 10: Struktura a) $[\text{COC}_2\text{mMOR}]^+$, b) $[\text{COC}_2\text{mPIP}]^+$ upraveno z [19] a [20]

Cichowska-Kopczyńska a kol. se ve své práci [16] zaměřili na využití iontových kapalin jako stabilní nosné membrány k separaci plynů (uhlovodíků) při čištění odpadního vzduchu ve výrobních a lakovacích halách. Použité iontové kapaliny obsahovaly různé varianty imidazoliových kationtů:

- 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid $[\text{EMIM}]^+[\text{TFSI}]^-$,
- 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethylsulfonát $[\text{EMIM}]^+[\text{OTf}]^-$,
- 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid $[\text{BMIM}]^+[\text{TFSI}]^-$,
- 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethylsulfonát $[\text{BMIM}]^+[\text{OTf}]^-$,
- 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid $[\text{HMIM}]^+[\text{TFSI}]^-$.

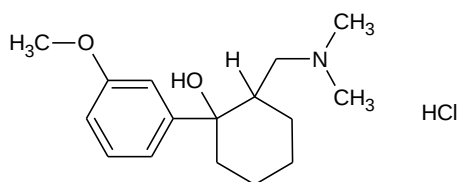
Tyto iontové kapaliny byly postupně použity pro separaci toluenu ze směsi s plynným vodíkem a bylo zjištěno, že toluen má lepší rozpustnost v $[\text{TFSI}]^-$ iontových kapalinách, ale lepší selektivitu v IL obsahující anion $[\text{OTf}]^-$, které jsou tedy pro separaci toluenu výhodnější. Nejvhodnější byla iontová kapalina $[\text{EMIM}][\text{OTf}]^-$ [16].

Detekce tramadolu v biologických vzorcích

Tramadol je léčivo, které se předepisuje proti velké bolesti. Z důvodu negativních účinků při předávkování (deprese, křeče a závislost) je důležité sledovat jeho množství v těle pacienta. Jeho množství v biologických vzorcích a ve vzorcích léků je možné určit pomocí elektrochemických senzorů s vodivými mediátory, mezi které patří např. kovové částice vodivé polymery, nanostruktury na bázi uhlíku a iontové kapaliny, které díky svým vlastnostem umožňují zesílení elektroanalytických senzorů, zlepšení proudové hustoty a snížení oxidačního potenciálu analytu (než při použití minerálního oleje). Samotné IL zvyšují kapacitu, proto je nutné najít optimální poměr množství minerálního oleje a IL [21].

Hojjati-Najafabadi a kol. [21] vytvořili dva typy senzorů bez a s modifikací zlaté nanočásticové elektrody (Au/NPS) iontovou kapalinou 1-butyl-3-methylimidazolium tetrachloroborátem $[\text{BMIM}]^+[\text{BCl}_4]^-$ k detekci tramadolu v biologických vzorcích.

Modifikovaná elektroda vykazovala téměř devětkrát vyšší oxidaci tramadolu než čistá elektroda bez IL.



Obr. 11: Struktura léku tramadol

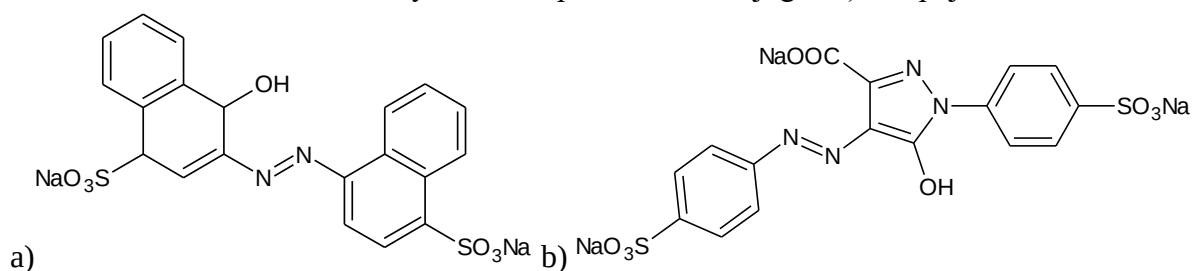
Výroba bionafty za katalýzy IL

Bionafta se jeví jako slibná obnovitelná a čistá energie, která by umožnila snížení výfukových emisí. Vyrábí se z nepoživatelných zdrojů, jako jsou odpadní oleje, neředlý rostlinný olej a odpadní živočišný olej. Výroba bionafty katalyzované IL se dostává do popředí zájmů díky výhodám, jako jsou mírné reakční podmínky (stejně jako u homogenní, heterogenní a enzymové katalýzy), šetrnost k životnímu prostředí, produkce vysokých výtěžků a opětovná použitelnost (snadné oddělení z reakčních směsí a následná recyklace). IL tvořené Brønstedovými kyselinami a zásadami umožňují rychlou přeměnu (s vysokými výtěžky) rostlinných olejů a živočišných tuků na bionaftu. IL Brønstedovy kyseliny lze použít při přeměně volných mastných kyselin a triglyceridů na bionaftu bez předúpravy oleje pro odstranění vlhkosti, což snižuje náklady a usnadňuje výrobu bionafty [22].

Detekce karmoisinu a tartrazinu v potravinách

Potravinářská barviva jsou v dnešní době velmi využívaná pro zlepšení nebo zachování vzhledu produktu. Existují jak přírodní barviva přítomná v rostlinných, minerálních nebo živočišných zdrojích, tak syntetická organická barviva, jejichž výhodou je cenová dostupnost, rozpustnost ve vodě a vyšší stabilita než u přírodních barviv. Mezi nejrozšířenější syntetická barviva patří azobarviva, která mají skupinu $\text{N}=\text{N}$ vázanou na aromatické kruhy v molekulách. Tato barviva

a jejich redukovaná forma (obsahující aromatické aminy) mohou mít nepříznivé účinky na lidský organismus (např. alergie, rakovina). Mezi azobarviva patří např. karmoisin (červené barvivo, Obr. 12a) a tatrazin (citrónově žluté barvivo, Obr. 12b). Přidávají se do potravin (např. sladkostí, džemů, zavařenin, žvýkaček, chipsů, omáček, a jogurtů) a nápojů [23], [24] a [25].



Obr. 12: Struktura a) karmoisinu [24], b) tatrazinu [25]

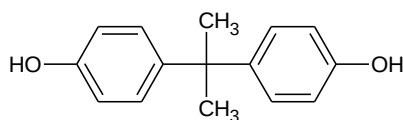
K jejich detekci v potravinách se používají metody, jakou jsou vysokoúčinná kapalinová chromatografie (High Performance Liquid Chromatography, HPLC), kapilární elektroforéza (Capillary Electrophoresis, CE), spektrofotometrie a metoda ELISA (Enzyme-Linked Immuno Sorbent Assay). Garkani Nejad a kol. ve své práci [23] vyrobili voltametrický senzor pro současnou detekci karmoisinu a tatrazinu v potravinách. Tento elektrochemický senzor měl pracovní elektrodu tvořenou pastou z uhlíku, modifikovanou GO-Fe₃O₄-G₄ PAMAM, parafinovým olejem a IL (1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfát).

Poly(amidoamin) (PAMAM) je dendrimer s pravidelně rozvětvenou strukturou, s vysokou geometrickou symetrií, velkým počtem funkčních skupin (amino nebo karboxylové skupiny), zanedbatelnou cytotoxicitou, kontrolovatelnou velikostí, snadnou funkcionalizací, dobrou biokompatibilitou, mechanickou a chemickou stabilitou. Využívá se v medicínských a diagnostických aplikacích, genové terapii, chemických senzorech, při dodávání léků, jako katalyzátor a separační činidla. I když má velký specifický povrch a četné funkční skupiny, má špatnou vodivost [23], [26], [27]. Proto je nutné ho modifikovat pomocí nanomateriálů, např. nanočástic Au, Ag, Pt, oxidem grafenu (GO), který je silně hydrofilní a obsahuje velké množství kyslíkových skupin. Používá se, díky velkému povrchu a elektrické vodivosti, k modifikaci elektrod sloučeninami, jakou jsou organické materiály a biomolekuly [23].

Fe₃O₄ jsou nanočástice oxidu železnato-železitého mající silné superparamagnetické vlastnosti, jsou biokompatibilní, snadno vyrobitelné a mají vynikající adsorpční aktivitu. Jako IL bylo použito 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfát [BMIM]⁺[PF₆]⁻. Tento senzor měl vysokou citlivost, rychlou odezvu a nízké náklady na výrobu [23].

Monitorování Bisfenolu A ve vodě a v nealkoholických nápojích

Bisfenol A (BPA, Obr. 13) je organická syntetická molekula využívající se v potravinářském průmyslu, zejména ve spotřebním zboží a obalech vyrobených z plastů. Je třeba sledovat jeho uvolňování z těchto výrobků, aby nedocházelo k poškození lidského zdraví. To je možné pomocí elektrochemických senzorů na bázi nanomateriálů, které zvyšují detekci těchto senzorů [28].

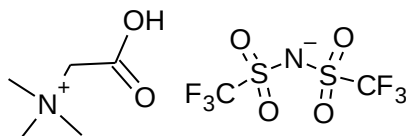
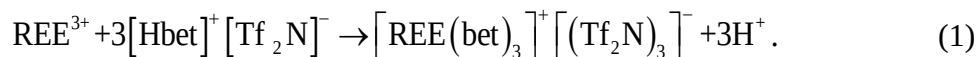


Obr. 13: Struktura bisfenolu A

Jedním z mnoha elektrochemických senzorů je voltametrický senzor založený na dvou vysoce vodivých a výkonných modifikátorech: nanotubic oxidu titaničitého spolu s jednostěnnými uhlíkovými nanotubicemi (TiO₂-SWCNT) a 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfátu ([HMIM]⁺[PF₆]⁻). Tyto dva materiály byly použity k modifikaci pracovní elektrody a senzor pak sloužil k detekci BPA ve studniční vodě, obecní vodě a nealkoholických nápojích [28].

Získávání prvků vzácných zemin z uhelného popílku

Prvky vzácných zemin (Rare-Earth Elements REE) (yttrium a skandium a lanthanoidy), mají důležitou roli v oblastech elektroniky, čisté energie, letectví, automobilového průmyslu a obrany, avšak je jich nedostatek a stále nemají náhradu. Možným zdrojem je uhelný popílek, který je odpadním produktem vznikajícím při spalování uhlí. Kromě prvků vzácných zemin obsahuje i stopové hladiny kovů (např. arsenu, kadmia, chrómu, olova, rtuti, selenu a uranu). Prvky vzácných zemin se získávají z popílku pomocí extrakčních metod, u kterých je však nutné vyřešit ještě další extrakci škodlivých prvků. Většina metod spotřebovává velké množství chemikálií a nedokáže oddělit prvky vzácných zemin od škodlivých prvků, proto vznikají odpady, se kterými je nutné bezpečně nakládat. Dále tyto metody vyžadují vysoce korozivní roztoky, vysoký tlak a vysoké teploty. Tyto komplikace eliminuje použití iontových kapalin, např. kapaliny betainium bis(trifluormethylsulfonyl)imidu, [Hbet]⁺[Tf₂N]⁻ (pozn. [TFSI]⁻=[Tf₂N]⁻), viz Obr. 14), která je za pokojových teplot téměř nemísitelná s vodou, ale se zvyšující se teplotou její rozpustnost roste a při teplotě vyšší než 55 °C již s vodou tvoří jednu fázi. Toho lze využít pro extrakci prvků do IL. Z ní se pak extrahované prvky odstraní pomocí mírně kyselých roztoků, dojde tedy k recyklaci IL a omezení spotřeby chemikálií a vzniku odpadu. [Hbet]⁺[Tf₂N]⁻ selektivně solvatuje prvky vzácných zemin přes běžné přechodné kovy, tedy je možné tyto prvky extrahovat pomocí IL z vodných směsí nebo přímo z pevných látek bohatých na prvky vzácných zemin (např. z luminoformních lamp, z permanentních magnetů, z bauxitových zbytků, z obrazovek tvořených pomocí tekutých krystalů a z uhelného popílku). K vyluhování dochází prostřednictvím mechanismu výměny protonů dle rovnice (1) [29]

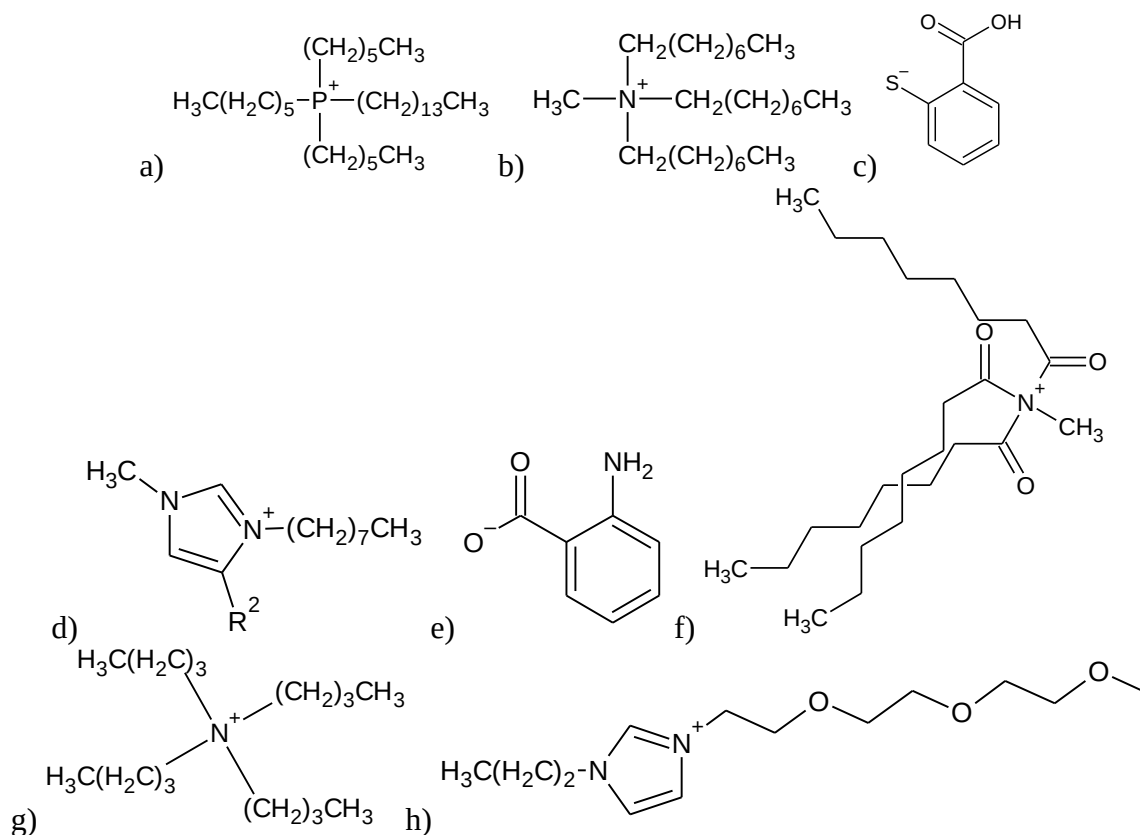


Obr. 14: Struktura [Hbet]⁺[Tf₂N]⁻, upraveno z [30]

Odstraňování těžkých kovů z průmyslových odpadních vod

Těžké kovy, jakou jsou Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu Hg, Ni, Pb, U a Zn, jsou považovány za toxické látky jak pro vodní organismy, tak pro lidi, způsobující např. nevolnost, poruchy trávení, kožní vředy, poškození ledvin a jater, reprodukční problémy, rakovinu plic a nosu, ke kterým dochází požitím, vdechnutím nebo kontaktem s kůží. Jejich zdrojem jsou pesticidy, hnojiva a další chemické látky, které se dostávají do vodních ploch, dále pak chemický a hutnický průmysl. Čištění odpadních vod probíhá např. pomocí osmózy (reverzní a přímé), filtrace (mikro, ultra a nano), adsorpce, koagulace a kapalných membrán (separační membrány tvořené kapalnými rozpouštědly nebo extrakčními činidly). Existuje více typů kapalných membrán: objemové, emulzní, nosné (SLM). Nevýhodou SLM je nízká stabilita, která byla vyřešena pomocí výměny rozpouštědla za iontovou kapalinu za vzniku SILM (Supported Ionic Liquid Membrane) [31].

SILM membránu lze vytvořit několika způsoby: ponořením membrány do iontové kapaliny po dobu několika dní, tlakovou metodou nebo vakuovou technikou. Při tlakové metodě se přidává IL k membráně v ultrafiltrační jednotce (z membrány musí být odstraněn vzduch přítomný v jejích pórech, aby do nich mohla proudit IL) a dochází k její imobilizaci za vysokotlakého dusíku. Při vakuové technice se odstraní přebytečný vzduch v membráně pomocí vysoce vakuově utěsněné komory a poté se rozprostře IL přes membránu. Pro tlakovou metodu se používají IL s vysokou viskozitou, zatímco při vakuové technice IL s nízkou viskozitou. V Tab. 1 se nachází příklady iontových kapalin použitelných pro extrakci různých těžkých kovů [31], [32]. Na Obr. 15 se nachází jejich struktury.



Obr. 15: Struktura a) trihexyltetradecylfosfonium [33], b) methyltrioktylammonium [34], c) thiosalicylát [35], d) 1-methyl-3-oktylimidazolium, e) anthranilát [36], f) tricapril methyl ammonium [37], g) tetrabutylammonium [38], h) N-butyl N-triethoxymethyl imidazolium chlorid [39]

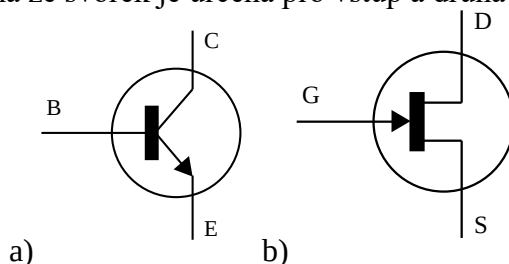
Tab. 1: Využití IL kapalin k extrakci těžkých kovů [31], [32]

Těžké kovy	Iontová kapalina
Zn, Cu, Cd, Fe	methyltrioktylammonium chlorid
Zn, Cd	1-methyl-3-oktylimidazolium tetrafluoroborát
As	trihexyltetradecylfosfonium chlorid
Cd	1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfát
Cr	Tricapril methyl ammonium thiosalicylát
Cu	1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
Ni	tetrabutylamonium anthranilát
Zn, Pb	trihexyl(tetradecyl)fosfonium chlorid
Hg	1-butyl-3-methylimidazolium chlorid
U	N-butyl N-trietoxymethyl imidazolium chlorid

3 TRANZISTORY

Tranzistory jsou polovodičové součástky, skládající se obvykle ze tří elektrod. Mohou být tvořeny anorganickým polovodivým materiálem (např. křemík: Si, germanium: Ge, arsenid gallitý: GaAs) nebo organickým materiálem (např. polythiofen, pentacen, polypyrol, polyanilin, detailně viz kapitola 4). Výhodou organických tranzistorů je větší výběr polovodivých materiálů, levnější výroba a různé technologie přípravy tranzistorů. Dále se tranzistory dělí na bipolární a unipolární (schématické značky viz Obr. 16), které se od sebe liší např. druhem elektrod, principem vedení proudu a závislostí na teplotě (viz Tab. 2). Bipolární tranzistor je aktivní elektronická součástka řízená proudem, zatímco unipolární tranzistor je aktivní elektronická součástka řízená napětím. Nejčastěji se tranzistory využívají ke spínání nebo zesilování proudu, napětí nebo výkonu. Dle kmitočtových vlastností máme nízkofrekvenční, vysokofrekvenční a mikrovlnné tranzistory, dle výkonu pak běžné tranzistory (do 3 W), výkonové (od 3 W) a vysoko-výkonové (od 100 W).

Tranzistorový jev je schopnost zesilovat a vzniká při normálním aktivním režimu tranzistoru. Z vnějšího zdroje protéká z emitorového přechodu proud, který je pouze nepatrně zmenšený v kolektorovém obvodu (je v něm velký odpor), výstupní výkon a úbytek napětí na výstupním odporu jsou mnohem větší než na vstupu (na bázi nebo emitoru) [40]. Tranzistor je dle počtu svorek trojpólem, vždy jedna ze svorek je určena pro vstup a druhá pro výstup.



Obr. 16: Schématická značka a) bipolárního, b) unipolárního tranzistoru

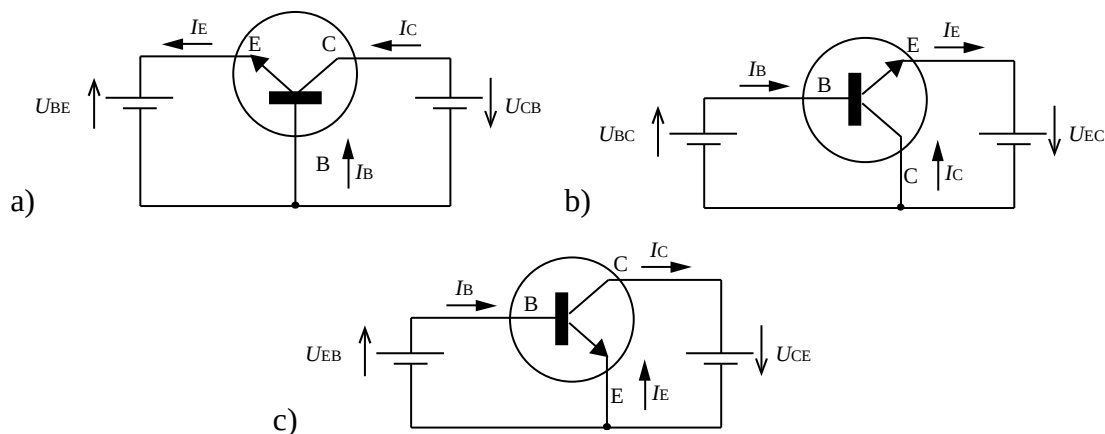
Tab. 2: Srovnání bipolárních a unipolárních tranzistorů

	Bipolární tranzistory	Unipolární tranzistory
druhy elektrod	emitor, báze, kolektor	zdrojová, odtoková, hradlová (řídící)
princip vedení proudu	elektrony a díry; majoritní (emitor a kolektor) a minoritní (báze) nosiče náboje	pouze jeden typ náboje; majoritní nosiče náboje
závislost na teplotě	ano	ne

3.1 Bipolární tranzistory

Bipolární tranzistor se skládá ze tří elektrod, které se nazývají báze (B), emitor (E) a kolektor (C). Podle typu příměsí v základním polovodiči (v Si např. B jako akceptor: typ P, resp. As jako donor: typ N), rozlišujeme tranzistory na NPN a PNP. Zapojení bipolárního tranzistoru může být se společnou bází (SB, Obr. 17a), společným kolektorem (SC, Obr. 17b) nebo se společným emitorem (SE, Obr. 17c), obrázky jsou vytvořeny pro tranzistoru NPN. U bipolárních tranzistorů se uplatňují tři složky proudu: emitorový proud I_E , kolektorový proud I_C a proud báze I_B , a tři složky napětí: napětí přiložené mezi bázi a emitor U_{BE} , napětí přiložené mezi bázi

a kolektor U_{BC} a napětí přiložené mezi kolektor a emitor U_{EC} (resp. U_{EC}). Polaritou napětí (U_{BE} , resp. U_{BC}) na řídící elektrodě je ovlivňována velikost proudu procházející výstupní smyčkou (I_C , resp. I_E), může se jednat o závěrný nebo propustný směr (na Obr. 17 jsou znázorněny propustné směry) [40].



Obr. 17: Zapojení bipolárního tranzistoru a) se společnou bází, b) se společným kolektorem, c) se společným emitorem

Zesilovací činitel pro jednotlivé typy zapojení tranzistorů uvedených na Obr. 17 (v propustném směru) bude: $\alpha = I_C/I_E$ (společná báze), $\beta = I_E/I_B$ (společný kolektor), $\gamma = I_C/I_B$ (společný emitor) [40], [41].

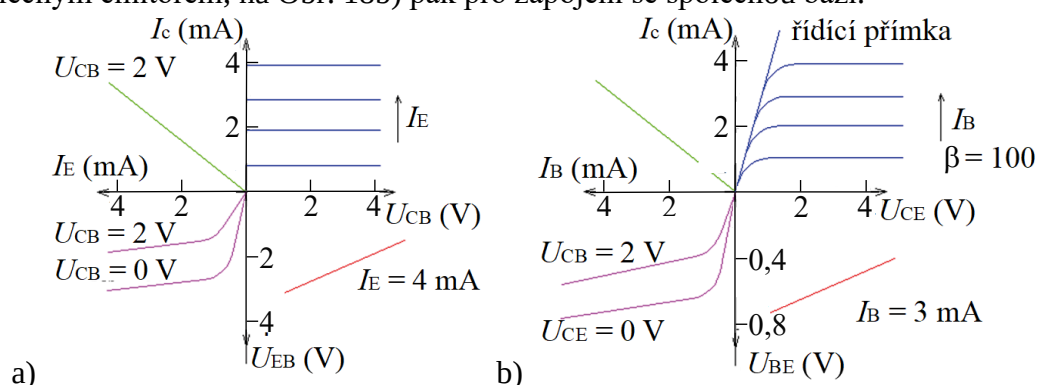
Charakteristiky bipolárních tranzistorů jsou velmi závislé na teplotě (např. okolí, množství elektrického výkonu a ochlazování tranzistoru). Pokud se zvýší teplota, zvýší se kolektorový proud. K zmenšení teplotního posuvu se používá např. pomocný kompenzační prvek. Průraz bipolárních tranzistorů může být způsoben různými faktory. Tzv. první průraz může vzniknout při zatížení tranzistoru vysokým napětím vedoucím k lavinové nárazové ionizaci nebo tepelným průrazem (při překročení maximální kolektorové ztráty, P_{Cmax}). Tzv. druhý průraz může být způsoben opět tepelným průrazem (nehomogenní struktura způsobující lokální tepelný průraz) nebo proudovým průrazem (při vypínání tranzistoru záporným impulsem proudu báze) [40].

V Tab. 3 jsou uvedeny stejnosměrné charakteristiky bipolárních tranzistorů pro zapojení se společnou bází a se společným emitorem [40].

Tab. 3: Typy stejnosměrných charakteristik bipolárních tranzistorů [40]

Zapojení:	SB		SE	
Název:	Funkce:	Parametr:	Funkce:	Parametr:
výstupní charakteristika (naprázdno)	$I_C = f(U_{CB})$	$I_E = \text{konst.}$	$I_C = f(U_{CE})$	$I_B = \text{konst.}$
vstupní charakteristika (nakrátko)	$I_E = f(U_{EB})$	$U_{CB} = \text{konst.}$	$I_B = f(U_{BE})$	$U_{CE} = \text{konst.}$
proudová převodní charakteristika (nakrátko)	$I_C = f(I_E)$	$U_{CB} = \text{konst.}$	$I_C = f(I_B)$	$U_{CE} = \text{konst.}$
zpětná napěťová převodní charakteristika (naprázdno)	$U_{EB} = f(U_{CB})$	$I_E = \text{konst.}$	$U_{BE} = f(U_{CE})$	$I_B = \text{konst.}$

Na Obr. 18a) se nachází tzv. hybridní soustava volt-ampérových charakteristik pro zapojení se společným emitorem, na Obr. 18b) pak pro zapojení se společnou bází.

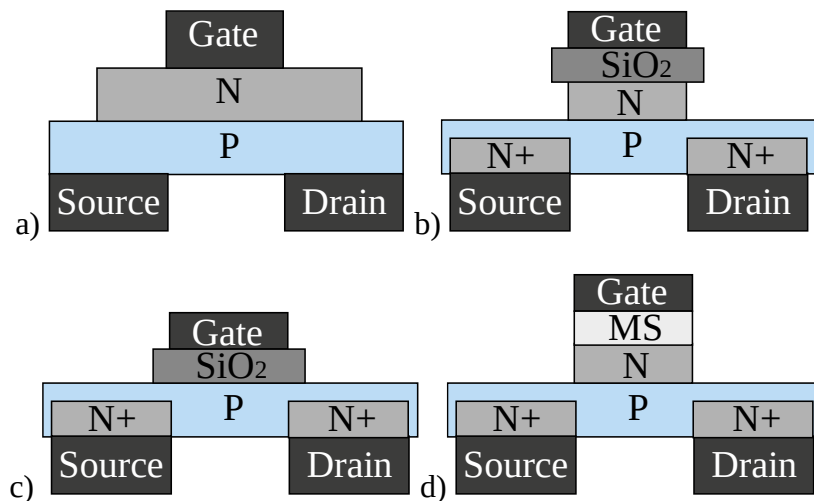


Obr. 18: Hybridní soustava volt-ampérových charakteristik a) pro zapojení se společnou bází, b) se společným emitorem upraveno z [40]

3.2 Unipolární tranzistory

Unipolární tranzistor je založen na principu řízení nosičů náboje elektrickým polem (Field Effect Transistor, FET). Elektrody se zde nazývají zdrojová (Source, S), odtoková (Drain, D) a řídící/hradlová (Gate, G), jsou kovové a jsou ve styku s polovodivým materiálem. U unipolárních tranzistorů se uplatňují tři složky proudu: proud tekoucí mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou I_{SD} , proud tekoucí mezi zdrojovou a řídící elektrodou I_{SG} , proud tekoucí mezi odtokovou a řídící elektrodou I_{DG} a dvě složky napětí: napětí přiložené na řídící elektrodu U_G , napětí přiložené mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou U_{SD} [40].

Podle způsobu řízení proudu kanálem se dělí na unipolární tranzistor s přechodovým hradlem (Junction FET, JFET, Obr. 19a) a unipolární tranzistor s izolovaným hradlem, který může být trojího typu: s přechodem kov-oxid s vodivým kanálem (Metal Oxid Semiconductor FET, MOSFET, Obr. 19b), s přechodem kov-oxid s indukovaným kanálem (Obr. 19c) a s přechodem kov-polovodič (Metal Semiconductor FET, MESFET, Obr. 19d), např. Mott-Schottky přechod (MS). Dále se unipolárních tranzistorů dělí dle typu vodivosti kanálu, a to s kanálem typu N nebo s kanálem typu P [40].



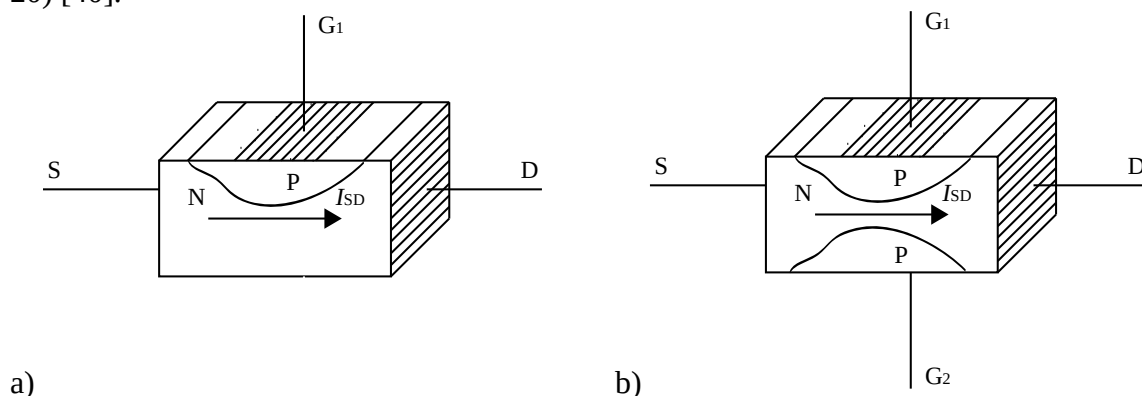
Obr. 19: Typy unipolárních tranzistorů a) JFET, b) MOSFET s vodivým kanálem, c) MOSFET s indukovaným kanálem, d) MESFET

Proud v unipolárních tranzistorech je přenášen majoritními nosiči, jsou proto odolnější vůči změnám teploty a dopadajícímu ionizujícímu záření než bipolární tranzistory. Nenachází se zde minoritní nosiče, spínací časy jsou tedy dány především parazitními kapacitami, které musí být nabity a vybity při každém sepnutí a vypnutí tranzistoru. Tyto kapacity jsou teplotně nezávislé, stejně tak i spínací časy t_{on} a t_{off} , což je velkou výhodou oproti bipolárním tranzistorům, nedochází zde k hromadění (akumulaci) minoritních nosičů a k její rekombinaci. Všechny druhy FETů mají uvnitř zabudované PN přechody, ale jen u JFETů je přechod PN použit k řízení tloušťky kanálu elektrickým polem (u ostatních nejsou použity k funkci tranzistoru, tedy PN přechod musí mít v nepropustném směru) [40].

Pro unipolární tranzistory se používají stejná zapojení jako pro bipolární tranzistory: se společnou zdrojovou elektrodou (SS), se společnou odtokovou elektrodou (SD) a se společnou řídící elektrodou (SG).

3.2.1 Unipolární tranzistor s přechodovým hradlem (JFET)

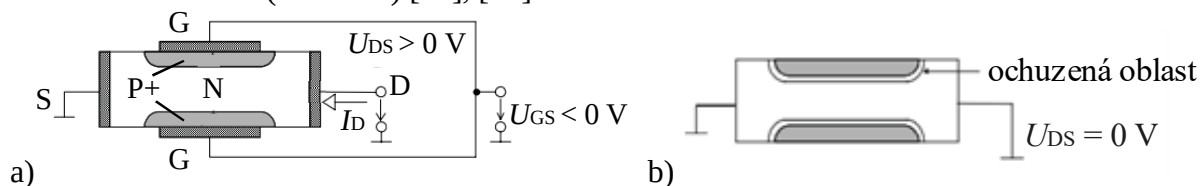
JFET tranzistor může mít zapojení s jednou nebo se dvěma řídícími elektrodami (viz Obr. 20) [40].



Obr. 20: JFET tranzistory: a) s jednou řídící elektrodou, b) se dvěma řídícími elektrodami upraveno z [40]

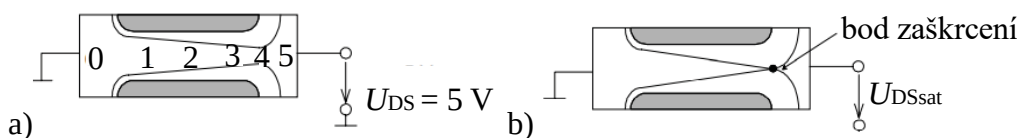
Na následujících obrázcích se nachází **popis činnosti JFET tranzistoru** se dvěma hradlovými elektrodami, mající dva P⁺N přechody ohraničující kanál. Oba dva musí být

závěrnou polaritu (pokud je $U_{SD} \geq 0V$, musí být $U_G \leq 0V$, Obr. 21a). Pokud se tranzistor nachází v termodynamické rovnováze ($U_G = 0V$ a $U_{SD} = 0V$), v okolí P⁺N přechodů dojde k vytvoření tzv. ochuzené (depletiční) oblasti, která se rozšíří do méně dotované oblasti N a vznikne tak kanál (Obr. 21b) [40], [42].



Obr. 21: Kvalitativní popis činnosti JFET: a) zapojení, b) vznik ochuzené oblasti, upraveno z [40] a [42]

Pro $U_{SD} > 0V$ začne kanálem protékat proud I_{SD} . Při $U_G = 0V$ bude přechod P⁺N u elektrody D více zavřen než u elektrody S (ochuzená oblast tedy bude širší u D než u S) a tím dojde k zužování vodivého kanálu a zpomalení růstu proudu I_{SD} (se vzrůstajícím U_{SD} se vytvoří ohyb pásu, viz Obr. 22a). Při zvyšování napětí U_{SD} zužování kanálu pokračuje až do $U_{SD} = U_p$, kdy dojde k úplnému zavření vodivého kanálu u odtokové elektrody (Obr. 22b) a dosažení saturace I_{SD} [40], [42].



Obr. 22: Kvalitativní popis činnosti JFET: a) rozdělení potenciálů, b) zaškrvení vodivého kanálu, upraveno z [40] a [42]

Pro napětí $U_{SD} \geq U_{SDsat}$ (saturační napětí) je velikost proudu $I_{SD} = I_{SDsat} = \text{konst.}$, dochází pouze ke zkracování délky vodivého kanálu. Při dalším zvyšování U_{SD} dochází při určité hodnotě k průrazu mezi hradlem a kolektorem [40], [42].

Pokud $U_G < 0V$, dojde k závěrné polarizaci P⁺N přechodu i při $U_{SD} = 0V$ a ochuzená oblast je širší (vodivý kanál užší, tedy je nižší vodivost a proud I_{SD} roste pomaleji) než v případě $U_G = 0V$. Při dostatečně velkém závěrném napětí U_G je ochuzená oblast rozšířena přes celou šířku kanálu a už při $U_{SD} = 0V$ strukturou neprotéká žádný proud I_{SD} , tedy $U_G = U_p$ (prahové napětí) [40].

MESFET tranzistor obsahuje přechod kov-polovodič a má stejný princip funkce jako JFET tranzistor [40], [42].

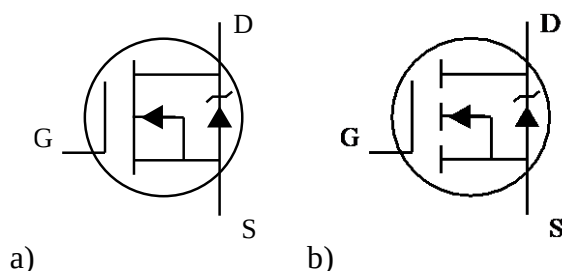
3.2.2 Unipolární tranzistor s izolovanou řídicí elektrodou (MOSFET)

MOSFET tranzistory jsou řízeny pomocí elektrického pole prostřednictvím tenké vrstvy izolantu nacházející se na polovodiči. Existují čtyři typy MOSFET tranzistorů: s vodivým (trvalým) kanálem (typu P nebo N) nebo s indukovaným kanálem (typu P nebo N). Elektrody se zde nazývají stejně jako u JFET [40].

Ideální MOS tranzistor se skládá z kovové elektrody, izolantu (neobsahujícího žádné volné nosiče náboje), z homogenně dotovaného polovodiče s ohmickým kontaktem. V oxidu a na rozhraní oxid-polovodič nesmí být žádné nabitě oblasti. Řídicí elektroda je od polovodiče odizolována tenkou vrstvou SiO₂ [40].

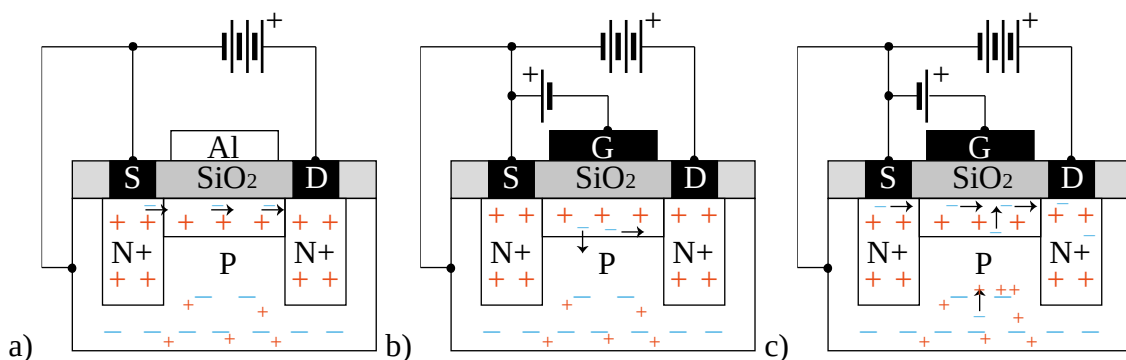
MOS tranzistory mají v nízkofrekvenčních oblastech větší šum než JFET, proto je jejich hlavní použití v integrovaných obvodech [40].

MOSFET tranzistor s vodivým kanálem (MOSFET-VK, schématická značka viz Obr. 23a) se skládá ze základní destičky polovodiče tvořené vodivostí jednoho typu (např. P) s nízkou koncentrací příměsí, do něj jsou vloženy dvě elektrody (S a D) druhého typu (N^+) s vysokou koncentrací příměsí spojené úzkým kanálem stejného typu (N) s nízkou koncentrací příměsí. Na destičce je vytvořena tenká nevodivá (izolační vrstva) s vodivou elektrodou (G). Vstupní odpor je díky izolované řídicí elektrodě obrovský ($10^{13} \Omega$ až $10^{17} \Omega$). Z důvodu tenké izolační vrstvy se musí zabránit vzniku statické elektřiny, jinak by došlo k průrazu tranzistoru [40], [42].



Obr. 23: Schématická značka: a) MOSFET s vodivým kanálem, b) MOSFET s indukovaným kanálem

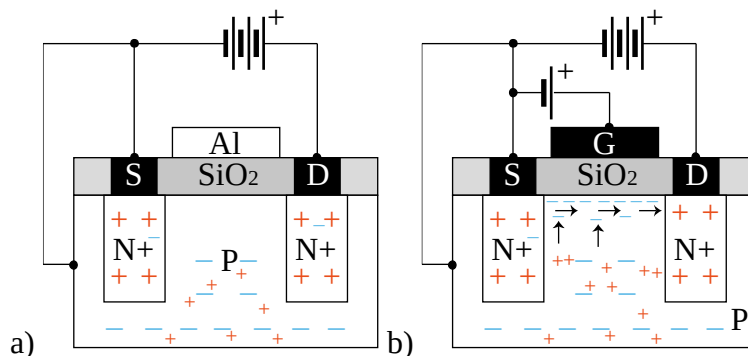
Na Obr. 24a se nachází struktura MOSFET-VK při $U_G = 0V$, kdy kolem PN přechodu vzniká vyprázdňená oblast, která omezuje průchozí vodivý kanál a určuje tak velikost proudu mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou (I_{SD}). Při přiložení záporného napětí $U_G < 0V$ na řídicí elektrodu dochází ke vzniku tzv. ochuzovacího režimu kanálu (Obr. 24b), tedy k poklesu proudu I_{SD} , kdy elektrické pole vytvořené pod izolovanou řídicí elektrodou odpuzuje z vodivého kanálu elektrony a vytlačuje je do základní destičky. Pokud se přiloží napětí $U_G > 0V$, vzniká tzv. obohacovací režim (Obr. 24c), elektrické pole pod izolační vrstvou vytrhává elektrony ze základní destičky a zvyšuje tak množství nosičů ve vodivém kanále, což způsobí zvýšení proudu I_{SD} [42].



Obr. 24: Princip činnosti MOSFET s vodivým kanálem a) pro $U_G = 0V$, b) $U_G < 0V$ c) $U_G > 0V$, upraveno z [42]

MOSFET s indukovaným kanálem (MOSFET-IK, schématická značka viz Obr. 23b) nemá polovodivý kanál mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou (Obr. 25a), pokud tedy na řídicí elektrodu není přiloženo napětí, tranzistorem neprotéká žádný proud. V případě, že $U_G \geq U_p$, dojde k vytrhávání nosičů náboje ze základní destičky (Obr. 25b) a vzniká tak tzv. inverzní

vrstva s dostatečně velkým počtem nosičů náboje a mezi elektrodami S a D začne protékat proud I_{SD} [40], [42].



Obr. 25: Princip činnosti MOSFET s indukovaným kanálem: a) $U_G = 0V$, b) $U_G \geq U_p$ upraveno z [42]

Srovnání převodních a výstupních charakteristik JFET, MOSFET-VK a MOSFET-IK

VA charakteristiky unipolárních tranzistorů jsou jednodušší než u bipolárních tranzistorů, protože mají velmi nízký proud tekoucí hradlovou elektrodou (chybí charakteristiky obsahující vstupní proud, tj. vstupní a zpětná převodní). Mají tedy pouze výstupní a převodní charakteristiky [40].

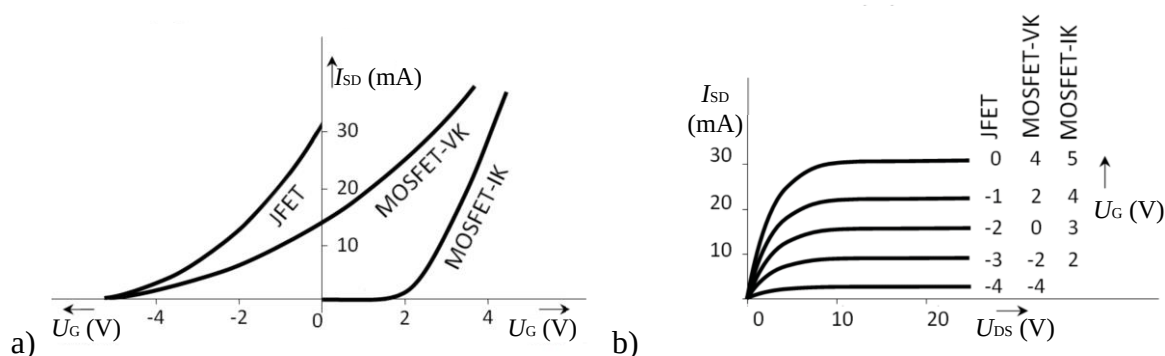
Tab. 4: Typy stejnosměrných charakteristik unipolárních tranzistorů

Název:	Funkce:	Parametr:
převodní charakteristika	$I_D = f(U_G)$	$U_{SD} = \text{konst.}$
výstupní charakteristika	$I_D = f(U_{DS})$	$U_G = \text{konst.}$

Na Obr. 26a) se nachází srovnání převodních charakteristik pro JFET, MOSFET-VK a MOSFET-IK tranzistor. Převodní charakteristika pro JFET tranzistor se nachází pouze v záporných hodnotách řídicího napětí, při $U_G = 0V$ je hodnota proudu I_{SD} nejvyšší, s klesající hodnotou napětí U_G proud I_{SD} klesá k nule. U MOSFET tranzistorů s vodivým kanálem je proud mezi elektrodami S a D (I_{SD}) při $U_G = 0V$ ovlivněn nosiči náboje vyskytujícími se ve vodivém kanálu. S rostoucím kladným napětím $U_G > 0V$ se zvyšuje množství nosičů volného náboje ve vodivém kanálu (dochází k obohacování vodivého kanálu), tedy roste proud I_{SD} , zatímco s rostoucím záporným napětím $U_G < 0V$ dochází k ochuzování vodivého kanálu a proud I_{SD} klesá. Při dosažené hodnoty $U_G = -U_p$ jsou již z kanálu vytlačeny všechny nosiče náboje a proud neteče. Převodní charakteristika MOSFET s indukovaným kanálem má odlišný tvar než předchozí dvě charakteristiky, protože v tomto případě začne kanálem protékat proud až při dosažení hodnoty $U_G = U_p$, se zvyšujícím napětím U_G přibývá množství nosičů náboje a proud roste [40], [42].

Výstupní charakteristiky všech tří zmíněných tranzistorů (Obr. 26b) mají stejný tvar, liší se pouze použitými napětími U_G . Čím vyšší je hodnota napětí U_G , tím vyšší je hodnota proudu I_{SD} . Se zvyšujícím se napětím U_{SD} zpočátku prudce roste proud I_{SD} , ale u odtokové elektrody dochází k rozšíření ochuzené oblasti (nerovnoměrnému zúžení kanálu), tedy růst proudu I_{SD} se zpomaluje až dokud $U_{SD} = U_p$, při kterém dojde k zaškrcení kanálu a dosažení saturačního

proudu $I_{SD} = I_{SDsat}$, kdy se už hodnota I_{SD} s rostoucím napětím U_{SD} nemění. Ve všech třech případech dochází k saturaci proudu, u JFET a MOSFET-VK při dosažení prahového napětí $U_{SD} = U_p$ MOSFET-IK opět vede proud až při $U_G \geq U_p$. Při velkém zvýšení napětí U_{SD} může dojít k průrazu kanálu lavinovou ionizací (nebezpečí elektrického průrazu dielektrické vrstvy pod hradlem statickou elektřinou – řeší se zkratovací pružinkou na elektrodách) [40], [42].



Obr. 26: Srovnání a) převodních a b) výstupních charakteristik pro JFET, MOSFET-VK a MOSFET-IK, upraveno z [42]

3.3 Organický tenkovrstvý tranzistor

Organické tenkovrstvé tranzistory (Organic Thin Film Transistor, OTFT) se skládají ze tří elektrod: zdrojová (S), odtoková (D) a řídicí (G) a polovodivého organického materiálu (Organic SemiConductor, OSC). Tyto tranzistory mají spínací a zesilovací vlastnosti využitelné pro detekci malých signálů generovaných analyty. Nízké přiložené napětí mezi řídicí a odtokovou elektrodou ($U_G \approx 1V$) může způsobit významnou změnu v hodnotách proudu I_{SD} tekoucího mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou. Využívají se např. v oblastech bioelektroniky, distribuce léků, diagnostice nebo v životním prostředí. Dělí se na plem řízený tranzistor a organický elektrochemický tranzistor [43].

3.3.1 Organický plem řízený tranzistor (OFET)

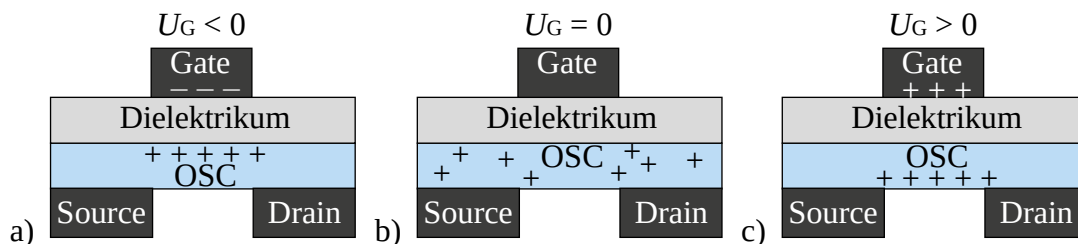
Organický plem řízený tranzistor (Organic Field-Effect Transistor, OFET) má všechny tři zmíněné elektrody, navíc má vrstvu zvanou dielektrikum, která je v kontaktu jak s řídicí elektrodou, tak s OSC vrstvou, která je mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou. Na řídicí elektrodu se přikládá napětí U_G , které generuje proud I_{GS} mezi zdrojovou a řídicí elektrodou. Mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou se přikládá napětí U_{SD} , díky kterému pak prochází proud I_{SD} , který je definován pro $U_{SD} \ll U_G - U_p$ rovnicí (2) vlevo, pro $U_{SD} > U_G - U_p$ pak (2) vpravo

$$I_{SD} = \frac{W}{L} \mu C_i (U_G - U_p - U_{SD}/2) U_{SD}, \quad I_{SD} = \frac{W}{2L} \mu C_i (U_G - U_p)^2, \quad (2)$$

kde W je šířka kanálu, L je délka kanálu, μ je pohyblivost nosičů náboje, C_i je kapacita izolantu na řídicí elektrodě a U_p je prahové napětí. Proud v kanálu senzoru založeného na OFET tranzistoru je tedy primárně modulován pomocí dvou parametrů: pohyblivosti nosičů náboje (difúzí molekul analytu do struktury polovodivého kanálu) a prahového napětí (dopingem způsobeným cílovým analytem) [44], [45].

Pokud má vrstva OSC vodivost typu p, dochází k injekci a akumulaci kladného náboje mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou (v případě vodivosti typu n zase k injekci a akumulaci

záporného náboje). U OFET tranzistoru s OSC vrstvou vodivosti typu p po přiložení záporného napětí na řídicí elektrodu ($U_G < 0$) dojde na rozhraní dielektrická vrstva – OSC vrstva k akumulaci kladného náboje a utvoření vodivého kanálu mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou (Obr. 27a). Čím větší je hustota akumulovaného náboje, tím větší prochází proud. Pokud na řídicí elektrodu přiložíme napětí $U_G = 0$, nese se náboj v celé OSC vrstvě (Obr. 27b), tento proud je ale menší než v předchozím případě. Po přiložení kladného napětí ($U_G > 0$) dojde k odpuzování kladných nábojů pryč od rozhraní (Obr. 27c), teče tedy menší proud. Tento případ se nazývá úbytkový mód [44]. V případě vodivosti typu n je situace opačná.



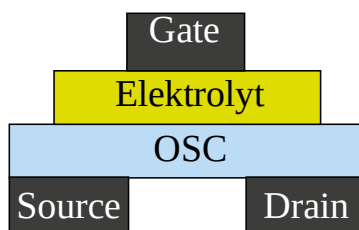
Obr. 27: Rozložení náboje v OFET tranzistoru upraveno z [4]

3.3.2 Organický elektrochemický tranzistor (OECT)

Dalším podtypem je organický elektrochemický tranzistor (Organic Electro Chemical Transistor, OECT, struktura na Obr. 28). Tento tranzistor se od OFET liší tím, že neobsahuje dielektrikum, ale k propojení řídicí elektrody s polovodivým organickým kanálem dochází pomocí elektrolytu [46]. Mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou je přiloženo napětí U_{SD} , které generuje proud I_{SD} tekoucí mezi těmito dvěma elektrodami. Tento proud je ovlivňován přiloženým stejnosměrným elektrickým napětím U_G na řídicí elektrodu pomocí vrstvy elektrolytu, který umožňuje (při přiloženém napětí U_G) dopování polovodivého organického polymeru a ovlivňuje tak výsledný proud I_{SD} [43], který je v případě, že $|U_{SD}| \ll |U_p - U_G^{eff}|$ dán vztahem

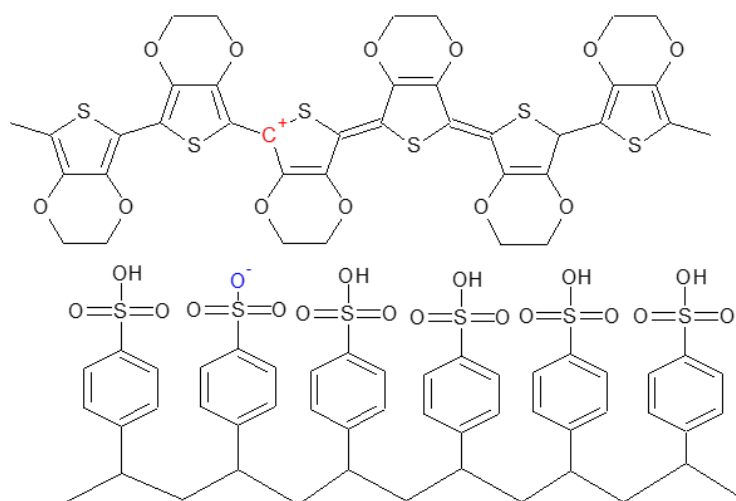
$$I_{SD} = \frac{q\mu_p p_0 W d}{L U_p} (U_p - U_G^{eff} + U_{SD}/2) U_{SD}, \quad (3)$$

kde $U_p = qp_0 t / C_i$ je prahové napětí, $U_G^{eff} = U_G + U_{offset}$ je efektivní řídicí napětí, q je elektrický náboj, μ_p je děrová pohyblivost, p_0 je počáteční hustota děr v aktivní vrstvě bez přiloženého napětí na řídicí elektrodě, d je tloušťka aktivní vrstvy, C_i je efektivní kapacitance řídicí elektrody a U_{offset} je napětí určené poklesem potenciálu na rozhraní řídicí elektroda-elektrolyt a elektrolyt-kanál, podle toho zda je odpověď zařízení dominantní nad difúzním procesem iontů v aktivní vrstvě při přiloženém U_G napětí či nikoliv [45].



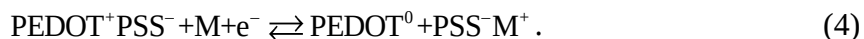
Obr. 28: Struktura OECT tranzistoru [4]

Organický polovodivý kanál OECT tranzistoru je tvořen organickým π -konjugovaným systémem. Nejčastěji využívaným materiálem je poly(3,4-ethyldioxythiofen):poly(styren sulfonát), PEDOT:PSS, (struktura viz Obr. 29), který má nejen elektronovou, ale i iontovou vodivost. Molekula PSS tvoří nevodivou část [46], [47].



Obr. 29: Struktura PEDOT:PSS [4]

Princip tohoto tranzistoru je založen na modulaci proudu pomocí dopování objemu organického kanálu ionty z elektrolytu. K tomu dochází právě přiložením napětí mezi odtokovou a řídicí elektrodou. V takovém případě se reversibilně redistribuuji ionty uvnitř kanálu a elektrolytu a zároveň je injektován náboj mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou [48]. Pokud se PEDOT:PSS dostane do kontaktu s elektrolytem a je současně na řídicí elektrodu aplikované napětí, dojde k oxidačně-redukční reakci popsané následující rovnicí



PEDOT:PSS je nejprve v oxidovaném stavu, je vodivý (jedná se tzv. ON stav), kdy není přiloženo žádné napětí, tedy $U_G = 0\text{V}$ [49], [50]. PEDOT:PSS se při zvýšení napětí U_G na hodnotu větší než 0 V dostane do kontaktu s elektrolytem, což způsobí elektrochemickou reakci, při které elektrolyt poskytne kationty M^+ do polovodivého kanálu. Pokud je napětí přiložené mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou kladné, PEDOT^+ se oxidaže a stane více vodivým [49]. Jestliže je ale napětí $U_{\text{SD}} < 0$, PEDOT^+ je redukován a stává se z něj nevodivý PEDOT^0 a jedná se tedy o tzv. zavřený (OFF) stav [49], [50].

U OECT se používají různé typy elektrolytů např. vodné, organické elektrolyty, iontové kapaliny, micelární elektrolyty, s elektrochemickými částicemi v roztoku a iontové gely.

Aby byly elektrolyty vhodné, musí mít široké elektrochemické okno, dobrou iontovou vodivost a malou viskozitu [43].

OECT tranzistory lze rozdělit do čtyř kategorií: dle typu transportu nosičů náboje na p nebo n typ a dle režimu na akumulární a extrakční mód. U OECT pracujících v akumulárním módu je polovodivý kanál velmi špatně vodivý, pro zvýšení vodivosti v kanálu je nutné přiložit napětí na řídicí elektrodu. Zatímco kanál u OECT s extrakčním režimem je často samo-dopován a při přiložení U_G dojde k elektrochemickému zmenšení koncentrace dopantů a tím snížení vodivosti kanálu. Na tomto principu je založen již zmíněný polovodivý materiál PEDOT:PSS. Elektron-donorový charakter 3,4-dioxyalkylových můstků na thiofenu vytváří elektronově bohatý konjugovaný řetězec na PEDOTu, což způsobuje, že PEDOT:PSS má vodivost typu p. PEDOT je částečně oxidován sulfonovou skupinou PSS, takže funguje v ochuzeném módu. Po přiložení záporného napětí na odtokovou elektrodu, při nulovém napětí na zdrojové a řídicí elektrodě, jsou díry lokalizované podél PEDOTového řetězce po celé délce kanálu. Zvýšení U_G napětí způsobí, že se anionty z elektrolytu přesouvají směrem k řídicí elektrodě a vytvoří tak elektrickou dvojvrstvu. Současně jsou kationty vstříkovány z elektrolytu do materiálu tvořící kanál, tím dojde k vyrovnávání aniontů PSS⁻ a oddopování PEDOTové řetězce, což způsobí snížení I_{SD} a vypnutí tranzistoru [51].

Výkon OECT tranzistoru je popisován pomocí transkonduktance g_m , která je definována následujícími vztahy

$$g_m = \frac{\partial I_{SD}}{\partial U_G} \text{ a } g_m = \frac{Wd}{L} \mu C^* (U_p - U_G), \quad (5)$$

kde ∂I_{SD} je změna proudu mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou, ∂U_G je změna napětí přiloženého na řídicí elektrodu, C^* je volumetrická kapacitance. Z rovnic (5) vyplývá, že lze hodnotu transkonduktance ovlivnit změnou rozměru kanálu (W , d a L) nebo změnou použitého materiálu (μ a C^*) [51].

Dalším důležitým parametrem jsou spínací časy, poměr on-off (je třeba co nejvyšší) a stabilita zařízení. Spínací časy se běžně stanovují z tranzientních měření (proudu I_{SD} na čase). Čas t_{ON} , resp. t_{OFF} je definován jako čas nutný k dosažení 90% I_{SD} pro plně zapnutý a 10% I_{SD} pro plně vypnutý OECT tranzistor. t_{ON} , a t_{OFF} jsou limitovány rozměry kanálu, zejména jeho tloušťkou [52].

Stabilita OECT tranzistoru je velmi důležitá, obzvlášť v in vivo použití. Běžně se stanovuje z měření proudu I_{SD} po dobu několika hodin při konstantním nebo pulzním (častěji) zátěžovém napětí [51].

Výkon materiálů pro tvorbu OECT kanálu může být určen také pomocí analytických technik jako je cyklická voltametrie, rentgenové rozptylové techniky a elektrochemická impedanční spektroskopie. Další technikou je spektroelektrochemie, která umožňuje současné získávání spektroskopických a elektrochemických informací. Díky ní se dozvídáme, jak účinně je polymerní film dopován [51].

Vlastnosti OECT jsou též velmi závislé na výběru řídicí elektrody a elektrolytu, na geometrii (délka kanálu a jeho vzdálenosti k řídicí elektrodě), mechanické odolnosti, době odezvy, polarizaci a propustnosti např. specifických enzymů v elektrolytu [47], [45], [51].

Tranzientní chování OECT může být popsáno pomocí dvou základních transportů: elektronového a iontového. Elektronový transport je určen pohyblivostí a hustotou nosičů náboje v kanálu, zatímco iontový transport je spojen s iontovou difúzí v elektrolytu a pevné vrstvě [45].

4 ORGANICKÉ POLOVODIČE V TENKOVrstvých TRANZISTORECH

Výhodou organických polovodivých materiálů, na rozdíl od anorganických polovodičů, je možnost měnit jejich fyzikální a chemické vlastnosti navázáním funkčních skupin nebo změnou fyzikálních podmínek přípravy. Při jejich výrobě nejsou nutné tak vysoké nároky na čistotu, krystalinitu, vybavení a finance. [45]

Anorganické polovodivé materiály mají krystalickou strukturu, takže jejich výroba probíhá v laboratořích a zařízeních, ve kterých je nutné dodržet vysokou čistotu. Zatímco výroba organických polovodičů je levnější, neboť obsahují vazby tvořené slabými van der Waalsovy interakcemi, a tak není kladen tak vysoký důraz na čistotu laboratoří a jejich vybavení. Organické polovodiče jsou připravovány z roztoků nebo teplotním napařováním za pokojové teploty, což umožňuje použití nízkonákladových substrátů, jako je sklo, flexibilní plast, kovové fólie nebo papír (viz kapitola 5). Mezi techniky za použití roztoků patří rotační nanášení (spin coating), injekční vstřikování, sítotisk a inkoustový tisk [45], [53].

Organické polovodiče mají konjugovanou molekulární strukturu a vykazují elektrické a optické vlastnosti jako jejich anorganické protějšky. Dělí se na elektron donorové organické polovodiče (typu p), které mají obsazené nejvyšší molekulové orbitály (HOMO) a elektron akceptorové polovodiče (typu n) okupující nejnižší molekulární orbital (LUMO). Další možností klasifikace je na polymerní polovodiče (připravovány rozpouštěním) a malé molekuly organických polovodičů (připravovány mírným zahřátím), které jsou založené na molekulárních strukturách [45], [53].

Polymerní polovodiče obsahují π -konjugovaný hlavní řetězec a postranní řetězce, které mohou zvýšit rozpustnost těchto materiálů v rozpouštědle. Díky vysoké elektrické vodivosti (odpovídající kovům) jsou některé druhy konjugovaných polymerů označovány jako „syntetický kov“. Většina malých molekul organických polovodičů může vytvářet uspořádané krystalové struktury, takže některé materiály mají pohyblivost nosičů srovnatelnou nebo vyšší než amorfni křemík. Malé molekuly organických polovodičů mohou být připravovány pomocí tepelného napařování při nízkých teplotách a jsou kompatibilní s vysoce výkonnými výrobními technikami. Ve srovnání s polymerními protějšky mají dobře definovanou molekulární strukturu, řízenou molekulovou hmotností a vysokou čistotu. Zařízení založená na malých organických molekulách se využívají pro snímání plynů, při kterých je jejich výkon ovlivněn morfologií nanesené organické tenké vrstvy, hranicemi zrn a pastí [45], [53].

Většina organických polovodičů má π -konjugovaný systém, který obsahuje sp^2 hybridizovaná uhlíková centra molekul vedoucí k částečnému delokalizovanému π -orbitalovému stavu, který umožňuje dobrou elektrickou vodivost a výrazně ovlivňuje elektrické a optické vlastnosti. Organické polovodiče vykazují vodivosti pokrývající široký rozsah 15 řádů, která může být vysvětlena pomocí několika modelů založených na procesu transportu náboje. Elektrická vodivost organických polovodičů je ovlivněna dvěma významnými faktory: hustotou nosičů náboje (elektrony nebo díry) a pohyblivostí nosičů náboje. Organické polovodiče mají omezenou hustotu nosičů náboje (10^6 až 10^{18} částic/cm³), ovlivněnou druhem polovodiče, morfologií tenké vrstvy a charakterizačními postupy. Tvorba vrstvy organického polovodiče je založena na slabých intermolekulárních interakcích (např. van der Waalsovy interakce, dipól-dipólové interakce), které způsobují velmi nízkou

pohyblivost nosičů pro jejich intermolekulární nábojový transport. K usnadnění transportu nosičů náboje mezi sousedními molekulami je třeba vylepšit strukturu tenké vrstvy, aby se získala uspořádanější intermolekulární struktura, která by mohla účinně zvýšit π - π překryv mezi sousedními organickými molekulami [45], [53].

Vlastnosti organických polovodičů lze také přizpůsobit dopováním. Dopování může oxidovat (p-doping) nebo redukovat (n-doping) neutrální polymer poskytováním protiiontů. Vodivé polymery mohou být dopovány chemicky nebo elektrochemicky (v závislosti na oxidačním potenciálu). Po zavedení protiiontu do vodivého polymeru dojde k nabití hlavního řetězce. Pro udržení celkového neutrálního náboje je pak přítomno větší množství nosičů náboje. Tento pohyb nosičů náboje přes konjugovaný vodivý polymer způsobuje elektrickou vodivost, která je významně ovlivněna dopováním (dopantem nebo úrovní dopování). Dostupná knihovna molekul pro polymerní dopování obsahuje širokou škálu molekul od malých solných iontů, peptidů až po velké makromolekuly (např. polysacharidy a proteiny). Některé velké biomolekuly používané jako dopanty pevně drží na polymerní tenké vrstvě i pod elektrickým napětím, což umožňuje jejich imobilizaci na tyto tenké vrstvy. Dopování poskytuje dobrý způsob pro ovlivnění fyzikálních, chemických a biologických vlastností polymerních tenkých vrstev [53].

Výhodou organických polovodičů je to, že mohou být, díky pružnosti polymerního materiálu, použity ve flexibilní (rolovatelné a ohybatelné) elektronice, mají vlastnosti konverze iontů na elektrony (využití v biosenzorech), jejich biokompatibilita (nutné si dát pozor, aby polymerní tenká vrstva neobsahovala monomery, rozpouštědla, nadměrné povrchově aktivní látky, které jsou toxické pro živé systémy). Dále pak schopnost ovlivnění chemických a fyzikálních vlastností organických polovodičů pomocí změny v molekulární struktuře (v základním řetězci nebo v postranních skupinách), změnou fyzikální morfologie (tloušťka vrstvy a topografie povrchu) nebo interakcí bioaktivních molekul pomocí fyzikálních (zachycením, adsorpcí) a chemických (dopování, kovalentní navázání) přístupů. Stabilita může být zlepšena jejich zesíťováním nebo zavedením silných mezimolekulárních interakcí (např. vodíková vazba) do polymerních systémů nebo zapouzdřením do ochranných vrstev pro blokadu invazivních prvků (vlhkost, kyslík) [53].

Rychlý vývoj nových organických polovodičů umožnil výrobu organické elektroniky od organických světlo-emitujících diod (Organic Light-Emitting Diode, OLED), organických fotovoltaiických článků (Organic Photo Voltaic Cells, OPVC) po organické tenkovrstvé tranzistory, které slouží k praktickým aplikacím, jako jsou flexibilní aktivní matrixové displeje, radiofrekvenční identifikátory (RFID) a senzory [45]. Organické polovodiče jsou tedy slibnými konkurenčními materiály pro konvenční anorganické polovodiče, jako jsou křemík, germanium a GaAs [45], [53].

V OECT tranzistorech je velmi důležitá optimalizace organického kanálu spojujícího zdrojovou a odtokovou elektrodu. Tento kanál je tvořen OSC, jehož vodivost může být modulována v odpovědi na externí stimul (elektrochemická reakce probíhající na řídící elektrodě nebo přímo na kanálu). V neutrálním stavu vykazuje OSC typicky nízkou elektrickou vodivost. Při chemické nebo elektrochemické oxidaci (p-dopovaný OSC) nebo redukci (n-dopovaný OSC, méně časté) se v řetězci OSC vytvoří pohyblivé nosiče náboje a protiionty pronikají do polymerní tenké vrstvy, aby došlo k zajištění elektroneutrality. OSC tak získá své

vodivé vlastnosti. Tento proces je ideálně vratný a vodivost OSC může být modulována díky pečlivému řízení oxidačního stavu. Některé OSC jsou samodopovány nebo dopovány přiložením kladného napětí na G (normálně „ON“ stav), zatímco některé OSC, které se dnes méně využívají, jsou dopovány po aplikaci záporného U_G napětí (tzn. normálně „OFF“ stav) [54].

Vývoj efektivního OEECT pro biologické aplikace je úzce spjat s výrobou kanálu. V ideálním případě by se měl výběr materiálu řídit několika požadavky. Z praktického hlediska by se měl lehce a levně vyrábět. Pokud má být OEECT implantováno do živého organismu nebo má být nosičem léčiv, musí být mechanicky flexibilní a biokompatibilní. Z chemického a fyzikálního pohledu by měl být polymer vysoce vodivý, stabilní, chemicky nebo elektrochemicky modifikovatelný [54].

Typický kanál v OEECT je tvořen polovodivým nebo vodivým organickým polymerem. Ten může být syntetizován elektrochemicky nebo chemicky v závislosti na typu monomeru a specifické aplikaci [51], [53].

Při **elektrochemické syntéze** se monomer, dopant a elektrolyt rozpustí v běžném rozpouštědle a umístí se do konvenčního tříelektrodeového článku (obsahujícího pracovní, referenční a protielektrodu). Po aplikaci elektrochemického potenciálu na pracovní elektrodu jsou monomery v roztoku oxidovány na pracovní elektrodě, čímž se získá kladně nabitý radikál, který může dále reagovat s ostatními monomerními nebo polymernímu řetězci na povrchu elektrody. Výhodou těchto technik je řízení tloušťky kanálu, kterou lze změnit parametry v depozici. Nejvíce limitujícím aspektem je omezený rozsah pro volbu monomeru umožňující polymerizaci pouze na omezené množství substrátů, nedostatečná kontrola kopolymerního sekvenování a předpoklad, na jaký vodivý povrch je možné materiál nanést, aby ho bylo možné implementovat do OEECT. Vlastnosti elektrochemických deponovaných polymerních tenkých vrstev jsou ovlivněny řadou proměnných (teplotou, rozpouštědlem, elektrolytem, elektrodou a depozičním časem). Tyto parametry lze optimalizovat tak, abychom získali vhodnou morfologii tenké vrstvy, biokompatibilitu a vodivost, která je důležitá k bioelektronické aplikaci [51], [53].

Chemická syntéza obvykle zahrnuje syntézu příslušných monomerů následovanou polymerizačním krokem, který využívá polymerizační podmínky oxidace nebo přechodného kovově katalyzovaného zesíťování. Jednou z možností je kondenzační polymerizace (postupná růstová polymerizace) a adiční polymerizace (řetězová růstová polymerizace). Během kondenzační polymerizace jsou produkovány malé molekuly (např. voda, kyselina chlorovodíková) jako odpadní produkt. Mezi kondenzační polymerizaci patří radikálová a iontová polymerizace (kation a anion). Výhodou chemického přístupu je více možností volby cesty a monomeru, které jsou dostupné syntetickým chemikům k získání požadovaného polymeru. Při výběru reakčních podmínek, obzvláště když je výsledný materiál kanálu užíván v kontaktu s biologickým systémem, je nutné dbát opatrnosti, protože polymery mohou obsahovat zbytkové monomery, rozpouštědla, kovy, které mohou být toxické pro živý organismus [51], [53].

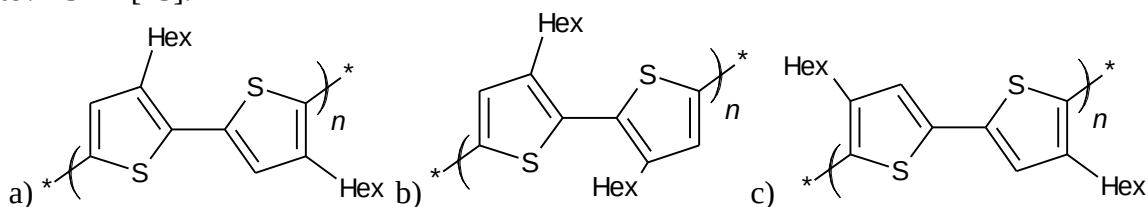
4.1 Organické polovodiče v OFET senzorech

Organické polovodiče se dělí na polovodivé polymery (např. poly(3-hexylthiofen)) a malé molekuly založené na polovodivých polymerech (např. pentacen).

4.1.1 Polovodivé polymery

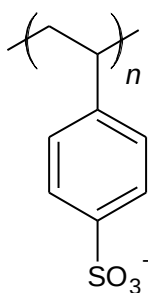
Poly(3-hexylthiofen) (P3HT)

Poly(3-hexylthiofen) je polovodivý polymer **p-typu** s vysokou pohyblivostí nosičů náboje používaný v organických elektronických zařízeních a organické fotovoltaje. Molekuly mohou být vázány třemi typy vazeb (Obr. 30): tzv. hlava-pata (Head to Tail, HT), hlava-hlava (Head to Head, HH) a pata-pata (Tail to Tail, TT). Procento vazby HT v polymerním řetězci udává stupeň regioregularity (pravidelnosti) P3HT, která je rozhodující pro elektrické vlastnosti materiálu. Vysokoúčinné OFET založené na vysoké regioregularitě P3HT jsou vyráběny z roztoků a vykazují pohyblivost náboje vyšší než $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a vysoký spínací poměr ($>10^5$). Vysoká pohyblivost je umožněna díky vysoké krystalinitě a uspořádané struktuře tenkých vrstev P3HT [45].



Obr. 30: Tři typy vazeb poly(3-hexylthiofenu): a) HT, b) HH a c) TT

Fyzikální vlastnosti P3HT jsou citlivé na vlhkost. Said a kol. ve své práci [55] zkoumali účinky vlhkosti na výkon součástky. To bylo připraveno nanesením P3HT na substrát, jako izolační vrstva řídicí elektrody byla použita vrstva poly(styrensulfonylové kyseliny) viz Obr. 31. Převodní charakteristiky zařízení byly silně závislé na vlhkosti prostředí. Bylo zjištěno, že pohyblivost děr v P3HT klesá s rostoucí vlhkostí prostředí z důvodu difúze molekul vody do tenké vrstvy P3HT.



Obr. 31: Poly(styrensulfonylová kyselina)

Díky vysoké pohyblivosti nosičů náboje, možnosti výroby z roztoků a biokompatibilitě jsou P3HT využívány v organické elektronice. Např. OFET na bázi P3HT je možné využít při výrobě pH senzorů (stabilní odezva v rozmezí pH 2 až 10, nutné pokrýt vrstvou oxidu tantaličného, aby bylo možné aplikovat napětí $<1 \text{ V}$), k detekci iontů (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} a H^+), 1-pentanolu, valinu, glukosy [45], DNA [56] nebo dopaminu [57] a v plynových senzorech (např. k detekci amoniaku [58]).

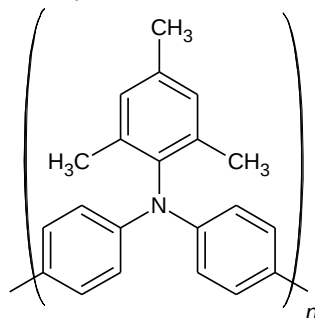
Do OFET na bázi P3HT je také možné integrovat biomateriály, např. fosfolipidovou dvojvrstvu (PL, propustné pro těkavá anestetika), fialovou membránovou vrstvu (PM pochází z bakterie *Halobacterium salinarum*, obsahuje PL s proteinem bakteriorhodopsinu, reaguje na světlo nebo na běžná anestetika) a streptavidinovou proteinovou vrstvu (SA, hydrofilní tetramerický protein, má vysokou afinitu k biotinu). Tyto biomateriály se integrují mezi řídící elektrodu a organický polovodič [59].

Poly(4,4'-didecylbithiofen-co-2,5-thieno[2,3-b]thiofen) (PDTT)

Maddalena a kol. vytvořili ve své práci [60] iontově citlivý OFET senzor založený na kanálu tvořeném z kopolymeru poly(4,4'-didecylbithiofen-co-2,5-thieno[2,3-b]thiofenu) (PDTT, vodivost **typu p**). Také zde byl navázán modifikovaný sulfátově vázaný protein (SBP) umožňující stanovení síranových aniontů (SO_4^{2-}).

Polytriarylamín (PTAA)

Spijkman a kol. ve své práci [61] vyrobili pH senzor se dvěma řídícími elektrodami s aktivní vrstvou tvořenou polytriarylamínem (Obr. 32). Tato vrstva byla chráněna pomocí hydrofobní bariérové vrstvy skládající se z polyisobutylmetakrylátu (PIBMA) a teflonového derivátu AF-1600. Tento senzor byl aktivní v rozmezí pH 2 až pH 10. Zjistili také, že citlivost zařízení je silně ovlivněna kapacitním poměrem mezi vrchní (top) a spodní (bottom) řídící elektrodou a také strukturou organického polovodiče.



Obr. 32: Struktura polytriarylamínu

Alkyl a alkoxy substituované polymery (poly-DPOT a, poly-DT)

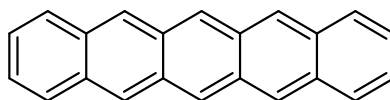
Torsi a kol. [62] studovali OFET senzory založené na alkyl a alkoxy substituovaných polymerech **typu p**: poly-(3,3''-didodecyl-2,2':5',2''-terthiofen), (poly-(3,3''-dipentoxy-2,2':5',2''-terthiofen), poly-DPOT a, poly-DT). Tyto tranzistory vykazovaly stabilní odezvu k různým analytům, jako jsou alkoholy, alkany a ketony. Snímací mechanismus byl způsoben slabými interakcemi mezi postranním řetězcem polymeru a funkčními skupinami analytu. OFET s aktivní vrstvou tvořenou poly-DT vykazoval odezvu v závislosti na délce alkylového řetězce analytu, zatímco OFET s poly-DPOT v závislosti na dipólovém momentu analytu. Další možností je použití OFET s PEDOT:PSS.

4.1.2 Malé molekuly založené na polovodivých polymerech (PVP)

Pentacen

Pentacen (Obr. 33) je vysoce konjugovaná malá molekula skládající se z pěti lineárních sloučených benzenových kruhů. Jedná se o polovodič **typu p**, který je schopný generovat

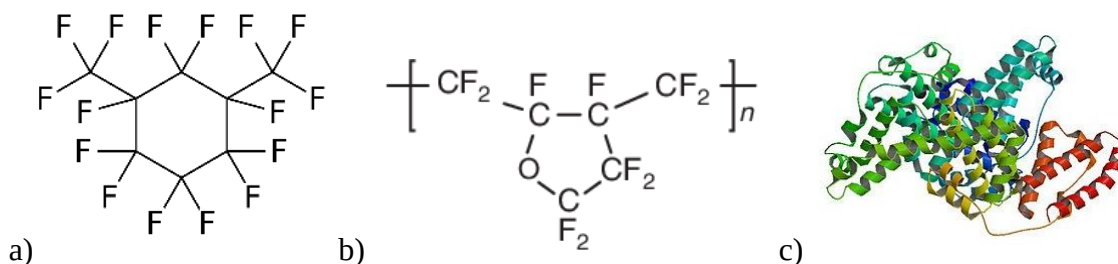
excitony po absorpci viditelného a UV světla, což způsobuje jeho nestabilitu na vzduchu způsobenou oxidací. S pentacem se musí pracovat v suchém prostředí nebo jej zapouzdřit ochrannou vrstvou před vložením do elektrolytu z důvodu jeho nestability ve vodných roztocích a ve vodném prostředí. Za těchto podmínek má výborné vlastnosti jako je vysoká stabilita, nízkonákladová výroba a uspořádaná struktura. OFET na bázi pentacenu mohou být využívány jako pH senzory, DNA senzory a senzory založené na interakci protilátka-antigen. Senzory pro stanovení pH jsou závislé na koncentraci H^+ iontů [45].



Obr. 33: Struktura pentacenu

DNA biosenzory jsou studovány díky vědeckému a ekonomickému významu. Mají významné uplatnění v genové expresi, v monitorování, v klinické medicíně a bakteriální identifikaci. Pentacen může být využit v senzorech DNA na různých detekčních principech jako je senzor bez fluorescenčních značek, ve kterém byly molekuly DNA imobilizovány na povrchu polovodivé tenké vrstvy pomocí fyzikální adsorpce. Pomocí tohoto senzoru bylo možné odlišit jednovláknovou DNA (ssDNA) a dvouvláknovou (dsDNA) pomocí posunutí hodnot prahového napětí [63]. Další senzor bez fluorescenčních značek měl detekční mechanismus založený na samouspořádávání molekul DNA na povrchu pentacenové tenké vrstvy bez vnějších vazebných činidel [64]. Zatímco snímací mechanismus DNA senzoru s mikrofluidními kanály byl založený na odeírání elektronu pomocí DNA, DNA molekuly byly adsorbovány na pentacenovou tenkou vrstvu a dokázaly vyjmout elektron z pentacenu, čímž došlo ke změně dopingu v aktivní vrstvě [65]. Pentacen je citlivý na vnější podněty (jako je vlhkost) a ionty. Přímá imobilizace DNA molekul na pentacenovou vrstvu může snížit jeho stabilitu a elektrické vlastnosti aktivní vrstvy, čemuž se dá zabránit v senzoru DNA, který má snímací mechanismus založený na posunutí prahového napětí zařízení namísto změn v elektrických vlastnostech pentacenu. Díky tomu nedochází k problémům s citlivostí pentacenu na vnější podmínky [66].

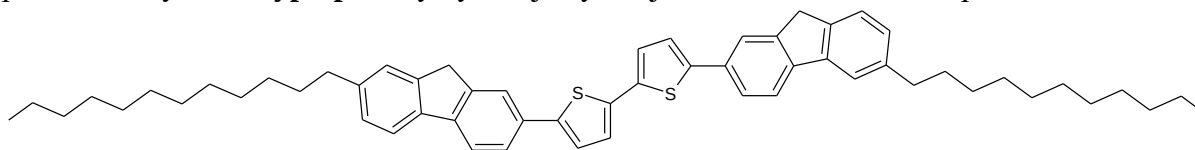
Khan a kol. [67] zkoumali senzor založený na vazbě protilátka-antigen bez použití fluorescenčních enzymů. Při přípravě zařízení byl na pentacen nanesen perfluor-1-3-dimethyl cyklohexan (Obr. 34a), PFDMCH) nebo cyklizovaný-perfluoropolymer (Obr. 34b), CYTOP) (pomocí plazmové chemické depozice z plynné fáze (PE-CVD) nebo rotačním nanášením (spin coating) k pasivaci aktivní vrstvy. Tato pasivace výrazně zlepšila stabilitu ve vodném pufru. Poté byl na povrchu pasivační vrstvy modifikován hovězí sérový albumin (Obr. 34c), BSA), což vedlo k vysoce selektivní detekci antiBSA s detekčním limitem 500 nM. Tato práce poukázala na budoucnost OFET jako vysoko citlivých, jednorázových bez-fluorescenčně značených biosenzorů pro fyziologickou analýzu.



Obr. 34: a) PFDMCH, b) CYTOP, c) BSA

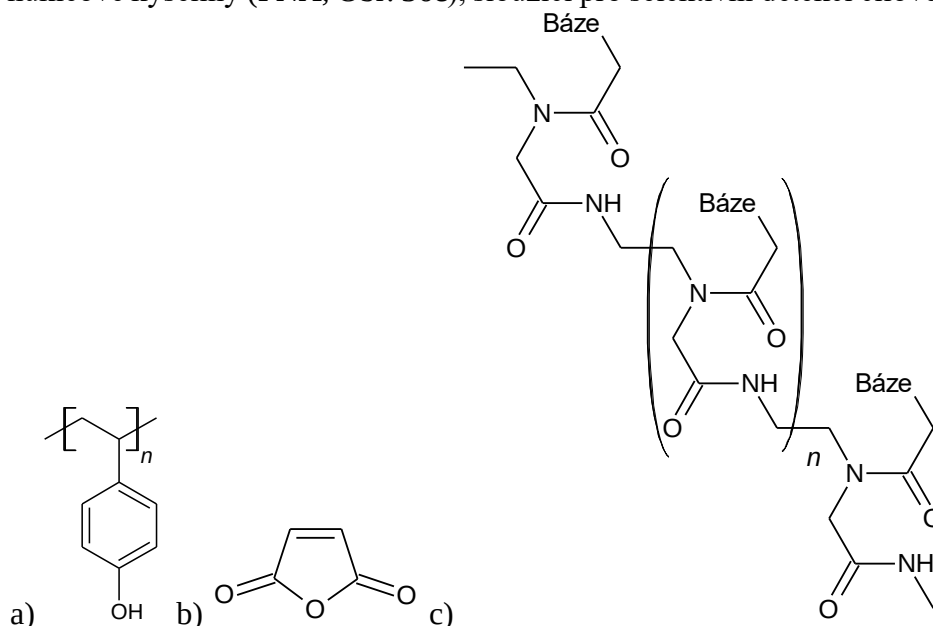
5,5'-bis-(7-dodecyl-9H-fluoren-2-yl)-2,2'-bithiofen (DDFTTF)

DDFTTF (5,5'-bis-(7-dodecyl-9H-fluoren-2-yl)-2,2'-bithiofen), (Obr. 35) tvoří robustní polovodičový kanál **typu p**, který vykazuje vynikající stabilitu ve vodném prostředí [45].



Obr. 35: Struktura DDFTTF

OFET na bázi DDFTTF se dá využít jako senzor DNA bez fluorescenčních značek. Na povrch DDFTTF lze tepelně napařovat poly(vinylfenol) (Obr. 36a), který slouží jako řídicí elektroda modifikovaná tenkou vrstvou maleinanhydridu (MA, Obr. 36b) za použití plazmové chemické depozice par (PE-CVS). Tato tenká vrstva umožňuje kovalentní imobilizaci peptidové nukleové kyseliny (PNA, Obr. 36c), sloužící pro selektivní detekci cílové DNA [68].



Obr. 36: Struktura a) poly(vinylfenolu) [69], b) maleinanhydridu [70] a c) PNA

Dalším využitím OECT na bázi DDFTTF (funkcionalizovaného aptamerem – sekvencí uměle vytvoření DNA/RNA) je senzor k selektivní a citlivé detekci proteinu thrombinu [71].

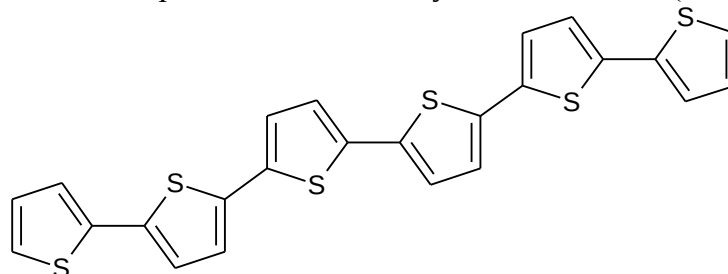
Oligofluorenové deriváty (C12FTTF a C6TFT)

Lie a kol. [72] připravili biosenzory s aktivní vrstvou tvořenou oligofluorenovými deriváty s vodivostí **typu p**. Tato zařízení měla charakteristiky závislé na vlhkosti, citlivost zařízení se pohybovala mezi 0% až 80% vlhkostí. Polární molekuly vody difundovaly do vazeb zrn organických polovodičů a snižovaly tak pohyblivost nosičů náboje.

α -sexithiofen (α 6T)

Buth a kol. vytvořili OFET na bázi α 6T (vodivost **typu p**, struktura viz Obr. 37) závislý na pH. Aktivní vrstva byla v přímém kontaktu s elektrolytem a jako G dielektrická vrstva sloužila tenká elektrická dvojvrstva (EDL) na rozhraní elektrolyt/organický polovodič. Citlivé chování zařízení na pH bylo umožněno pomocí povrchového náboje kanálu, který byl závislý na hodnotě pH elektrolytu. Zařízení také sloužilo k detekci různých solí včetně KCl, NaCl a KBr [45].

Pro detekci kyseliny mléčné a glukosy mohou být použity OFET s mikrofluidními kanály založenými na polovodičích: α -pentacenu, α,ω -dihexyl- α -hexathiofenu (DH α 6T) a α 6T [73].

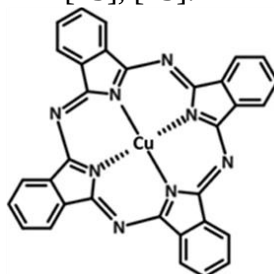


Obr. 37: Struktura α 6T

Další PVP

Torsi a kol. [74] vyrobili několik OFET založených na různých alkyl-substituovaných thiofenových oligomerech **typu p** a zkoumali jejich odpověď na chemické páry. Zjistili, že zařízení s odpovídajícím počtem zrn vazeb vykazují silnou odezvu na pentanol, zatímco ty s deficitem nemají detekovatelnou odezvu na analyt. Tyto výsledky naznačují, že odezvy na snímání alkoholových par jsou především způsobeny pomocí interakcí analyt-polovodič ve vazbách zrn.

OFET na bázi ftalokyanidu mědi (CuPC, Obr. 38, **typ p**) se využívá k detekci sulfanu (H_2S), kyseliny mléčné a kyseliny pyrohroznové [73], [75].



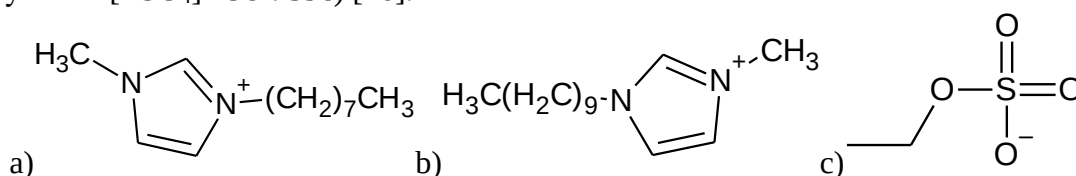
Obr. 38: Struktura CuPC

Kromě organických polovodičů typu p mohou být použity i polovodiče **typu n**, např. 1,4,5,8-naftalen-tetrakarboxydianhydridu (NTCDA) se používá v senzorech na určení vlhkosti v důsledku interakcí mezi NTCDA s molekulami vody [45].

4.1.3 Organické polem řízené tranzistory s iontovými kapalinami

Srovnání IL pro určení OFET vlastností

Yadav a kol. ve své práci [76] vytvořili OFET tranzistor na bázi P3HT s řídicí elektrodou pokrytou iontovými kapalinami na bázi imidazolia. Pozorovali vliv sedmi různých iontových kapalin, nejprve se zaměřili na vliv kationtu (1-ethyl-3-methylimidazolium: [EMIM]⁺ Obr. 8a), 1-butyl-3-methylimidazolium: [BMIM]⁺ Obr. 3a), 1-methyl-3-oktylimidazolium [OMIM]⁺ Obr. 39a), 1-decyl-3-methylimidazolium [DMIM]⁺ Obr. 39b). Byly vybrány k udržení stejného anionu tetrafluoroborátu [BF₄]⁻. Ke studiu účinku změny aniontu na výkon OFET byly použity IL se stejným kationtem [EMIM]⁺ a čtyřmi druhy aniontu ([BF₄]⁻ Obr. 1, bis(trifluoromethylsulfonyl)imid [TFSI]⁻ Obr. 3b), trifluoromethansulfonát [OTf]⁻ Obr. 1 a ethylsulfát [ESO₄]⁻ Obr. 39c) [76].



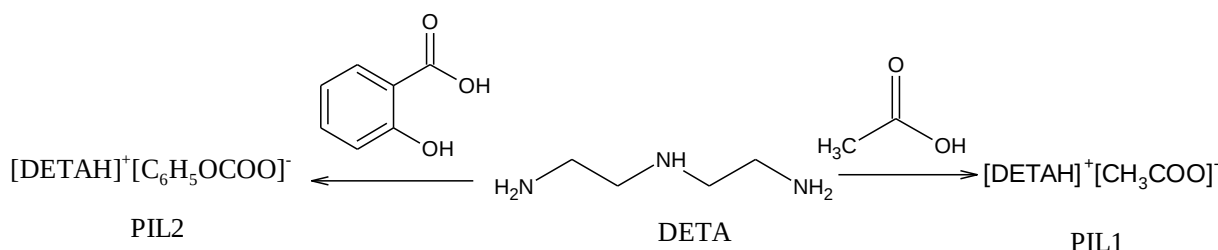
Obr. 39: Struktura a) [OMIM]⁺, b) [DMIM]⁺, c) [ESO₄]⁻ upraveno z [77]

Při použití platinové elektrody bylo zjištěno, že s klesající délkou alkylového řetězce navázaného na imidazoliové skupině dochází k nárůstu spínacího poměru a k poklesu hodnot prahového napětí a pohyblivosti nosičů náboje. Při srovnání aniontů bylo zjištěno, že nejvyšších hodnot pohyblivosti dosahuje anion [BF₄]⁻ ([TFSI]⁻ > [OTf]⁻ > [ESO₄]⁻), zatímco nejvyššího prahového napětí anion [OTf]⁻ ([ESO₄]⁻ > [BF₄]⁻ > [TFSI]⁻) a nejvyššího spínacího poměru anion [TFSI]⁻ ([BF₄]⁻ >> [OTf]⁻ > [ESO₄]⁻) [76].

Protické iontové kapaliny na bázi aminů pro OLED a OFET zařízení

Protické iontové kapaliny (PIL) na bázi aminů se používají jako elektrolyty pro baterie a superkondenzátory, dále pro biologicky aktivní materiály. Studují se pro aplikaci při zachycování oxidu uhličitého a pro optoelektrické aplikace. Diethylentriamin s kyselinou citrónovou (CADETA) se používá jako vytvrzovací činidlo pro epoxidové pryskyřice. IL mohou pozitivně ovlivnit účinnost emise OLED. Směs PEDOT:IL vykazuje vyšší vodivost a delší životnost než PEDOT:PSS [78].

Mucur a kol. ve své práci [78] sledovali vliv dvou PIL navázaných na PEDOT:PSS pro OLED (proudovou účinnost, svítivost a intenzitu elektroluminiscence) a OFET (přenos náboje) aplikace. Kation byl tvořen pomocí diethylentriaminu [DETA]⁺, anion u PL1 byl tvořený acetátem [CH₃COO]⁻, zatímco u PL2 byl tvořený 2-hydroxybenzoátem [C₆H₅COO]⁻, (viz Obr. 40). OFET s PIL1 mělo vysokou pohyblivost nosičů náboje, zatímco pro OLED aplikace byla lepší PIL2. Bylo potvrzeno, že jsou PIL vhodné pro výrobu vysoce výkonných organických tranzistorů typu p schopných pracovat při malém hradlovém napětí.



Obr. 40: Příprava PIL

Zpracování asfaltenu

Asfalten je jednou ze složek ropy. Jedná se o komplexní sloučeninu se schopností samoagregace, která zvyšuje viskozitu ropy a snižuje tak její průtok v potrubí, až může dojít ke vzniku kalu, který ucpe potrubí. Navíc obsahuje fenoly a těžké kovy, které mohou znečistit životní prostředí. Iontové kapaliny se v ropném průmyslu využívají jako asfalténová dispergační činidla [79].

Thulasiraman a kol. ve své práci [79] nejprve extrahovali asfalten z kalu ze dna ropných nádrží, následně jej rozpustili v rozpouštědle obsahujícím iontovou kapalinu 1-ethyl-3-methylimidazolium chlorid ($[\text{EMIM}]^+[\text{Cl}]^-$). Tento roztok pak rotačně nanесли na křemíkový substrát za vzniku tenkých asfalténových filmů dopovaných IL, a tak vytvořili OFET tranzistor s křemíkovou řídicí elektrodou, zlatou zdrojovou a odtokovou elektrodou a dielektrikem tvořeným vrstvou oxidu křemičitého.

OFET s monokrystalem

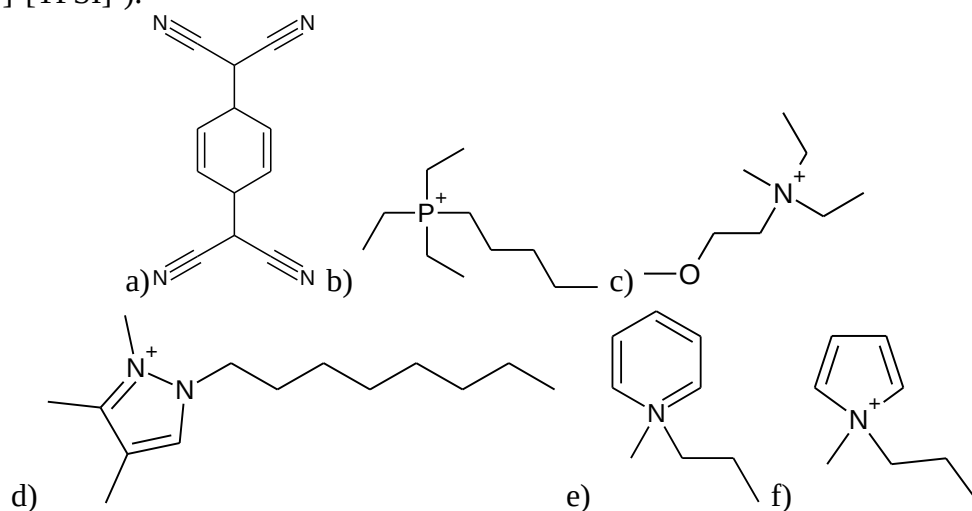
V současné době se vývoj OFET tranzistorů zaměřuje na kombinaci různých materiálů tvořících rozhraní mezi izolantem a polovodičem, které je hlavním faktorem ovlivňujícím výkon OFET tranzistorů. Mezi slibné techniky patří tzv. elektrická dvojvrstvá (EDL) G technika, využívající elektrolyt. Výhodou této techniky je vyšší hustota nosičů náboje akumulovaná v polovodičovém kanálu blízko rozhraní s elektrolytem umožňující přiložení nízkého napětí na řídicí elektrodu [80]. EDL-OFET s IL jsou velmi slibné, mají velmi rychlou odezvu na změnu U_G . Pohyblivost nosičů náboje lze zvýšit výběrem správné IL [81].

Ono a kol. ve své práci [82] připravili OFET s organickými monokrystalickými polovodiči typu p (rubrenový monokrystal) a typu n (7,7,8,8-tetrakyanochinodimetanu, TCNQ, Obr. 41a), pro vybrání nejvhodnější IL. Použili pět různých iontových kapalin se stejným anionem: bis(trifluormetansulfonyl)imid $[\text{TFSI}]^-$ Obr. 3b), a odlišnými kationty:

- tri-N-ethylpentylfosfonium ($[\text{TEPP}]^+$, Obr. 41b),
- N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-metoxyethyl)amonium ($[\text{DEME}]^+$, Obr. 41c),
- 1-oktyl-2,3,4-trimethylpyrazolium ($[\text{OTMP}]^+$, Obr. 41d),
- N-methyl-N-propylpiperidinium ($[\text{PP}_{13}]^+$, Obr. 41e)
- N-methyl-N-propylpyrrolidinium ($[\text{P}_{13}]^+$, Obr. 41f).

Pomocí impedanční spektroskopie sledovali hodnotu kapacity pro OFET se všemi uvedenými iontovými kapalinami. Pro všechna měření s klesající frekvencí rostla kapacita. Při frekvenci 10 Hz byly srovnávány kapacity iontových kapalin a bylo zjištěno, že čím nižší je kapacita IL, tím vyšší je pohyblivost nosičů náboje. Nejmenší kapacitu, tedy nejvyšší pohyblivost nosičů

náboje, měla IL kapalina $[P_{13}]^+[TFSI]^-$ ($[PP_{13}]^+[TFSI]^- > [OTMP]^+[TFSI]^- > [DEME]^+[TFSI]^- > [TEPP]^+[TFSI]^-$).



Obr. 41: Struktura a) TCNQ upraveno z [83], b) $[TEPP]^+$, c) $[DEME]^+$, d) $[OTMP]^+$, e) $[PP_{13}]^+$, f) $[P_{13}]^+$ upraveno z [82]

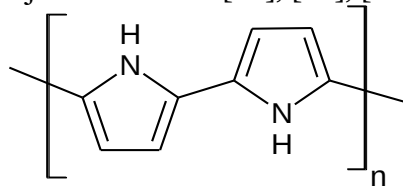
4.2 Organické polovodiče v OECT senzorech

Mezi polovodiče používané v OECT senzorech patří např. polypyrrol, polyanilin, polykarbazol a především poly(3,4-ethylenedioxythiofen).

4.2.1 Polovodivé polymery

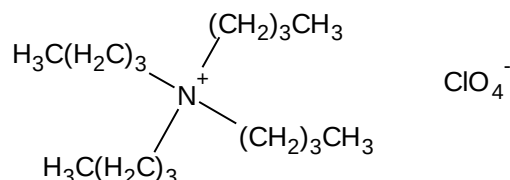
Polypyrrol (PPy)

Polypyrrol (Obr. 42) je chemická sloučenina tvořená z řady spojených (konjugovaných) pyrrolových kruhů. PPy má v redukovaném stavu poměrně nízkou vodivost, ale po jeho oxidaci (**p dopování**) se zvýší až na 10^2 S/cm. Připravuje se pomocí oxidační polymerizace pyrrolu. Tento polymerizační proces může být prováděn chemickými (oxidací chloridem železitým) nebo elektrochemickými (cyklickou voltametrií nebo chromocoulometrií) metodami. Při jeho přípravě je nutná optimalizace různých parametrů jako je výběr rozpouštědla a poměr pyrrol-oxidant. Do nemodifikované PPy tenké vrstvy mohou být včleněny dopanty jako jsou anionty s malou molekulou (např. Cl^-) nebo také biomolekuly (např. polyglutamové kyseliny) (PGlu), které poskytují funkční karboxylovou skupinu pro další funkcionalizaci. Díky environmentální a biologické stabilitě jsou polypyrroly studovány pro využití v biologických aplikacích (např. senzory, dodávání léku do buněk, tkáňové inženýrství, nervový záznam a stimulace). Nevýhodou PPy je jeho přirozeně špatná chemická a elektrochemická stabilita, která způsobuje jeho zesíťování a zařízení se stávají nefunkčními [45], [51], [54], [53].



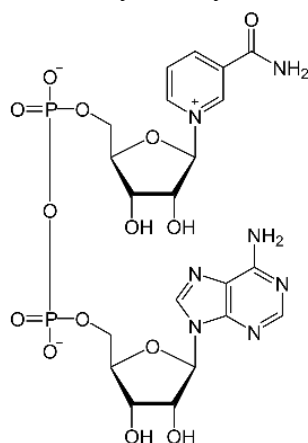
Obr. 42: Struktura polypyrrolu [45]

Poprvé byl polypyrrol použit v OECT na počátku 80. let 20. století. Tranzistor měl tři zlaté mikroelektrody pokryté polypyrrolovou tenkou vrstvou. Zařízení bylo charakterizováno ve vodném elektrolytu 0.1 M tetrabutylammonium perchlorátu $[n\text{-Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ v acetonitrilu. Snímací mechanismus byl založen na dopování, resp. oddopování polypyrrolu, výsledkem byly změny v elektrické vodivosti. Při přiložení záporného napětí na řídicí elektrodě bylo zařízení v „OFF“ stavu. Když $U_G > 0$ (a zároveň odpovídalo oxidačnímu potenciálu polypyrrolu), PPy se stal vodivým, vzrostl proud mezi S a D a tranzistor přešel do „ON“ stavu [45], [51], [54], [84].



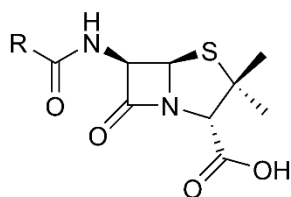
Obr. 43: $[n\text{-Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ upraveno z [85]

Poté Matsue a kol. vyvinuli NADH (nikotinamidadenindinukleotid, Obr. 44) senzor založený na OECT, na kterém byla nanášena tenká vrstva pyrrol-N-methylpyrrolového kopolymeru obsahujícího diaforasu. Zařízení bylo v „ON“ stavu, když byl polymer v oxidované formě, když byl přidán NADH, změnil se na do stavu „OFF“. Citlivost na NADH byla přičítána redukci polymeru katalyzované imobilizovaným enzymem diaforasou [45].



Obr. 44: NADH

Později Nishizawa a kol. ve své práci [86] připravili pH citlivý penicilinový (struktura penicilinu viz Obr. 45) OECT. Byl vyroben tak, že na mikročipové elektrody byl nanášen polypyrrol s imobilizovanou vrstvou penicilinasy. Vodivost polymeru byla reverzibilně měněna v pH oblasti od 3 do 11. Přídavkem penicilinu došlo k enzymatické reakci, která změnila pH polymerní vrstvy, a došlo k modulaci výstupního proudu.

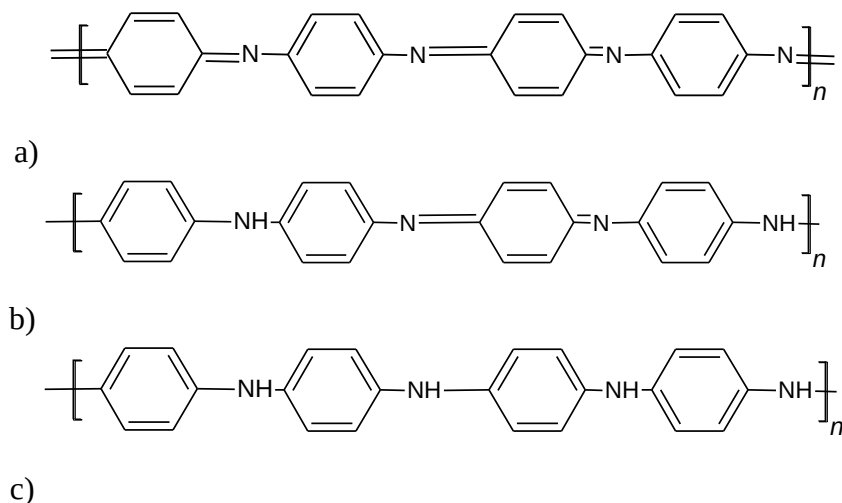


Obr. 45: Penicilin

Wang a kol. ve své práci [87] vytvořili biosenzor glukosy na bázi tkaného vlákna složeného z polypyrolových nanovláken a redukováného oxidu grafenu (rGO), který podporoval nárůst množství nanovláken polypyrrolu. Jako elektrolyt v pevném stavu byl použit chloristan lithný (LiClO_4). Tento senzor měl vynikající elektrický výkon včetně ON/OFF poměru, krátkou dobu odezvy a vynikající stabilitu.

Polyanilin (PANI)

Polyanilin je organický materiál, který má vysokou elektrickou vodivost ($\approx 10^2 \text{ S/cm}$, může být jak **typu p**, tak **typu n**), dobrou stabilitu v elektrolytech a dobrou biokompatibilitu. Polyanilin má tři oxidované stavy (Obr. 46): pernigranilin, emeraldin a leucoemeraldin. Pomocí těchto oxidovaných stavů může být ovlivňována vodivost polyanilinu. Při oxidaci leucoemeraldinu dochází ke vzniku emeraldinu, který má nejvyšší vodivost, která klesá se vznikajícím pernigranilinem. Vodivost se dá též ovlivňovat změnami pH. Polyanilin je možné připravit chemickou nebo elektrochemickou oxidační polymerizací anilinu. Dá se využít v chemických a biologických senzorech, v elektrochromních povlacích a průhledných elektrických vodičích. Vodivost PANI je citlivá na pH. Pokud je nutná funkce zařízení na bázi PANI při pH vyšším než 5, je nutné jej funkcionalizovat vybranými dopanty pomocí kovalentních či nekovalentních vazeb [45], [51], [54], [53], [84].



Obr. 46: Oxidované stavy polyanilinu: a) pernigranilin, b) emeraldin a c) leucoemeraldin

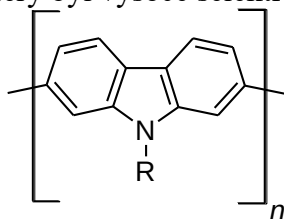
V roce 1985 byly poprvé vyrobeny OECT na bázi vodných elektrolytů. Jako aktivní vrstva byl použit polyanilin, elektrolyt byl tvořen 0.5 M hydrogensíranem sodným (NaHSO_4) ve vodě a jako řídicí elektroda byla použita standardní kalomelová elektroda (SCE). Skupina Chao a Wrighton vytvořila senzor pro detekci vlhkosti. Jako aktivní vrstva byl použit polyanilin a jako elektrolyt (v pevném stavu) byl použit poly(vinylalcohol) v kyselině fosforečné. Zařízení mělo za pokojové teploty reverzibilní odpověď v rozmezí vlhkosti od 0 % až 100 %. Proudová odezva zařízení byla ovlivňována H^+ ionty v pevném elektrolytu a proudem řídicí elektrody [45], [84].

Přímé reakce mezi analytem a aktivní vrstvou způsobují výrazné změny vodivosti polymerního kanálu. Vodivost polyanilinu může být změněna o několik řádů změnou pH nebo přidáním redoxních činidel (např. hexakyno ferát, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}$ a hexaamin ruthenium, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$) [45], [51], [54].

OECT na bázi PANI se též využívají např. k detekci kovových iontů (K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}), glukosy (založené na změně pH v roztoku okolo aktivní vrstvy nebo na změně vodivosti z důvodu enzymaticky katalyzované reakce glukosa oxidasou), peroxidu vodíku, NADH (má významnou roli v chemických procesech zahrnujících tvorbu energie, jeho doplňky se užívají při léčbě vysokého tlaku, vysokého cholesterolu apod.), močoviny, lipidů a hemoglobinu [45], [51].

Polykarbazol

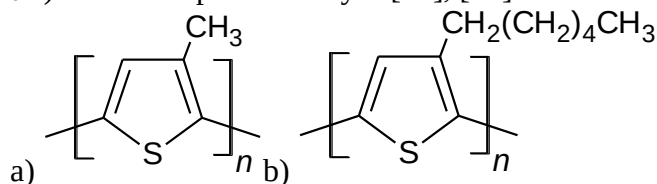
Polykarbazol (Obr. 47) je aromatický konjugovaný polymer obsahující dusík. Jeho vodivost (**typ p**) je přibližně $1,4 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Saxena a kol. vytvořili OECT senzor s nedopovanou polykarbazolovou tenkou vrstvou, který byl vysoce selektivní pro ionty Cu^{2+} [45], [84].



Obr. 47: Strukturní vzorec polykarbazolu

Poly(3-alkylthiofen) (P3AT)

P3AT je jeden z nejvíce studovaných polovodivých polymerů s vodivostí **typu p**, který je velmi používán v organické elektronice. Alkylová skupina může zlepšit rozpustnost polymeru v organických rozpouštědlech a usnadnit výrobu zařízení z roztoků. OECT s aktivní vrstvou tvořenou poly(3-methylthiofenem) a poly(3-hexylthiofenem) (P3MT a P3HT, Obr. 48) vykazuje vysokou stabilitu ve vodných roztocích s pH v rozmezí od 1 do 9. OECT na bázi P3MT a P3HT je možné použít díky reverzibilní oxidační reakci k detekci H_2 , O_2 , chemického oxidantu hexachloroiridátu ($IrCl_6^{2-}$) a k určení pH elektrolytu [45], [84].



Obr. 48: a) P3MT, b) P3HT

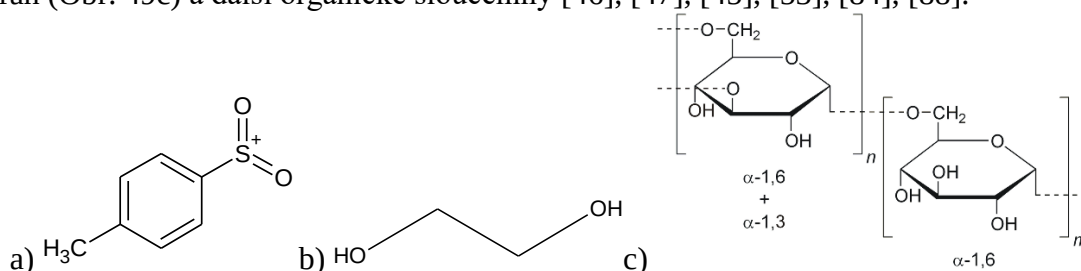
Poly(3,4-ethyldioxythiofen) (PEDOT)

Pravděpodobně nejstudovanějším konjugovaným polymerem pro OECT je poly(3,4-ethyldioxythiofen). Jedná se o komerčně dostupný vodivý polymer **p typu**, který má vysokou vodivost (v rozmezí od 1 do 100 S/cm v závislosti na protiiontech a dopování) a dobrou tepelnou a vzdušnou stabilitu (je elektricky stabilní i za fyziologických podmínek) v širokém rozmezí pH. PEDOT lze připravit jednoduchou syntézou umožňující tisk a velkosériovou výrobu. Je transparentní ve viditelné oblasti, jeho optické vlastnosti mohou být měněny chemickými nebo elektrochemickými prostředky. Umožňuje elektronový a iontový transport [45], [53], [84], [88].

Poprvé byl syntetizován na konci roku 1980. Následně bylo prokázáno, že pokud se PEDOTový film nanesený na nevodivém plastovém substrátu dostane do styku s elektrolytem, může být elektrochemicky dopovaný, resp. oddopovaný [84], [88].

Díky svým vlastnostem je PEDOT nejlepším kandidátem pro využití v organické bioelektronice (polymerní elektrody, chemirezistory, iontová čerpadla, tranzistory, chemické a biologické senzory: pH, bakterie, glukóza, dopamin, DNA a buňky, nervová stimulace/záznam buněk, dodávání léků, tkáňové inženýrství), elektronice a optoelektronice, dále pak pro tvorbu senzorů, OTFT, pamětí, displejů [45], [53], [84], [88].

Nevýhodou PEDOTu je jeho špatná rozpustnost, která limituje jeho praktické využití, avšak je možné ji zvýšit přidáním protiontu. PEDOT polymeruje např. v přítomnosti polystyrensulfonyátu (PSS) nebo může být syntetizován pomocí různých polymeračních technik s molekulárními protionty jako je např. tosylát (TOS, Obr. 49a), ethylen glykol (EG, Obr. 49b), dextran (Obr. 49c) a další organické sloučeniny [46], [47], [45], [53], [84], [88].



Obr. 49: a) Tosylát, b) ethylenglykol, c) dextran [89]

V Tab. 5 jsou uvedené na trhu dostupné PEDOT:PSS sítotiskové pasty CleviosTM S. Jedná se o disperzi PEDOT:PSS v glykolu. Pasty s označením STAB mají zvýšenou stabilitu (výrobce uvádí, že by měly vydržet až do teploty 85 °C). Jejich výhodou je tepelná tvarovatelnost do 3D tvarů, flexibilita, transparentnost, vysoká vodivost a snadné očištění vodou. Využívají se především na tisk transparentních vodivých elektrod využitelných v elektroluminiscenčních lampách, dotykových senzorech a spínačích, elektrochromních a piezoelektrických zařízeních, tištěné elektronice, v chytrých textiliích a biosenzorech [90]. Na naší fakultě jsou dostupné sítotiskové pasty CleviosTM S V3, S V3 STAB, S V4 a S V4 STAB.

Tab. 5: Dostupné PEDOT:PSS pasty

Clevios TM	Popis	R (Ohm/□)	Propustnost (%)
S V3	Standardní pasta	350-500	85
S V3 STAB	S V3 s vylepšenou stabilitou	450-600	86
S V4	Vysoká vodivost	250-400	85
S V4 STAB	S V4 s vylepšenou stabilitou	300-500	86
S V6	Ve vývoji, nízký odpor, jemný čárový tisk	150-250	83

Velké množství dostupných organických polovodičů nabízí organické elektronice mnoho různých aplikací. V poslední době byly prozkoumány a použity jako aktivní materiály pro bioelektroniku některé přirozeně se vyskytující organické polovodivé materiály včetně indigových derivátů a karotenoidních polyenů [53].

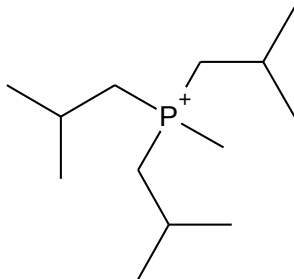
4.2.2 Organické elektrochemické tranzistory s iontovými kapalinami

Náhrada elektrolytů na bázi vody

Využití elektrolytů na bázi vody není příliš vhodné z důvodu odpařování, které způsobuje změnu iontové koncentrace a zhoršení přenosu náboje uvnitř tranzistoru. Další nevýhodou je, že elektrolyty na bázi vody není snadné integrovat na nositelné snímače (např. hladiny laktátu v lidském potu během cvičení) [47].

Výhodnou alternativou jsou iontové kapaliny, které se studují z důvodu zkrácení doby polarizace, která ovlivňuje rychlost spínání tranzistorů a zvyšuje pohyblivost nosičů náboje v organickém polovodivém kanálu [47].

IL se dají použít například jako elektrolyty mísitelné např. s fosfátovým pufrům (PBS) pro výrobu enzymatických senzorů nebo pro detekci kyseliny mléčné. Příkladem používaných iontových kapalin jako alternativy vody jsou 1-ethyl-3-methylimidazolium (Obr. 8a) ethylsulfát (Obr. 39c) $[\text{EMIM}]^+[\text{ESO}_4]^-$, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (Obr. 3b) $[\text{EMIM}]^+[\text{TFSI}]^-$ a (triisobutyl(methyl)fosfonium) (Obr. 50) tosylát (Obr. 49a) $[\text{TOS}]^-$. Iontové kapaliny mohou být též převedeny na pevný gel smícháním se síťovadlem a fotoiniciátorem (např. aby se zabránilo luhování gelu do lidské kůže u senzoru kyseliny mléčné) [47].

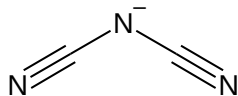


Obr. 50: Triisobutyl(methyl)phosphonium upraveno z [91]

Kaphle a kol. se ve své práci [47] zaměřili na vliv iontové kapaliny $[\text{EMIM}]^+[\text{ESO}_4]^-$ ve směsi s NaCl a ve směsi s PBS. Vytvořili tak elektrolyty s velkým spínacím poměrem s minimální ztrátou na řídicí elektrodě a se stabilním rozhraním.

Šlauf a kol. se v [92] zabývali vlivem elektrolytů (vodný roztok NaCl a dvě bezvodé iontové kapaliny: 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethansulfonát $[\text{BMIM}]^+[\text{OTf}]^-$ a 1-ethyl-3-methylimidazolium dikyanoamid (Obr. 51) $[\text{EMIM}]^+[\text{DCA}]^-$) a materiálu řídicí elektrody (Pt a Ag/AgCl) na výkon OECT tranzistoru. Bezvodé iontové kapaliny se mohou chovat jinak než vodné elektrolyty. Ve srovnání s vodným NaCl elektrolytem jsou molekuly IL komplexnější, ionty obvykle větší a iontové páry se nachází v celém objemu IL, což může způsobit změnu OECT parametrů. IL s Ag/AgCl elektrodou měly vyšší transkonduktanci než s NaCl, zatímco při použití Pt elektrody došlo k významnému poklesu transkonduktance u $[\text{BMIM}]^+[\text{OTf}]^-$ a menšímu poklesu u $[\text{EMIM}]^+[\text{DCA}]^-$, elektrolyt NaCl má tedy při použití Pt řídicí elektrody vyšší transkonduktanci než iontové kapaliny. Iontové kapaliny měly velký

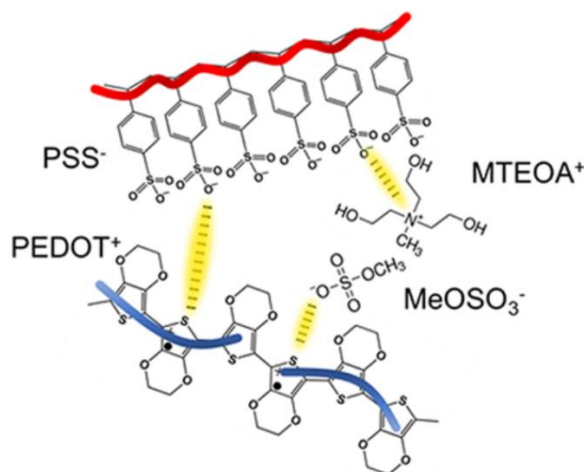
vliv na prahové napětí jak pro OECT s řídicí elektrodou tvořenou Ag/AgCl, tak Pt. Ag/AgCl řídicí elektroda měla nižší prahové napětí. Výběr elektrolytu ovlivňoval dobu odezvy a obnovy OECT, zatímco materiál řídicí elektrody nikoliv.



Obr. 51: [DCA] upraveno z [93]

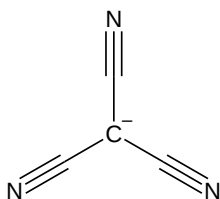
Modifikace vlastností PEDOT:PSS

Vlastnosti polovodivého polymeru PEDOT:PSS mohou být modifikovány přidáním různých chemických sloučenin (viz kapitola 3.3.2), pokud chceme takový tranzistor použít v biomedicínských aplikacích, musí být použity biokompatibilní látky. Li a kol. ve své práci [94] připravili OECT tranzistor na flexibilním parylenovém substrátu s kanálem tvořeným polymerem PEDOT:PSS s biokompatibilní iontovou kapalinou tris(3-hydroxyethyl)-methylamonium methylsulfát [MTEOA]⁺[MeOSO₃]⁻ (vytvořeno smícháním, vazby viz Obr. 52) a elektrolytem tvořeným z polyvinyl alkoholu (PVA) s [MTEOA]⁺[MeOSO₃]⁻. Pozorovali vliv této iontové kapaliny na vodivost a morfologii PEDOT:PSS. Tento OECT tranzistor měl velkou transkonduktanci, vysokou rychlost odezvy, dobrou stabilitu a sloužil k záznamu EKG (elektrokardiografie).



Obr. 52: Vazba PEDOT:PSS s [MTEOA][MeOSO₃]

Wu a kol. ve své práci [95] modifikovali strukturu PEDOT:PSS pomocí čtyř iontových kapalin mající stejný kation tvořený 1-ethyl-3-methylimidazolium [EMIM]⁺ (Obr. 8a) a různý anion: chlorid [Cl]⁻, trifluoromethansulfonát [OTf]⁻ (Obr. 1), bis(trifluormethylsulfonyl)imid [TFSI]⁻ (Obr. 3b), a trikyanomethanidin [TCM]⁻ (viz Obr. 53). Nejvhodnější morfologii mělo uspořádání PEDOT s [EMIM]⁺[OTf]⁻, které zlepšilo dostupnost iontů, snížilo U_c napětí nutné k dopování/oddopování kanálu, zvýšilo transkonduktanci a rychlost spínání OECT tranzistoru.



Obr. 53: Struktura $[TCM]^-$

Lee a kol. vyrobili dva typy ohebných OEET tranzistorů s PEDOT:PSS polovodivým kanálem smíchaným s iontovou kapalinou 1-butyl-3-methylimidazolium (Obr. 3a) oktylsulfát (Obr. 54a) $[BMIM]^+[OSO_4]^-$ a bis(trifluoromethylsulfonyl)imid lithiovou solí $[Li]^+[TFSI]^-$ (Obr. 54b). Tato práce by měla sloužit k vývoji přesnějších zdravotnických monitorovacích systémů [96].



Obr. 54: Struktura a) $[OSO_4]^-$, b) $[Li]^+[TFSI]^-$ upraveno z [96]

4.2.3 Využití organických elektrochemických tranzistorů

Flexibilita a biokompatibilita OEET tranzistorů umožňuje jejich používání nejen ve formě elektronických spínačů nebo komponentů logických obvodů, ale také v senzorech, v potravinářství (např. detekci limoninu) při sledování biologických jevů (např. enzymatické interakce, detekce dopaminu pro záznam mozkové aktivity) a procesů v přítomnosti buněk, dále pro detekci biomolekul (specifické antigeny, DNA, hormony, kyselina mléčná, elektricky aktivní buňky a tkáně) [46], [47].

Sarkoinový biosenzor

Rakovina prostaty je jedním z nejčastějších zhoubných nádorů u mužů, proto je třeba její rychlá a přesná diagnostika. Hu a kolektiv se ve své práci [97] zaměřili na vývoj biosenzoru pro detekci biomarkeru sarkosinu, založeného na OEET tranzistoru. Sarkosin se v případě rakoviny vyskytuje v moči ve zvýšené koncentraci. Na skleněný substrát byla pomocí tepelného napařování nanesena zlatá zdrojová a odtoková elektroda, dále byl pomocí rotačního nanášení nanesen PEDOT:PSS, na plíšek z anodizovaného oxidu hlinitého byla nanesena platina a vznikla tak řídící elektroda, která byla navíc pokryta enzymem SO_x a Nafionem. K detekci sarkosinu docházelo pomocí enzymatického rozložení SO_x a vzniku peroxidu vodíku, který byl dále oxidován na platinové elektrodě na vodu a kyslík.

Detekce limoninu

Limonin je bílá krystalická biomolekula, která způsobuje hořkou chuť citrusových plodů. Pokud je ho ovšem velké množství, způsobuje nemoc zvanou Huanglongbing, která způsobuje zakrslý růst stromů s malými, zbarvenými a deformovanými plody. Velké množství limoninu tedy škodí výrobě citrusových šťáv. Běžně se dá detekovat jeho množství například pomocí kapalinové chromatografie, která je ale nejen finančně náročná, ale též se nedá použít na kterémkoliv místě. Saraf a kol. se proto své práci [98] zaměřili na tvorbu organického

elektrochemického tranzistoru, který má na řídicí elektrodě (tvořené hedvábným vláknem) imobilizované nanočástice Ce^{3+} iontů. Pokud se na Ce^{3+} ionty naváže limonin, dojde k jejich oxidaci na Ce^{4+} a následnému zvýšení proudu tekoucího mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou.

5 SUBSTRÁTOVÉ MATERIÁLY PRO TENKOVrstvé TRANZISTORY

5.1 Tuhé substrátové materiály

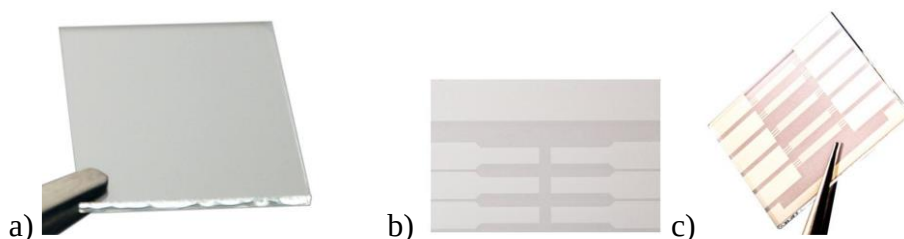
Mezi tuhé substrátové materiály patří planoparalelní **sklo**. Standardní sklo není pro mnoho aplikací vhodné, např. kvůli drsnosti povrchu, smáčivosti nebo nevodivosti, proto se pokrývá tenkou vrstvou. Firma Ossila vyrábí několik typů upravených skleněných substrátů. Např. ultra ploché skleněné substráty pokryté vrstvou SiO_2 (Obr. 55a), které se využívají např. pro měření absorpce v UV-VIS oblasti, výrobě OFET tranzistorů nebo v profilometrii [99]. Takto upravené substráty mohou být pokryty vodivou vrstvou, která je tvořena z kovů, např. ze stříbra, zlata, mědi, hliníku, a především z fluorem dopovaným oxidu cínu (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) a z oxidu india a cínu (Indium Tin oxide, ITO).

FTO ($\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$, Obr. 55b) je transparentní vodivý kovový oxid, který se používá pro tvorbu elektrody v tenkovrstvé fotovoltaice jako je organická fotovoltaika, solární články citlivé na barvivo a hybridní perovskity. Odpor FTO vrstvy je v rozmezí $9 \Omega/\square$ až $14 \Omega/\square$. Další využití FTO je v dotykových displejích, stínění elektromagnetického a vysokofrekvenčního rušení, antistatických povlacích a světelných diodách. Využívá se díky nízkému povrchovému odporu FTO, velké optické propustnosti, odolnosti vůči poškrábání a oděru, tepelné stabilitě a odolnosti vůči širokému rozsahu chemikálií [100].



Obr. 55: Skleněný substrát: a) s vrstvou SiO_2 , b) s FTO

ITO ($\text{In}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SnO}_2)_x$) je opět transparentní oxid kovu. Na Obr. 56a) se nachází ITO substrát bez vzoru. Jeho odpor je $20 \Omega/\square$ a používá se v řadě experimentálních technik jako je mikroskopie STM (řádkovací tunelový mikroskop, Scanning Tunneling Microscope) a vodivá AFM (mikroskop atomárních sil, Atomic Force Microscope), spektroskopie a elektropolymerace [101]. Na Obr. 56b) je ITO substrát používající se při výrobě a testování OLED a organické fotovoltaice, skládají se z šesti anod a jedné katody, odpor těchto elektrod je $10 \Omega/\square$. Tyto substráty jsou vhodné pro nanášení PEDOT:PSS [102]. ITO substrát na Obr. 56c) se využívá při tvorbě OFET tranzistorů a snímacích zařízení. Skládají se z vzájemně propojených prstů ITO, které slouží jako zdrojové a odtokové elektrody, rozměry kanálu jsou $30 \text{ mm} \cdot 50 \mu\text{m}$, což umožňuje protékání vyšších proudů, a tak urychlení testování a měření. OFET tranzistor lze vyrobit depozicí organického polovodiče (např. PEDOT:PSS, řídicí elektrody a jejího izolátoru [103].



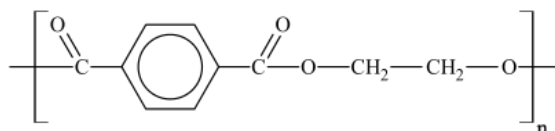
Obr. 56: ITO skleněný substrát: a) bez vzoru, b) OLED a OPVC, c) OFET

Křemíkové pláty (wafery) jsou křehké a tenké substráty tvořené čistým křemíkem, který se vyrábí řezáním křemíkového ingotu na tenké desky. Nejčastěji se používají jako substráty pro polovodičové součástky, pro integrované obvody a fotovoltaické články. Substrát se skládá z horní křemíkové vrstvy s obsahem polovodičové příměsi (donory nebo akceptory), izolační vrstvy a elektrodového systému na odvod elektrického náboje. Při výrobě křemíkových substrátů jsou mechanická napětí ovlivňována teplotním gradientem na substrátu a povrchovou úpravou vrstvy leptáním. Je třeba se vyhnout mechanickým napětím, která způsobují deformace a odlupování na plátu. Např. pomocí metody System in Package (SiP) je možné vytvořit ultratenké čipy (50 μm) skládáním do 5 až 6 vrstev [104].

5.2 Flexibilní substrátové materiály

V elektronických zařízeních hrají substráty velmi významnou roli, mohou totiž ovlivnit výkon zařízení. Pro flexibilní elektroniku je nejdůležitější vlastností substrátu jeho flexibilita. Pokud má organické zařízení fungovat v biologickém systému, je nutné, aby mělo výbornou biokompatibilitu s okolními biologickými systémy (např. tkáň, živé buňky, neurony) aniž by během testování vyvolaly toxické účinky. Tato vlastnost musí být splněna pro celé zařízení, tedy i pro materiál tvořící substrát. Mezi flexibilní substrátové materiály patří např. polyethylen tereftalát, kyselina polymléčná, polyimid, Parylen C, polydimethyl siloxan, vlákenné textilie a papír [53].

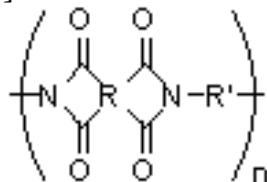
Polyethylen tereftalát (PET, Obr. 57) je dobře definovaný průhledný plastový materiál, jehož mechanická pružnost může být lehce upravena pomocí změny geometrických prvků (např. tloušťkou). PET substrát díky své inertnosti slouží jako dobrá bariéra pro plyn, vlhkost a alkoholy, což výrazně zlepšuje stabilitu organických elektronických zařízení zabudovaných do biologického systému. Bioelektronika založená na flexibilních PET (včetně elektrod, akčních členů a biosenzorů) substrátech vykazuje lepší výkon než zařízení na tuhém substrátu (sklo, křemíkové plátky). Dále lze PET použít jako substrát v optoelektrických aplikacích a OLED displejích [53], [105].



Obr. 57: Struktura PET

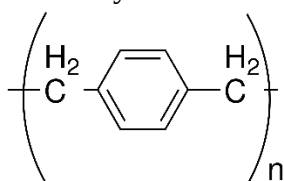
Polyimidový film (PI, Obr. 58) DuPont Kapton je komerčně dostupný film, který je schopen poskytovat vynikající mechanickou flexibilitu a udržovat své vlastnosti v širokém teplotním rozsahu. Existuje jich velké množství lišící se vlastnostmi dle požadované aplikace, např. pro vyšší teploty, s odolností proti korónovému výboji, pro tištěné flexibilní obvody, dielektrické, odolné vůči hydrolýze, se schopností rozptýlit teplo (mobilní telefony, tablety),

s nízkým smrštěním a vynikající přilnavostí, tepelně vodivé, sloužící jako izolace měděných vodičů, odolné vůči vysoké teplotě a se samozhášecími vlastnostmi. Povrchové vlastnosti PI vrstvy mohou být modulovány přímým fyzikálním ošetřením umožňující nízkonákladovou výrobu z roztoků. Vzhledem k vysoké stabilitě a biokompatibilitě mají velký potenciál v organické bioelektronice [53], [106].



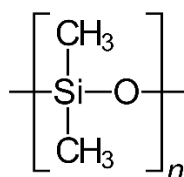
Obr. 58: Struktura PI

Parylen C (Obr. 59) je přizpůsobený ochranný polymerní potahový materiál používaný k jednotné ochraně elektronických zařízení. Díky svým jedinečným vlastnostem může být parylenová vrstva nanесena pomocí chemického napařování na jakýkoliv tvar včetně ostrých hran, štěrbin a bodů. Nejrozšířenější dimer parylenu C vykazuje extrémně nízkou prostupnost pro vlhkost, chemikálie a další korozivní molekuly. Díky tomu je vhodný ve formě tenké vrstvy pro použití v biointegrované elektronice (např. v mozkových implantátech, v retinálních implantátech, nebo jako substrát pro periferní nervové elektrody). Pomocí řízení parametrů depozice lze nanést tloušťku parylenové vrstvy v řádech několika mikrometrů [53], [107].



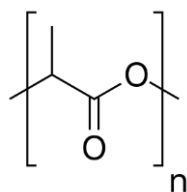
Obr. 59: Struktura parylenu

Polydimethylsiloxan (PDMS, Obr. 60) je díky své transparentnosti, chemické inertnosti, biokompatibilitě a stabilitě v širokém rozmezí teplot široce používán v pružné a roztažitelné elektronice. Povrchové vlastnosti lze snadno regulovat pomocí UV záření, díky tomu mohou být elektronické komponenty silně spojeny s povrchem materiálu. Vlastnosti PDMS lze také ovlivňovat změnou množství činidla a teplotou zesíťování [53], [108].



Obr. 60: Struktura PDMS

Kyselina polymléčná (PolyLactic Acid, PLA, Obr. 61) je alifatický polyester složený z kyseliny mléčné. Má výbornou tepelnou plasticitu, je biodegradabilní a biokompatibilní, proto se zkoumá pro využití v zemědělství, v obalových materiálech a medicíně [109]. Nevýhodou PLA je jeho rychlé fyzikální stárnutí způsobené teplotou skelného přechodu $T_g = 62^\circ\text{C}$, která je blízká teplotě laboratorní [109], [110].

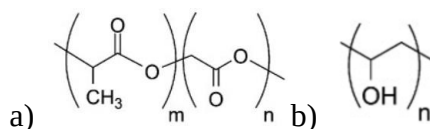


Obr. 61: Struktura PLA

Vláknenné substráty se používají k integraci elektronického materiálu pro realizaci inteligentních e-textilií. Organická polovodičová zařízení, podobně jako zařízení založená na planárních substrátech, mohou být jednoduše vyrobeny pomocí nanášení na vláknenné substráty. Mechanická flexibilita vláken umožňuje výrobu budoucích chytrých oděvů tkaním textilních vláken s integrovanými elektronickými zařízeními [53]. Např. Tarabella a kol. ve své práci [111] zmiňují přípravu OECT tranzistoru na přírodním bavlněném vlákne s kanálem tvořeným PEDOT:PSS. Tento OECT tranzistor byl schopen detekovat koncentraci solného roztoku za fyziologických podmínek. To by mohlo sloužit např. v aplikaci ve zdravotnictví (diagnostika a sledování cystické fibrózy, usnadnění přenosu nervových impulzů a svalových kontrakcí v lidském těle atd.).

Papírové substráty se používají díky jejich nízké ceně, snadné dostupnosti z obnovitelných zdrojů, nízké ekologické stopě a recyklovatelnosti. Nevýhodou papírových substrátů jsou nasákavost, špatné bariérové vlastnosti, a to, že nejsou průhledné a jsou citlivé na vlhkost. Avšak drsnost a pórovitost papíru je možné upravit pomocí nátěru, přidání plniv a barviv [112]. Na těchto substrátech byly úspěšně vyrobeny OT senzory, displeje a pole na bázi organických tranzistorů [53]. Jejich využití je možné např. jako snímače vlhkosti vzduchu (OECT s polovodičovou vrstvou tvořenou PEDOT:PSS a protonovým vodičem nafionem) na jedno použití vyrobené pomocí tiskových a nátěrových technik [19], dále pak v diagnostice, farmacii atd. [53], [113].

Resorbovatelné biomateriály slouží pro zlepšení biokompatibility organické bioelektroniky [53]. Inácio a kol. ve své práci [114] vytvořili senzor, ve kterém nanесли PEDOT:PSS na *bakteriální celulóзовou membránu*, která je produkována některými nepatogenními bakteriemi. Její výhodou je vysoká čistota, schopnost absorbovat vodu, mechanická odolnost, dobrá přilnavost PEDOT:PSS, porézní struktura složená z nano a mikrofibril zajišťující zvýšenou aktivní plochu pro kontakt s buňkami. Tento senzor sloužil k detekci signálu generovaného populací gliomových buněk. Legnani a kol. [115] tuto bakterii použili při výrobě organických světelných diod. Polymer *poly(L-laktid-co-glykolid)* (PLGA, viz Obr. 62a) je lineární biodegradabilní termoplastický polyester používaný se např. v systémech pro doručování léků a lékařské implantáty. *Poly(vinyl alkohol)* (Obr. 62b) je ve vodě rozpustný a biodegradabilní polymer, používá se jako nosič (scaffold) ve tkáňovém inženýrství a v environmentálních aplikacích [116].



Obr. 62: Struktura a) PLGA, b) PVA

Kromě výše zmíněných flexibilních substrátů má mnoho dalších materiálů velký potenciál pro praktické aplikace ve flexibilní organické elektronice. Např. DuPont Teijin Film Melinex polyesterový film, DuPont Teijin Films Teonex polyesterový film, DuPont Teijin Films Mylar polyesterový film, polyethylen naftalát (PEN) a polyetherether ketonový film [53].

6 CÍLE PRÁCE

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

K vyřešení tohoto cíle bylo potřeba vyřešit několik dílčích úkolů:

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

7 CHARAKTERIZACE VLASTNOSTÍ TRANZISTORŮ

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

7.1 Elektrické vlastnosti polovodičů

Základní rovnice pro popis elektrických vlastností polovodičů vychází z *Maxwellových rovnic*

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j}_v + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad \nabla \mathbf{D} = \rho, \quad \nabla \mathbf{B} = 0, \quad (6)$$

kde $\nabla = \mathbf{i} \cdot \partial/\partial x + \mathbf{j} \cdot \partial/\partial y + \mathbf{k} \cdot \partial/\partial z$ je matematický diferenciální operátor nabla ($\mathbf{i}, \mathbf{j}$ a $\mathbf{k}$ jsou jednotkové vektory), $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}$ je vektor elektrické indukce, ε_0 je permitivita vakua ($8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m), ε_r je relativní permitivita, $\mathbf{E}$ je vektor intenzity elektrického pole, $\mathbf{B} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H}$ je vektor magnetické indukce, μ_0 je permeabilita vakua ($1,257 \cdot 10^{-6}$ H/m), μ_r je relativní permeabilita, $\mathbf{H}$ vektor intenzity magnetického pole, ρ je hustota volného elektrického náboje a $\mathbf{j}_v$ je vektor hustoty kondukčního (vodivostního) proudu [117], [118].

Rovnici kontinuity lze odvodit přímo z první Maxwellovy rovnice ($\text{div } \mathbf{j}_v = \nabla \mathbf{j}_v$, $\nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{H}) = \mathbf{H} \cdot (\nabla \times \nabla) = 0$)

$$\text{div } \mathbf{j}_v + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0. \quad (7)$$

Pokud budeme předpokládat pouze jeden typ vodivosti (např. elektronové), bude $\mathbf{j}_v = \mathbf{j}_n + \mathbf{j}_d = \sigma_n \mathbf{E} + D_n \text{grad} \rho_n$, kde $\sigma_n = e \mu_n n_f$ je měrná elektrická vodivost (elektronová), $\rho_n = e n_f$ je hustota volných elektronů, $D_n = \mu_n k_B T / e$ je difúzní koeficient pro elektrony. Dosadíme-li, dostaneme vztahy $\mathbf{j}_n = e \mu_n n_f \mathbf{E}$ pro hustotu driftového proudu a $\mathbf{j}_d = \mu_n k_B T \text{grad} n_f$ pro hustotu difúzního proudu, kde μ_n je pohyblivost volných elektronů (mikroskopická pohyblivost), n_f je koncentrace volných elektronů, T je teplota a k_B je Boltzmanova konstanta ($1,3805 \cdot 10^{-23}$ J/K). Pro děrovou vodivost budou platit obdobné vztahy.

Celková hustota elektrického proudu $\mathbf{j}_c$ pro elektrony je dána součtem hustot driftového proudu $\mathbf{j}_n$, difúzního proudu $\mathbf{j}_d$ a posuvného (Maxwellova) proudu $\mathbf{j}_p$. Rovnice (8) se tedy skládá ze tří částí, první část je vliv Lorenzovy (elektrické) síly, druhá vliv difúzních sil a třetí vliv polarizace [117]

$$\mathbf{j}_c = (\mathbf{j}_n + \mathbf{j}_d) + \mathbf{j}_p = (\sigma_n \mathbf{E} + D_n \nabla \rho_n) + \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}. \quad (8)$$

Poissonova rovnice je obecná nehomogenní parciální diferenciální rovnice, která vyjadřuje závislost potenciálu elektrického pole na hustotě volných elektronů. Vychází ze vztahu (9), který udává závislost vektoru elektrické indukce na hustotě volných elektronů (vlevo) a na potenciálu elektrického pole (vpravo)

$$\text{div} \mathbf{E} = \frac{\rho_n}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}, \quad \mathbf{E} = -\text{grad} V. \quad (9)$$

Lze ji tedy zapsat ve tvaru

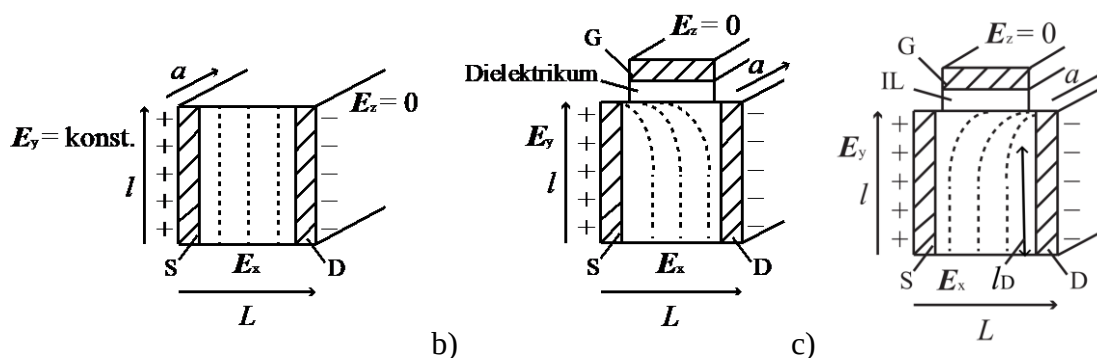
$$\operatorname{div}(\operatorname{grad} V) = \Delta V = -\frac{\rho_n}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}, \quad (10)$$

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

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

Polovodičové struktury

Měření vlastností polovodičových materiálů lze provádět v sendvičovém uspořádání, gapovém uspořádání a jejich kombinací. Sendvičové uspořádání se využívá např. ve struktuře fotovoltaiických článků, gapové uspořádání ve struktuře senzorů (optických, vlhkostních, biosenzorů) a kombinované uspořádání je např. v tranzistorech (v této práci uvažujeme dva typy tranzistorů: OFET, OECT). U OFET tranzistoru se transportní kanál nachází na rozhraní izolant-polovodič, zatímco u OECT tranzistoru je transportní kanál v objemu polovodiče, protože na rozhraní elektrolyt-kanál jsou kompenzovány elektrické náboje. Na obr. Obr. 63a) se nachází sendvičové uspořádání (mezi planárními elektrodami S a D), na Obr. 63b) doplněné izolantem a řídicí elektrodou (G, zjednodušený model OFET), na Obr. 63c) doplněné elektrolytem a řídicí elektrodou (zjednodušený model OECT). Ve všech třech případech je intenzita elektrického pole ve směru osy z rovna nule ($E_z = 0$) a potenciál elektrického pole je tedy ve směru osy z konstantní $V = f(x, y)$. V sendvičovém uspořádání je homogenní elektrické pole, tedy $E_y = \text{konst.}$, v OFET a OECT uspořádání už $E_y \neq \text{konst.}$, neboť dochází k otevírání a zavírání kanálu. Pro všechna tři uspořádání platí, že pro ohmický kontakt je $E_x = \text{konst.}$, pro injekční a blokující konstantní $E_x \neq \text{konst.}$



Obr. 63: Polovodičové struktury: a) sendvičové uspořádání elektrod, b) OFET a c) OECT

Ohmický proud a proud omezený prostorovým nábojem (SCLC)

V následujícím odvození zanedbáváme difúzi a posuvný proud, zůstává tedy pouze driftový proud (za předpokladu, že $E_z = 0$)

$$j_n(x, y) = e\mu_{0n}(x, y)n_f(x, y)E(x, y). \quad (11)$$

Intenzitu elektrického pole lze vyjádřit jako

$$\operatorname{div} \mathbf{E}(x, y) = \frac{\rho(x, y)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \Rightarrow \frac{dE(x, y)}{dy} = -\frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} [n_s(x, y) - n_{s0}(x)], \quad (12)$$

kde n_{s0} je koncentrace nosičů (např. elektronů) za termodynamické rovnováhy, kdy prochází ohmický proud (např. rovné pásy, flat-band) a $n_s(x, y) = n_t(x, y) + n_f(x, y)$ je celková koncentrace elektronů daná součtem delokalizovaných (volných, n_f) a lokalizovaných (zachycených, n_t) nosičů.

Proudová hustota mezi elektrodami SD je dána vztahem

$$j_{SD}(y) = e\mu_{0L}(y)n_{fL}(y)E_L(y), \quad (13)$$

kde L je délka kanálu. Pomocí vztahu (13) je pak možné obecně vyjádřit proud mezi těmito elektrodami

$$I_{SD} = \int \mathbf{j}_{SD} d\mathbf{S} = \int_0^a \int_0^l j_{SD}(y) dy dz = a \int_0^l j(y) dy, \quad (14)$$

kde a je rozměr vzorku ve směru osy z . Tento vztah lze zjednodušit pro jednotlivá uspořádání z Obr. 63:

- pro sendvičové uspořádání na $I_{SD} = j_{SD}S = j_{SD}l \cdot a$,
- pro OFET na $I_{SD} = a \int_0^{l_D} j_{SD}(y) dy \approx j_s l_D \cdot a$,
- pro OECT na $I_{SD} = a \int_{l_D}^l j_{SD}(y) dy \approx j_s (l - l_D) \cdot a$,

kde l je tloušťka vrstvy, l_D je difúzní hloubka a j_s střední hustota proudu v kanálu. Po dosazení Δl lze pro sendvičové uspořádání elektrod SD předchozí vztahy zapsat jako $I_{SD} = j_s \Delta l \cdot a$, kde $\Delta l = l$ pro sendvičové uspořádání, $\Delta l = l_D$ pro OFET, $\Delta l = l - l_D$ pro OECT.

Podle literatury [119], [120], resp. [121] lze stanovit závislost intenzity elektrického pole na napětí (9)

$$E_{SD} = (2 - \gamma) \frac{U_{SD}}{L}, \quad (15)$$

kde $\gamma = \frac{1}{m} = \frac{d \ln U_{SD}}{d \ln I_{SD}}$, m je strmost logaritmické závislosti volt-ampérové charakteristiky.

Dosazením do rovnice (14)

$$j_s = e\mu_{0L}n_{fL}(2 - \gamma) \frac{U_{SD}}{L}. \quad (16)$$

Obdobně z Poissonovy rovnice (12) [120] lze psát

$$n_{sL} = \frac{(1 - \gamma)\varepsilon_0\varepsilon_r E_{SD}}{eL} = \frac{(1 - \gamma)(2 - \gamma)\varepsilon_0\varepsilon_r U_{SD}}{eL^2}. \quad (17)$$

Dosažením do VA charakteristiky pak získáme vztah

$$j_{SD} = \mu_{0n} \Theta \varepsilon_0 \varepsilon_r (1-\gamma)(2-\gamma)^2 \frac{U_{SD}^2}{L^3}, \quad (18)$$

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

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

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

$$j_{SD} = \frac{9}{8} \mu_{0n} \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{U_{SD}^2}{L^3}. \quad \text{V obou krajních případech lze (pomocí vztahu (19)) stanovit}$$

mikroskopickou (největší) pohyblivost.

Driftová pohyblivost elektronů μ_d je dána vztahem

$$\mu_d = \mu_0 \Theta = \frac{jL^3}{\varepsilon_0 \varepsilon_r (1-\gamma)(2-\gamma)^2 U_{SD}^2}. \quad (19)$$

Výše uvedené vztahy nám umožňují stanovit z VA charakteristiky (a aktivační energie) závislost koncentrace volných (16) a zachycených nosičů (18) a driftové pohyblivosti (19) na přiloženém napětí. Musíme však znát relativní permitivitu měřeného materiálu, kterou je možné získat např. z impedančních měření popsanych v následující kapitole.

Stanovení hustoty stavů v zakázaném pásu polovodiče

Celková koncentrace nosičů náboje daná součtem volných elektronů ve vodivostním pásu a elektronů zachycených ve stavech zakázaného pásu (tedy pro $E > E_v$, kde E_v je energie hrany valenčního pásu) $n_s = n_t + n_f$ v závislosti na poloze Fermiovy hladiny E_F , je dána integrálem součinu energetického rozdělení hustoty stavů $g(E)$ a Fermi-Diracovy rozdělovací funkce

$$f(E_F - E) = \frac{1}{1 + \exp(E - E_F / k_B T)}. \quad \text{Můžeme tedy psát}$$

$$n_s = \int_{E_v}^{\infty} n_s(E) dE = \int_{E_v}^{\infty} g(E) f(E - E_F) dE. \quad (20)$$

Energie hrany vodivostního pásu E_c odděluje delokalizované a lokalizované elektrony, můžeme tedy psát

$$n_t = \int_{E_v}^{E_c} g(E) f(E - E_F) dE \quad \text{a} \quad n_f = \int_{E_c}^{\infty} g(E) f(E - E_F) dE. \quad (21)$$

Koncentraci volných a zachycených děr můžeme určit pomocí

$$p_t = \int_{E_v}^{E_c} g(E) [1 - f(E - E_F)] dE \quad \text{a} \quad p_f = \int_{-\infty}^{E_v} g(E) [1 - f(E - E_F)] dE. \quad (22)$$

Ve studovaných materiálech mohou mít energetické stavy různá rozdělení. Hustotu stavů lze ze závislosti koncentrace zachycených a volných nosičů na Fermiově hladině (pro danou teplotu) stanovit různými způsoby: např. pomocí dekonvoluce, inverzních matic, kubických splajnů, resp. fraktálů, tyto postupy jsou ale velice obtížné. Avšak existují situace, kdy lze stanovit hustotu stavů analyticky, a to v případě, že se jedná o monoenergetickou past (z odpovídající VA charakteristiky), monoenergetický vodivostní (valenční) pás (pokud je teplota chvostu vodivostního/valenčního pásu $T_c < T$, resp. $T_v < T$), exponenciální pás (pokud je teplota exponenciálního chvostu $T_c > T$), dvojexponenciální rozdělení nebo Gaussovo rozdělení. Tyto případy budou dále diskutovány v kapitole 7.1.1 zaměřené na modelování hustoty stavů.

Při změně přiloženého napětí na vzorek v režimu SCLC dochází k posunu Fermiovy hladiny v energetickém kontinuu stavů. Posun kvazi-Fermiovy hladiny (dE_F) způsobí změnu v obsazení stavů a umožní sledovat energetickou distribuci těchto stavů. Zvýšení koncentrace nosičů náboje posune Fermiovu hladinu o jednotku energie podle vztahu

$$\frac{dn_s}{dE_F} = \frac{d}{dE_F} \int_E n_s(E) dE = \int_E g(E) \frac{df(E - E_F)}{d(E - E_F)} dE, \quad (23)$$

kde platí $df(E - E_F)/d(E - E_F) = f(E - E_F)[1 - f(E - E_F)]$.

Elektrická vodivost (σ) a mikroskopická pohyblivost (μ_0) jsou definovány pomocí vztahu (7)

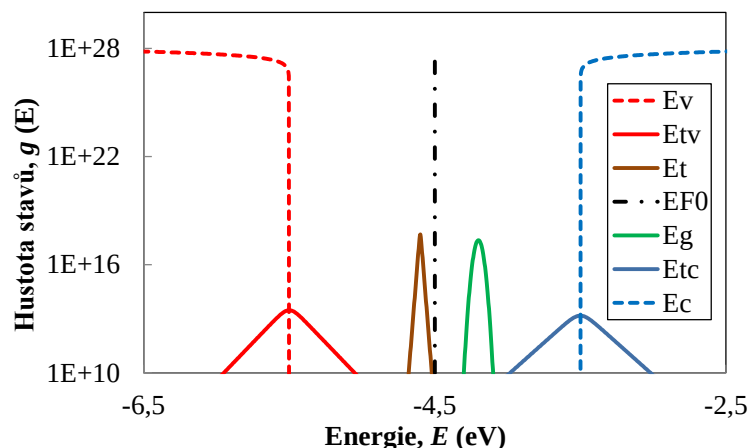
$$\sigma = e \int_{E_c}^{\infty} g(E) \mu_0(E) f(E - E_F) dE. \quad (24)$$

7.1.1 Modelová hustota stavů

Metoda SCLC (Space Charge Limited Currents) slouží ke stanovení rozdělení lokalizovaných stavů (pastí) v zakázaném pásu polovodiče a pohyblivosti nosičů náboje. V homogenním planárním vzorku platí, že hustota stavů a pohyblivost nosičů náboje jsou v celém objemu konstantní. Podle teorie SCLC jsou nosiče náboje vstřikovány z injekčního kontaktu v bodě $x = 0$ a jsou taženy k protielektrodě (extrakčnímu kontaktu), která je ve vzdálenosti $x = L$, odkud jsou nosiče náboje odváděny. Uvnitř ale zůstává prostorový náboj.

Určení parametrů pomocí metody SCLC je obtížné, proto je vhodné provést **modelování** VA charakteristik pro definované hustoty stavů. Na Obr. 64 se nachází závislosti hustoty stavů na energii pro různá rozdělení (valenční pás, vodivostní pás, exponenciální chvost valenčního a vodivostního pásu, dvojexponenciální rozdělení a Gaussovo rozdělení). Stavy se dělí na lokalizované a delokalizované. Mezi delokalizované stavy patří valenční pás (E_v , červená přerušovaná křivka), ve kterém dochází k delokalizovanému pohybu děr a vodivostní pás (E_c , modře přerušovaná křivka), kde dochází k delokalizovanému transportu elektronů. Mezi lokalizované stavy patří exponenciální chvost valenčního pásu (E_{tv} , červená křivka), exponenciální chvost vodivostního pásu (E_{tc} , modrá křivka), dvojexponenciální rozdělení (E_t , hnědá křivka) a Gaussovo rozdělení (E_g , zelená křivka). Na obrázku je znázorněna i Fermiova hladina (E_{F0} , čerchovaná čára). Výška závislostí je ovlivněna koncentrací stavů ($N_v, N_c, N_{t1}, N_{t2}, N_{t3}, N_{t4}$), čím vyšší koncentrace stavů, tím vyšší závislost, a jejich šířka je ovlivněna strmostí

semilogaritmické závislosti, tj. charakteristickou teplotou (T_v , T_c , T_{t1} , T_{t2} , T_{t3} , T_{t4}), čím vyšší je charakteristická teplota, tím širší závislost.



Obr. 64: Modelové závislosti hustoty stavů na energii

Stavy vodivostního a valenčního pásu

Hustota stavů valenčního g_v (vlevo) a vodivostního pásu g_c (vpravo) je definována vztahy

$$g_v(E) = C_v \sqrt{E - E_v} \text{ a } g_c(E) = C_c \sqrt{E_c - E}, \quad (25)$$

kde C_v je konstanta valenčního pásu ((26) vlevo) a C_c je konstanta vodivostního pásu ((26) vpravo)

$$C_v = \frac{4\pi}{h^3} (2m_h^*)^{\frac{3}{2}} \text{ a } C_c = \frac{8\pi\sqrt{2}}{h^3} (m_e^*)^{\frac{3}{2}}, \quad (26)$$

kde h je Planckova konstanta, m_h^* je efektivní hmotnost děr a m_e^* je efektivní hmotnost elektronu. Efektivní koncentrace děr ve valenčním (vlevo) a elektronů ve vodivostním (vpravo) pásu je dána

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \text{ a } N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (27)$$

Gaussovo rozdělení stavů

Hustota stavů Gaussova rozdělení je

$$g_g = \frac{N_t}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E - E_t)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (28)$$

kde N_t je efektivní koncentrace zachycených stavů (nosičů náboje), σ je disperzní parametr Gaussova rozdělení a E_t je energie pasti.

Dvojexponenciální rozdělení stavů

Hustota stavů dvojexponenciálního rozdělení je dána vztahem

$$g_t = \frac{N_t}{k_B T_t} \frac{\exp((E - E_t)/k_B T_t)}{[1 + \exp((E - E_t)/k_B T_t)]^2}, \quad (29)$$

kde T_t je strmost dvojexponenciálního rozdělení. Poloha pasti se nachází v oblasti zakázaného pásu. Pokud bude na hraně valenčního pásu, bude představovat jeho chvost (N_v, T_v). V případě, že bude na hraně vodivostního pásu, bude představovat chvost vodivostního pásu (N_c, T_c), viz Obr. 64.

Exponenciální chvosty

Hustota stavů exponenciálního chvostu pro valenční pás (za předpokladu, že $E_v = E_t$, $E - E_t > 3k_B T$) je dána vztahem (30) vlevo a pro vodivostní pás (za předpokladu, že $E_c = E_t$, $E_t - E > 3k_B T$) je dána vztahem (30) vpravo

$$g_{iv} = N_v \exp((E_v - E)/k_B T_v) \text{ a } g_{ic} = N_c \exp((E - E_c)/k_B T_c). \quad (30)$$

Z výše uvedených rozdělení je nutné nejprve namodelovat VA charakteristiku, ze které pomocí jednotlivých hustot stavů určíme celkovou hustotu stavů $g(E)$ (jako jejich součet). Z celkové hustoty stavů se pak určí koncentrace volných nosičů náboje $n_f(E_F)$ a koncentrace zachycených nosičů náboje $n_t(E_F)$ podle vztahů (31) a (32).

7.1.2 Koncentrace nosičů pro modelovou hustotu stavů

Obsazení elektronových stavů, vodivostní pás

Koncentraci volných nosičů náboje pro monoenergetickou past ($g(E) = N_c \delta(E_c)$, resp. $g(E) = N_v \delta(E_v)$, kde δ je Diracův impuls) lze přepočítat na koncentraci delokalizovaných stavů ve vodivostním N_c , resp. valenčním pásu N_v [119], [120], [121]

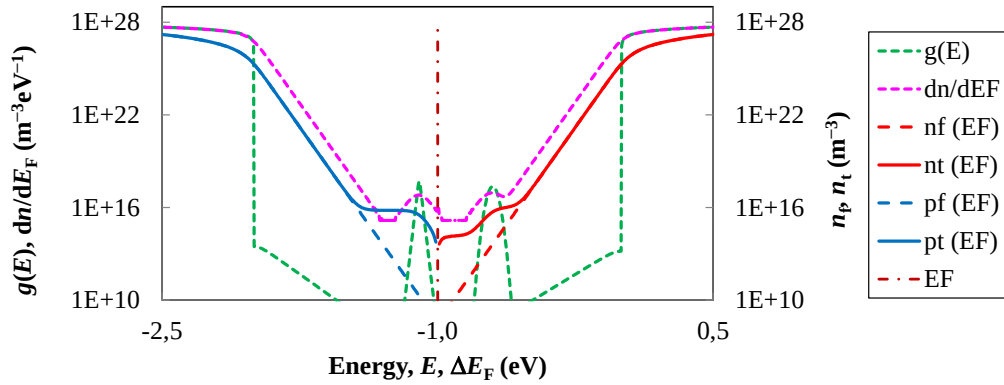
$$n_f(E_F) = \frac{N_c}{1 + \exp((E_c - E_F)/k_B T)}, \quad p_f(E_F) = \frac{N_v}{1 + \exp((E_F - E_v)/k_B T)}. \quad (31)$$

Obsazení elektronových stavů, elektronová past

Koncentraci zachycených nosičů náboje lze vyjádřit pomocí koncentrace stavů pastí N_t

$$n_t(E_F) = \frac{N_t}{1 + \exp((E_t - E_F)/k_B T)}, \quad p_t(E_F) = \frac{N_t}{1 + \exp((E_F - E_t)/k_B T)}. \quad (32)$$

Na Obr. 65 se nachází modelové závislosti celkové hustoty stavů (zelená křivka, součet hustot stavů uvedených v 7.1.1), poloha Fermiovy hladiny (červená čerchovaná čára) a dn/dE_F (23), růžová čerchovaná křivka) na energii a závislosti volných a zachycených elektronů/ děr na Fermiově hladině ($n_f(E_F)$ červená přerušovaná, $n_t(E_F)$ červená, $p_f(E_F)$ modrá přerušovaná a $p_t(E_F)$ modrá křivka).



Obr. 65: Modelové závislosti hustoty stavů, dn/dE_F , volných a zachycených elektronů, volných a zachycených děr na energii

Z těchto závislostí lze odhadnout volt-ampérové charakteristiky pro modelová data. Za předpokladu, že se jedná o monoenergetické stavy (31) a (32), lze pro napětí a proud psát

$$U_{SD} = \frac{n_s e L^2}{(1-\gamma)(2-\gamma)\epsilon_0\epsilon_r} \text{ a } j_s = \frac{e^2 \mu_0 n_f n_s L}{(1-\gamma)\epsilon_0\epsilon_r}. \quad (33)$$

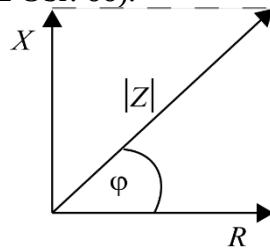
Nevýhodou však je, že nelze přesně určit hodnotu γ (pro monopast $\gamma = 1/2$).

7.1.3 Stanovení modelové hustoty stavů

Stanovení modelové hustoty stavů z koncentrace volných n_f a zachycených n_i nosičů je velmi obtížné. K tomuto lze použít různé metody (dekonvoluce, splajny, fraktály). Toto vyhodnocení může být zatíženo velkou chybou. Proto jsme při vyhodnocení experimentálních dat hledali shodu mezi modelovými koncentracemi (vztahy (31) a (32)) a koncentracemi stanovenými z experimentu (vztah (63)), která je mnohem jednodušší.

7.2 Dielektrické vlastnosti

Impedance (Z_s) je definovaná jako odpor zařízení nebo obvodu při průtoku střídavého proudu (Alternating Current, AC), při dané frekvenci. Jedná se o komplexní veličinu, takže je možné její zobrazení v komplexní rovině (viz Obr. 66).



Obr. 66: Zobrazení impedance v komplexní rovině

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

$$Z_s = R_s + jX_s = |Z_s| \exp(j\varphi_z), \quad (34)$$

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

$$R_s = |Z_s| \cos \varphi_Z \text{ a } X_s = |Z_s| \sin \varphi_Z, \quad (35)$$

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

Reaktance se skládá ze dvou částí indukční (X_L) a kapacitní (X_C), které jsou definovány dle vztahů

$$X_L = \omega L \text{ a } X_C = \frac{1}{\omega C}, \quad (36)$$

kde $\omega = 2\pi f$ je úhlová frekvence, f je frekvence, L indukčnost a C kapacita elektrického obvodu [122].

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

$$Y_p = 1/Z_s = G_p + jB_p = |Y_p| \exp(j\varphi_Y), \quad (37)$$

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

Susceptance se skládá ze dvou částí indukční (B_L) a kapacitní (B_C), které jsou definovány dle vztahů

$$B_L = \frac{1}{\omega L} \text{ a } B_C = \omega C. \quad (38)$$

Kapacitance sériového zapojení (C_s) se opět skládá ze dvou částí reálné (C_s') a imaginární (C_s'') části, které jsou definovány dle vztahů

$$C_s' = B_s/\omega, \quad C_s'' = G_s/\omega \text{ a } |C_s| = \sqrt{C_s'^2 + C_s''^2} = \sqrt{(B_s/\omega)^2 + (G_s/\omega)^2}, \quad (39)$$

kde $|C_s|$ je modul sériové kapacitance. Kapacitance paralelního zapojení (C_p) se skládá ze dvou částí reálné (C_p') a imaginární (C_p'') části, které jsou definovány dle vztahů

$$C_p' = B_p/\omega, \quad C_p'' = G_p/\omega \text{ a } |C_p| = \sqrt{C_p'^2 + C_p''^2} = \sqrt{(B_p/\omega)^2 + (G_p/\omega)^2}, \quad (40)$$

kde je modul paralelní kapacitance $|C_p|$.

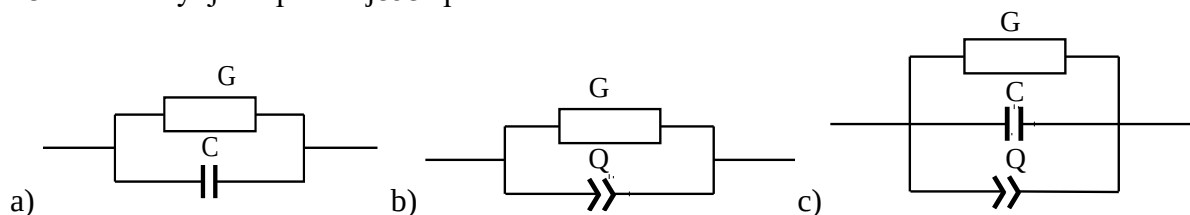
Naměřené hodnoty odporu rezistoru (R), indukčnosti cívky (L) a kapacity kondenzátoru (C) však nejsou ideální. Pokud dochází k disperzi pohybu volného a vázaného náboje, používá se k přesnějšímu stanovení tzv. **prvek konstantní fáze** (Constant-Phase Element, CPE). Disperze vzniká např. povrchovou nerovností a nehomogenitou vzorku, resp. pórovitostí elektrod (které lze vyjádřit jejich fraktální strukturou), pomalou adsorpcí nebo difúzí na povrchu substrátu, nerovnoměrným rozdělením proudu a potenciálu, ovlivněným geometrií elektrod. Od začátku je disperze přičítána především kapacitním vlivům [123]. Admittanci CPE lze v těchto případech vyjádřit pomocí vztahu

$$Q = Y_0 (j\omega)^n = Y_0 \omega^n \exp(j\pi n/2) = Y_0 \omega^n [\cos(\pi n/2) - j \sin(\pi n/2)], \quad (41)$$

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

Ekvivalentní elektrický obvod

Data získaná z měření dielektrických vlastností pomocí impedančního analyzátoru mohou být modelována pomocí ekvivalentních sériových a paralelních elektrických obvodů. Na Obr. 67a) je znázorněn model základního paralelního obvodu, na Obr. 67b) se nachází model nejjednoduššího paralelního modelu s disperzním prvkem. Tento paralelní model se skládá z odporu $R=1/G$ a CPE (41). Na Obr. 67c) je znázorněn model s disperzním prvkem, ke kterému byl ještě přidán jeden paralelní kondenzátor.



Obr. 67: Disperzní modely tranzistoru: a) základní paralelní obvod, b) nejjednodušší paralelní obvod s disperzním prvkem, c) obvod s disperzním prvkem doplněný o kondenzátor

Admitanci těchto modelů můžeme vyjádřit pomocí následujících vztahů: GC model (42), GQ model (43), GQC model (44)

$$Y_p = G_p + j\omega C_p, \quad (42)$$

$$Y_p = [G_p + Y_0 \omega^n \cos(\pi n/2)] + j[Y_0 \omega^n \sin(\pi n/2)], \quad (43)$$

$$Y_p = [G_p + Y_0 \omega^n \cos(\pi n/2)] + j[\omega C_p + Y_0 \omega^n \sin(\pi n/2)]. \quad (44)$$

Z těchto vztahů lze vyjádřit závislosti sériové rezistance a sériové reaktance na frekvenci, pro GC model (45), pro GQ model (46) a pro GQC model (47)

$$Z_s = R_s + jX_s = \frac{G_p - j\omega C_p}{G_p^2 + (\omega C_p)^2}, \quad (45)$$

$$Z_s = R_s + jX_s = \frac{[G_p + Y_0 \omega^n \cos(\pi n/2)] - j[Y_0 \omega^n \sin(\pi n/2)]}{[G_p + Y_0 \omega^n \cos(\pi n/2)]^2 + [Y_0 \omega^n \sin(\pi n/2)]^2}, \quad (46)$$

$$Z_s = R_s + jX_s = \frac{[G_p + Y_0 \omega^n \cos(\pi n/2)] - j[\omega C_p + Y_0 \omega^n \sin(\pi n/2)]}{[G_p + Y_0 \omega^n \cos(\pi n/2)]^2 + [\omega C_p + Y_0 \omega^n \sin(\pi n/2)]^2}. \quad (47)$$

Ze vztahu (47) lze pak vyjádřit fázi admittance pro GQC model

$$\operatorname{tg} \varphi_Y = \frac{\omega C_p + Y_0 \omega^n \sin(\pi n/2)}{G_p + Y_0 \omega^n \cos(\pi n/2)}. \quad (48)$$

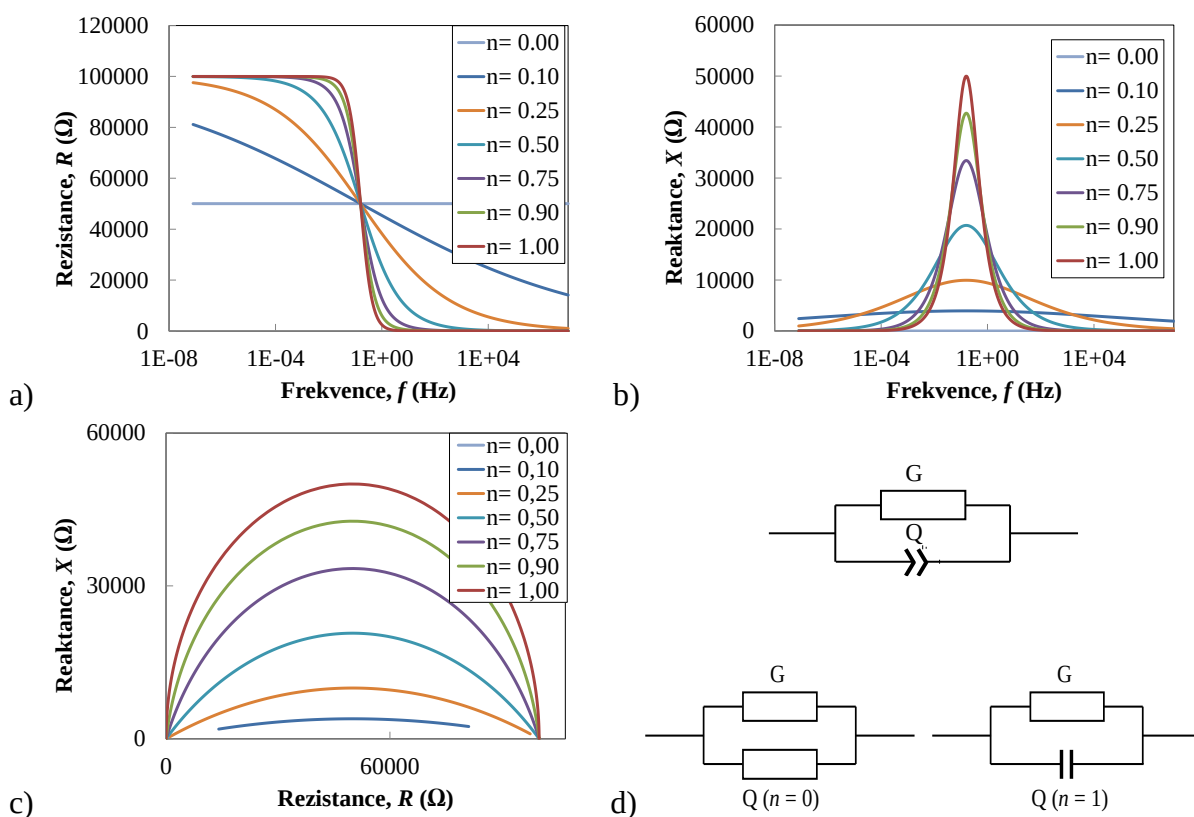
Fázi jednodušších modelů získáme dosazením za $Y_0 = 0$ (model GC), respektive za $C_p = 0$ (model GQ). Ze vztahů je zřejmé, že fáze impedance má opačné znaménko jako fáze admitance. Modul (velikost) admitance pro model GQC lze ze vztahu (44) vyjádřit jako

$$Y_p = \sqrt{\left[G_p + Y_0 \omega^n \cos(\pi n/2)\right]^2 + \left[\omega C_p + Y_0 \omega^n \sin(\pi n/2)\right]^2}. \quad (49)$$

Modul jednodušších modelů získáme opět dosazením za $Y_0 = 0$ (model GC), respektive za $C_p = 0$ (model GQ).

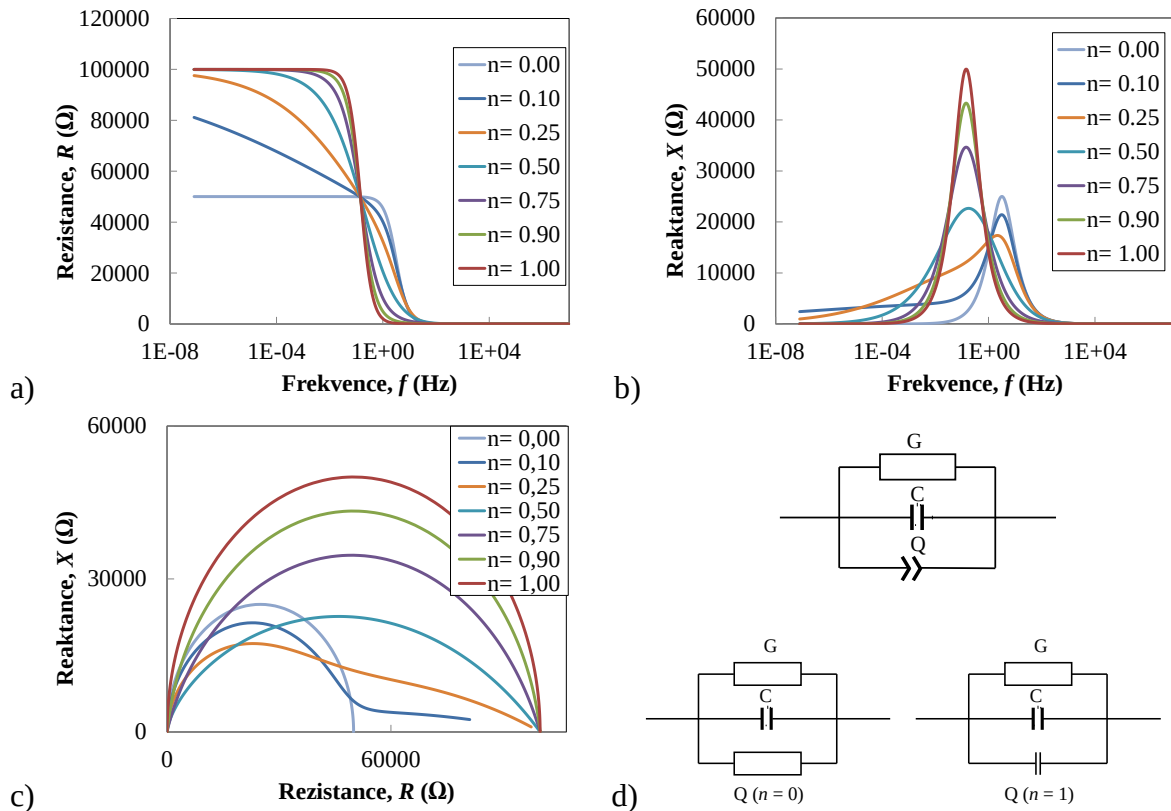
7.2.1 Modelová impedanční spektra

Na Obr. 68 se nachází závislost rezistance a reaktance na frekvenci a závislost reaktance na rezistanci (Cole-Cole diagram) pro modelový obvod s $R = 10^5 \Omega$, $Y_0 = 10^{-5} \Omega^{-1} \text{rad}^{-n}$. Závislost rezistance na frekvenci a reaktance na frekvenci pro $n = 0$ (Obr. 68a) a Obr. 68b), světle modrá) je zcela lineární, neboť se jedná o odporový charakter, pro $n = 0,1$ (Obr. 68a) a b), tmavě modrá) je téměř lineární, blíží se odporovému charakteru, čím vyšší je hodnota n , tím víc se (v případě kladných hodnot n) přibližujeme kapacitnímu charakteru. Při nižších frekvencích dochází tedy k nárůstu hodnot rezistance a následně její saturaci (pro $n \geq 0,5$, viz Obr. 68b). Na Obr. 68c) vidíme, že se pro $n = 0$ nevytvořil žádný Cole-Cole diagram, tudíž dochází opět k potvrzení odporového charakteru, pro $n = 0,1$ dochází alespoň k částečnému vzniku, ale opět převládá odporový charakter nad kapacitním, pro zvyšující se n už převládá kapacitní charakter, vznikají tedy Cole-Cole diagramy pro jeden RC obvod.



Obr. 68: Velikost reálné a imaginární složky impedance a Cole-Cole diagram pro $R = 10^5 \Omega$, $Y_0 = 10^{-5} \Omega^{-1} \text{rad}^{-n}$

V případě doplnění kondenzátoru o kapacitě $C = 10^{-6}$ F (Obr. 69) dojde ve srovnání s Obr. 68 ke změně závislosti při $n = 0$, $n = 0,1$ a $n = 0,25$, kde v případě disperzního modelu bez kondenzátoru převládá odporový charakter, ale po doplnění kondenzátoru se již uplatňuje i kapacitní charakter a Cole-Cole diagram se nyní skládá z částečného odporového a z částečného kapacitního charakteru. Závislost rezistance a reaktance na frekvenci se posune do vyšších hodnot frekvencí (z 10^{-2} Hz na 10^{-1} Hz a z 10^{-1} Hz na 10^1 Hz). V případě vyšších hodnot disperze převládá kapacitní charakter, odporový charakter je zanedbatelný.



Obr. 69: Velikost reálné a imaginární složky impedance a Cole-Cole diagram pro $R = 10^5$ Ω, $Y_0 = 10^{-5}$ Ω⁻¹rad⁻ⁿ a $C = 10^{-6}$ F

Derivací imaginární části závislosti (46) $dX / d\omega = 0$ lze určit podmínku pro vlastní frekvenci a hodnotu maximální impedance (na Cole-Cole diagramu) pro model GQ

$$\frac{G}{Y_0} = \omega^n, \quad X_m = \frac{\sin(\pi n/2)}{2G[1 + \cos(\pi n/2)]}. \quad (50)$$

Dosažením za $n=1$ získáme vlastní frekvenci a hodnotu maximální impedance pro GC model.

V ideálním případě je fázový posuv napětí a proudu pro rezistor roven 0° (impedance rezistoru je nezávislá na frekvenci), pro cívku 90° a pro kondenzátor -90° (induktance cívky L a kapacitance kondenzátoru C jsou závislé na frekvenci). Pokud ale v měřeném vzorku dochází k difúzi, používá se pro stanovení ekvivalentního obvodu **Warburgova impedance** Z_W (51)

$$1/Z_W = Y_W = Y_0 \sqrt{j\omega} = Y_0 \sqrt{\omega} \exp(j\pi/4). \quad (51)$$

V tomto případě je fázový posuv roven -45° , reálná a imaginární část jsou si při všech frekvencích rovny a člen $n = 0,5$ [124]. Existují dva speciální případy Warburgovy impedance související s difúzí s konečnou délkou. První popisuje difúzi médiem, kde jedna vazba blokuje difundující částice (např. tenká smíšená vodivá elektroda). Nazývá se Finite Space Warburg (FSW), což znamená *omezený prostor pro interkalační ionty* a je dána následujícími vztahy

$$Y_T = \frac{Y_0 \sqrt{j\omega}}{\coth(B\sqrt{j\omega})} \text{ nebo } Y(\omega) = Y_0 \sqrt{\frac{\omega}{2}} \left(\frac{\sinh z}{\cosh z + \cos z} + j \frac{\sinh z + \sin z}{\cosh z + \cos z} \right), \quad (52)$$

$B = \delta/\sqrt{D}$, kde δ je tloušťka difúzní vrstvy a D je difúzní koeficient, $z = B\sqrt{2\omega}$.

Druhý difúzní prvek konečné délky popisuje situaci, kdy jedna vazba ukládá pevnou koncentraci (nebo aktivitu) pro difundující částice, takže je pro ně propustná (např. kyslíkové vodivé elektrody, koroze způsobená difúzí). Protože dochází k difúzi po celé délce, nazývá se Finite Length Warburg (FLW) a je dána vztahy

$$Y_O = \frac{Y_0 \sqrt{j\omega}}{\tanh(B\sqrt{j\omega})} \text{ a } Y(\omega) = Y_0 \sqrt{\frac{\omega}{2}} \left(\frac{\sinh z + \sin z}{\cosh z - \cos z} + j \frac{\sinh z - \sin z}{\cosh z - \cos z} \right), \quad (53)$$

kde člen $\frac{\sinh z + \sin z}{\cosh z - \cos z}$ je tlumení a člen $j \frac{\sinh z - \sin z}{\cosh z - \cos z}$ je harmonická funkce [125].

Gerischerova impedance bývá pozorována ve frekvenčních závislostech smíšených vodivých pevných elektrolytů a lze ji odvodit z druhého Fickova zákona zahrnujícího reakční čas. Byla odvozena pro typ reakce chemická-elektrochemická-chemická (chemical-electrochemical-chemical, CEC), což je druh elektrochemické reakce, které předchází a po níž následuje chemická reakce, za speciálních podmínek může být vyjádřena pomocí vztahu

$$Z_G = \frac{1}{Y_0 \sqrt{k + j\omega}}, \quad (54)$$

kde k je efektivní přenosová rychlost chemické reakce.

$$Y_G = Y_0 \sqrt[4]{k^2 + \omega^2} \left[\cos\left(\frac{\arctg \omega/k}{2}\right) + j \sin\left(\frac{\arctg \omega/k}{2}\right) \right]. \quad (55)$$

Při splnění podmínky ($\arctg \frac{\omega}{k} \approx \frac{\omega}{k}$) získáme vztah [126]

$$Y_G = Y_0 \sqrt[4]{k^2 + \omega^2} \left[\cos\left(\frac{\omega}{2k}\right) + j \sin\left(\frac{\omega}{2k}\right) \right]. \quad (56)$$

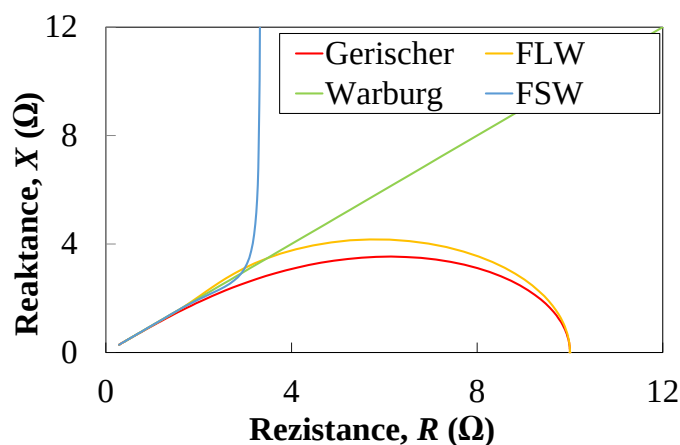
Při splnění dvou podmínek ($\arctg \frac{\omega}{k} = \frac{\pi}{2}$ a $k = 0$) získáme vztah (57), který je stejný jako vztah (51), jedná se tedy opět o Warburgovu admitanci

$$Y_G = Y_0 \sqrt{\omega} \left(\cos \frac{\pi}{4} + j \sin \frac{\pi}{4} \right). \quad (57)$$

Z něj lze vyjádřit rezistanci a reaktanci

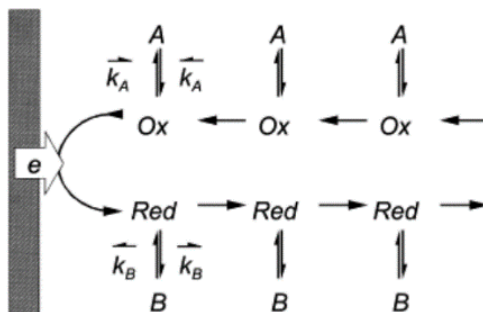
$$Z_G = R_s + jX_s = \frac{\cos \frac{\pi}{4} - j \sin \frac{\pi}{4}}{Y_0 \sqrt{\omega} \left[\left(\cos \frac{\pi}{4} \right)^2 + \left(\sin \frac{\pi}{4} \right)^2 \right]}. \quad (58)$$

Na Obr. 70 se nachází srovnání závislosti reaktance na rezistanci pro speciální případy ekvivalentního obvodu: Warburg (zelená), FLW (oranžová), FSW (modrá) a Gerischer (červená). Průběh Warburgovy impedance je přímka, odpovídající úhlu 45 °, všechny tři ostatní případy mají při vyšších frekvencích difúzní počátek odpovídající Warburgově impedanci, s klesající frekvencí se jejich tvar mění. Křivka FSW při nižších frekvencích stoupá strmě vzhůru, zatímco křivka pro FLW a Gerischerovu impedanci mírně stoupá, potom se zaobluje, a nakonec klesá k nulové hodnotě reaktance. Křivka pro FLW impedanci dosahuje vyšších hodnot než pro Gerischerovu impedanci, ale končí obě ve stejném bodě.



Obr. 70: Srovnání závislosti reaktance na rezistanci pro speciální typy ekvivalentního obvodu

Zajímavé na Gerischerově impedanci je to, že jeho celkový difúzní proces je teoreticky polonekonečný, přesto má impedance koncovou stejnosměrnou hodnotu. Tento efekt je založen na předpokladu „nekonečně velkého“ rezervoáru pro elektrochemicky neaktivní látky (viz Obr. 71), proto se pro nízké frekvence objeví další disperze [126].



Obr. 71: „Nekonečně velký“ rezervoár pro elektrochemicky neaktivní látky

7.2.2 Vyhodnocení modelových impedančních spekter

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

7.3 Tranzientní měření

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

Pro zavírání tranzistoru (přiložením kladného napětí na řídicí elektrodu) můžeme proud (I) vyjádřit pomocí vztahu

$$I = I_0 e^{-t/\tau}, \quad (59)$$

kde I_0 je počáteční proud, t je čas měření a $\tau = RC$ časová konstanta, kde R je odpor a C je kapacita.

Pro otevírání tranzistoru (odpojením zdroje řídicího napětí) lze proud vyjádřit pomocí vztahu

$$I = I_0 (1 - e^{-t/\tau}). \quad (60)$$

Z experimentu bylo zjištěno, že se odehrává více procesů, a to relaxace a saturace. Proto byly vytvořeny dva modely OECT tranzistoru pomocí vztahu (61), kde každý děj má svou časovou konstantu (na Obr. 73) se nachází závislost proudu na čase pro tato modelová data)

$$I_{SD} = I_0 + I_{01} e^{-t/\tau_1} + I_{02} e^{-t/\tau_2}. \quad (61)$$

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

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

7.3.1 Modelové tranzientní odezvy

Různé modely

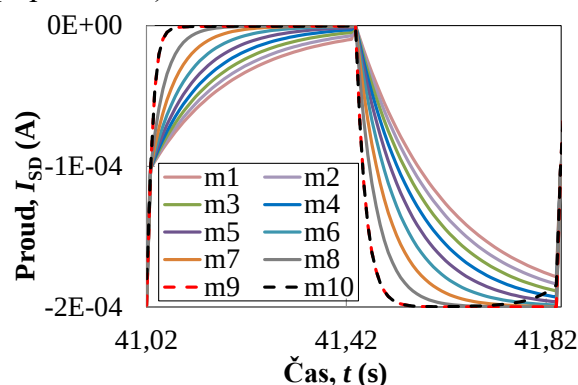
Pomocí vztahu (61) bylo vytvořeno deset modelů pro OECT tranzistor pro konstantní hodnoty proudů a odlišné hodnoty časových konstant τ_1 a τ_2 (viz Tab. 6). Modely m9 a m10 byly odvozeny modifikací modelu m8, model m10 se lišil navíc zápornou časovou konstantou, která měla demonstrovat zmenšování velikosti proudu při ustalování. Tyto dva modely byly dále diskutovány podrobněji.

Tab. 6: Modely OECT tranzistorů

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

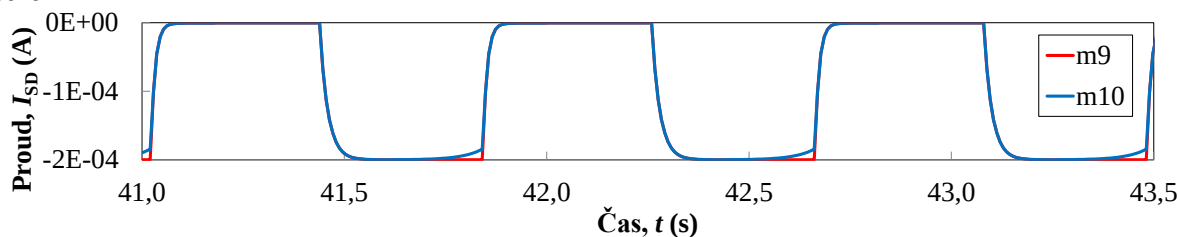
	m1	m2	m3	m4	m5	m6	m7	m8	m9	m10
τ_{1on} (s)	0,10								0,10	-0,5
τ_{1off} (s)	0,07								0,07	0,07
τ_{2on} (s)	0,18	0,16	0,14	0,12	0,10	0,08	0,06	0,04	0,02	0,02
τ_{2off} (s)	0,17	0,15	0,13	0,11	0,09	0,07	0,05	0,03	0,01	0,01

Na Obr. 72 se nachází tranzientní odezvy spínání těchto modelových OECT tranzistorů. Se snižujícími se časovými konstantami τ_{2on} a τ_{2off} dochází k výraznější saturaci proudu I_{SD} a ke zvýšení strmosti křivky. Časové konstanty τ_{1on} a τ_{1off} byly používány pro velmi nízké proudy, a tak neovlivňovaly tvar závislosti. Proto nebylo nutné jejich hodnotu pro jednotlivé modely měnit (pouze v případě m10).



Obr. 72: Modelové závislosti OECT tranzistorů

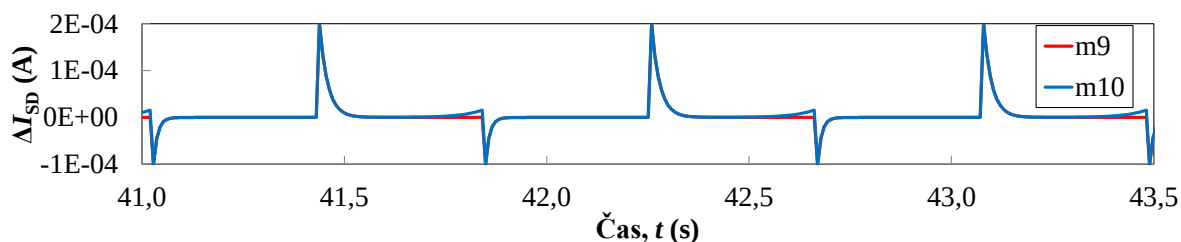
Na Obr. 73 se nachází závislost proudu na čase pro modely m9 a m10. tyto dva modely mají stejné parametry, liší se pouze hodnotou časové konstanty τ_1 (viz Tab. 6). Časová konstanta τ_1 pro model m10 byla zvolena záporná, k demonstraci vlivu zabudovaného napětí či vlivu parazitního kondenzátoru.



Obr. 73: Modelová závislost proudu na čase

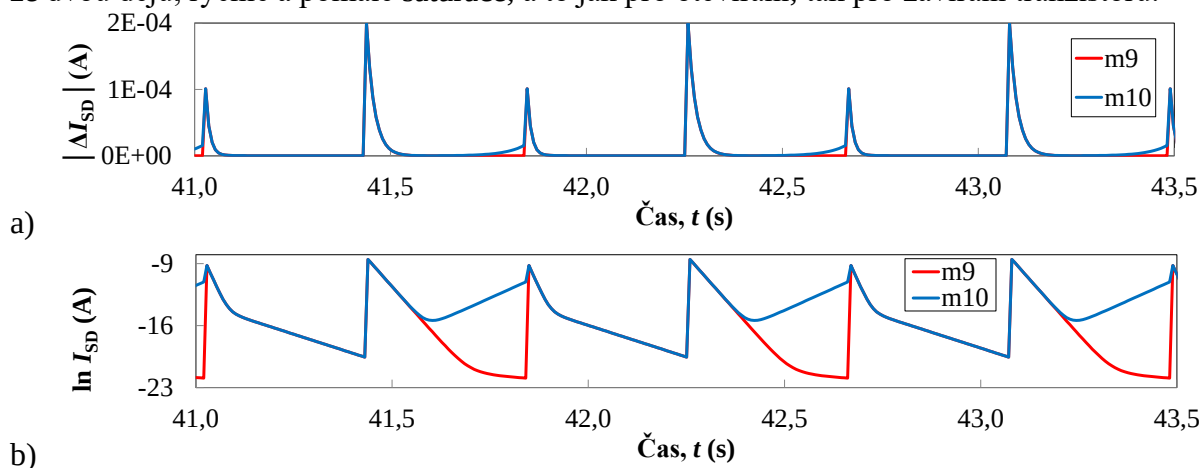
7.3.2 Vyhodnocení modelových tranzientních odezev

V následující části bude popsán postup stanovení parametrů modelů m9 a m10, tedy stanovení předexponenciálních faktorů, ale především časových konstant. K tomu je nutné upravit závislosti tak, aby bylo možné pomocí lineární regrese stanovit požadované parametry: odečíst ustálené hodnoty (přibližně minimální/maximální hodnotu proudu). Tím byly získány závislosti na Obr. 74.



Obr. 74: Modelové závislosti získané po odečtení minimálních, resp. maximálních hodnot proudu

Z absolutních hodnot těchto závislostí (Obr. 75a) lze pak už poměrně jednoduše stanovit časové konstanty, resp. upravit hodnoty ustálených proudů a to tak, že vyneseme závislost přirozeného logaritmu tohoto proudu na čas (Obr. 75b). Závislost pro model m9 se skládá ze dvou dějů, rychlé a pomalé saturace, a to jak pro otevírání, tak pro zavírání tranzistoru.



Obr. 75: Modelové závislosti absolutní hodnoty změny proudu I_{SD} a přirozeného logaritmu tohoto proudu na čas

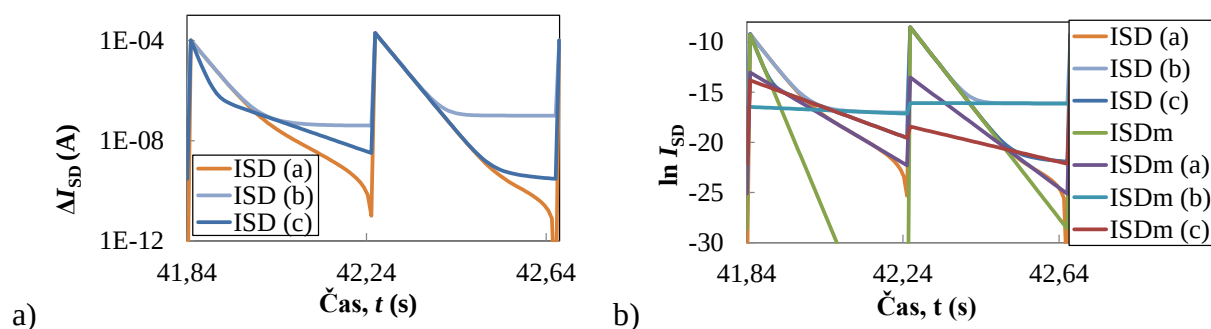
Na Obr. 76 se nachází postup optimalizace modelu závislosti proudu I_{SD} na čas pro model m9.

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

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

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

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



Obr. 76: Postup modelování závislosti proudu I_{SD} na čase pro modelová data m9

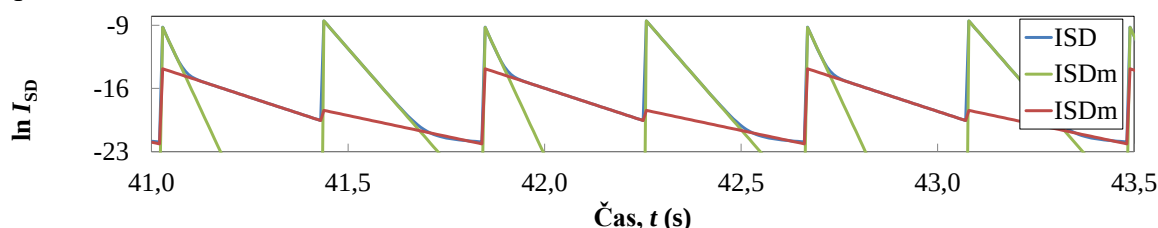
Tab. 7: Parametry vyhodnocení modelových dat (m9) z obr. 75: odečtené stejnosměrné hodnoty

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

Pomocí lineární regrese

$$\ln |\Delta I_{SD}| = \ln (\Delta I_{SD_0}) - t/\tau \quad (62)$$

Ize pak jednoduše stanovit předexponenciální faktor a časovou konstantu. Na Obr. 77 se nachází správně namodelované závislosti modelu m9 na čase.



Obr. 77: Závislost přirozeného logaritmu proudu I_{SD} na čase pro modelová data

Hodnoty namodelovaných předexponenciálních faktorů a časových konstant jsou uvedeny v Tab. 8. Je patrné, že modelování bylo provedeno správně, počáteční hodnoty a hodnoty získané po vyhodnocení si odpovídají, vznikla pouze menší odchylka hodnotami proudu I_{01} získanými pro otevírání kanálu.

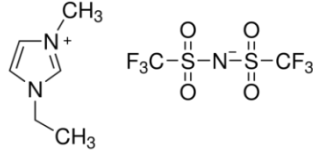
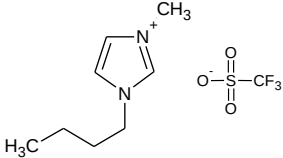
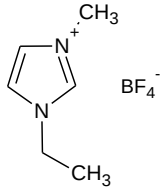
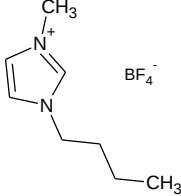
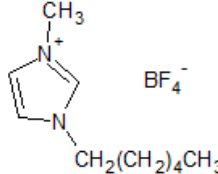
Tab. 8: Srovnání časových konstant na počátku modelování a po vyhodnocení modelu m9

	Otevírání kanálu				
	I_0 (A)	I_{01} (A)	τ_1 (s)	I_{02} (A)	τ_2 (s)
Počáteční hodnoty	$-2 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-9}$	0,100	$2 \cdot 10^{-4}$	0,02
Hodnoty po vyhodnocení	$-2 \cdot 10^{-4}$	$9,90 \cdot 10^{-9}$	0,108	$2 \cdot 10^{-4}$	0,02
	Zavírání kanálu				
	I_0 (A)	I_{01} (A)	τ_1 (s)	I_{02} (A)	τ_2 (s)
Počáteční hodnoty	$-3 \cdot 10^{-7}$	$-1 \cdot 10^{-6}$	0,070	$-1,00 \cdot 10^{-4}$	0,0100
Hodnoty po vyhodnocení	$-3 \cdot 10^{-7}$	$-1 \cdot 10^{-6}$	0,070	$-9,68 \cdot 10^{-5}$	0,0107

8 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci experimentální části disertační práce bylo provedeno studium elektrických a dielektrických vlastností iontových kapalin (metoda SCLC) a tranzistorů na bázi iontových kapalin (tranzientní měření). Byly studovány tři typy OECT (viz podkapitola 8.1). Jejich optimalizace probíhala za použití elektrolytu tvořeným iontovou kapalinou N04. Následně byly studovány vlivy dalších iontových kapalin (označených N01, N09, N11 a N31) názvy a struktury viz Tab. 9.

Tab. 9: Použité iontové kapaliny

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

8.1 Charakterizace procesu přípravy tranzistoru

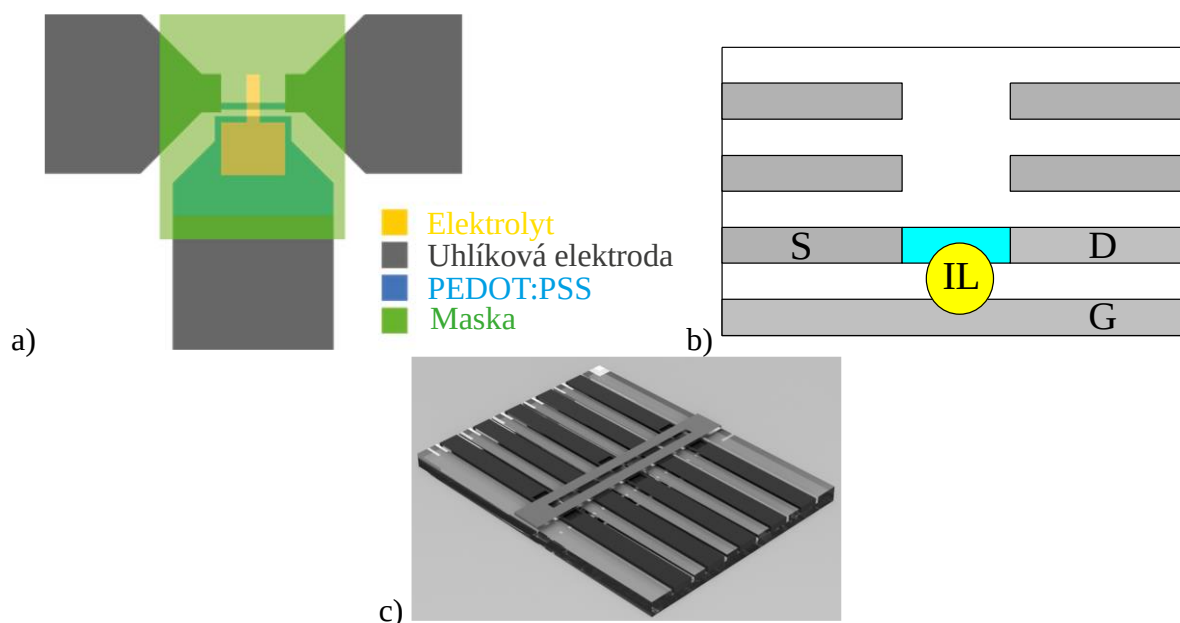
V této kapitole se nachází postup přípravy organických tenkovrstvých tranzistorů na třech typech substrátu: melinex, ITO a PLA.

OECT na melinexovém substrátu

Jako první byly pomocí sítotisku připraveny tranzistory na flexibilním substrátu Melinex (šířka 170 μm). Nejprve byla natištěna řídicí elektroda a polovodivý kanál z polymeru PEDOT:PSS. (Clevios™ SV3, jeho výsledný odpor byl přibližně 700 $\Omega/\square$). Poté byly vytvořeny elektrody pomocí uhlíkové pasty Gwent D1, modifikované 10 hm% N-methyl-2-pyrrolidonem (NMP). Výsledná hodnota odporu vrstvy byla přibližně 60 $\Omega/\square$.

Jako maska pro elektrolyt byl použit Dielectric CSP-5210 zakoupený od Chang Sung Corporation CSC [49]. Jako elektrolyty byly použity iontové kapaliny (struktury uvedeny v Tab. 9), které byly na vyrobený OECT substrát nanášeny pomocí mikropipety (objem 0,5 μl). Struktura tohoto OECT tranzistoru se nachází na Obr. 78a). Černou barvou jsou znázorněny uhlíkové elektrody, modrou materiál PEDOT:PSS, který pokrývá část uhlíkové elektrody a tvoří polovodivý kanál mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou, zeleně je znázorněna dielektrická maska pro elektrolyt a žlutě je znázorněn prostor pro elektrolyt. Pro měření byly využívány různé OECT substráty, lišící se délkou polovodivého kanálu.

Výhodou těchto OECT substrátů bylo lehké nanesení elektrolytu. Nevýhodami byly špatná kvalita PEDOT:PSS kanálu, který byl náchylný na vlhkost a podtékání elektrolytu přes elektrody. Tyto skutečnosti způsobovaly nefunkčnost OECT tranzistoru.



Obr. 78: a) OECT substrát a) na melinexovém substrátu, b) na ITO substrátu, c) na PLA substrátu

OECT na ITO substrátu

Druhý typ tranzistoru byl připravený na skleněném substrátu s elektrodami tvořenými vrstvou ITO (od firmy Ossila). Substrát byl nejprve vyčištěn a odmaštěn. Poté byla nalepena maska tvořená kyselinou polymléčnou (PLA), vymezující prostor pro PEDOT:PSS kanál. Pro tvorbu kanálu byly použity tři postupy.

Nejprve byl PEDOT:PSS nanášen pomocí materiálového tisku (Dimatix), avšak docházelo k ucpání trysek z důvodu rozdílných velikostí částic. Proto byl změněn způsob nanášení, a to pomocí metody rotačního nanášení, kde bylo nutné odstranit přebytečný PEDOT:PSS tak, aby byl pouze mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou a nedocházelo tak ke zkratování vzorku. Odstranění bylo provedeno vatovými tyčinkami pomocí vody nebo ethanolu. Nevýhodou bylo tedy velké plýtvání roztoku PEDOT:PSS. Poslední variantou bylo použití automatické pipety a následného čištění vatovými tyčinkami.

Následně byl substrát očištěn (pomocí isopropylalkoholu) a zapečen při 150 $^{\circ}\text{C}$, aby došlo k polymerizaci PEDOT:PSS. Poté byla nalepena maska, tvořená PLA, která vymezovala

prostor pro elektrolyt. Substrát byl nakontaktován a byl přidán elektrolyt pomocí mikropipety. Výsledná struktura se nachází na Obr. 78b).

V tomto tranzistoru byla již vyřešena otázka podtékání elektrolytu přes elektrody, avšak velkou nevýhodou byla nedokonalost PEDOTového kanálu, přesněji nutnost čistit štětečkem místa, kde došlo k podtečení PEDOT:PSS pod PLA masku, jeho nehomogenita, leptání ITO vrstvy a nemožnost tvorby PEDOT:PSS kanálu pomocí 3D tisku.

OECT na PLA substrátu

Z důvodu výše popsaných nevýhod byly nakonec vytvořeny organické tenkovrstvé tranzistory pomocí 3D tisku. Nejprve byl vytištěn nevodivý PLA substrát (vodivost 10^{-12} S) s drážkami na vstříknutí PEDOT:PSS. Následně byly na PLA substrát natištěny elektrody tvořené filamenty PLA s uhlíkovými nanočásticemi (tři elektrody S a D, dvě elektrody G), tyto elektrody měly odpor $200\ \Omega - 300\ \Omega$. Poté byl pomocí transparentní masky vytvořen kanál, pro nakápnutí elektrolytu (iontové kapaliny), který zabraňoval jejímu podtečení pod elektrody.

PEDOT:PSS byl v případě těchto substrátů nanášen pomocí injekční stříkačky do již připraveného kanálu a byl polymerován při $50\ ^\circ\text{C}$ (z důvodu degradace PLA při teplotě okolo $60\ ^\circ\text{C} - 70\ ^\circ\text{C}$), proto proces polymerace trval déle, než v případě ITO vzorků. Následně byla pomocí injekční stříkačky nanesena IL (struktura tohoto OECT viz Obr. 78c).

Výhodou tohoto postupu je možnost hromadné výroby OECT, přímé monitorování výroby OECT, vyrábění přesně definované struktury kanálu pro PEDOT:PSS a IL (šířka a délka), jednoduchá úprava struktury pomocí softwaru pro tisk a příprava symetrické i nesymetrické struktury.

8.2 Metody studia tranzistorů

V této disertační práci byly použity tři metody pro studium tranzistorů. Pro studium elektrických vlastností to byly volt-ampérové charakteristiky a tranzientní měření. Pro studium dielektrických vlastností to byla impedanční spektroskopie. Použité přístrojové vybavení, jejich specifikace a průběh měření je popsán v následujícím textu.

8.2.1 Volt-ampérové charakteristiky a tranzientní měření

Pro studium elektrických vlastností (VA charakteristik a tranzientních měření) byly v rámci této disertační práce používány následující tři přístroje: Keithley 2410 High Voltage SourceMeter, 1100 V, 1 A, 20 W, Keithley 6517B Electrometer/High Resistance Meter a Agilent 34420A NanoVolt/Micro-Ohm Meter. Pro měření VA charakteristik byl navíc použit přístroj LAUDA ECO RE 415 S.

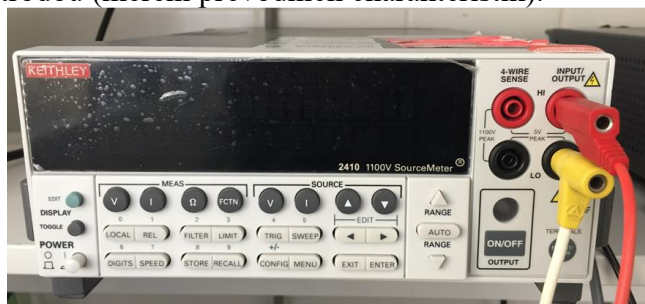
Přístroj LAUDA ECO RE 415 S (viz Obr. 79) je termostatická vana (oběhové čerpadlo) s mikroprocesorovou technologií a integrovaným chladicím systémem. Obsahuje monochromatický grafický LCD displej, který zobrazuje hodnoty aktuální a nastavené teploty. Pro nastavení těchto hodnot jsou používána kurzorová tlačítka. Dále obsahuje čerpadlo, které má šest nastavitelných úrovní výkonu, dá se v něm řídit průtok mezi vnitřní a vnější cirkulací, kondenzátor je zde chlazen vzduchem a nádoba je z nerezové oceli. U tohoto přístroje lze nastavit program až s 20 segmenty, jeho teplotní rozsah je od $-15\ ^\circ\text{C}$ do $200\ ^\circ\text{C}$, umožňuje regulaci teploty $\pm 0,02\ ^\circ\text{C}$. Výkon ohřívače je 1,3 kW, chladicí výkon při $20\ ^\circ\text{C}$ je 0,180 kW. Tlak čerpadla je max. 0,55 barů, jeho průtok max. 22 l/min. Objem lázně je 4,0 litrů, její velikost

$(130 \cdot 105 \cdot 160) \text{ mm}^3$. Celkové rozměry tohoto přístroje jsou $(180 \cdot 350 \cdot 546) \text{ mm}^3$ [127]. V této práci byl tento přístroj použit k nastavení teploty na vzorku.



Obr. 79: Přístroj LAUDA ECO RE 415 S

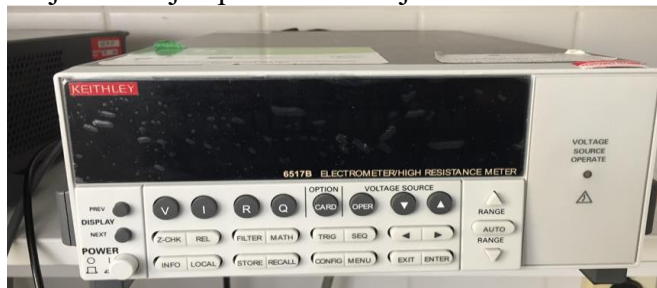
Přístroj Keithley 2410 High Voltage SourceMeter, 1100 V, 1 A, 20 W (Obr. 80) lze využít jako zdroj napětí (od $\pm 5 \mu\text{V}$ do $\pm 1100 \text{ V}$), zdroj proudu (od $\pm 10 \text{ pA}$ do $\pm 1 \text{ A}$), měřič napětí (od $\pm 1 \mu\text{V}$ do $\pm 1100 \text{ V}$), měřič proudu (od $\pm 10 \text{ pA}$ do $\pm 1 \text{ A}$) a jako ohmmetr. Má nízký šum, umožňuje velmi přesné a opakovatelné měření. Tento přístroj je možné použít pro studium rezistorů a testování napěťových koeficientů, varistorů a diod s vysokým napětím (včetně spínání), zenerových diod a usměrňovačů. Přesnost měření je 0.012 %, rychlost čtení je 1700 čtení za sekundu [128]. V rámci této práce byl používán jako zdroj přiloženého napětí na řídicí elektrodu (měření výstupních charakteristik) a k měření proudu procházejícího mezi zdrojovou a řídicí elektrodou (měření převodních charakteristik).



Obr. 80: Přístroj Keithley 2410 High Voltage SourceMeter, 1100 V, 1 A, 20 W

Přístroj Keithley 6517B Electrometer/High Resistance Meter (Obr. 81) je elektrometr, který umožňuje přesné a citlivé měření v oblastech fyziky, optiky, nanotechnologií a materiálových vědách. Obsahuje vestavěný zdroj napětí $\pm 1 \text{ kV}$, který umožňuje měření povrchových a objemových odporů a izolačních materiálů. Lze využít několika typů měření. Slouží jako ultra-citlivý ampérmetr s měřením proudu od 10 aA do 20 mA, voltmetr s napětím měření

od 1 μV do 200 V, ohmmetr s odporem měření od 1 Ω do $10^{18} \Omega$ a citlivý coulombmetr s měřením náboje od 1 fC do 2 μC [129]. V rámci disertační práce tento přístroj sloužil v případě měření výstupních VA charakteristik k měření proudu, procházejícího mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou při přiloženém napětí, mezi tyto dvě elektrody, v případě převodních charakteristik jako zdroj napětí mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou.



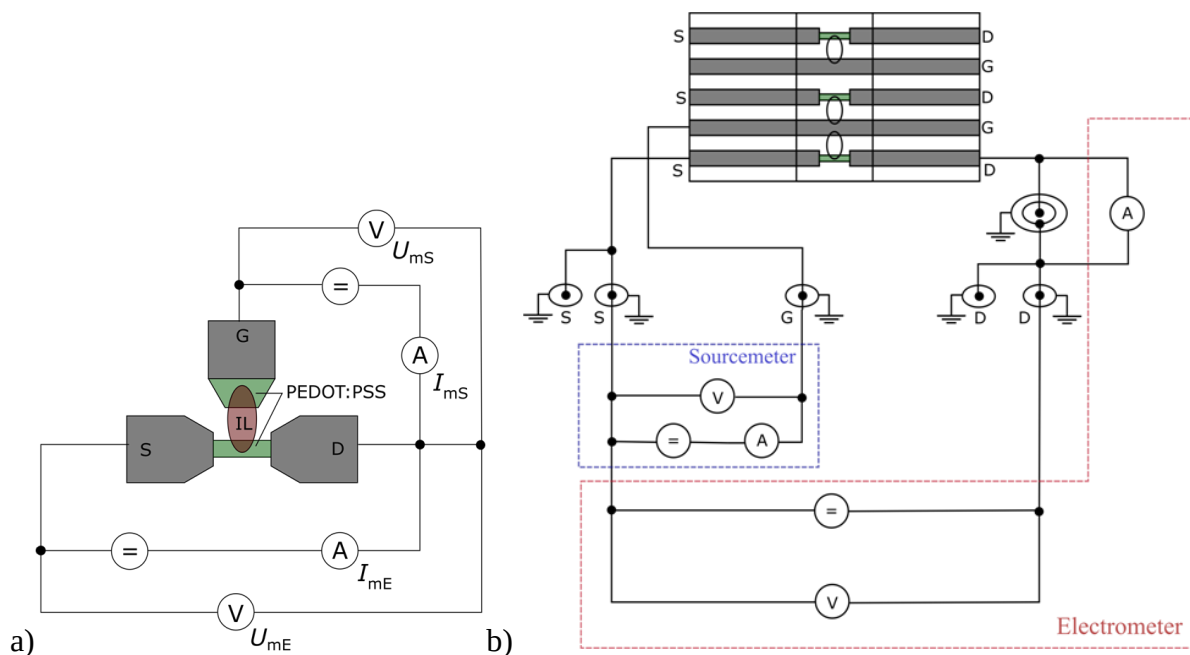
Obr. 81: Keithley 6517B Electrometer/High Resistance Meter

Přístroj Agilent 34420A, 7½ digit NanoVolt/Micro Ohm Meter (Obr. 82) je vysoce citlivý multimetr. Kombinuje měření napětí, odporu a teploty [130]. Používá se pro měření napětí termočlánku, který umožňuje stanovit teplotu na měřeném vzorku a zároveň pro měření odporu na platinovém rezistoru, díky kterému se určuje referenční teplota. Tyto hodnoty teplot byly určovány přepočtem pomocí kalibračních křivek.



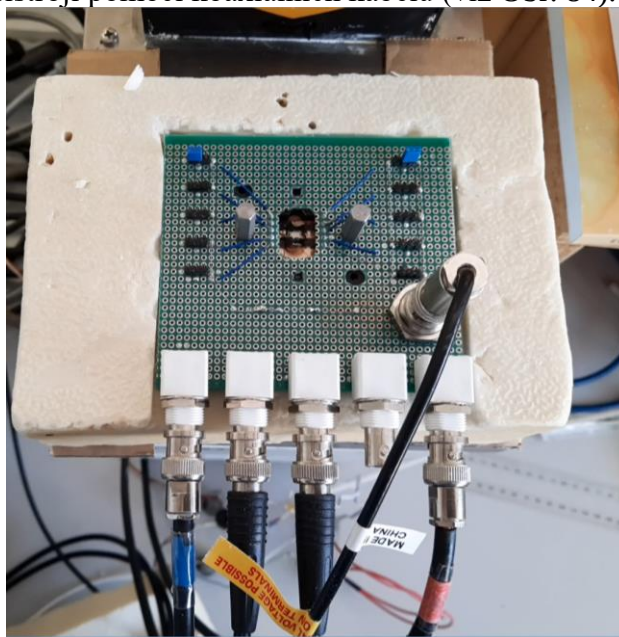
Obr. 82: Agilent 34420A, 7½ digit NanoVolt/Micro Ohm Meter

Na Obr. 83a) se nachází zapojení elektrodových systémů pro vzorek OEET na Melinexovém substrátu, na Obr. 83b) se nachází zapojení elektrodových systémů pro vzorek na PLA substrátu. Měření proudu tekoucí mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou a přiložení napětí mezi tyto dvě elektrody bylo pomocí přístroje Keithley 6517B Electrometer/High Resistance Meter (viz Obr. 81), zatímco napětí přiložené mezi zdrojovou a řídicí elektrodou (resp. odtokovou a řídicí pro PLA substrát) a proud mezi nimi protékající byl měřen pomocí přístroje Keithley 2410 High Voltage SourceMeter, 1100 V, 1 A, 20 W (Obr. 80).



Obr. 83: Schéma zapojené elektrodových systémů pro měření OECD: a) na Melinexovém substrátu, b) na PLA substrátu (vpravo) [131]

Vzorek na PLA substrátu byl pro měření připojen na desku plošných spojů, ta byla následně propojena s měřicími přístroji pomocí koaxiálních kabelů (viz Obr. 84).



Obr. 84: Deska plošných spojů s koaxiálními kabely

Programové vybavení pro měření volt-ampérových charakteristik se nazývá Electrical Measurement Analyser. Studium VA charakteristik probíhalo ve dvou intervalech přiložených napětí mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou, a to v kladném intervalu přiloženého napětí: $\langle 0,5 \rangle V$, resp. $\langle 0,2 \rangle V$ a v záporném intervalu přiloženého napětí: $\langle 0, -5 \rangle V$, resp. $\langle 0, -1 \rangle V$.

Tranzientní měření probíhala při konstantním napětí přiloženém mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou ($U_{SD} = 0,6 V$) a byl studován vliv spínání tranzistoru při napětí $U_G = 0 V$ a $U_G = 0,85 V$ přiložených na řídicí elektrodu.

8.2.2 Impedanční spektroskopie

Impedanční spektroskopie je fyzikální metoda, která umožňuje měřit a analyzovat nejen vodivé materiály, ve kterých převládá iontová vodivost, jako jsou pevné a kapalné elektrolyty, kondenzované soli, ale i dielektrické materiály, jako jsou pevné a kapalné nevodiče, u kterých jsou elektrické vlastnosti způsobeny rotací dipólů a elektronovou vodivostí. Dále též umožňuje analýzu částečně vodivých dielektrických materiálů, které mají podíl elektronové i iontové vodivosti [132].

Pro měření dielektrických vlastností iontových kapalin (viz Tab. 9) byl v této práci používán přístroj 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer od firmy Solatron Analytical. Jedná se o jeden z nejpresnějších a nejvýkonnějších frekvenčních analyzátorů, využívaných například v odvětvích výzkumu baterií, palivových a solárních článků, biomateriálů, keramiky a kompozitů. Umožňuje stejnosměrnou (DC) i střídavou (AC) analýzu v elektrochemickém a materiálovém výzkumu. Má frekvenční rozsah od 10 μHz do 32 MHz, vysokou přesnost a je schopen měřit hodnoty impedancí nad 100 M Ω [133].

Téměř každá kapalina i pevná látka je po aplikaci napětí schopna vést proud. Při přiložení střídavého napětí na materiál dochází k vedení proudu, poměr tohoto napětí ku měřenému proudu je znám jako impedance. Tato impedance je závislá na frekvenci střídavého napětí. Změna impedance může být způsobena fyzikální strukturou nebo chemickými ději, probíhajícími uvnitř daného materiálu [133].

Výhodou impedančního měření je rychlé získávání dat, přesné a opakovatelné měření, nedestruktivnost vzorku, schopnost rozlišit efekty způsobené elektrodami, difúzí, přenosem náboje skrz frekvenční rozsah analýzy, tvorba ekvivalentního obvodu a modelování naměřených dat [133].

Pomocí měřicího programu SMaRT Impedance Measurement Software mohou být nastaveny různé rozsahy frekvencí, hodnoty střídavého a stejnosměrného napětí. Může být měřena např. reálná a imaginární část impedance a admittance, fázový posuv a permitivita [133].



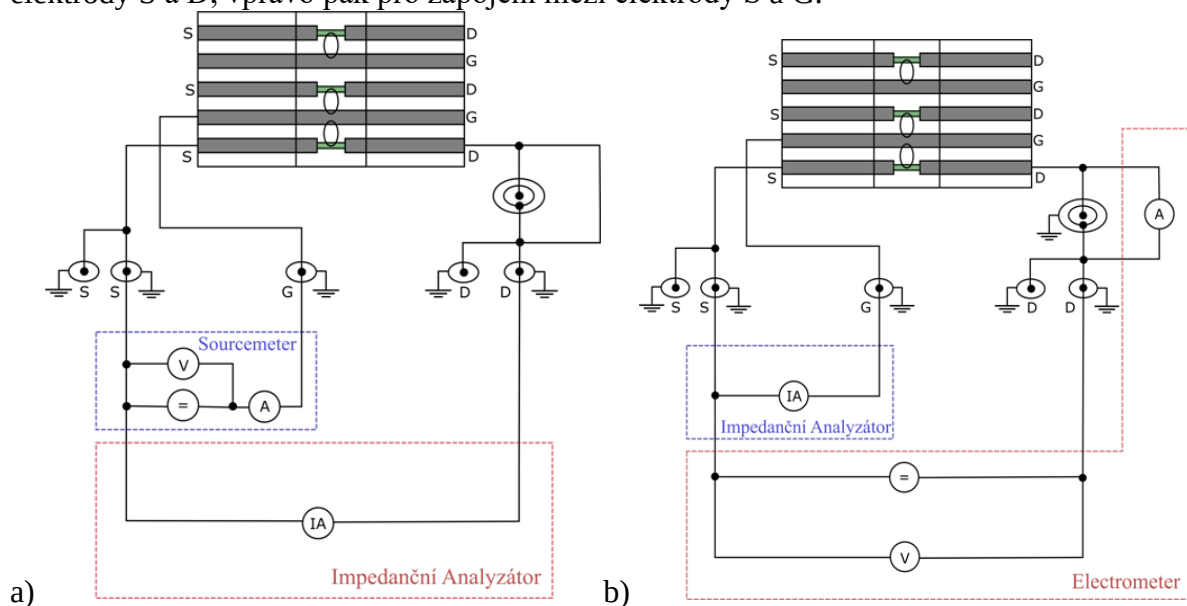
Obr. 85: Impedanční analyzátor 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer od firmy Solatron analytical

K popsanému impedančnímu analyzátoru byl připojen 1296A Dielectric Interface od firmy Solatron Analytical, který umožňuje přesnější měření (vyrovnáním velmi vysokých proudů a kapacit) impedance (nad 100 T Ω) při frekvenčním rozsahu od 10 mHz do 10 MHz a nastavení hodnot střídavého a stejnosměrného napětí do 10 V. Dá se použít pro studium materiálů včetně polymerů, keramiky, iontových vodičů, dielektrik, piezoelektrických a ferroelektrických

materiálů. Tento přístroj má v sobě zabudované referenční kondenzátory a měřící software podporuje regulaci teploty a stejnosměrného napětí [134].

Impedanční spektroskopie umožňuje studium dielektrik, což jsou materiály, které mají nízkou vodivost (vysokou hodnotu impedance). Hodnota impedance souvisí s kapacitancí a vodivostí materiálu, které souvisí s molekulární aktivitou materiálů. Při přiložení střídavého napětí na dielektrikum dojde k uložení některé energie do kapacitance a jiné do rezistance. Výsledný proud ve vzorku je fázově posunut (φ). Kapacitní efekt je v materiálovém výzkumu označován jako permitivita nebo též dielektrická konstanta (ϵ) a odporový efekt jako dielektrická ztráta (ϵ''), ty pak udávají tzv. disipační faktor $\tan \alpha = \epsilon''/\epsilon$, které je těžké určit, protože hodnota dielektrické ztráty je velmi malá, zatímco dielektrická konstanta velká. Tento přístroj to ale díky referenčním kondenzátorům dokáže. Dále umožňuje studium relaxačních procesů v molekulární dynamice kapalných krystalů, polymerů a kapalin, přenos náboje v polovodičích, organických krystalech, keramice a jiných materiálech, analýzu chemických reakcí, polymeračních a vytvrzovacích procesů, nelineárních elektrických a optických efektů, snímáčů plynu a kapalin. Také slouží k charakterizaci izolačních a polovodičových materiálů, ke kontrole kvality při výrobě izolátorů, desek plošných spojů apod. a materiálů pro palivové články (baterie) [134].

OEET tranzistor na PLA substrátu byl pro měření dielektrických vlastností zapojen dle schématu na Obr. 86a) se nachází schéma zapojení impedančního analyzátoru mezi elektrody S a D, vpravo pak pro zapojení mezi elektrody S a G.



Obr. 86: Schéma zapojení OEET na PLA substrátu pro měření impedanční spektroskopie s impedančním analyzátozem a) mezi S a D, b) mezi S a G [131]

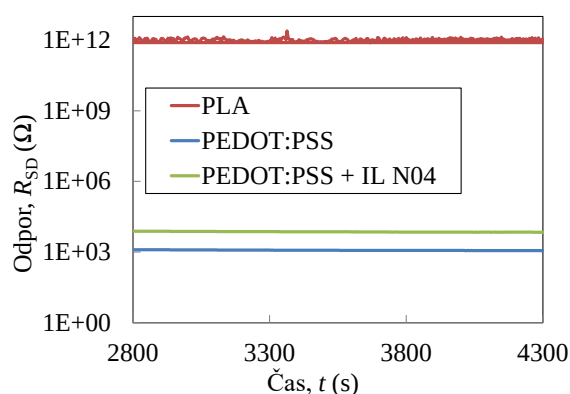
Impedanční spektroskopie byla používána ke studiu dielektrických vlastností samotných iontových kapalin. Pomocí programu SMarT Impedance Measurement Software byly nastaveny hodnoty frekvence od 10 MHz do 10 mHz, AC napětí 200 mV, DC napětí 0 V a 10 bodů na dekádu.

8.3 Vyhodnocení experimentálních dat

8.3.1 Elektrické vlastnosti

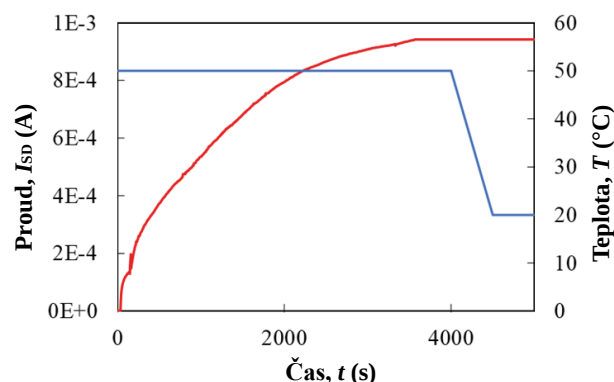
Nejprve bylo nutné připravit vhodný tranzistor, tedy zjistit jaké jsou elektrické vlastnosti nejen tranzistoru, ale i použité podložky, která musela mít vysoký odpor, aby neovlivňovala vlastnosti tranzistoru. Poté bylo nutné změřit elektrické vlastnosti použitého PEDOT:PSS při teplotách nižších, než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

Bylo provedeno relaxační měření pro masku PLA, poté pro polovodivý kanál tvořený PEDOT:PSS a následně po přidání elektrolytu (IL N04). Na Obr. 87 se nachází závislost odporu R_{SD} na čase. Odpor R_{SD} masky PLA je téměř o 9 řádů vyšší než odpor samotného PEDOT:PSS, je tedy zřejmé, že PLA je izolant s odporem $10^{12} \Omega$. Po nanesení PEDOT:PSS došlo ke snížení odporu, tedy k vodivému propojení elektrody S a D a bylo možné tak změřit odpor samotného PEDOT:PSS, který byl v řádech k Ω . Po přidání iontové kapaliny odpor mírně vzrostl, což bylo způsobeno redoxní reakcí iontové kapaliny a PEDOT:PSS (viz rovnice (4)).



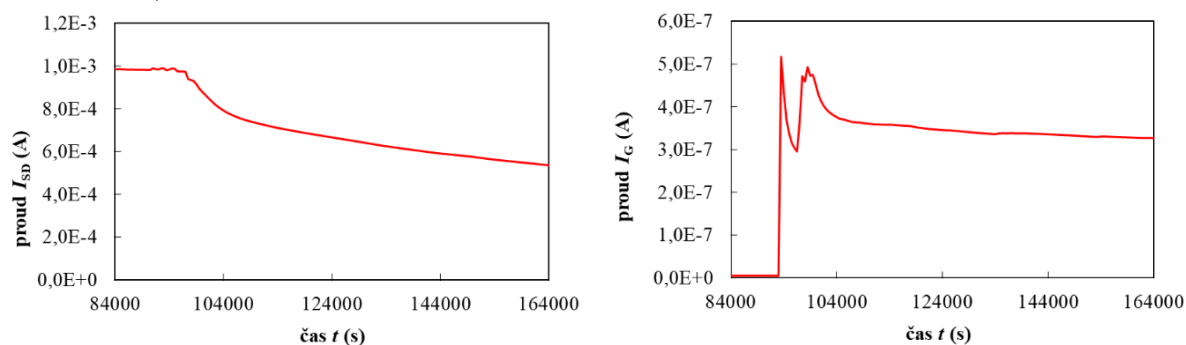
Obr. 87: Srovnání závislostí odporu R_{SD} na čase pro PLA masku, kanál PEDOT:PSS a kanál PEDOT:PSS s IL N04

Na Obr. 88 se nachází proces polymerace použitého polovodivého materiálu na OECT tranzistoru pro konstantní teplotu 50 °C. Nejprve procházel velmi malý proud I_{SD} (odpovídající proudu PLA), poté došlo k vodivému propojení elektrod pomocí roztoku PEDOT:PSS a hodnota proudu s časem postupně rostla. Jakmile se hodnota proudu dostala do řádu 10^{-3} A, došlo k jejímu ustálení. Přibližně v čase 4000 s, byla snížena hodnota teploty (z 50 °C na 20 °C), avšak hodnota procházejícího proudu se nezměnila, PEDOT:PSS byl tedy již polymerován.



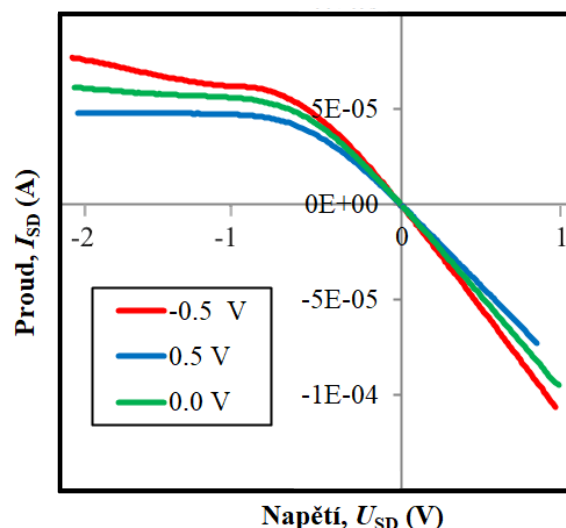
Obr. 88: Polymerace PEDOT:PSS (červená křivka) a jeho relaxace (modrá křivka)

Na vrstvu PEDOT:PSS byl v průběhu měření nanesen elektrolyt (iontová kapalina N04), která způsobila pokles v hodnotách proudu mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou (viz Obr. 89a). Jedná se o děj vysvětlený již u Obr. 87, došlo k oxidačně-redukční reakci mezi PEDOT:PSS a iontovou kapalinou. Zároveň došlo po přidání iontové kapaliny k vodivému propojení s řídicí elektrodou, a tak začal protékat i proud mezi zdrojovou a řídicí elektrodou (viz Obr. 89b).



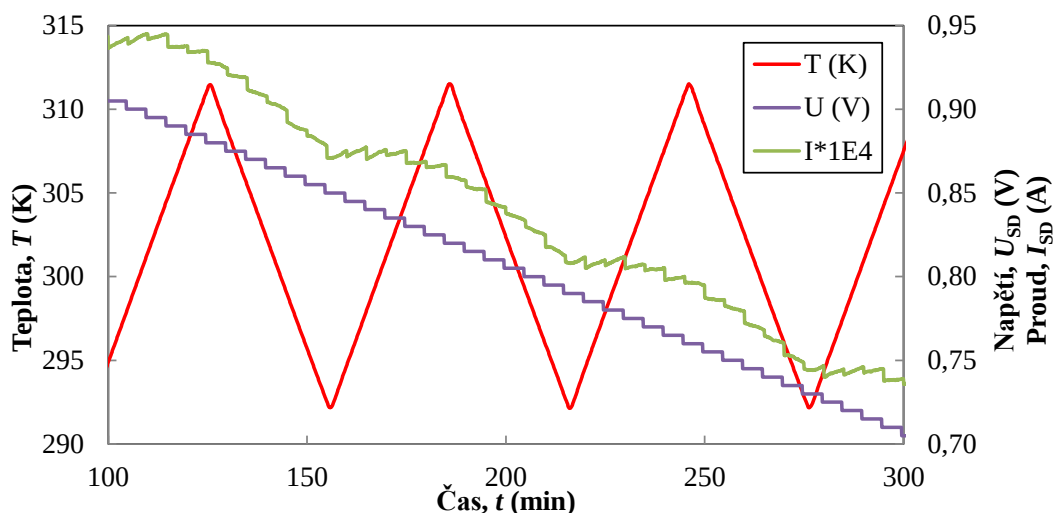
Obr. 89: Relaxace iontové kapaliny N04: vliv na proud protékající a) mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou, b) mezi zdrojovou a řídicí elektrodou

Na Obr. 90 jsou zobrazeny V-A charakteristiky pro vzorek OEECT s iontovou kapalinou N04 pro různá napětí přiložená na řídicí elektrodu. Nejprve byla změřena V-A charakteristika při přiloženém napětí $U_G = 0,5 \text{ V}$, kdy v kladných hodnotách napětí U_{SD} je závislosti proudu na napětí lineární (to je způsobené vodivostí PEDOT:PSS), zatímco v intervalu záporných hodnot U_{SD} napětí došlo k saturaci proudu a zavření OEECT kanálu (díky elektrochemické reakci popsané rovnicí (4)). Další měření bylo provedeno pro přiložené napětí $U_G = 0 \text{ V}$. Z grafu je patrné, že vzorkem prochází jak v závěrném, tak propustném směru větší proud, tedy ionty jsou vytlačovány ven z kanálu tvořeného molekulami PEDOT:PSS. Poslední měření proběhlo pro $U_G = -0,5 \text{ V}$. Vzorkem procházel ještě větší proud, tedy ionty z elektrolytu měly opět menší vliv na chování OEECT tranzistoru než v případě kladného napětí přiloženého na řídicí elektrodu.



Obr. 90: Závislost teploty, proudu a napětí na čase měření (OECT s elektrolytem tvořeným IL N04)

Na Obr. 91 je výřez závislostí teploty (na hlavní ose y, červená křivka), napětí přiloženého mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou (fialová křivka) a proudu (v relativních jednotkách) mezi nimi procházejícím (na vedlejší ose y, zelená křivka) na čase měření (pro vzorek OECT s iontovou kapalinou N04). Proud klesá se snižujícím se napětím. Napětí klesá s krokem $5 \cdot 10^{-3}$ V (dáno vlastnostmi měřicího přístroje). Vzorek je v pravidelných intervalech po dobu 30 minut zahříván a ochlazován. Procházející proud je ovlivněn jak schodovým napětím, tak mění se teplotou. Může dojít ke dvěma situacím. Pokud roste teplota a roste napětí, jejich vliv na procházející se proud se sečte a křivka získá integrační tvar. V tomto případě zdánlivě roste aktivační energie. Pokud se ale vliv napětí a teploty odečítá (tedy napětí roste a teplota klesá) křivka procházejícího proudu má derivační tvar a zdánlivá aktivační energie tohoto procesu klesá.



Obr. 91: Závislost teploty, proudu a napětí na čase měření (OECT s elektrolytem tvořeným IL N04 (detail měření))

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

V kapitole 7.1.2 byl proveden výpočet modelových koncentrací nosičů elektronů n_f a n_t . V této části bude popsán postup vyhodnocení **volt-ampérových charakteristik**, to je stanovení proudové hustoty, driftové pohyblivosti a koncentrací nosičů nábojů n_{fl} a n_{tl} . Vhodnou volbou parametrů modelových závislostí hustoty stavů bude hledána shoda mezi experimentálními a modelovými charakteristikami koncentrace.

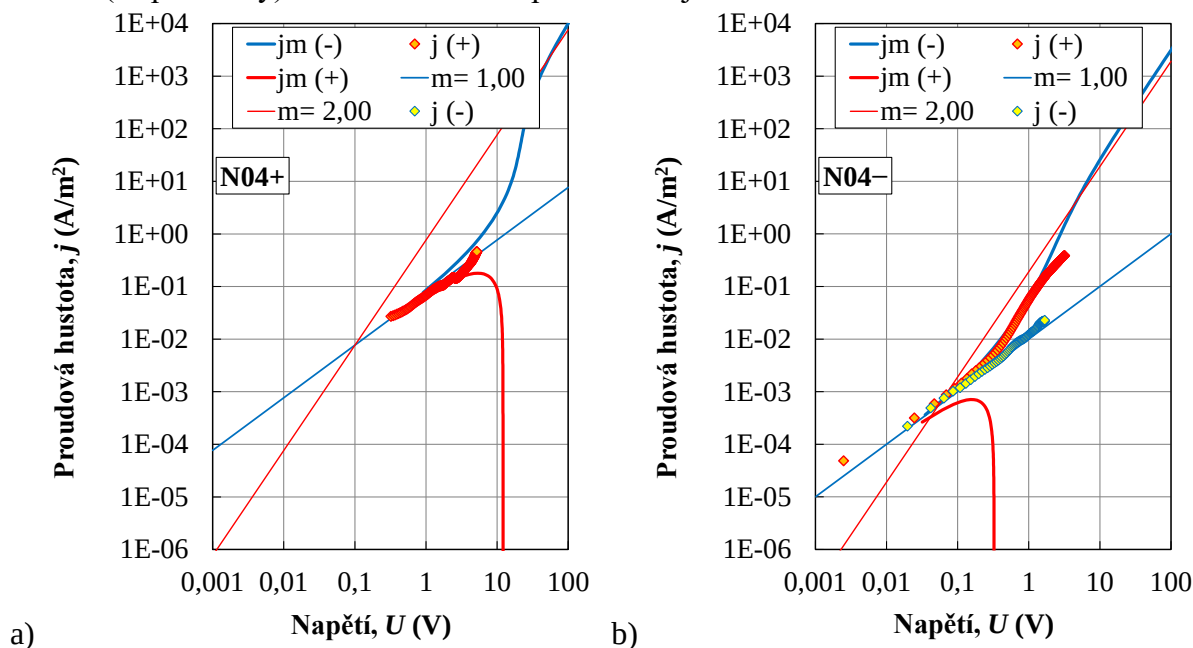
Proudová hustota

Pro OECT vyrobené pomocí 3D tisku (Obr. 78c) s iontovou kapalinou N04 byla provedena měření VA ampérových charakteristik pro kladná napětí (0 V až 5 V) a pro záporná napětí (0 V až –5 V). Naměřená data byla zpracována pomocí postupu znázorněného na Obr. 92.

Na Obr. 92 se nachází experimentální a optimální modelové závislosti proudové hustoty iontové kapaliny N04 na přiloženém napětí (stanovené postupem v kapitole 7.1.2). Červené body znázorňují experimentální proudovou hustotu, modrá tučná a červená tučná křivka znázorňují modelovou proudovou hustotu, tenká modrá přímka znázorňuje ohmickou oblast a červená tenká přímka v logaritmické závislosti proudu na napětí znázorňuje oblast, ve které platí Mott-Gurneyův zákon.

Na Obr. 92a) se nachází závislosti proudové hustoty (experimentální a modelová) na kladné polaritě přiloženého napětí. Závislost je ohmická, při nejvyšších napětích dochází k jejímu zakřivení, ale nesměruje přímo do Mott-Gurneyova zákona.

Na Obr. 92b) se nachází závislosti proudové hustoty na záporné polaritě přiloženého napětí. Objevují se zde navíc modré body, které značí zabudované napětí ve vzorku, kvůli kterému bylo nutné posunout hodnoty napětí do ohmické oblasti. Je patrné, že nejprve byla závislost proudové hustoty na napětí ohmická, ale se zvyšujícím napětím došlo k zakřivení závislosti do Mott-Gurneyova zákona, při vyšším napětí se tvar křivky opět změnil a přechází do ohmické oblasti (resp. bariéry). Proudová hustota pro IL N04 je v řádech 10^{-2} A/m² až 10^{-1} A/m².

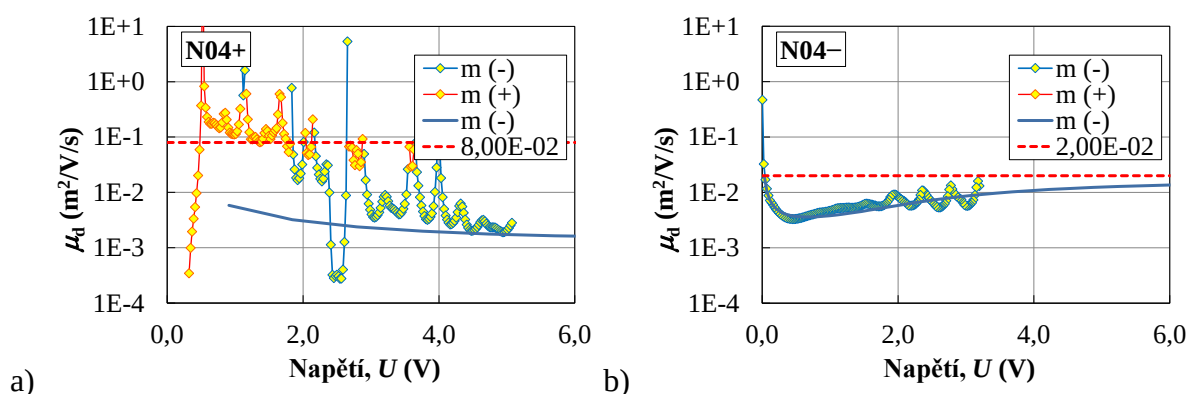


Obr. 92: Experimentální a modelové závislosti proudové hustoty iontové kapaliny N04: a) pro kladnou polaritu, b) pro zápornou polaritu přiloženého napětí (po odečtení zabudovaného napětí –1,68 V)

Pohyblivost

Proudovou hustotu mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou lze vyjádřit pomocí vztahu (18), ze kterého lze následně vyjádřit driftovou pohyblivost μ_d pomocí vztahu (19). Na Obr. 93 se nachází závislosti experimentální (červeně a modře ohraničené body) a modelové (modrá křivka) driftové pohyblivosti μ_d na přiloženém napětí. Ze závislosti driftové pohyblivosti na přiloženém napětí lze pomocí Mott-Gurneyova zákona (popř. z ohmické oblasti) určit mikroskopickou pohyblivost μ_0 . Pomocí dat znázorněných na Obr. 93a) byla z ohmické oblasti (nacházející se v tomto případě na začátku měření) určena hodnota mikroskopické pohyblivosti: $\mu_0 = 0,08 \text{ m}^2/\text{V/s}$ (červená přerušovaná čára).

Z dat na Obr. 93b) lze stanovit mikroskopickou pohyblivost jak z ohmické oblasti, tak i z Mott-Gurneyova zákona. Je patrné, že v tomto případě je mikroskopická pohyblivost $\mu_0 = 0,02 \text{ m}^2/\text{V/s}$.



Obr. 93: Experimentální a modelové závislosti driftové pohyblivosti iontové kapaliny N04 a) pro kladnou polaritu, b) pro zápornou polaritu přiloženého napětí

Koncentrace volných a zachycených nosičů

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

$$n_{\text{fl}} = \frac{jL}{e\mu_0(2-\gamma)U} \text{ a } n_{\text{tl}} = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_r(1-\gamma)(2-\gamma)U}{eL^2}. \quad (63)$$

Na Obr. 94 se nachází experimentální závislosti koncentrace volných nosičů náboje n_f (modře ohraničené body) a zachycených nosičů náboje n_t (žluté body s modrým ohraničením) na přiloženém napětí a modelové závislosti koncentrace volných nosičů náboje n_{fm} (modrá přerušovaná) a zachycených nosičů náboje n_{tm} (červená přerušovaná) na přiloženém napětí. Pokud se nosiče náboje nachází pouze ve valenčním či vodivostním pásu, dochází k překryvu závislostí koncentrace volných a celkových nosičů náboje na napětí, jako je tomu např. v ohmické oblasti (pro napětí menší než 2 V) při kladné polaritě nebo na počátku měření při záporné polaritě přiloženého napětí.

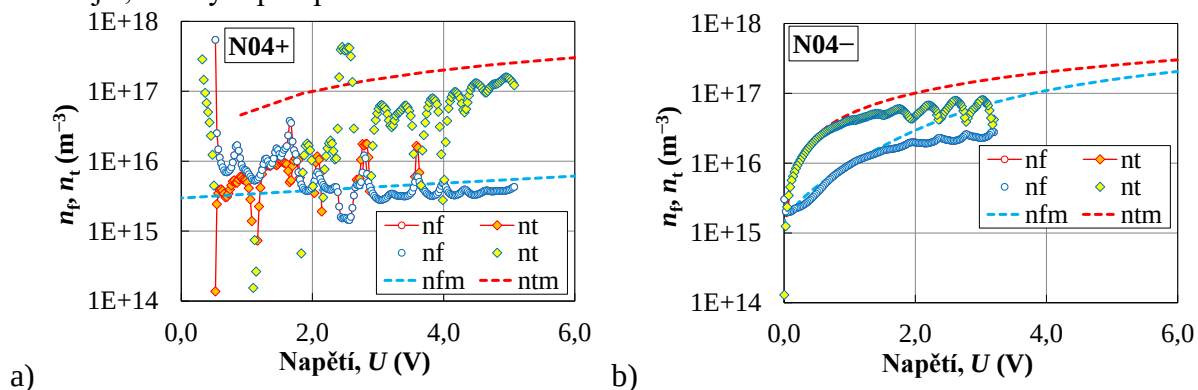
Na Obr. 94a) se nachází závislost koncentrace volných a zachycených nosičů náboje na kladné polaritě přiloženého napětí. Pokud je přiložené napětí menší než 2 V, závislost koncentrace volných a celkových nosičů je přibližně stejná, jedná se o ohmickou oblast, ze které byla v předchozím grafu určena mikroskopická pohyblivost. Pro napětí větší než 2 V dochází

k injekci náboje, a tedy i k zvyšování koncentrace celkových (zachycených) nosičů náboje, přičemž dochází k mírnému snížení koncentrace volných nosičů náboje. To je způsobeno tím, že se jedná o stavy v blízkosti Fermiovy hladiny. Koncentrace volných a zachycených nosičů náboje se ustálila se na hodnotě $\approx 4 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$, resp. na hodnotě $\approx 1,58 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$.

Při záporné polaritě přiloženého napětí (Obr. 94b) je závislost koncentrace volných a zachycených nosičů odlišná. Z ohmické oblasti při velmi nízkých napětích dochází ke zvýšení koncentrace volných i zachycených nosičů náboje, to je způsobeno proudy omezenými prostorovým náboje v mělké pasti, tj. před Fermiovou hladinou. Koncentrace zachycených nosičů se v tomto případě saturuje do hodnoty $\approx 10^{17} \text{ m}^{-3}$, což odpovídá pasti o koncentraci $\approx 2 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$. Koncentrace volných nosičů v ohmické oblasti je $\approx 5 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$.

Experimentální závislosti nejsou symetrické, a to z důvodu zabudovaného elektromotorického napětí na elektrodách a na geometrii použitých kontaktů s elektrolytem.

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

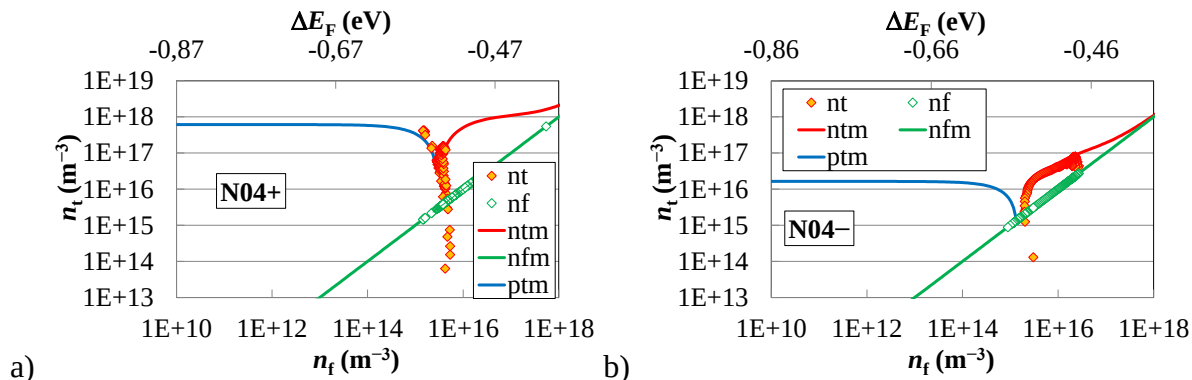


Obr. 94: Experimentální a modelové závislosti koncentrace volných a zachycených nosičů náboje na napětí iontové kapaliny N04: a) pro kladnou polaritu, b) pro zápornou polaritu přiloženého napětí

Na Obr. 95 se nachází experimentální a modelové závislosti koncentrace zachycených nosičů náboje na koncentraci volných nosičů náboje (resp. na poloze Fermiovy hladiny). Koncentrace volných nosičů náboje souvisí s polohou Fermiovy hladiny, zatímco koncentrace zachycených nosičů náboje souvisí s hustotou stavů. Z tvaru závislosti zachycených nosičů náboje lze určit, zda se jedná o injekci či extrakci náboje. V případě kladné polarity přiloženého napětí se jedná o extrakci náboje (Obr. 95a), v případě záporného napětí se jedná o injekci náboje (Obr. 95b). Tvar červené křivky se ovlivňuje pomocí polohy pasti (ΔE_t), lze z ní tedy usoudit, zda je poloha pasti přímo na Fermiově hladině nebo zda se jedná o hlubokou nebo mělkou past. V případě IL N04 se jedná v obou případech o mělkou past, protože koncentrace injektovaných elektronů (červená křivka) je větší než koncentrace extrahovaných elektronů (děr, modrá křivka).

Na Obr. 95a je patrné, že nosiče náboje při kladné polaritě přiloženého napětí přechází z ohmické oblasti do bariéry, což se projeví mírným snížením koncentrace volných nosičů náboje. Následně přechází do SCLC oblasti a dochází k injekci náboje. To se projeví na zvýšení koncentrace celkového náboje, avšak nedochází k výraznému posuvu Fermiovy hladiny.

Na Obr. 95b vidíme, pro zápornou polaritu přiloženého napětí je proud omezený prostorovým nábojem (SCLC) ovlivněn nejprve monoenergetickou pastí a následně transportním pásem (popsaným Mott-Gurneyovým zákonem).



Obr. 95: Experimentální a modelové závislosti koncentrace zachycených nosičů náboje na koncentraci volných nosičů náboje (resp. na poloze Fermiovy hladiny) iontové kapaliny N04: a) pro kladnou polaritu, b) pro zápornou polaritu přiloženého napětí

Energetická poloha stavů

Koncentrace volných nosičů je určena koncentrací stavů ve vodivostním pásu a vzdáleností Fermiovy hladiny od hrany vodivostního pásu $\Delta E_F = E_F - E_c$. Lze ji určit pomocí M-B rozdělovací funkce

$$n_f = N_c \exp\left(-\frac{E_F - E_c}{k_B T}\right). \quad (64)$$

Poloha stavů se nemění, avšak Fermiova hladina se stále posouvá, z ohmické oblasti lze určit její polohu za termodynamické rovnováhy jako

$$\Delta E_{F0} = k_B T \ln \frac{n_{f0}}{N_c}, \quad (65)$$

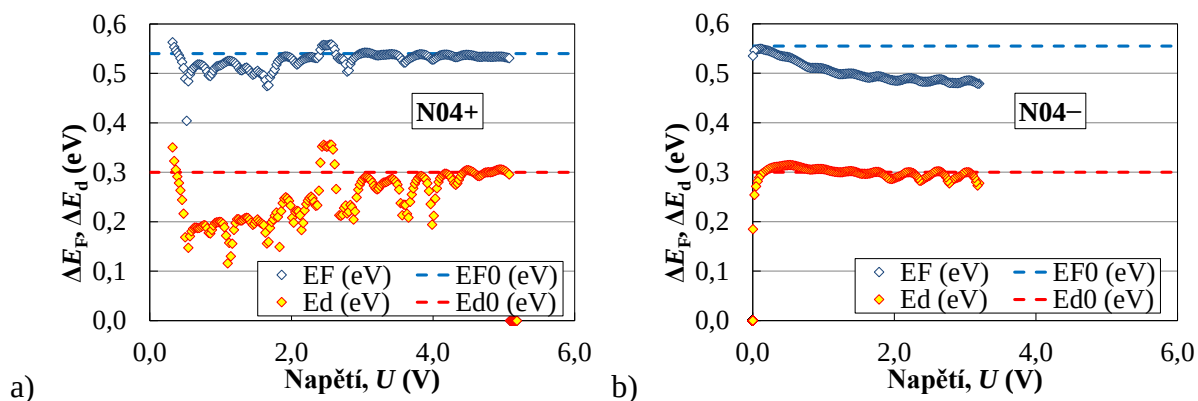
kde $\Delta E_{F0} = E_{F0} - E_c$.

Koncentrace zachycených nosičů náboje je určena koncentrací stavů pasti a vzdáleností Fermiovy hladiny od této pasti $\Delta E_{Fd} = E_F - E_d$. Lze ji určit pomocí F-D rozdělovací funkce

$$n_t = N_t \exp\left(-\frac{E_F - E_d}{k_B T}\right). \quad (66)$$

Ze srovnání vztahů (64) a (66) pak pro vzdálenost dominantní energie (energie, při které je nejvíce nosičů náboje, elektronů) vyplývá $\Delta E_d = E_d - E_c$.

Jestliže se Fermiova hladina nachází v místě monoenergetické pasti E_t , pak $E_F = E_d = E_t$, pokud tomu tak není, je mezi nimi odchylka, tak jako v případě měřeného iontové kapaliny N04 (viz Obr. 96).



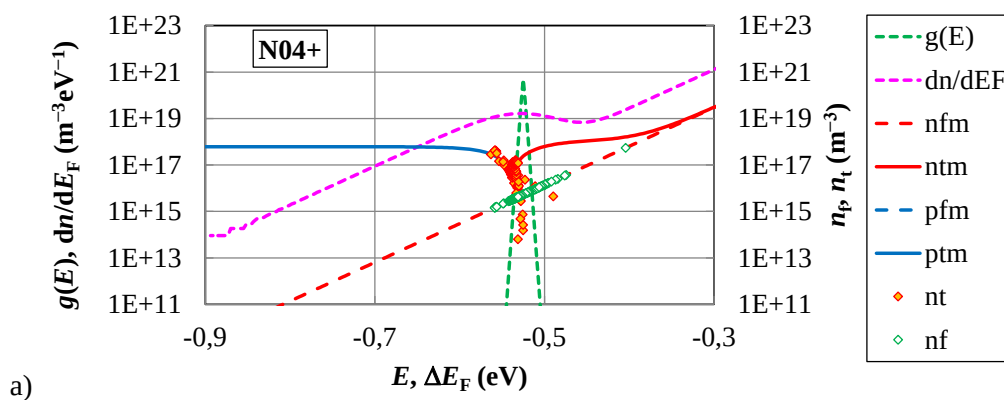
Obr. 96: Závislost energie Fermiovy hladiny a dominantní energie na napětí a) pro kladnou polaritu napětí, b) pro zápornou polaritu napětí

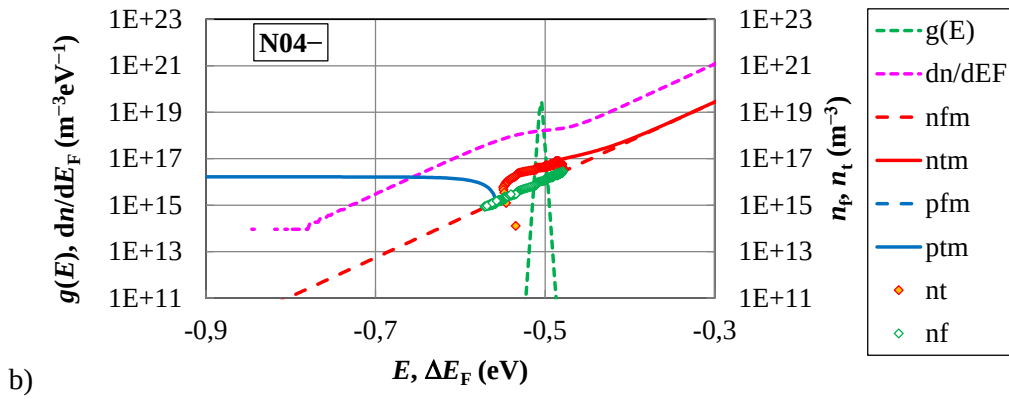
Pokud je měření závislé na teplotě, lze určit aktivační energii E_a (jedná se o metodu TM SCLC) z teplotní závislosti VA charakteristiky

$$\Delta E_a = - \frac{d(\ln j)}{d(1/k_B T)}. \quad (67)$$

Energetické rozdělení stavů

Po stanovení koncentrací nosičů náboje jsou porovnávány koncentrace stavů vodivostního i valenčního pásu pomocí různých parametrů tak, aby vznikla shoda mezi modelem a experimentem (viz Obr. 97). Energetické rozdělení výsledné hustoty stavů se určí jako součet hustot stavů všech lokalizovaných a delokalizovaných stavů (zelená přerušovaná křivka). Graf také zobrazuje koncentraci zachycených a volných elektronů (červená: plná a přerušovaná křivka), koncentraci zachycených a volných děr (modrá: plná a přerušovaná) a derivaci celkových nosičů náboje podle Fermiovy hladiny na změně polohy Fermiovy hladiny (růžová přerušovaná). Tyto veličiny byly určeny modelováním pro předpokládané energetické rozložení stavů. V grafu jsou dále zobrazeny experimentální výsledky: závislost volných nosičů náboje (body se zeleným ohraničením) a experimentální koncentrace zachycených nosičů náboje (body s červeným ohraničením) na změně polohy Fermiovy hladiny. Jak je patrné z obrázku, zvolený model odpovídá experimentálními odezvám.





Obr. 97: Závislost výsledné hustoty stavů a koncentrace nosičů náboje na energii iontové kapaliny N04 a) pro kladnou polaritu, b) pro zápornou polaritu přiloženého napětí

V Tab. 10 jsou uvedeny výsledné parametry pro IL N04 získané modelováním pro daná experimentální data. Relativní permitivita ϵ_r byla zjištěna pomocí impedanční spektroskopie, mikroskopická pohyblivost μ_0 byla určena jako maximální pohyblivost stanovená z VA charakteristiky, n_{f0} je koncentrace volných nosičů za termodynamické rovnováhy vypočtená ze vztahu (68) vlevo, ΔE_{F0} je poloha odpovídající Fermiovy hladiny pro danou koncentraci stavů $N_{c,v}$, ΔE_t je poloha stavu vzhledem k vodivostnímu pásu, N_t je její koncentrace nosičů, n_{t0} je koncentrace zachycených nosičů pro danou polohu Fermiovy hladiny vypočtená ze vztahu (68) vpravo

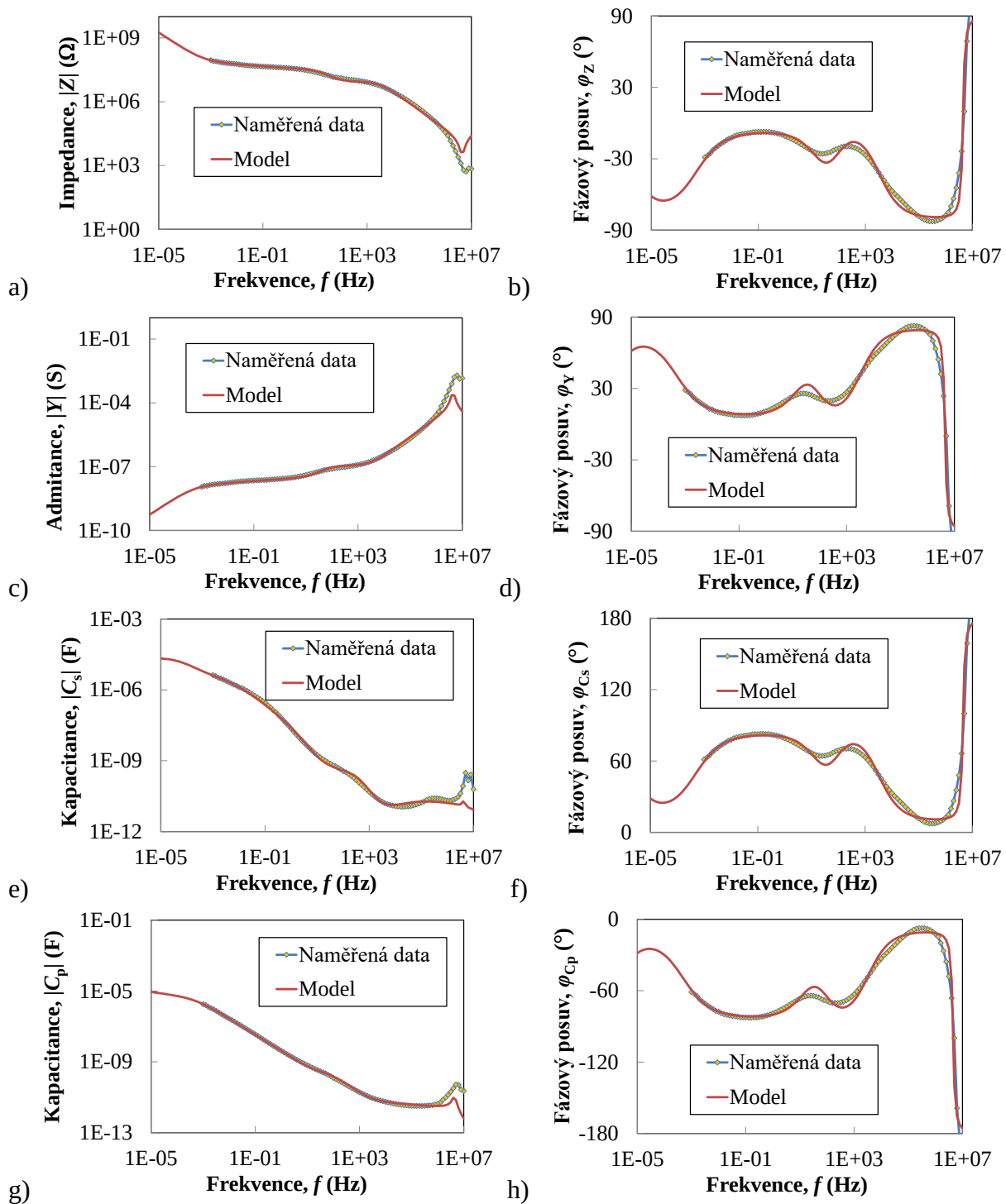
$$n_{f0} = N_{c,v} \exp\left(\frac{\Delta E_{F0}}{k_B T}\right) \text{ a } n_{t0} = N_t \exp\left(\frac{\Delta E_{F0} - \Delta E_t}{k_B T}\right). \quad (68)$$

Tab. 10: Výsledné parametry IL N04

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

8.3.2 Dielektrické vlastnosti

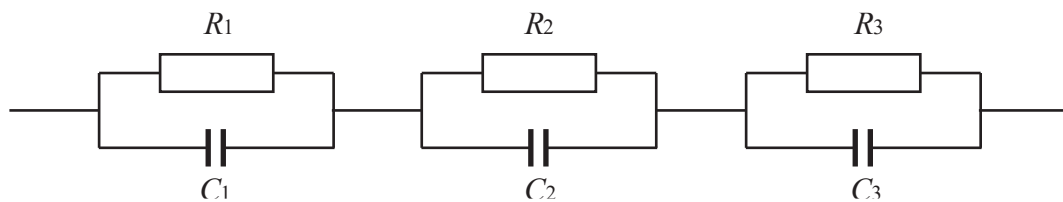
Pro vyhodnocení VA charakteristik je třeba znát hodnoty relativních permitivit studovaných iontových kapalin. Proto byla v dalším kroku měřena impedanční spektra všech iontových kapalin. V této části disertační práce je vyhodnoceno měření pro iontovou kapalinu N04, Na základě tvaru impedančních spekter (impedance/admittance $Z = 1/Y$, sériové a paralelní kapacitance: vztahy (39) a (40)) a jejich fázového posuvu $\varphi_Z = -\varphi_Y$, $\varphi_{Cs} = \varphi_Z + 90^\circ = -\varphi_{Cp}$, $\varphi_{Cp} = \varphi_Y - 90^\circ$) byl odhadnut ekvivalentní obvod popisující vlastnosti iontové kapaliny N04 (Obr. 98)



Obr. 98: Naměřené a namodelované závislosti a) modulu impedance, b) fázového posuvu impedance, c) modulu admittance, d) fázového posuvu admittance na frekvenci, e) modulu sériové kapacity, f) fázového posuvu sériové kapacity, g) modulu paralelní kapacity, h) fázového posuvu paralelní kapacity na frekvenci

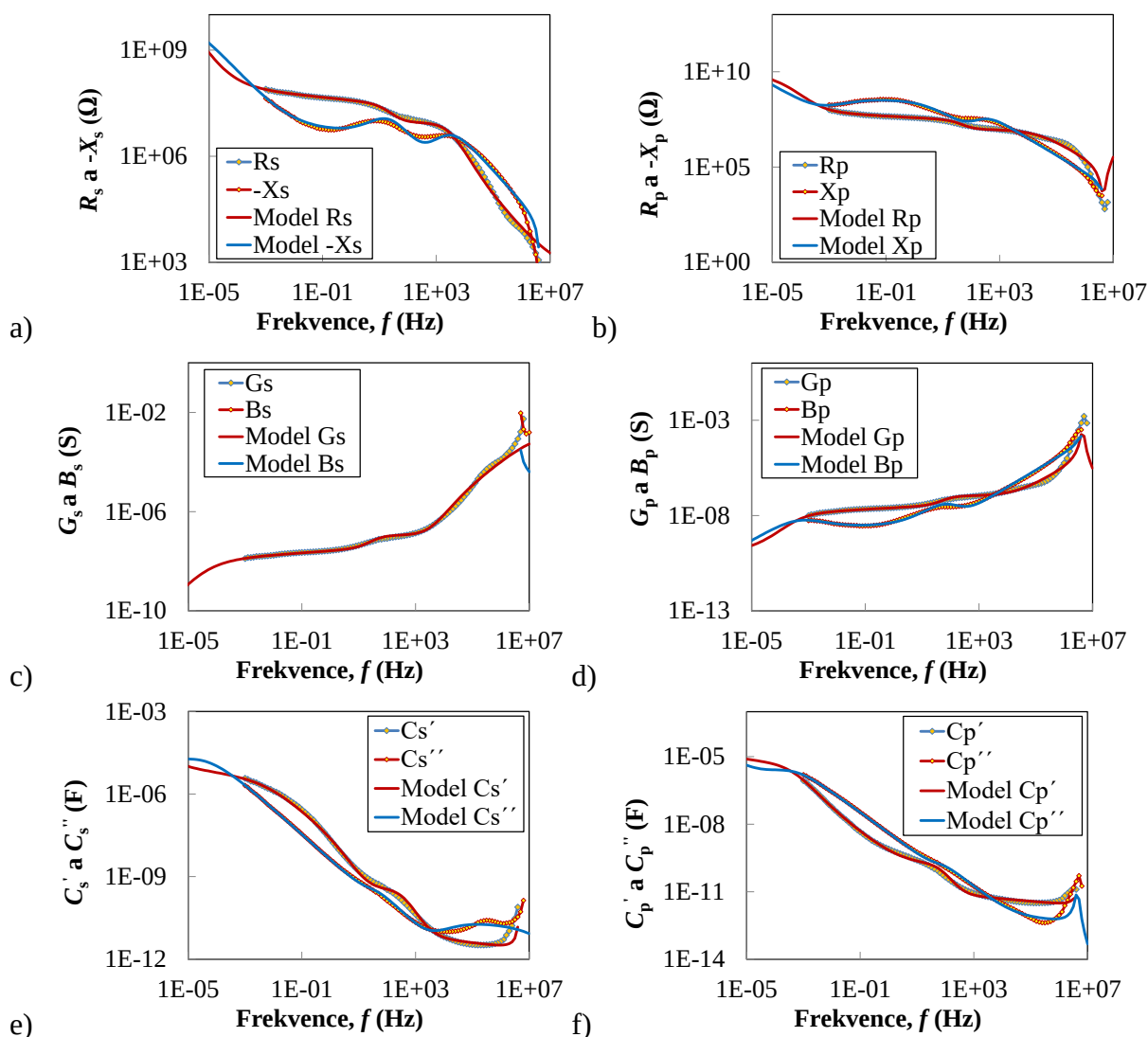
Následně byla provedena optimalizace parametrů náhradního obvodu tak, aby byla shoda ve všech zobrazených spektrálních závislostech: modulu impedance (Obr. 98a), a admittance (Obr. 98c), modulu sériové (Obr. 98e) a paralelní kapacity (Obr. 98g) a závislostech fázového posuvu impedance (φ_Z , Obr. 98b), admittance (φ_Y , Obr. 98d) sériové kapacity (φ_{C_s} ,

Obr. 98f) a paralelní kapacitance (φ_{Cp} , Obr. 98h) na frekvenci. Výsledný ekvivalentní obvod se nachází na Obr. 99.



Obr. 99: Zvolený ekvivalentní obvod pro IL N04

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

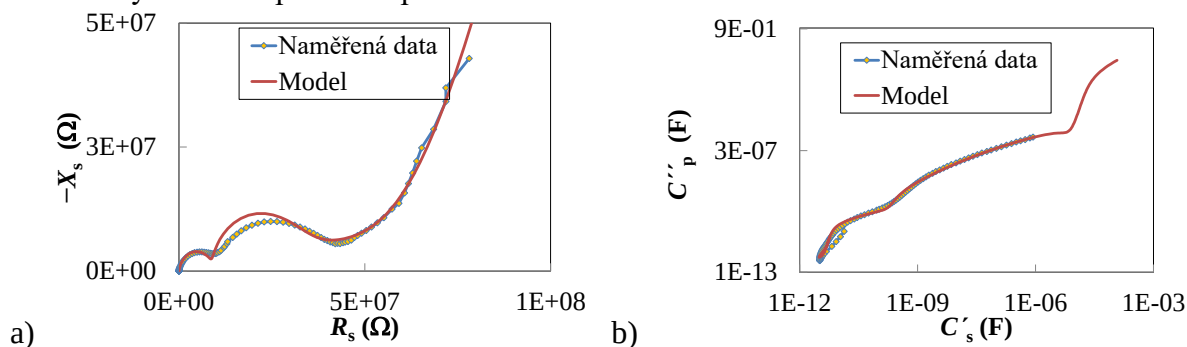


Obr. 100: Naměřené a namodelované závislosti: a) sériové rezistance a reaktance, b) paralelní rezistance a reaktance, c) sériové konduktance a susceptance na frekvenci, d) paralelní konduktance a susceptance na frekvenci, e) reálné a imaginární části sériové kapacity na frekvenci, f) reálné a imaginární části paralelní kapacity na frekvenci

Na Obr. 100 se nachází naměřené a optimální modelové závislosti sériové rezistance a reaktance (R_s a X_s byly vypočteny dle vztahu (35), Obr. 100a), paralelní rezistance a reaktance

(R_p a X_p), sériové konduktance a susceptance (G_s a B_s , Obr. 100c), paralelní konduktance a susceptance (G_p a B_p byly vypočteny dle vztahu (37), Obr. 100d), reálné a imaginární části sériové kapacity (C'_s a C''_s vypočítaných dle vztahů (39), Obr. 100e), reálné a imaginární části paralelní kapacity (C'_p a C''_p vypočítaných dle vztahů (40), Obr. 100f) na frekvenci.

Na Obr. 101 se nachází Cole-Cole diagramy, na Obr. 101a) zobrazené jako experimentální a modelová závislost sériové reaktance na sériové rezistanci, na Obr. 101b) pak experimentální a modelová závislost imaginární části kapacity na reálné části kapacity. Je patrné, že zvolený model odpovídá experimentálním datům.



Obr. 101: Cole cole diagramy

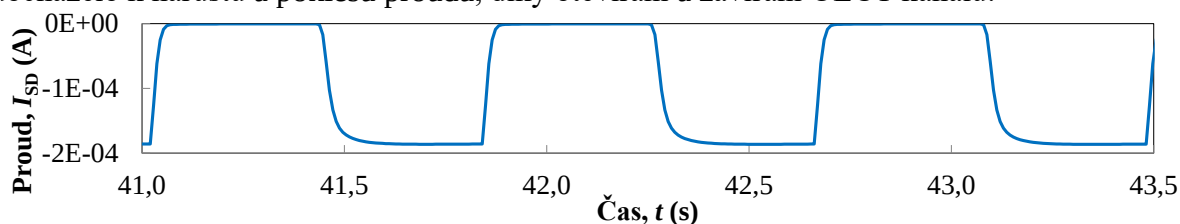
V Tab. 11 jsou uvedeny hodnoty všech tří RC členů s příslušnými parametry n (nachází se v závorce) pro iontovou kapalinu N04.

Tab. 11: Parametry ekvivalentního obvodu pro IL N04

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

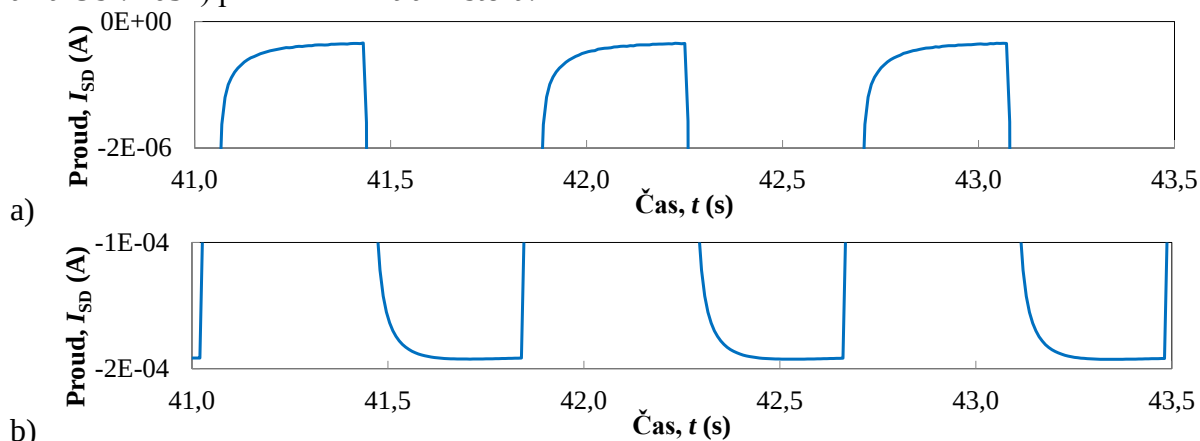
8.3.3 Tranzientní měření

Dále byla provedena tranzientní měření organického elektrochemického tranzistoru (OECT) na elektrodovém systému z Obr. 78. Tato měření se využívají ke stanovení rychlosti spínání a stanovení časových konstant. Nejprve byla provedena měření pro iontovou kapalinu N04. Vzorky byly napěťově spínány (0 V – 0,85 V) po dobu 0,4 s. Bylo změřeno 199 pulzů z důvodu degradace tranzistoru. Postup stanovení časových konstant byl diskutován v kapitole 7.3.2. Na Obr. 102 se nachází výřez závislosti proudu I_{SD} na čase. Vidíme, že během spínání docházelo k nárůstu a poklesu proudu, díky otevírání a zavírání OECT kanálu.



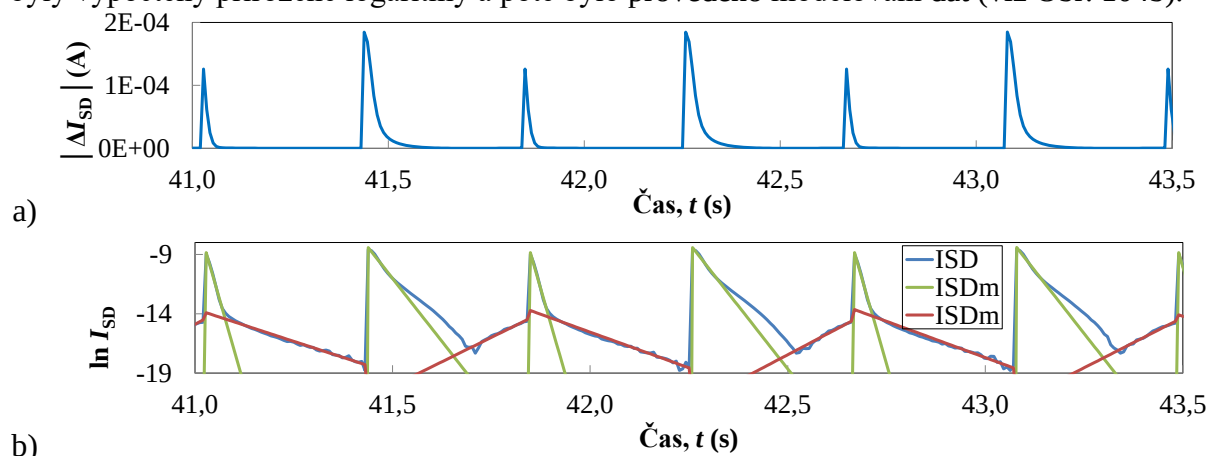
Obr. 102: Experimentální data pro OECT s IL N04

Na Obr. 103a) se pro větší názornost nachází výřez závislosti proudu I_{SD} pro zavírání a na Obr. 103b) pro otevírání tranzistoru.



Obr. 103: Experimentální data: a) pro zavírání a b) otevírání kanálu pro OECT s IL N04

Jak bylo popsáno v kapitole 7.3, pro určení časových konstant je nutné provést úpravu dat. Na Obr. 104a) se nachází závislost absolutní hodnoty změny proudu ($|\Delta I_{SD}|$) na čase, ze které byly vypočteny přirozené logaritmy a poté bylo provedeno modelování dat (viz Obr. 104b).

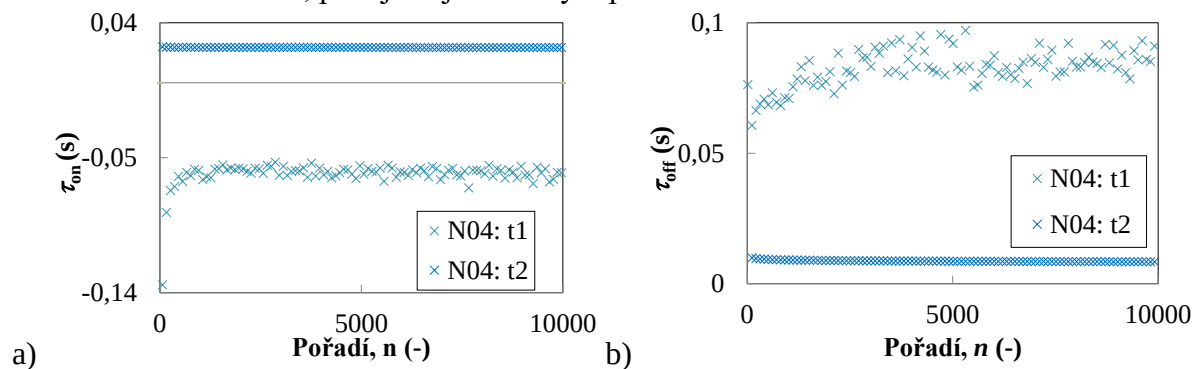


Obr. 104: a) závislost absolutní hodnoty změny proudu na čase, b) modelování dat

Z modelování experimentální závislosti je zřejmé (viz Obr. 104b), že během měření dochází ke dvěma procesům, jenž jeden je rychlý a druhý pomalý (rychlá a pomalá saturace). V případě některých iontových kapalin však dochází i k relaxaci, tedy snižování velikosti proudu, která převládá nad vlivem pomalé saturace. Potom tedy časovou konstantu pomalého procesu určuje pouze relaxace, která způsobuje, že je časová konstanta záporná (viz model m10). Hodnota časové konstanty pomalého procesu neovlivňuje celkový model. Je tomu tak, protože přísluší velmi nízkých hodnotám proudu I_{SD} .

Tyto děje byly namodelovány pomocí dvou RLC členů. V případě rychlé saturace jsou časové konstanty o jeden řád nižší než v případě pomalé saturace, resp. relaxace. Na Obr. 105 se též nachází srovnání časových konstant získaných pro otevřený a zavřený tranzistor. Pro OECT s IL N04 platí, že časové konstanty pro otevírání tranzistoru mají vyšší absolutní hodnotu, jedná se tedy o delší děj, než je tomu tak při jeho zavírání. Z Obr. 105a) je patrné, že hodnoty pomalých časových konstant pro otevírání kanálu tranzistoru jsou záporné, převládla zde tedy pomalá relaxace nad pomalou saturací. Při zavírání tranzistoru jsou obě

časové konstanty kladné, jedná se tedy o rychlou saturaci, následovanou saturací pomalou. Na Obr. 105 se nachází 200 pulsů, ze závislosti je zřejmé, že při počátečních spínání dochází k modifikaci materiálu, poté jsou již odezvy reprodukovatelné.



Obr. 105: Časové konstanty a) pro otevřený, b) pro zavřený tranzistor OECT s IL N04

9 VÝSLEDKY A DISKUZE

9.1 Charakterizace vybraných iontových kapalin

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

9.1.1 Volt-ampérové charakteristiky

Bylo provedeno měření VA charakteristik pro pět vybraných iontových kapalin pro kladnou polaritu napětí (0 V až 2 V, resp. 0 V až 5 V) a zápornou polaritu napětí (−1 V až 0 V, resp. −5 V až 0 V) přiloženého mezi zdrojovou a odtokovou elektrodu. Naměřená data byla vyhodnocena pomocí postupů uvedených v předchozích kapitolách (grafy experimentálních a modelových závislostí se nachází v kap. 13.2). V Tab. 12 se nachází shrnutí výsledků pro IL N01, N04, N09, N11 a N31 získaných předcházejícím postupem z měření při kladné polaritě přiloženého napětí U_{SD} , zatímco v Tab. 13 se nachází tyto veličiny získané z měření při záporné polaritě přiloženého napětí U_{SD} . Tloušťka L všech měřených vzorků byla 10^{-3} m, plocha S byla $4 \cdot 10^{-6}$ m², hodnota koncentrace delokalizovaných stavů N_f se nachází pro všechna měření v řádech 10^{24} m⁻³ a hodnota koncentrace stavů N_{cv} byla $3 \cdot 10^{24}$ m⁻³. Tyto výsledky jsou porovnány v následujících sloupcových grafech.

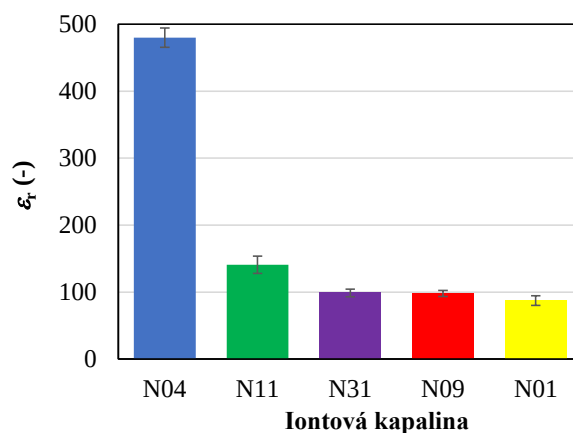
Tab. 12: Shrnutí výsledků získaných z VA charakteristik pro iontové kapaliny N01, N04, N09, N11, N31 pro kladnou polaritu

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

Tab. 13: Shrnutí výsledků získaných z VA charakteristik pro iontové kapaliny N01, N04, N09, N11, N31 pro zápornou polaritu

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

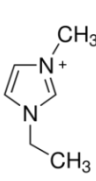
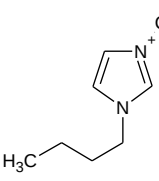
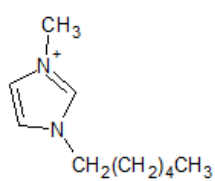
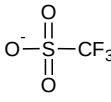
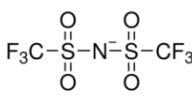
Pomocí metody impedanční spektroskopie byly určeny hodnoty relativních permitivit ϵ_r všech měřených iontových kapalin. Tyto hodnoty byly dále použity pro modelování VA charakteristik. Nejvyšší hodnotu ϵ_r měla iontová kapalina N04, iontové kapaliny N09 a N31 měly téměř totožnou hodnotu ϵ_r , nejnižší hodnotu měla ϵ_r IL N01 (viz Obr. 106).



Obr. 106: Srovnání hodnot relativní permitivity pro všechny měřené IL

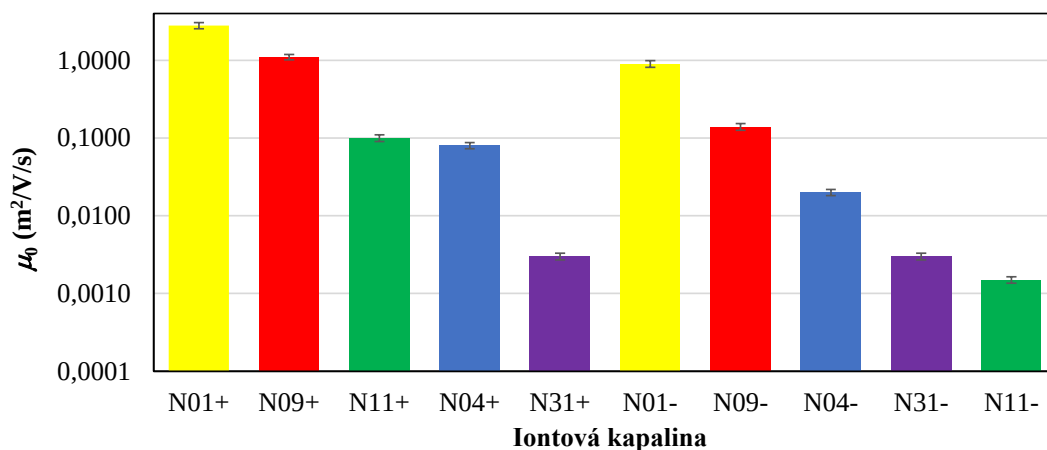
Na Obr. 107 se nachází srovnání hodnot mikroskopické pohyblivosti μ_0 pro všechny měřené iontové kapaliny pro obě polaritě přiloženého napětí U_{SD} . Při kladné polaritě napětí U_{SD} má nejvyšší hodnotu mikroskopické pohyblivosti IL N01 ($2,8 \text{ m}^2/\text{V/s}$), o trochu nižší hodnotu μ_0 má IL N09 ($1,1 \text{ m}^2/\text{V/s}$), iontové kapaliny N11 a N04 mají hodnotu μ_0 o řád nižší než předchozí iontové kapaliny ($0,1 \text{ m}^2/\text{V/s}$, resp. $0,08 \text{ m}^2/\text{V/s}$), zatímco IL N31 má hodnotu μ_0 ještě o dva řády nižší ($0,003 \text{ m}^2/\text{V/s}$) než IL N11 (tedy o tři řády nižší než IL N01 a N09). Lze tedy říct, že při kladné polaritě přiloženého napětí klesá pohyblivost nosičů náboje s rostoucí délkou alkylového řetězce navázaného na prvním atomu dusíku v molekule imidazoliového kationtu, což bylo pravděpodobně způsobeno větší molekulovou hmotností tohoto kationtu (molekulové hmotnosti jednotlivých anionů a kationů jsou uvedeny v Tab. 14).

Tab. 14: Molekulové hmotnosti kationtů a aniontů tvořící měřené iontové kapaliny

kation			
M	111	139	167
anion	BF_4^-		
M	156	149	280

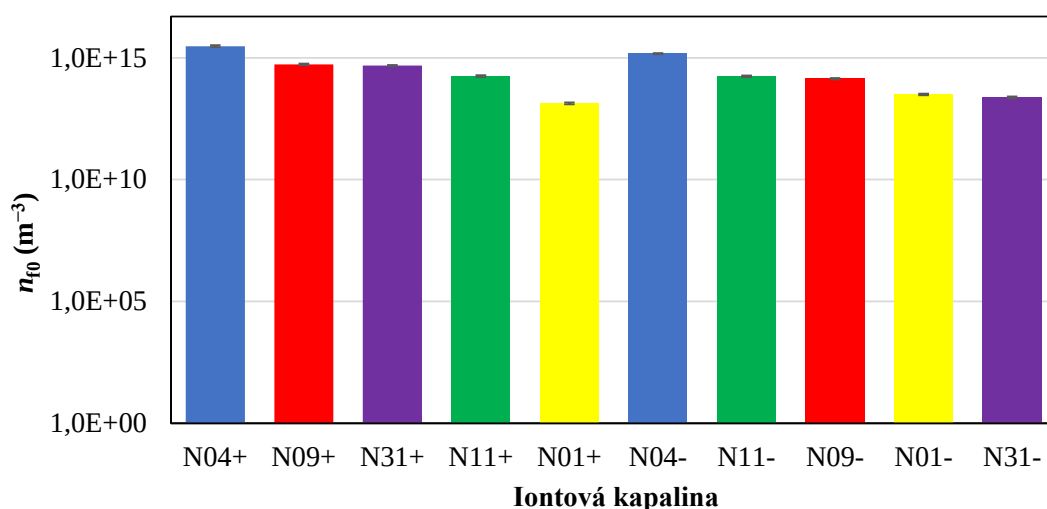
Při záporné polaritě napětí U_{SD} má nejvyšší hodnotu mikroskopické pohyblivosti opět N01. IL N09 má hodnotu μ_0 o necelý řád nižší než IL N01 ($0,14 \text{ m}^2/\text{V/s}$), IL N04 má o dva řády nižší hodnotu μ_0 ($0,02 \text{ m}^2/\text{V/s}$) než N01, zatímco iontové kapaliny N31 a N11 mají hodnotu μ_0 dokonce o tři řády nižší ($0,003 \text{ m}^2/\text{V/s}$, resp. $0,0015 \text{ m}^2/\text{V/s}$) než IL N01. Při záporné polaritě

se hodnoty pohyblivosti u všech iontových kapalin, s výjimkou N31, snížily. K tomuto snížení pravděpodobně došlo z důvodu odlišných interakcí mezi kationty a anionty v opačné polaritě přiloženého napětí. Opět lze říci, že pohyblivost klesá s rostoucí délkou alkylového řetězce navázaného na prvním atomu dusíku v molekule imidazoliového kationtu, avšak v případě N31, jež obsahuje hexylový řetězec, zůstala hodnota pohyblivosti stejná, tedy opačná polarita přiloženého napětí neměla v tomto případě žádný vliv na interakce mezi ionty. V případě IL N11 měla naopak změna přiloženého napětí velký vliv, došlo k výrazné změně pohyblivosti iontů, dané pravděpodobně zvýšenou interakcí mezi těmito ionty.



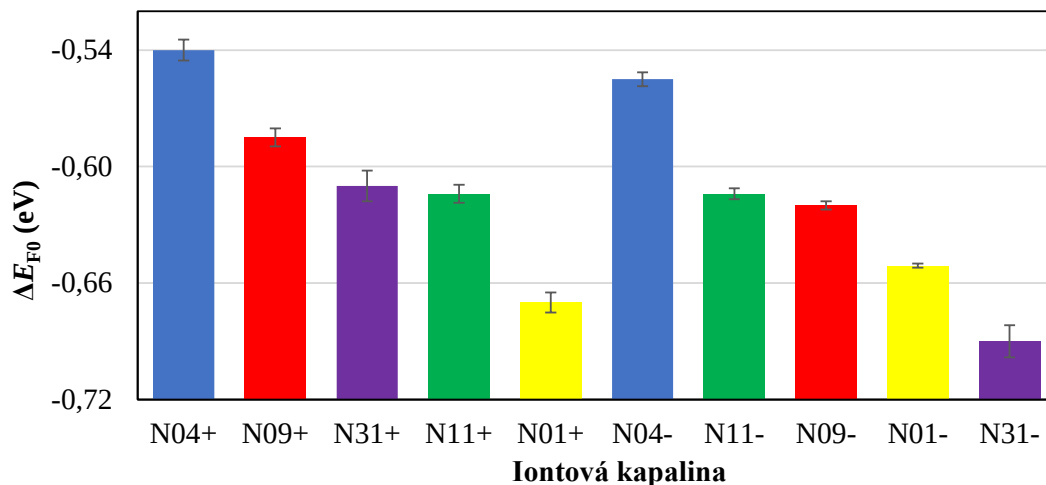
Obr. 107: Srovnání hodnot mikroskopické pohyblivosti pro všechny měřené IL

Na Obr. 108 se nachází srovnání hodnot koncentrace volných nosičů náboje n_{f0} za termodynamické rovnováhy pro obě polaritě přiloženého napětí U_{SD} . Při obou polaritách přiloženého napětí má nejvyšší hodnotu n_{f0} IL kapalina N04 (řádově 10^{15} m^{-3}), iontové kapaliny N09 a N11 v obou polaritách a N31 v kladné polaritě přiloženého napětí mají hodnoty n_{f0} v řádu 10^{14} m^{-3} , nejnižší hodnotu n_{f0} (v řádu 10^{14} m^{-3}) má pak v obou polaritách přiloženého napětí IL N01 a při záporné polaritě přiloženého napětí N31.



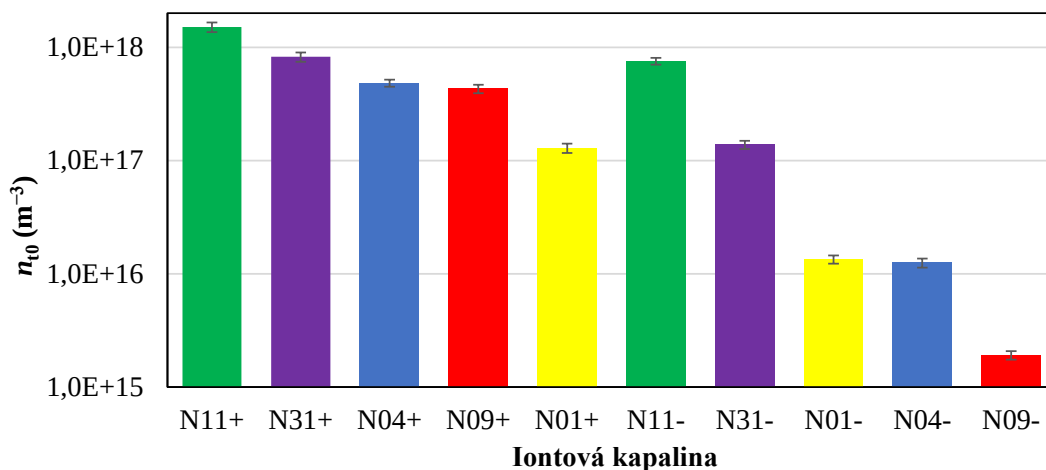
Obr. 108: Srovnání hodnot koncentrace volných nosičů náboje pro všechny měřené IL

Na Obr. 109 se nachází informace o poloze Fermiovy hladiny za termodynamické rovnováhy ΔE_{F0} pro všechny měřené IL pro obě polaritu přiloženého napětí U_{SD} . Je patrné, že v případě IL N11 ΔE_F hladiny nezávisela na polaritě napětí U_{SD} , v případě IL N01 a N04 poloha ΔE_F nabývala při kladném napětí U_{SD} nižších hodnot energie, zatímco v případě IL N04, N09 a N31 naopak byla poloha ΔE_F při vyšších hodnotách energie.



Obr. 109: Srovnání hodnot polohy Fermiovy hladiny pro všechny měřené IL

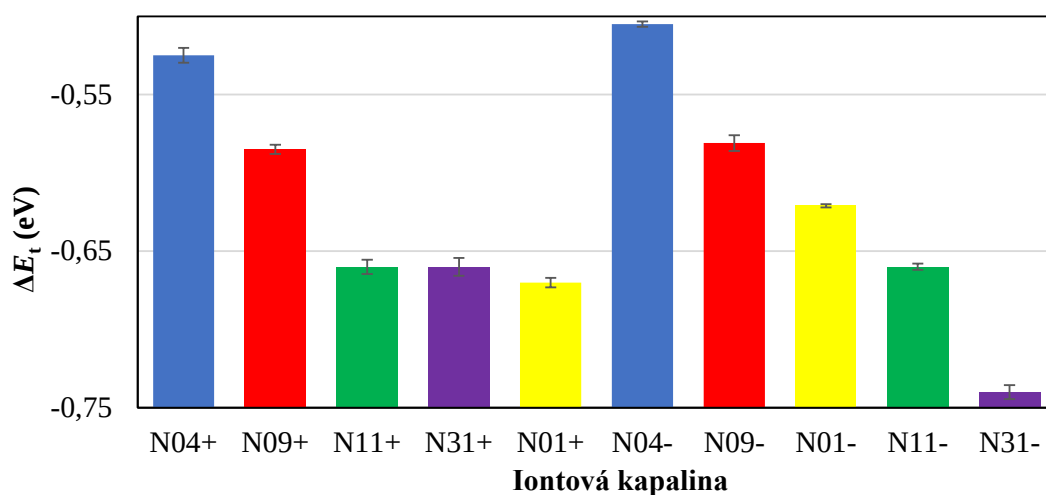
Na Obr. 110 jsou shrnuty koncentrace zachycených nosičů náboje za termodynamické rovnováhy n_{t0} . V případě všech měřených iontových kapalin je hodnota n_t vyšší při kladném přiloženém napětí. U iontových kapalin N11, N31 je při záporné polaritě přiloženého napětí hodnota n_{t0} nižší o půl řádu, u IL N01 a N04 o jeden řád a v případě IL N09 dokonce o dva řády. Nejvyšší hodnotu n_{t0} má při obou polaritách přiloženého napětí IL N11, nejnižší hodnotu n_{t0} má pak při kladné polaritě přiloženého napětí IL N01, při záporné polaritě přiloženého napětí pak IL N09.



Obr. 110: Srovnání hodnot koncentrace zachycených nosičů náboje pro všechny měřené IL

Ze srovnání hodnot pro polohu Fermiovy hladiny ΔE_F (Obr. 109) a polohu pastí ΔE_t (Obr. 111) je možné určit, zda se jedná o extrakci či injekci náboje. Také je možné určit, zda se past nachází přímo na Fermiově hladině, či zda je mělká nebo hluboká. V kladné polaritě

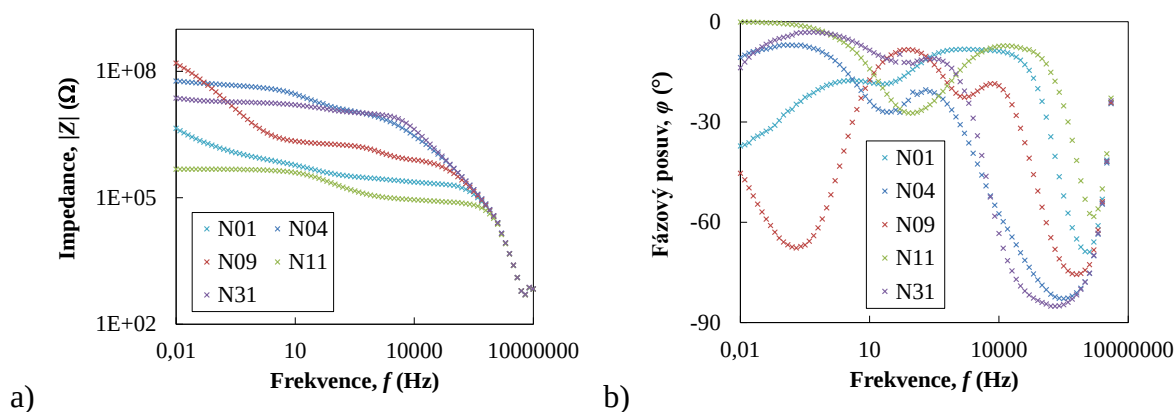
přiloženého napětí u iontových kapalin N04 a N09 a v obou polaritách u iontových kapalin N01, N11 a N31 se jedná o extrakci náboje. V případě záporné polarity přiloženého napětí u iontových kapalin N04 a N09 se jedná o injekci náboje. Tento závěr potvrzují i grafy s namodelovanými daty (viz příloha 13.2). Poloha energie pasti v obou polaritách přiloženého napětí je v nejvyšších hodnotách energie u IL N04, v nejnižších hodnotách energie při kladné polaritě je u IL N01 a při záporné polaritě pak u N31. Past se nachází na Fermiově hladině v případě kladné polarity přiloženého napětí u iontových kapalin N01 a N09. O mělkou past se jedné při kladné polaritě přiloženého napětí u IL N04, při záporné polaritě přiloženého napětí u iontových kapalin N01, N04, N09. O hlubokou past se jedné ve všech ostatních případech, tedy při obou polaritách přiloženého napětí u iontových kapalin N11 a N31.



Obr. 111: Srovnání hodnot polohy pasti pro všechny měřené IL

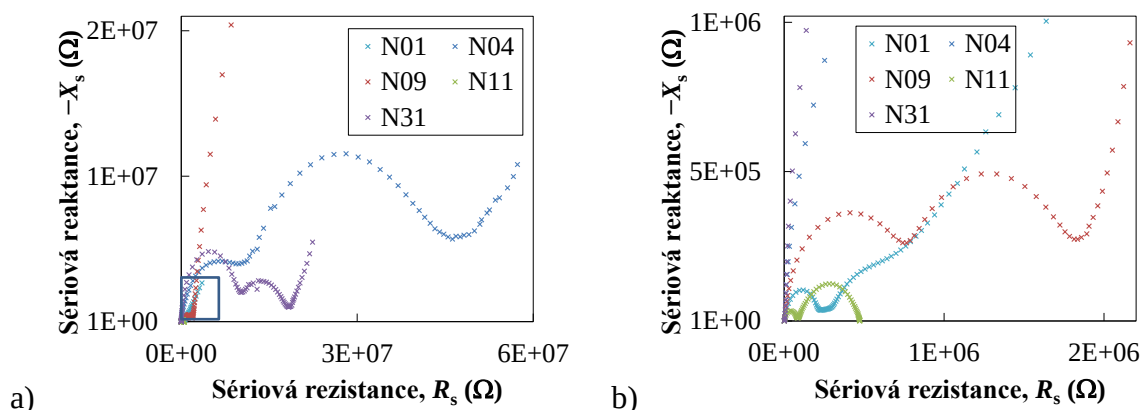
9.1.2 Impedanční spektroskopie

Byla změřena impedanční spektra iontových kapalin N01, N04, N09, N11 a N31. Na Obr. 112a) se nachází závislosti impedance na frekvenci pro všechny měřené iontové kapaliny. V okolí frekvence 10 MHz jsou závislosti totožné (ze závislosti fázového posuvu na frekvenci Obr. 112b), lze s jistotou usoudit, že se jedná o indukčnost měřicí aparatury. IL N09 (červená) dosahuje nejvyšších hodnot impedance, zatímco IL N11 (zelená) nejnižších. Závislost pro IL N11 dosáhla saturace. Na Obr. 112b) se nachází závislost fázového posuvu na frekvenci měření. Závislost pro IL N11 (zelená) obsahuje dvě maxima, kde u druhého (při nízkých frekvencích) dochází k saturaci. Zatímco závislosti pro IL N31, N04 a N09 (respektive fialová, tmavě modrá a tyrkysová) mají dvě maxima, u kterých ale nedochází k saturaci a hodnoty fázového posuvu při nižších frekvencích klesají ke kapacitnímu charakteru. Závislost pro IL N09 jako jediná nemá druhé maximum v nejnižších frekvencích, ale v řádech 10^2 Hz a při nejnižších frekvencích dochází k nárůstu hodnot fázového posuvu k odporovému charakteru. Závislost pro IL N01 (tyrkysová křivka) má první maximum (při vyšších frekvencích) složené ze dvou maxim, které jsou téměř totožné, dále má ještě třetí maximum a hodnota fázového posuvu při nejnižších frekvencích klesá.



Obr. 112: Závislost a) impedance, b) fázového posuvu na frekvenci

Na Obr. 113a) se nachází závislosti sériové reaktance na sériové rezistanci (Cole-Cole diagramy) pro všechny měřené iontové kapaliny. Je patrné, že závislosti pro IL N04 (tmavě modrá křivka) a IL N31 (fialová křivka) dosahují mnohem vyšších hodnot sériové reaktance než ostatní iontové kapaliny, proto byl změněn rozsah os tak, aby byly vidět i ostatní závislosti viz Obr. 113b). Pomocí Cole-Cole diagramů je možné odhadnout, že se ekvivalentní obvod pro IL N04, N09 a N31 bude skládat ze tří paralelních RC obvodů, zatímco ekvivalentní obvod pro IL N11 bude tvořen dvěma a pro IL N01 čtyřmi paralelními RC obvody.



Obr. 113: a) Cole-Cole diagram pro všechny měřené IL, b) výřez Cole-Cole diagramu pro IL N09, N11 a N31 (vpravo)

Naměřená data byla tedy namodelována pomocí prvků konstantní fáze (n_1 , n_2 , n_3 a n_4) a RC obvodů (R_1C_1 , R_2C_2 a R_3C_3 , v případě IL N01 R_4C_4), jejichž hodnoty, včetně časových konstant (τ_1 , τ_2 , τ_3 a τ_4) jsou uvedeny v následující tabulce (Tab. 15, v závorce jsou uvedeny hodnoty n). První část ekvivalentního obvodu byla přiřazena aniontům iontových kapalin, jak je patrné z Tab. 15, u iontové kapaliny číslo 4 je nejvyšší časová konstanta. Časové konstanty pro další kapaliny (N09, N11 a N31) jsou nižší, tyto iontové kapaliny obsahují ion BF_4^- .

Časové konstanty τ_2 pro IL N04 a N11 jsou řádově stejné, tyto dvě iontové kapaliny mají stejný kation (1-butyl-3-methylimidazolium), ale odlišný anion (viz Tab. 9), proto byl druhý člen ekvivalentního obvodu přiřazen kationtům.

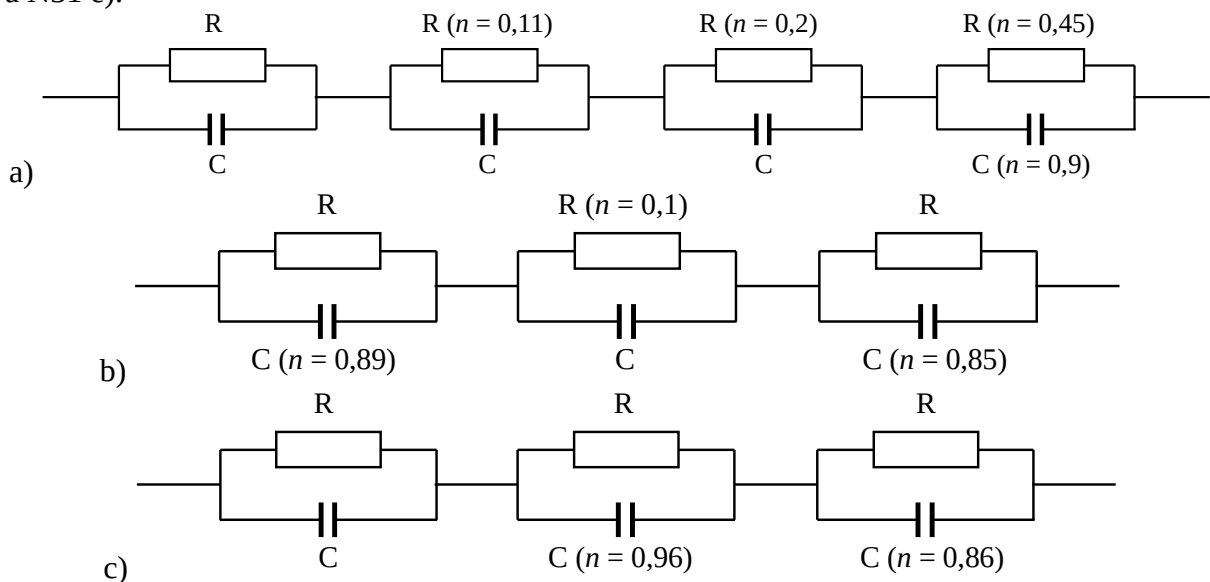
Třetí část ekvivalentního obvodu hovoří o interakci kation-anion. Časová konstanta τ_3 pro IL N04 je velmi velká, v případě IL N11 dokonce nedošlo ke vzniku třech RC členů. To je pravděpodobně dáno tím, že kation 1-butyl-3-methylimidazolium brání interakci s anionty.

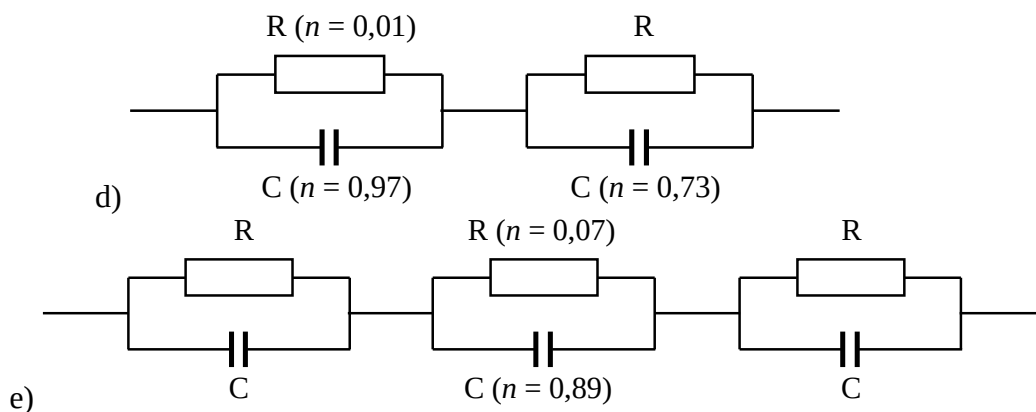
Čtvrtá část ekvivalentního obvodu se objevila pouze v případě iontové kapaliny N01. Tato kapalina má velmi objemný anion, proto v jejím případě dochází k jinému chování než v případě ostatních iontových kapalin.

Tab. 15: První část ekvivalentního obvodu (R_1C_1)

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

Na Obr. 114 se nachází ekvivalentní obvody pro měření IL (N01 a), N04 b), N09 c), N11 d) a N31 e).

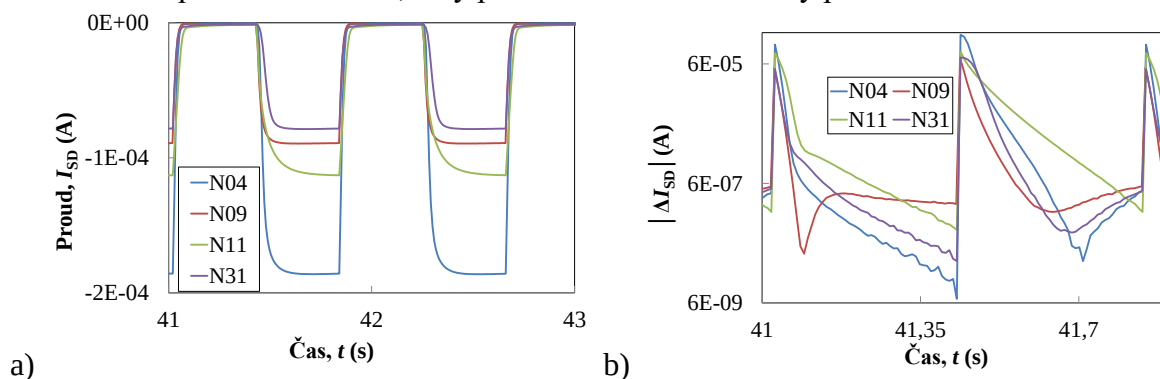




Obr. 114: Ekvivalentní obvod a) pro IL N01, b) pro IL N04, c) IL N09, d) pro IL N11, e) pro IL N31

9.1.3 Tranzientní měření

Bylo studováno spínání OECT tranzistorů (struktura na Obr. 78) při použití elektrolytů N04, N09, N11 a N31 (Tab. 9). Spínání bylo provedeno změnou napětí na řídicí elektrodě (0 V otevřený, 0,85 V zavřený). Byl studován vliv spínání jak na proud I_{SD} , tak na proud I_G a poté byly vypočteny spínací poměry a časové konstanty. Na Obr. 115a) se nachází experimentální data a na Obr. 115b) data upravená dle postupu uvedeném v kapitole 7.3.2. Z Obr. 115a) je patrné, že nejvyšších proudů dosahoval OECT s IL N04 (nejnižších OECT s IL N31). Ze závislosti přirozeného logaritmu proudu I_{SD} (Obr. 115b) se opět potvrzuje, že během měření dochází ke dvěma dějům s odlišnou časovou konstantou, tedy k rychlé a pomalé saturaci. Stejně tak je tomu i při otevírání tranzistoru s iontovou kapalinou N11. V případě otevírání tranzistorů s iontovými IL N04, N09 a N31 opět dochází k převládnutí pomalé relaxace nad pomalou saturací, tedy poklesu absolutní hodnoty proudu.



Obr. 115: a) Experimentální data, b) závislost přirozeného proudu I_{SD} na čase

V Tab. 16 jsou uvedeny hodnoty proudů I_{SD} : v otevřeném stavu (I_{SDon}), v zavřeném stavu (I_{SDoff}) a hodnoty spínacích poměrů (Switching Ratio, SR [135]) vypočítaných dle (69) pro všechny použité iontové kapaliny

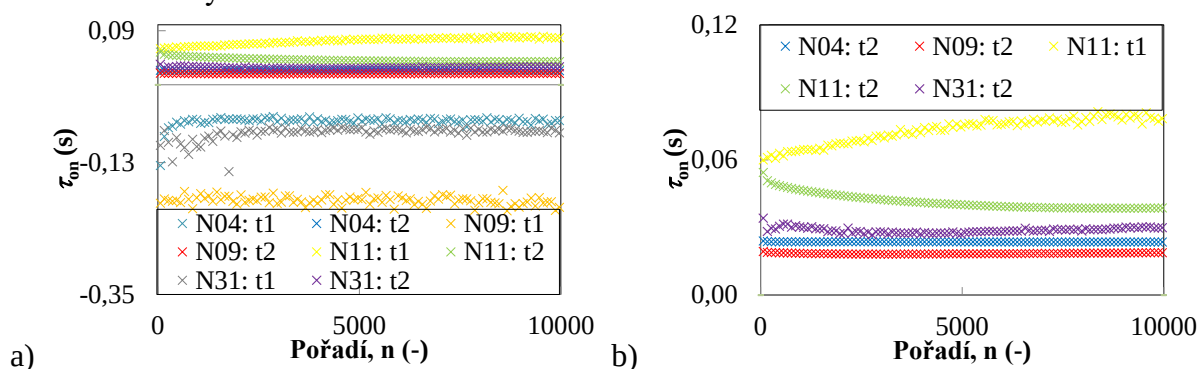
$$SR = \frac{I_{SDon}}{I_{SDoff}}. \quad (69)$$

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

Tab. 16: Hodnoty proudů a spínacích poměrů pro použité elektrolyty

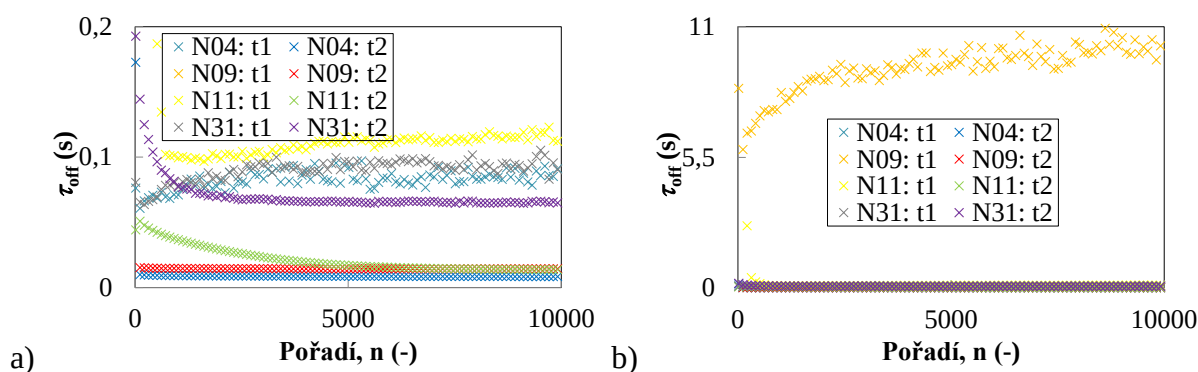
Iontová kapalina	I_{SDon} (A)	I_{SDoff} (A)	Spínací poměr (-)
N04	$-1,89 \cdot 10^{-4}$	$-3,29 \cdot 10^{-7}$	574,47
N09	$-9,01 \cdot 10^{-5}$	$-4,45 \cdot 10^{-7}$	202,47
N11	$-1,23 \cdot 10^{-4}$	$-5,28 \cdot 10^{-7}$	232,95
N31	$-7,88 \cdot 10^{-5}$	$-1,27 \cdot 10^{-6}$	62,05

Na Obr. 116a) se nachází závislosti časových konstanty pro otevírání OECT tranzistorů s vybranými elektrolyty pro všech 200 měřených pulsů. Časové konstanty τ_1 pro OECT s IL N04, N09 a N31 nabývají záporných hodnot (z důvodu převládnutí procesu relaxace nad pomalou saturací), zatímco τ_1 pro OECT s IL N11 a τ_2 pro všechny elektrolyty nabývají hodnot kladných. Z výřezu těchto závislostí (Obr. 116b) je patrné, že nejvyšších hodnot τ_2 dosahuje OECT s IL N11, nejnižších pak OECT s IL N09. Pouze u OECT s IL N11 nedochází k relaxaci při pomalém procesu. V případě OECT s iontovými kapalinami N04, N11 a N31 na začátku měření při otevírání tranzistoru docházelo k formování materiálu, pak až se hodnoty časových konstant ustálily.



Obr. 116: a) Závislost časových konstant na pořadí pro otevřený OECT, b) výřez této závislosti

Na Obr. 20a) se nachází závislost časové konstanty pro zavírání kanálu na pořadí pro všech 200 měřených pulsů, na Obr. 117b) je pak zobrazena tato závislost pro IL N09 a její časovou konstantu τ_1 . V zavřeném stavu jsou všechny časové konstanty kladné, potvrzuje se tím tedy to, že při zavírání kanálu nedochází k relaxaci, pouze ke dvěma saturacím: pomalé a rychlé. Nejvyšší časovou konstantu při zavírání tranzistoru má τ_1 při zavírání kanálu OECT s IL N09, OECT s IL N04 a N31 mají téměř stejné časové konstanty τ_1 . Časové konstanty τ_2 mají ustálenější hodnoty, nejvyšších hodnot nabývají pro OECT s IL N31, nejnižších pak pro OECT s iontovou kapalinou N04, OECT s IL N09 a N11 mají v ustáleném stavu konstantu (po ukončení formování materiálu) τ_2 totožnou. Ze závislosti je patrné, že i při zavírání kanálu docházelo na počátku měření k formování materiálu (tentokrát u všech použitých elektrolytů), později se opět hodnoty časových konstant opět ustálily.



Obr. 117: a) Závislost časových konstant na pořadí pro zavřený OEECT, b) výřez této závislosti

V Tab. 17 jsou uvedeny průměrné hodnoty časových konstant τ_1 a τ_2 (z konstantní části vzniklé po ukončení formování materiálů) pro všechny měřené elektrolyty. Jak již bylo patrné z Obr. 116 a Obr. 117, časové konstanty τ_1 při otevírání kanálu tranzistoru nabývají pro OEECT s IL N04, N09 a N31 záporných hodnot. Nejvyšší časovou konstantu τ_1 při zavírání kanálu má OEECT s IL N09, nejnižší pak OEECT s IL N04, která je téměř stejná jako τ_1 pro OEECT s IL N31. Časová konstanta τ_2 nabývá pouze kladných hodnot, při otevírání kanálu je nejvyšší pro OEECT s IL N11 a nejnižší pro OEECT s IL N09. Při zavírání kanálu dosahuje τ_2 nejvyšších hodnot pro OEECT s IL N31, zatímco pro OEECT s IL N09 a N11 jsou ustálené hodnoty τ_2 totožné. Ze zjištěných výsledků lze tedy vyvodit závěr, že se v případě OEECT s iontovými kapalinami N04, N09 a N11 odehrává rychlá saturace a pomalá relaxace, zatímco u OEECT N11 v otevřeném stavu dochází k rychlé a pomalé saturaci. Při zavírání tranzistoru vždy dochází k rychlé a pomalé saturaci.

Tab. 17: Průměrné hodnoty časových konstant pro měřené iontové kapaliny

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

10 ZÁVĚR

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

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

Pomocí metody impedanční spektroskopie byly změřeny dielektrické vlastnosti pěti iontových kapalin. Pro každou z nich byl pak vytvořen ekvivalentní obvod skládající se z různého počtu RC členů a prvků konstantní fáze. Z naměřených dat byla také určena hodnota dielektrické konstanty každé měřené iontové kapaliny, která byla potřeba k vyhodnocení volt-ampérových charakteristik. Ekvivalentní obvod pro iontovou kapalinu N11 se skládá ze dvou paralelních RC členů, pro iontové kapaliny N04, N09 a N31 se skládá ze tří paralelních RC obvodů a u iontové kapaliny N01 ze čtyř RC členů. První část ekvivalentního obvodu byla z důvodu hodnot časových konstant přiřazena τ_1 aniontům iontových kapalin, kde nejvyšší hodnotu časové konstanty měla IL N04, zatímco IL N09, N11 a N31 mají nižší časovou konstantu a odpovídající aniontu BF_4^- . Druhá část ekvivalentního obvodu byla přiřazena kationtům, neboť časové konstanty τ_2 pro IL N04 a N11 jsou řádově stejné, tyto dvě iontové kapaliny mají stejný kation (1-butyl-3-methylimidazolium), ale odlišný anion (viz Tab. 9). Třetí část ekvivalentního obvodu byla přiřazena interakcím mezi kationty a anionty. Časová konstanta τ_3 pro IL N04 je velmi velká, v případě IL N11 dokonce nedošlo ke vzniku třech RC členů. To je pravděpodobně dáno tím, že kation 1-butyl-3-methylimidazolium brání interakci s anionty. Iontová kapalina N01 má na rozdíl od ostatních měřených iontových kapalin velmi

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

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

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

11 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

Iontové kapaliny (materiály-zkratky, vzorce/metody)

(Au/NPS)	zlatá elektroda pokrytá nanočásticemi
BPA	bisfenol A
CE	kapilární elektroforéza (Capillary Electrophoresis)
CV	cyklická voltametrie (Cyclic Voltametry)
DABCO	1,4-diazabicyklo [2.2.2] oktan
ELISA	Enzyme-Linked Immuno Sorbent Assay
Fe ₃ O ₄	oxid železnato-železitý
GO	grafen oxid
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
IČ	infračervená spektroskopie
IL	iontová kapaliny (ionic liquid)
LSV	stejnoseměrná voltametrie (Linear Sweep Voltametry)
MA	maleinanhydrid
NMR	nukleární magnetická rezonance
PAMAM	dendrimer s pravidelně rozvětvenou strukturou
REE	prvky vzácných zemin (Rare-Earth Elements)
SILM	SLM s iontovou kapalinou (Supported Ionic Liquid Membrane)
SLM	nosná kapalná membrána (Supported Liquid Membrane)
TiO ₂ -SWCNT	oxid titaničitý s jedinstěnnými uhlíkovými nanotrubicemi
[AlCl ₄] ⁻	tetrachloroaluminát
[BCl ₄] ⁻	tetrachloroborát
[BF ₄] ⁻	tetrafluoroborát
[BMIM] ⁺	1-butyl-3-methylimidazolium
[(CH ₃) ₂ PO ₄] ⁻	dimethylfosfát
[CH ₃ SO ₄] ⁻	methylsulfát
[Cl] ⁻	chlorid
[COC ₂ mMOR] ⁺	4-(2-methoxyethyl)-4-methylmorpholinium
[COC ₂ mPIP] ⁺	1-(2-methoxyethyl)-1-methylpiperidinium
[DEP] ⁻	diethyl fosfát
[EMIM] ⁺	1-ethyl-3-methylimidazolium
[Hbet][Tf ₂ N]	betainium bis(trifluormethylsulfonyl)imidu
[HMIM] ⁺	1-hexyl-3-methylimidazolium
[I] ⁻	jodid
[OTf] ⁻	trifluoromethylsulfonát
[PF ₆] ⁻	hexafluorofosfát
[TFSI] ⁻	bis(trifluoromethylsulfonyl imid (zkráceně též bistriflorimid)

Tranzistory

Typy a elektrody:

D, G, S odtoková (Drain), řídící (Gate) a zdrojová elektroda (Source)

FET	unipolární tranzistor (Field Effect Transistor)
JFET	tranzistory s přechodovým hradlem (Junction FET)
MESFET	FET se Schottkyho p přechodem
MOSFET	FET se strukturou kov-oxid-polovodič
MOSFET-IK	FET se strukturou kov-oxid-polovodič s indukovaným kanálem
MOSFET-VK	FET se strukturou kov-oxid-polovodič s vodivým kanálem
MS	Mott-Schottky
OECT	organický elektrochemický tranzistor (Organic ElectroChemical Transistor)
OFET	organický plem řízený tranzistor (Organic Field-Effect Transistor)
OSC	organický polovodivý kanál (Organic SemiConductor)
OTFT	organický tenkovrstvý tranzistor (Organic Thin Film Transistor)
SB, SC a SE	zapojení se společnou bází, kolektorem a se společným emitorem
SD, SG a SS	zapojení se společnou odtokovou, řídicí a zdrojovou elektrodou
TFT	tenkovrstvé tranzistory s izolovaným hradlem (Thin Film Transistors)

Veličiny:

α, β, γ	proudový zesilovací činitel pro zapojení SB, SC a SE zesilovací činitel pro zapojení se společným emitorem
B, C, E	báze, kolektor, emitor
C_i, C^*	efektivní kapacitance řídicí elektrody, kapacita izolantu na řídicí elektrodě, volumetrická kapacitance
D, W	tloušťka aktivní vrstvy, šířka kanálu
g_m	transkonduktance
P (W), P_{Cmax}	výkon (watt), maximální kolektorová ztráta
p_0	počáteční hustota děr v aktivní vrstvě bez přiloženého napětí na G elektrodě
q	elektrický náboj
R (Ω), R_{SD} , R_{SG}	elektrický odpor (ohm), odpor mezi S a D, odpor mezi S a G
S	průřez vodiče
U_{BC} , U_{BE} a U_{CE}	napětí přiložené mezi bází a kolektor, emitor a bází a mezi emitor a kolektor
U_{CEmax} , U_p	maximální napětí mezi emitorem a kolektorem, prahové napětí
U_G , U_{SD}	napětí přiložené na G elektrodu, napětí přiložené mezi S a D elektrodu

Organické polovodiče v tenkovrstvých tranzistorech

Metody:

EKG	elektrokardiografie
PE-CVD	plazmové chemické depozice z plynné fáze
PE-CVS	plazmová chemická depozice par

Materiály:

$\alpha 6T$	α -sexithiofen
BSA	modifikován hovězí sérový albumin
CADETA	diethylentriamin s kyselinou citrónovou
CYTOP	cyklizovaný-perfluoropolymer
C6TFT	oligofluorenový derivát

C12FTTF	oligofluorenový derivát
DDFTTF	5,5'-bis-(7-dodecyl-9H-fluoren-2-yl)-2,2'-bithiofen
DETA	diethylentriamin
DH α 6T	α,ω -dihexyl- α -hexathiofen
EG	ethylen glykol
NMP	N-methyl-2-pyrrolidonem
NTCDA	1,4,5,8-naftalen-tetrakarboxydianhydrid
PANI	polyanilin
PBS	fosfátový pufr
PDTT	poly(4,4'-didecylbithiofen-co-2,5-thieno[2,3-b]thiofen
PEDOT:PSS	poly(3,4-ethylendioxythiofen):poly(styren sulfonát)
PFDMCH	perfluor-1-3-dimethyl cyklohexan
PGlu	poly(glutamová kyselina)
PIBMA	polyisobutylmetakrylát
PIL	protická iontová kapalina
PL, PM	fosfolipidová dvojvrstva, fialová membránová tenká vrstva
PNA	peptidová nukleová kyselina
PPy	polypyrol
poly-DPOT	poly-(3,3''-dipentoxy-2,2':5',2''-terthiofen)
poly-DT	poly-(3,3''-didodecyl-2,2':5',2''-terthiofen)
PTAA	polytriarylamin
P3AT	poly(3-alkylthiofen)
P3HT	poly(3-hexyl thiofen)
P3MT	poly(3-methylthiofen)
RFID	radiofrekvenční identifikátor
rGO	redukovaný grafen oxid
SA	streptavidinová proteinová vrstva
SBP	sulfátově vázaný protein
TCNQ	7,7,8,8-tetrakyanochinodimetan

Chemické vzorce:

Fe(CN) $_6^{3+}$	hexakvanoferát (III)
IrCl $_6^{2-}$	hexachloroiridát
CuPC	ftalokyanid mědi
Ru(NH $_3$) $_6^{2+}$	hexaamin ruthenium
[C $_6$ H $_5$ OCOO] $^-$	2-hydroxybenzoát
[CH $_3$ COO] $^-$	acetát
[DCA] $^-$	dikyanoamid
[DEME] $^+$	N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-metoxyethyl)amonium
[DMIM] $^+$	1-decyl-3-methylimidazolium
[ESO $_4$] $^-$	ethylsulfonát
[MeOSO $_3$] $^-$	methylsulfát
[MTEOA] $^+$	tris(3-hydroxyethyl)-methylamonium
[n-Bu $_4$ N]ClO $_4$	tetrabutylammonium perchlorátu

[OMIM] ⁺	1-methyl-3-oktylimidazolium
[OSO ₄] ⁻	oktylsulfát
[OTMP] ⁺	1-oktyl-2,3,4-trimethylpyrazolium
[PP ₁₃] ⁺	N-methyl-N-propylpiperidinium
[P ₁₃] ⁺	N-methyl-N-propylpyrrolidinium
[TCM] ⁻	trikyanomethanidin
[TEPP] ⁺	tri-N-ethylpentylfosfonium

Ostatní:

dsDNA, ssDNA	dvouvláknová a jednovláknová DNA
EDL	elektrická dvojvrstva
EMA	Electrical Measurement Analyser
HH, HT	vazba hlava a hlava (Head to Head), vazba hlava-pata (Head to Tail)
HOMO, LUMO	nejvyšší molekulový orbital, nejnižší molekulový orbital
OPVC	organický fotovoltaiický článek (Organic Photo Voltaic Cells)
PVP	polovodivý polymer
SCE	standardní kalomelová elektroda

Substrátové materiály pro tenkovrstvé tranzistory

Metody:

AFM	mikroskop atomárních sil (Atomic Force Microscope)
OLED	organická světlo-emitující dioda (Organic Light-Emitting Diode)
SiP	metoda System in Package
STM	řádkovací tunelový mikroskop (Scanning Tunneling Microscope)

Materiály:

FTO, ITO	fluorem dopovaný oxidu cínu (Fluorine-doped Tin Oxide), indium tinoxide
PDMS	polydimethyl siloxan
PEN, PET	polyethylen naftalát, polyethylen tereftalát
PI	polyimid
PLA, PLGA	kyselina polymléčná (PolyLactic Acid), poly(L-laktid-co-glykolid)
PVA	poly(vinyl alkohol)

Elektrické vlastnosti metody/veličiny (model DOS, metody, proud experiment)

Metody:

SCLC	proud omezený prostorovým nábojem
TMSCLC	metoda teplotně modulovaných proudů omezených prostorovým nábojem
V-A	volt-ampérové

Veličiny:

a, α	rozměr vzorku ve směru osy z, teplotní součinitel odporu
B	vektor magnetické indukce
C_c, C_v	konstanta vodivostního/valenčního pásu
δ	tloušťka difúzní vrstvy, Dirackův impuls
$D, D_n, \mathbf{D}$	difúzní koeficient, difúzní koeficient pro elektrony, vektor elektrické indukce

dE_F	posun kvazi-Fermiovy hladiny
div, grad	divergence, gradient
$e, \mathbf{E}, E$ (J)	náboj, vektor intenzity elektrického pole, energie (joule)
E_a, E_d, E_{SD}	aktivační a dominantní energie, intenzita elektrického pole mezi S a D
E_c, E_v, E_g	energie hrany vodivostního a valenčního pásu, Gaussovo rozdělení
E_t, E_{tc}, E_{tv}	dvojexponenciální rozdělení, energie pasti, exponenciální chvost vodivostního a valenčního pásu
E_x, E_y, E_z	elektrický potenciál ve směru osy x, y a z
$\Delta E_t, \Delta E_F, \Delta E_{F0}$	poloha pasti a Fermiovy hladiny/za termodynamické rovnováhy
$g_c, g_v, g_g,$	hustota stavů vodivostního a valenčního pásu, Gaussova rozdělení
g_t, g_{tc}, g_{tv}	hustota stavů dvojexponenciálního rozdělení, exponenciálního chvostu vodivostního a valenčního pásu
$h, \mathbf{H}$ a $h(E)$	Planckova konstanta, vektor intenzity magnetického pole, hustota stavů
j	imaginární jednotka
k_B	Boltzmanova konstanta
L	vzdálenost, tloušťka vzorku, délka kanálu
l, l_D	tloušťka vrstvy, difúzní hloubka
m	strmost závislosti proudu na napětí
m_e^*, m_h^*	efektivní hmotnost elektronů, efektivní hmotnost děr
μ, μ_n, μ_p	pohyblivost nosičů náboje, pohyblivost elektronů, děrová pohyblivost
μ_d, μ_0	driftová pohyblivost elektronů, mikroskopická pohyblivost,
μ_r, μ_0	relativní permeabilita, permeabilita vakua
n_f, n_t, n_s, n_{s0}	koncentrace volných a zachycených nosičů náboje, celková koncentrace nosičů náboje, koncentrace nosičů za termodynamické rovnováhy
N_t, N_v, N_c, N_f	efektivní koncentrace zachycených stavů, děr ve valenčním pásu/ elektronů ve vodivostním pásu, efektivní koncentrace volných stavů
p_f, p_t	koncentrace volných děr, koncentrace zachycených děr
ρ, ρ_n	hustota volného elektrického náboje, hustota volných elektronů
σ	elektrická vodivost, disperzní parametr Gaussova rozdělení
σ_n	měrná elektrická vodivost (elektronová)
SR	spínací poměr (Switching Ratio)
T_c, T_v a T_t	teplota chvostu vodivostního/valenčního pásu (strmost), strmost dvojexponenciálního rozdělení
t_{ON}, t_{OFF}	čas nutný k dosažení 90% (resp, 10%) I_{SD} pro plně zapnutý/vypnutý OEET
U (V)	elektrické napětí (volt)
V	elektrický potenciál
Δ, ∇	Laplaceův operátor, matematický diferenciální operátor nabla
Θ	faktor záchyty elektronů v pastech
Proud:	
AC, DC	střídavý proud (Alternating Current), stejnosměrný proud (Direct Current)
i, I (A), I_0	vektor proudové hustoty, elektrický proud (ampér), počáteční proud
I_B, I_C, I_E, I_{Cmax}	proud tekoucí bází, kolektorem a emitorem, maximální kolektorový proud
I_{DG}, I_{GS}, I_{SD}	proud tekoucí mezi D a G, mezi G a S, mezi S a D elektrodami

i, j a k	jednotkové vektory
j_c, j_d, j_p, j_n, j_v	vektor hustoty celkového, difúzního, posuvného, driftového a vodivostního (kondukčního) proudu
j_s, j_{SD}	střední hustota proudu v kanálu, proudová hustota mezi elektrodami SD

Dielektrické vlastnosti (parametry modelu, označení modelu)

Tvorba ekvivalentního obvodu:

CEC	typ reakce chemická-elektrochemická-chemická
CPE	prvek konstantní fáze (Constant-Phase Element)
FLW, FSW	Warburg pro difúzi po celé délce (Finite Length Warburg), omezený prostor pro interkalační iont (Finite Space Warburg)
GC, GQ, GQC	model základního paralelního obvodu, nejjednoduššího paralelního obvodu s disperzním prvkem a obvodu s disperzním prvkem a kondenzátorem
n	parametr určující disperzi

Parametry modelu:

B_C, B_L, B_p a B_s	kapacitní část, indukční část susceptance, paralelní a sériová susceptance
C_p, C_p', C_p''	paralelní kapacita, reálná a imaginární část paralelní kapacity
C_s, C_s', C_s''	sériová kapacita, reálná a imaginární část sériové kapacity
$\varepsilon, \varepsilon', \varepsilon_r, \varepsilon_0$	dielektrická konstanta, dielektrická ztráta, relativní permitivita, permitivita vakua
f (Hz), φ_Z a φ_Z	frekvence (hertz), fázový posuv impedance a admitance
G, G_p, G_s	elektrická vodivost, paralelní a sériová konduktance
L (H)	indukčnost (henry)
R_s, R_p, X_s a X_p	sériová a paralelní rezistence, sériová a paralelní reaktance
ω	úhlová frekvence
X_C a X_L	kapacitní a indukční část reaktance
Y_G, Y_O, Y_T, Y_W	Gerischerova, FLW, FSW a Warburgova admitance
Y_p (S), Y_s, Q	paralelní a sériová admitance (siemens), admitance CPE
Z_G, Z_O, Z_T, Z_W	Gerischerova, FLW, FSW a Warburgova impedance
Z_p a Z_s (Ω)	paralelní a sériová impedance (ohm)

Použité iontové kapaliny

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

12 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] AZIZI, Najmedin, Masumeh ABDOLI-SENEJANI a Faezeh ABBASI, 2016. An efficient Brønsted–Lewis acidic ionic liquid catalyzed tetrahydropyranylation of alcohols. *Tetrahedron Letters* [online]. **57**(45), 5009-5011 [cit. 2018-06-11]. DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.09.099. ISSN 00404039. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040403916312928>
- [2] DING, Ji-Cai, Guo-Chao XU, Rui-Zhi HAN a Ye NI, 2016. Biobutanol production from corn stover hydrolysate pretreated with recycled ionic liquid by *Clostridium saccharobutylicum* DSM 13864. *Bioresource Technology* [online]. **199**, 228-234 [cit. 2018-06-11]. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.07.119. ISSN 09608524. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852415011426>
- [3] YI, Zhihui, Giovanniantonio NATALE, Prajwal KUMAR, et al., 2015. Ionic liquid–water mixtures and ion gels as electrolytes for organic electrochemical transistors. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. **3**(25), 6549-6553 [cit. 2018-06-13]. DOI: 10.1039/C5TC00712G. ISSN 2050-7526. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TC00712G>
- [4] PLEŠNÍKOVÁ, 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.. [cit. 2019-04-27]
- [5] KALLA, Reddi Mohan Naidu, Jaehwa LIM, Jaeyeong BAE a Il KIM, 2017. Sulfated choline ionic liquid-catalyzed acetamide synthesis by grindstone method. *Tetrahedron Letters* [online]. **58**(16), 1595-1599 [cit. 2018-06-11]. DOI: 10.1016/j.tetlet.2017.03.023. ISSN 00404039. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040403917303222>
- [6] Change of hydrogen bonding structure in ionic liquid mixtures by anion type, 2018. *The Journal of Chemical Physics* [online]. **148**(19), 193827- [cit. 2018-06-11]. DOI: 10.1063/1.5010067. ISSN 0021-9606. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.5010067>
- [7] MATTHEWS, Richard P., Ignacio J. VILLAR-GARCIA, Cameron C. WEBER, Jeraime GRIFFITH, Fiona CAMERON, Jason P. HALLETT, Patricia A. HUNT a Tom WELTON, 2016. A structural investigation of ionic liquid mixtures. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. **18**(12), 8608-8624 [cit. 2022-09-20]. ISSN 1463-9076. Dostupné z: doi:10.1039/C6CP00156D
- [8] OHNO, Hiroyuki, c2011. *Electrochemical aspects of ionic liquids*. Second edition. Hoboken, N.J.: Wiley. ISBN 978-0-470-64781-3.
- [9] HANDY, Scott T., *Ionic liquids – classes and properties*, Intech, ISBN 978-953-307-634-8.
- [10] NGO, Helen L, Karen LECOMPTE, Liesl HARGENS a Alan B MCEWEN, 2000. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta* [online]. 357-358, 97-102 [cit. 2018-06-24]. DOI: 10.1016/S0040-6031(00)00373-7. ISSN 00406031. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603100003737>
- [11] MAGHARI, Ali, Fatemeh ZIAMAJIDI a Elham PASHAEI, 2014. Thermophysical properties of alkyl-imidazolium based ionic liquids through the heterosegmented SAFT-

- BACK equation of state. *Journal of Molecular Liquids* [online]. **191**, 59-67 [cit. 2018-06-24]. DOI: 10.1016/j.molliq.2013.11.017. ISSN 01677322. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732213003899>
- [12] Methyl Acrylate. *Merck* [online]. [cit. 2022-11-07]. Dostupné z: https://www.merckmillipore.com/CZ/cs/product/Methyl-acrylate,MDA_CHEM-800841
- [13] HILLESHEIM, Patrick C., Shannon M. MAHURIN, Pasquale F. FULVIO, Joshua S. YEARY, Yatsandra OYOLA, De-en JIANG a Sheng DAI, 2012. Synthesis and Characterization of Thiazolium-Based Room Temperature Ionic Liquids for Gas Separations. *Industrial Engineering Chemistry Research* [online]. **51**(35), 11530-11537 [cit. 2018-06-24]. DOI: 10.1021/ie3015632. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie3015632>
- [14] YUAN, Jiayin, David MECERREYES a Markus ANTONIETTI, 2013. Poly(ionic liquid)s: An update. *Progress in Polymer Science* [online]. **38**(7), 1009-1036 [cit. 2018-06-24]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.04.002. ISSN 00796700. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670013000361>
- [15] DEYAB, M.A., 2018. Ionic liquid as an electrolyte additive for high performance lead-acid batteries. *Journal of Power Sources* [online]. **390**, 176-180 [cit. 2019-04-22]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.053. ISSN 03787753. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775318303963>
- [16] CICHOWSKA-KOPCZYŃSKA, Iwona, Monika JOSKOWSKA, Bartosz DEBSKI, Robert ARANOWSKI a Jan HUPKA, 2018. Separation of toluene from gas phase using supported imidazolium ionic liquid membrane. *Journal of Membrane Science* [online]. **566**, 367-373 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.08.058. ISSN 03767388. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037673881831322X>
- [17] GARCÍA, Silvia, Marcos LARRIBA, Julián GARCÍA, José S. TORRECILLA a Francisco RODRÍGUEZ, 2011. Liquid-Liquid Extraction of Toluene from Heptane Using 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data* [online]. **56**(1), 113-118 [cit. 2022-09-07]. ISSN 0021-9568. Dostupné z: doi:10.1021/je100982h
- [18] HANKE, C.G., A. JOHANSSON, J.B. HARPER a R.M. LYNDEN-BELL, 2003. Why are aromatic compounds more soluble than aliphatic compounds in dimethylimidazolium ionic liquids? A simulation study. *Chemical Physics Letters* [online]. **374**(1-2), 85-90 [cit. 2022-09-07]. ISSN 00092614. Dostupné z: doi:10.1016/S0009-2614(03)00703-6
- [19] MARCINIAK, Andrzej a Michał WLAZŁO, 2012. Activity coefficients at infinite dilution and physicochemical properties for organic solutes and water in the ionic liquid 4-(2-methoxyethyl)-4-methylmorpholinium bis(trifluoromethylsulfonyl)-amide. *The Journal of Chemical Thermodynamics* [online]. **47**, 382-388 [cit. 2022-09-20]. ISSN 00219614. Dostupné z: doi:10.1016/j.jct.2011.11.021
- [20] MARCINIAK, Andrzej a Michał WLAZŁO, 2012. Activity coefficients at infinite dilution and physicochemical properties for organic solutes and water in the ionic liquid 1-(2-methoxyethyl)-1-methylpiperidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)-amide. *The Journal of Chemical Thermodynamics* [online]. **49**, 137-145 [cit. 2022-09-20]. ISSN 00219614. Dostupné z: doi:10.1016/j.jct.2012.01.019
- [21] HOJJATI-NAJAFABADI, Akbar, Sadegh SALMANPOUR, Fatih SEN, Padideh Naderi ASRAMI, Majid MAHDAVIAN a Mohammad A. KHALILZADEH, 2022. A

- Tramadol Drug Electrochemical Sensor Amplified by Biosynthesized Au Nanoparticle Using Mentha aquatic Extract and Ionic Liquid. *Topics in Catalysis* [online]. **65**(5-6), 587-594 [cit. 2022-09-08]. ISSN 1022-5528. Dostupné z: doi:10.1007/s11244-021-01498-x
- [22] PANCHAL, Balaji, Zheng ZHU, Shenjun QIN, et al., 2022. The current state applications of ethyl carbonate with ionic liquid in sustainable biodiesel production: A review. *Renewable Energy* [online]. **181**, 341-354 [cit. 2022-09-08]. ISSN 09601481. Dostupné z: doi:10.1016/j.renene.2021.09.062
- [23] GARKANI NEJAD, Fariba, Iran SHEIKHSHOAIE a Hadi BEITOLLAHI, 2022. Simultaneous detection of carmoisine and tartrazine in food samples using GO-Fe₃O₄-PAMAM and ionic liquid based electrochemical sensor. *Food and Chemical Toxicology* [online]. **162**, 1-11 [cit. 2022-09-13]. ISSN 02786915. Dostupné z: doi:10.1016/j.fct.2022.112864
- [24] KIAYI, Zahra, Tayebe Bagheri LOTFABAD, Amir HEIDARINASAB a Fereshteh SHAHCHERAGHI, 2019. Microbial degradation of azo dye carmoisine in aqueous medium using *Saccharomyces cerevisiae* ATCC 9763. *Journal of Hazardous Materials* [online]. **373**, 608-619 [cit. 2022-09-13]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2019.03.111
- [25] AL-SHABIB, Nasser Abdulatif, Javed Masood KHAN, Mohd Shahnawaz KHAN, Mohd Sajid ALI, Abdulrahman M. AL-SENAIDY, Mohammad A. ALSENAIDY, Fohad Mabood HUSAIN a Hamad A. AL-LOHEDAN, 2017. Synthetic food additive dye "Tartrazine" triggers amorphous aggregation in cationic myoglobin. *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. **98**, 277-286 [cit. 2022-09-13]. ISSN 01418130. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.01.097
- [26] TORRES-PÉREZ, Sergio Andrés, Luis VALLEJO-CASTILLO, Said VÁZQUEZ-LEYVA, et al., 2022. Structural and physicochemical characteristics of one-step PAMAM dendrimeric nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. **633**, 1-14 [cit. 2022-09-13]. ISSN 09277757. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfa.2021.127819
- [27] RAZMSHOAR, Pouyan, S. Hajir BAHRAMI, Mohammad RABIEE, Marie HANGOUET, Marie MARTIN, Guy RAFFIN, Abdelhamid ERRACHID a Nicole JAFFREZIC-RENAULT, 2022. Novel platform based on polystyrene electrospun nanofibrous mats doped with PAMAM dendritic polymer for enhanced immunosensing. *Applied Surface Science* [online]. **579**, 1-13 [cit. 2022-09-13]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2021.152221
- [28] NASEHI, Pedram, Mojtaba Saei MOGHADDAM, Negin REZAEI-SAVADKOUHI, Marzieh ALIZADEH, Mohammad Nima YAZDANI a Hamid AGHELI, 2022. Monitoring of Bisphenol A in water and soft drink products using electrochemical sensor amplified with TiO₂-SWCNTs and ionic liquid. *Journal of Food Measurement and Characterization* [online]. **16**(3), 2440-2445 [cit. 2022-09-13]. ISSN 2193-4126. Dostupné z: doi:10.1007/s11694-022-01321-5
- [29] STOY, Laura, Jiale XU, Yamini KULKARNI a Ching-Hua HUANG, 2022. Ionic Liquid Recovery of Rare-Earth Elements from Coal fly Ash: Process Efficiency and Sustainability Evaluations. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. **10**(36), 11824-11834 [cit. 2022-09-13]. ISSN 2168-0485. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.2c02459
- [30] HUANG, Yukun, Zhuo DUAN, Ningning BAI, Huijuan WANG, Yijun CAO, Xiangyu SONG, Weijun PENG a Xiaofeng ZHU, 2021. Highly selective dissolution and synchronous extraction of zinc from zinc-cobalt slag by an ionic liquid [Hbet][Tf₂N]–H₂O system: A novel method for separating zinc and cobalt. *Journal of Cleaner*

- Production* [online]. **315**, 1-8 [cit. 2022-09-20]. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2021.128301
- [31] IMDAD, Sameer a Rajeev Kumar DOHARE, 2022. A Critical Review On Heavy Metals Removal Using Ionic Liquid Membranes From The Industrial Wastewater. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* [online]. **173**, 1-13 [cit. 2022-09-14]. ISSN 02552701. Dostupné z: doi:10.1016/j.cep.2022.108812
- [32] DE LOS RÍOS, A. P., F. J. HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, L. J. LOZANO, S. SÁNCHEZ, J. I. MORENO a C. GODÍNEZ, 2010. Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions by Extraction with Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data* [online]. **55**(2), 605-608 [cit. 2022-09-14]. ISSN 0021-9568. Dostupné z: doi:10.1021/je9005008
- [33] Trihexyltetradecylphosphonium bromide. *Merck* [online]. [cit. 2022-09-20]. Dostupné z: https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/aldrich/96662?gclid=EAIaIQobChMI-Y-n7o6j-gIVNgwGAB3FAwiiEAAAYASAAEgKnOPD_BwE&gclid=aw.ds
- [34] Methyltriocetylammmonium chloride. *Merck* [online]. [cit. 2022-09-20]. Dostupné z: https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/aldrich/69485?gclid=EAIaIQobChMI2qSvkZGj-gIVmOIRCh2fDAWcEAAAYASAAEgJ0p_D_BwE&gclid=aw.ds
- [35] Thiosalicylate. *PubChem* [online]. [cit. 2022-09-20]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/thiosalicylate>
- [36] Anthranilate. *PubChem* [online]. [cit. 2022-09-20]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Anthranilate>
- [37] Tricaprylyl methyl ammonium. *ChemSpider* [online]. [cit. 2022-09-20]. Dostupné z: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.14123092.html>
- [38] Tetrabutylammonium. *Merck* [online]. [cit. 2022-09-20]. Dostupné z: https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/sial/178780?gclid=EAIaIQobChMI-PGpmpaj-gIVw4xoCR3mXQuoEAAAYASAAEgLZivD_BwE&gclid=aw.ds
- [39] NAÏT-TAHAR, Sanaa, Mohamed A. DIDI a Didier VILLEMIN, 2016. CPE of Uranium (VI) Using Ionic Liquid. *Scientific Study & Research. Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry* [online]. **17**(2), 211 – 218 [cit. 2022-09-20]. ISSN 1582-540X.
- [40] BRZOBOHATÝ, Jaromír, Vladislav MUSIL, Arnošt BAJER a Jaroslav, 2002. *Elektronické součástky*. Brno: Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Vysoké učení technické v Brně.
- [41] LENHARD, Radomír, 2013. *Fyzika polovodičů: Bipolární tranzistor* [online]. Brno [cit. 2022-09-06]. Dostupné z: https://is.muni.cz/www/limu/trans/navody/skripta_Bipolarni_Tranzistor.pdf. Vysokoškolská skripta. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav fyziky kondenzovaných látek.
- [42] DIVIŠ, Josef. Nelineární polovodičové součástky: Unipolární tranzistory. *SPŠE Mohelnice: Výchova: Základy elektroniky* [online]. [cit. 2022-10-10]. Dostupné z: <http://old.spsemoh.cz/vyuka/zel/tranzistory-unip.htm>
- [43] TARABELLA, G., N. COPPEDE, S. IANNOTTA, F. CICOIRA, P. KUMAR a C. SANTATO, 2013. Organic bioelectronics. *Handbook of Organic Materials for Optical and (Opto)electronic Devices*. Elsevier, 2013, 597-617. DOI: 10.1533/9780857098764.3.597. ISBN 9780857092656. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780857092656500211>
- [44] TORSI, Luisa, Maria MAGLIULO, Kyriaki MANOLI a Gerardo PALAZZO, 2013. Organic field-effect transistor sensors: a tutorial review. *Chemical Society Reviews*

- [online]. 42(22), 8612- [cit. 2018-06-25]. DOI: 10.1039/c3cs60127g. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cs60127g>
- [45] IAO, Caizhi a Feng YAN, 2013. Organic Semiconductors in Organic Thin-Film Transistor-Based Chemical and Biological Sensors. *Polymer Reviews* [online]. 53(3), 352-406 [cit. 2020-04-30]. DOI: 10.1080/15583724.2013.808665. ISSN 1558-3724. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15583724.2013.808665>
- [46] D' ANGELO, Pasquale, Nicola COPPEDE, Giuseppe TARABELLA, Agostino ROMEO, Francesco GENTILE, Salvatore IANNOTTA, Enzo DI FABRIZIO a Roberto MOSCA, 2014. Liquid electrolyte positioning along the device channel influences the operation of Organic Electro-Chemical Transistors. *Organic Electronics* [online]. 15(11), 3016-3023 [cit. 2018-06-13]. DOI: 10.1016/j.orgel.2014.08.029. ISSN 15661199. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566119914003577>
- [47] KAPHLE, Vikash, Shiyi LIU, Chang-Min KEUM a Björn LÜSSEM, 2018. Organic Electrochemical Transistors Based on Room Temperature Ionic Liquids: Performance and Stability. *Physica status solidi (a)* [online]. 215(24), 180063 (1-9) [cit. 2019-04-22]. DOI: 10.1002/pssa.201800631. ISSN 18626300. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pssa.201800631>
- [48] TARABELLA, Giuseppe, Farzaneh MAHVASH MOHAMMADI, Nicola COPPEDE, Francesco BARBERO, Salvatore IANNOTTA, Clara SANTATO a Fabio CICOIRA, 2013. New opportunities for organic electronics and bioelectronics: ions in action. *Chemical Science* [online]. 4(4), 1395- [cit. 2018-06-14]. DOI: 10.1039/c2sc21740f. ISSN 2041-6520. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2sc21740f>
- [49] 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/>
- [50] 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/>
- [51] MOSER, Maximilian, James F. PONDER, Andrew WADSWORTH, Alexander GIOVANNITTI a Iain MCCULLOCH, 2019. Materials in Organic Electrochemical Transistors for Bioelectronic Applications: Past, Present, and Future. *Advanced Functional Materials* [online]. 29(21), 1807033 (1-15) [cit. 2020-05-04]. DOI: 10.1002/adfm.201807033. ISSN 1616-301X. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201807033>
- [52] ZEGLIO, Erica, Mikhail VAGIN, Chiara MUSUMECI, et al., 2015. Conjugated Polyelectrolyte Blends for Electrochromic and Electrochemical Transistor Devices. *Chemistry of Materials* [online]. 27(18), 6385-6393 [cit. 2022-09-14]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemmater.5b02501

- [53] LIAO, Caizhi, Meng ZHANG, Mei Yu YAO, Tao HUA, Li LI a Feng YAN, 2015. Flexible Organic Electronics in Biology: Materials and Devices. *Advanced Materials* [online]. **27**(46), 7493-7527 [cit. 2020-05-04]. DOI: 10.1002/adma.201402625. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201402625>
- [54] PIRO, Benoît, Giorgio MATTANA, Samia ZRIG, Guillaume ANQUETIN, Nicolas BATTAGLINI, Dany CAPITAO, Antoine MAURIN a Steeve REISBERG, 2018. Fabrication and Use of Organic Electrochemical Transistors for Sensing of Metabolites in Aqueous Media. *Applied Sciences* [online]. **8**(6) [cit. 2020-05-05]. DOI: 10.3390/app8060928. ISSN 2076-3417. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2076-3417/8/6/928>
- [55] SAID, Elias, Oscar LARSSON, Magnus BERGGREN a Xavier CRISPIN, 2008. Effects of the Ionic Currents in Electrolyte-gated Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Functional Materials* [online]. **18**(21), 3529-3536 [cit. 2020-05-12]. DOI: 10.1002/adfm.200701251. ISSN 1616301X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.200701251>
- [56] KERGOAT, Loig, Benoît PIRO, Magnus BERGGREN, Minh-Chau PHAM, Abderrahim YASSAR a Gilles HOROWITZ, 2012. DNA detection with a water-gated organic field-effect transistor. *Organic Electronics* [online]. **13**(1), 1-6 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/j.orgel.2011.09.025. ISSN 15661199. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566119911003430>
- [57] CASALINI, Stefano, Francesca LEONARDI, Tobias CRAMER a Fabio BISCARINI, 2013. Organic field-effect transistor for label-free dopamine sensing. *Organic Electronics* [online]. **14**(1), 156-163 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/j.orgel.2012.10.027. ISSN 15661199. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566119912004934>
- [58] JEONG, Jin Wook, Yang Doo LEE, Young Min KIM, et al., 2010. The response characteristics of a gas sensor based on poly-3-hexylthiophene thin-film transistors. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. **146**(1), 40-45 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/j.snb.2010.02.019. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400510001231>
- [59] ANGIONE, M. D., S. COTRONE, M. MAGLIULO, et al., 2012. Interfacial electronic effects in functional bilayers integrated into organic field-effect transistors. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. **109**(17), 6429-6434 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1073/pnas.1200549109. ISSN 0027-8424. Dostupné z: <http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1200549109>
- [60] MADDALENA, Francesco, Marjon J. KUIPER, Bert POOLMAN, Frank BROUWER, Jan C. HUMMELEN, Dago M. DE LEEUW, Bert DE BOER a Paul W. M. BLOM, 2010. Organic field-effect transistor-based biosensors functionalized with protein receptors. *Journal of Applied Physics* [online]. **108**(12), 124501 (1-4) [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1063/1.3518681. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3518681>
- [61] SPIJKMAN, Mark-Jan, Jakob J. BRONDIJK, Tom C. T. GEUNS, et al., 2010. Dual-Gate Organic Field-Effect Transistors as Potentiometric Sensors in Aqueous Solution.

- Advanced Functional Materials* [online]. **20**(6), 898-905 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1002/adfm.200901830. ISSN 1616301X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.200901830>
- [62] TORSI, L., M. C. TANESE, N. CIOFFI, et al., 2003. Side-Chain Role in Chemically Sensing Conducting Polymer Field-Effect Transistors. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. **107**(31), 7589-7594 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1021/jp0344951. ISSN 1520-6106. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp0344951>
- [63] ZHANG, Qintao a Vivek SUBRAMANIAN, 2007. DNA hybridization detection with organic thin film transistors: Toward fast and disposable DNA microarray chips. *Biosensors and Bioelectronics* [online]. **22**(12), 3182-3187 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/j.bios.2007.02.015. ISSN 09565663. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956566307000905>
- [64] STOLIAR, P., E. BYSTRENOVA, S.D. QUIROGA, et al., 2009. DNA adsorption measured with ultra-thin film organic field effect transistors. *Biosensors and Bioelectronics* [online]. **24**(9), 2935-2938 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/j.bios.2009.02.003. ISSN 09565663. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956566309000827>
- [65] ZHANG, Qintao, Lakshmi JAGANNATHAN a Vivek SUBRAMANIAN, 2010. Label-free low-cost disposable DNA hybridization detection systems using organic TFTs. *Biosensors and Bioelectronics* [online]. **25**(5), 972-977 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/j.bios.2009.09.008. ISSN 09565663. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956566309004953>
- [66] LAI, S., M. DEMELAS, G. CASULA, P. COSSEDDU, M. BARBARO a A. BONFIGLIO, 2013. Ultralow Voltage, OTFT-Based Sensor for Label-Free DNA Detection. *Advanced Materials* [online]. **25**(1), 103-107 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1002/adma.201202996. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201202996>
- [67] KHAN, Hadayat Ullah, Junhyuk JANG, Jang-Joo KIM a Wolfgang KNOLL, 2011. Effect of passivation on the sensitivity and stability of pentacene transistor sensors in aqueous media. *Biosensors and Bioelectronics* [online]. **26**(10), 4217-4221 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/j.bios.2011.03.031. ISSN 09565663. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956566311001874>
- [68] KHAN, Hadayat Ullah, Mark E. ROBERTS, Olasupo JOHNSON, Renate FÖRCH, Wolfgang KNOLL a Zhenan BAO, 2010. In Situ, Label-Free DNA Detection Using Organic Transistor Sensors. *Advanced Materials* [online]. **22**(40), 4452-4456 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1002/adma.201000790. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201000790>
- [69] Poly(4-vinylphenol). In: *Merck* [online]. [cit. 2022-11-07]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/aldrich/436224>
- [70] Maleinanhydrid. *Merck* [online]. [cit. 2022-11-07]. Dostupné z: https://www.merckmillipore.com/CZ/cs/product/Maleic-anhydride,MDA_CHEM-800408

- [71] HAMMOCK, Mallory L., Oren KNOPFMACHER, Benjamin D. NAAB, Jeffrey B.-H. TOK a Zhenan BAO, 2013. Investigation of Protein Detection Parameters Using Nanofunctionalized Organic Field-Effect Transistors. *ACS Nano* [online]. 7(5), 3970-3980 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1021/nn305903q. ISSN 1936-0851. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn305903q>
- [72] LI, Dawen, Evert-Jan BORKENT, Robert NORTRUP, Hyunsik MOON, Howard KATZ a Zhenan BAO, 2005. Humidity effect on electrical performance of organic thin-film transistors. *Applied Physics Letters* [online]. 86(4), 042105-(1-3) [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1063/1.1852708. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1852708>
- [73] SOMEYA, Takao, Ananth DODABALAPUR, Alan GELPERIN, Howard E. KATZ a Zhenan BAO, 2002. Integration and Response of Organic Electronics with Aqueous Microfluidics. *Langmuir* [online]. 18(13), 5299-5302 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1021/la020026z. ISSN 0743-7463. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la020026z>
- [74] TORSI, L., A. J. LOVINGER, B. CRONE, T. SOMEYA, A. DODABALAPUR, H. E. KATZ a A. GELPERIN, 2002. Correlation between Oligothiophene Thin Film Transistor Morphology and Vapor Responses. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 106(48), 12563-12568 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1021/jp021473q. ISSN 1520-6106. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp021473q>
- [75] LI, Xian, Yadong JIANG, Guangzhong XIE, Huiling TAI, Ping SUN a Bo ZHANG, 2013. Copper phthalocyanine thin film transistors for hydrogen sulfide detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 176, 1191-1196 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/j.snb.2012.09.084. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400512009975>
- [76] YADAV, Yogesh, Sajal Kumar GHOSH a Samarendra Pratap SINGH, 2021. High-Performance Organic Field-Effect Transistors Gated by Imidazolium-Based Ionic Liquids. *ACS Applied Electronic Materials* [online]. 3(3), 1496-1504 [cit. 2022-09-14]. ISSN 2637-6113. Dostupné z: doi:10.1021/acsaelm.1c00117
- [77] 1-ethyl-3-methylimidazolium-ethylsulfat. *P-LAB* [online]. [cit. 2022-09-22]. Dostupné z: <https://www.p-lab.cz/1-ethyl-3-methylimidazolium-ethylsulfat>
- [78] MUCUR, Selin Piravadili, Hüseyin AKBAŞ, Ünal KURT a Betül CANIMKURBEY, 2021. Role of new synthesized diethylenetriamine-based protic ionic liquids in organic semiconductor devices. *Optik* [online]. 228, 1-11 [cit. 2022-09-14]. ISSN 00304026. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijleo.2020.166153
- [79] THULASIRAMAN, Sundarajoo, Noor Mona Md YUNUS, Pradeep KUMAR, et al., 2022. Effects of Ionic Liquid, 1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride ([EMIM]Cl), on the Material and Electrical Characteristics of Asphaltene Thin Films. *Materials* [online]. 15(8), 1-14 [cit. 2022-09-14]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma15082818
- [80] CHO, Jeong Ho, Jiyoul LEE, Yu XIA, BongSoo KIM, Yiyong HE, Michael J. RENN, Timothy P. LODGE a C. DANIEL FRISBIE, 2008. Printable ion-gel gate dielectrics for low-voltage polymer thin-film transistors on plastic. *Nature Materials* [online]. 7(11), 900-906 [cit. 2022-09-19]. ISSN 1476-1122. Dostupné z: doi:10.1038/nmat2291
- [81] YOMOGIDA, Yohei, Jiang PU, Hidekazu SHIMOTANI, Shimpei ONO, Shu HOTTA, Yoshihiro IWASA a Taishi TAKENOBU, 2012. Ambipolar Organic Single-Crystal

- Transistors Based on Ion Gels. *Advanced Materials* [online]. **24**(32), 4392-4397 [cit. 2022-09-19]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201200655
- [82] ONO, S., K. MIWA a S. SEKI, 2016. Determination of optimal ionic liquid for organic single-crystal field-effect transistors. *Applied Physics Letters* [online]. **108**(6), 063301: 1-5 [cit. 2022-09-19]. ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.4941667
- [83] BALASUBRAMANIAN, Marudai a James G. KEAY, 1996. Pyridines and their Benzo Derivatives: Applications. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II* [online]. Elsevier, 1996, **5**, 245-300 [cit. 2022-09-22]. ISBN 9780080965185. Dostupné z: doi:10.1016/B978-008096518-5.00109-X
- [84] ZEGLIO, Erica a Olle INGANÄS, 2018. Active Materials for Organic Electrochemical Transistors. *Advanced Materials* [online]. **30**(44), 800941 (1-18) [cit. 2020-04-30]. DOI: 10.1002/adma.201800941. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201800941>
- [85] Tetrabutylammonium perchlorate. *Merck* [online]. [cit. 2022-09-22]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/sial/86893>
- [86] NISHIZAWA, Matsuhiko., Tomokazu. MATSUE a Isamu. UCHIDA, 2002. Penicillin sensor based on a microarray electrode coated with pH-responsive polypyrrole. *Analytical Chemistry* [online]. **64**(21), 2642-2644 [cit. 2020-05-03]. DOI: 10.1021/ac00045a030. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac00045a030>
- [87] WANG, Yuedan, Xing QING, Quan ZHOU, et al., 2017. The woven fiber organic electrochemical transistors based on polypyrrole nanowires/reduced graphene oxide composites for glucose sensing. *Biosensors and Bioelectronics* [online]. **95**, 138-145 [cit. 2020-05-03]. DOI: 10.1016/j.bios.2017.04.018. ISSN 09565663. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956566317302658>
- [88] ZOZOULENKO, Igor, Juan Felipe FRANCO-GONZALEZ, Viktor GUESKINE, Aleksandar MEHANDZHIYSKI, Mohsen MODARRESI, Nicolas ROLLAND a Klas TYBRANDT, 2021. Electronic, Optical, Morphological, Transport, and Electrochemical Properties of PEDOT: A Theoretical Perspective. *Macromolecules* [online]. **54**(13), 5915-5934 [cit. 2022-09-02]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/acs.macromol.1c00444
- [89] Dextran, 2022. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2022-09-23]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Dextran#/media/File:Dextran-2.png>
- [90] Clevios™ S Screen Printing Pastes: Innovative solutions, 2022. *Heraeus Group* [online]. Německo: Heraeus Deutschland GmbH & Co. [cit. 2022-09-07]. Dostupné z: https://www.heraeus.com/media/media/hep/documents_hec/brochures_en/ScreenPrintingPastes.pdf
- [91] Triisobutyl(methyl)phosphonium tetrafluoroborate. In: *ChemSpider* [online]. [cit. 2022-09-22]. Dostupné z: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.26947241.html>
- [92] SLAUF, Josef a Jan REBOUN, 2022. Effect of the Gate Electrode/Electrolyte Interface on OECT performance. In: *2022 45th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE)*. Rakousko: IEEE, 2022-5-11, s. 1-5. ISBN 978-1-6654-6589-2. ISSN 2161-2536. Dostupné z: doi:10.1109/ISSE54558.2022.9812801
- [93] 1-ethyl-3-methylimidazolium-dikyanamid. In: *P-LAB* [online]. [cit. 2022-09-22]. Dostupné z: <https://www.p-lab.cz/1-ethyl-3-methylimidazolium-dikyanamid>
- [94] LI, Ting, Jie Yan CHERYL KOH, Akshay MOUDGIL, et al., 2022. Biocompatible Ionic Liquids in High-Performing Organic Electrochemical Transistors for Ion

- Detection and Electrophysiological Monitoring. *ACS Nano* [online]. **16**(8), 12049-12060 [cit. 2022-09-07]. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.2c02191
- [95] WU, Xihu, Meera STEPHEN, Tania C. HIDALGO, et al., 2022. Ionic-Liquid Induced Morphology Tuning of PEDOT: PSS for High-Performance Organic Electrochemical Transistors. *Advanced Functional Materials* [online]. **32**(1), 2108510: 1 - 10 [cit. 2022-09-08]. ISSN 1616-301X. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.202108510
- [96] LEE, Sangkyu, Jaepyo JANG, Sungjun LEE, Daekwang JUNG, Mikyung SHIN a Donghee SON, 2022. PEDOT Composite with Ionic Liquid and Its Application to Deformable Electrochemical Transistors. *Gels* [online]. **8**(9), 534: 1 - 10 [cit. 2022-09-08]. ISSN 2310-2861. Dostupné z: doi:10.3390/gels8090534
- [97] HU, Jin, Weiwei WEI, Shanming KE, Xierong ZENG a Peng LIN, 2019. A novel and sensitive sarcosine biosensor based on organic electrochemical transistor. *Electrochimica Acta* [online]. **307**, 100-106 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.03.180. ISSN 00134686. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468619306127>
- [98] SARAF, Nilesi, Swetha BARKAM, Madison PEPPLER, et al., 2019. Microsensor for limonin detection: An indicator of citrus greening disease. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. **283**, 724-730 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1016/j.snb.2018.12.067. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400518321865>
- [99] Ultra-flat Quartz Coated Glass Substrates. *Ossila: enabling materials science* [online]. [cit. 2022-05-25]. Dostupné z: https://www.ossila.com/products/ultra-flat-quartz-coated-glass?_pos=5&_sid=800025988&_ss=r
- [100] FTO Glass Substrates (Unpatterned). In: *Ossila: enabling materials science* [online]. [cit. 2022-05-25]. Dostupné z: https://www.ossila.com/products/fto-glass-unpatterned?_pos=2&_sid=800025988&_ss=r
- [101] ITO Glass Substrates (Unpatterned). *Ossila: enabling materials science* [online]. [cit. 2022-05-25]. Dostupné z: https://www.ossila.com/products/ito-glass-substrates-unpatterned?_pos=1&_sid=800025988&_ss=r
- [102] ITO Glass Substrates, 20 x 15 mm (Legacy, Generation I). *Ossila: enabling materials science* [online]. [cit. 2022-05-25]. Dostupné z: https://www.ossila.com/products/oled-ito-substrates?_pos=10&_sid=9c785bb68&_ss=r
- [103] ITO Glass Substrates, 20 x 15 mm, OFET and Sensing. *Ossila: enabling materials science* [online]. [cit. 2022-05-25]. Dostupné z: https://www.ossila.com/products/interdigitated-ito-ofet-substrates?_pos=13&_sid=800025988&_ss=r
- [104] OBATA, Yuri, Koichi SEKINO, Kyohei TAKEO a Satoru YONEYAMA, 2022. Estimating residual stresses of silicon wafer from measured full-field deflection distribution. *Optics and Lasers in Engineering* [online]. **148** [cit. 2021-11-08]. ISSN 01438166. Dostupné z: doi:10.1016/j.optlaseng.2021.106781
- [105] FARAJ, M. G., K. IBRAHIM a M. K. M. ALI, 2011. PET as a plastic substrate for the flexible optoelectronic applications. *Optoelectronics and adavced materials – rapid communications* [online]. **5**(8), 879-882 [cit. 2022-09-07]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/224880095_PET_as_a_plastic_substrate_for_t_he_flexible_optoelectronic_applications
- [106] Extreme Versatility and Thermal Performance Provides Unlimited Potential: Kapton® Polyimide films, 2022. *Dupont* [online]. DuPont de Nemours, Inc. unless [cit. 2022-09-07]. Dostupné z: <https://www.dupont.com/electronic-materials/kapton-polyimide-film.html>

- [107] DE LA OLIVA, Natàlia, Matthias MUELLER, Thomas STIEGLITZ, Xavier NAVARRO a Jaume DEL VALLE, 2018. On the use of Parylene C polymer as substrate for peripheral nerve electrodes. *Scientific Reports* [online]. **8**(1), 1-12 [cit. 2022-09-07]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-018-24502-z
- [108] QI, Dianpeng, Kuiyuan ZHANG, Gongwei TIAN, Bo JIANG a Yudong HUANG, 2021. Stretchable Electronics Based on PDMS Substrates. *Advanced Materials* [online]. **33**(6), 2003155: (1 - 25) [cit. 2022-09-07]. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.202003155
- [109] YE, Guangchao, Wei WANG, Dapeng FAN a Ping HE, 2021. Effects of femtosecond laser micromachining on the surface and substrate properties of poly-lactic acid (PLA). *Applied Surface Science* [online]. **538** [cit. 2021-11-08]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2020.148117
- [110] SVATÍK, Juraj, Petr LEPCIO, František ONDREÁŠ, Klára ZÁRYBNICKÁ, Marek ZBONČÁK, Přemysl MENČÍK a Josef JANČÁŘ, 2021. PLA toughening via bamboo-inspired 3D printed structural design. *Polymer Testing* [online]. **104** [cit. 2021-11-08]. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2021.107405
- [111] TARABELLA, Giuseppe, Marco VILLANI, Davide CALESTANI, Roberto MOSCA, Salvatore IANNOTTA, Andrea ZAPPETTINI a Nicola COPPEDÈ, 2012. A single cotton fiber organic electrochemical transistor for liquid electrolyte saline sensing. *Journal of Materials Chemistry* [online]. **22**(45), 23830–23834 [cit. 2022-08-19]. ISSN 0959-9428. Dostupné z: doi:10.1039/c2jm34898e
- [112] NILSSON, D, 2002. An all-organic sensor–transistor based on a novel electrochemical transducer concept printed electrochemical sensors on paper. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. **86**(2-3), 193-197 [cit. 2022-08-19]. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/S0925-4005(02)00170-3
- [113] JANSSON, Elina, Johanna LYYTIKÄINEN, Panu TANNINEN, Kim EIROMA, Ville LEMINEN, Kirsi IMMONEN a Liisa HAKOLA, 2022. Suitability of Paper-Based Substrates for Printed Electronics. *Materials* [online]. **15**(3) [cit. 2022-08-19]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma15030957
- [114] INÁCIO, Pedro M.C., Maria C.R. MEDEIROS, Tiago CARVALHO, et al., 2020. Ultra-low noise PEDOT:PSS electrodes on bacterial cellulose. *Organic Electronics* [online]. **85**, 105882:1-10 [cit. 2022-08-19]. ISSN 15661199. Dostupné z: doi:10.1016/j.orgel.2020.105882
- [115] LEGNANI, C., C. VILANI, V.L. CALIL, H.S. BARUD, W.G. QUIRINO, C.A. ACHETE, S.J.L. RIBEIRO a M. CREMONA, 2008. Bacterial cellulose membrane as flexible substrate for organic light emitting devices. *Thin Solid Films* [online]. **517**(3), 1016-1020 [cit. 2022-08-19]. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2008.06.011
- [116] BETTINGER, Christopher J. a Zhenan BAO, 2010. Organic Thin-Film Transistors Fabricated on Resorbable Biomaterial Substrates. *Advanced Materials* [online]. **22**(5), 651-655 [cit. 2022-08-19]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.200902322
- [117] Model driftu a difuze, 2010. In: *Multimediální učebnice: Elektromagnetické vlny, mikrovlnná technika* [online]. Brno: FEEC VUT Brno [cit. 2022-08-16]. Dostupné z: <https://www.radio.feec.vutbr.cz/raida/multimedia/cz/8-1-B.pdf>
- [118] Elektrický proud, 2022. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2022-08-16]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Elektrick%C3%BD_proud
- [119] ZMEŠKAL, O.; NEŠPŮREK, S.; WEITER, M. Space-charge-limited currents: An E-infinity Cantorian approach. *Chaos, Solitons & Fractals*, 2007, vol. 34, no. 2, p. 143-158. ISSN: 0960-0779 [cit. 2019-04-27].

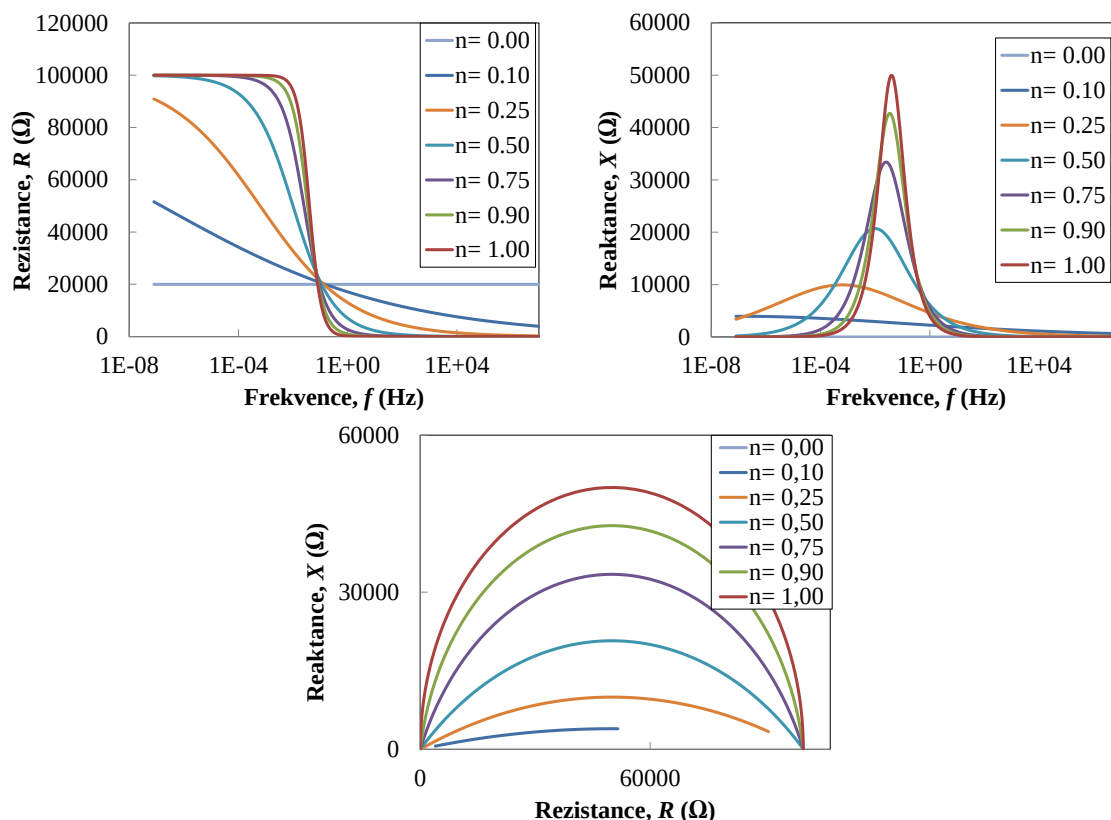
- [120] NEŠPŮREK, S.; ZMEŠKAL, O.; SWORAKOWSKI, J. Space-charge-limited currents in organic films: Some open problems. *Thin Solid Films*, 2008, vol. 516, no. 24, p. 8949-8962. ISSN: 0040-6090 [cit. 2019-04-27].
- [121] ZMEŠKAL, O; SCHAUERT, F; NEŠPŮREK, S. The bulk trap spectroscopy of solids by temperature-modulated space-charge-limited currents (TMSCLC) in the steady state, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1985, **18**, 1873-1884.
- [122] Agilent Impedance Measurement Handbook. *Agilent Impedance Measurement Handbook* [online]. [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: https://indico.cern.ch/event/216963/sessions/35851/attachments/347577/484629/impedancemeasurementhandbook_2.pdf
- [123] JORCIN, Jean-Baptiste, Mark E. ORAZEM, Nadine PÉBÈRE a Bernard TRIBOLLET, 2006. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* [online]. **51**(8-9), 1473-1479 [cit. 2021-8-18]. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2005.02.128
- [124] TATARKOVIČ, Michal, Gabriela BRONCOVÁ a Martin KRONĎÁK. ELEKTROIMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE A JEJÍ VYUŽITÍ V CHEMICKÉ ANALÝZE. *Chemické listy* [online]. 2011, č. 106, s. 1067-1074, 2.12.2011 [cit. 2022-05-04]. Dostupné z WWW: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1067-1074.pdf
- [125] A BOUKAMP, Bernard, 1989. *Equivalent Circuit Manual* [online]. 2. Netherlands: Enschede : University of Twente, Department of Chemical Technology [cit. 2022-08-16]. Dostupné z: <https://www.utwente.nl/en/tnw/ims/publications/downloads/cdc-explained.pdf>
- [126] BOUKAMP, B, 2003. Interpretation of the Gerischer impedance in solid state ionics. *Solid State Ionics* [online]. **157**(1-4), 29-33 [cit. 2022-05-20]. ISSN 01672738. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-2738(02)00185-6
- [127] *Lauda ECO RE415* [online]. [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: https://www.lauda-brinkmann.com/products/summary.php?p=ECO_RE_415_S
- [128] Keithley 2410 High Voltage SourceMeter, 1100V, 1A, 20W. In: *AMETEK SCIENTIFIC INSTRUMENTS* [online]. Commerce Way, Vista: Axiom Test Equipment, 2017 [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: <http://www.axiomtest.com/Meters/SourceMeters/Keithley/2410/High-Voltage-SourceMeter,-1100V,-1A,-20W/>
- [129] KEITHLEY 6517B Electrometer/High Resistance Meter. In: *Tektronix* [online]. Beaverton: KEITHLEY, A Tektronix Company, 2017 [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: http://www.tek.com/sites/tek.com/files/media/media/resources/6517B-Datasheet_1KW-60280-1.pdf
- [130] *Keysight 34420A: NanoVolt/Micro-Ohm Meter* [online]. [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: http://www.farnell.com/datasheets/1843818.pdf?_ga=2.25889725.1429240511.1539712902-767503645.1539712902
- [131] MITÁČKOVÁ, Martina. Studium vlastností tranzistorů s iontovými kapalinami. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131666>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc. [cit. 2021-11-11]

- [132] MACDONALD, J. ROSS, 1992. Impedance Spectroscopy. *Annals of Biomedical Engineering*. USA: Pergamon Press, (20), 289-305
- [133] Model 1260A Impedance/Gain-phase Analyzer Solatron Analytical. In: *AMETEK SCIENTIFIC INSTRUMENTS* [online]. AMETEK.Inc., 2015 [cit. 2019-03-24]. Dostupné z: <http://www.ameteki.com/products/frequency-response-analyzers/1260a-impedance-analyzer>
- [134] 1296A Dielectric Interface System Solatron Analytical. In: *AMETEK SCIENTIFIC INSTRUMENTS* [online]. AMETEK.Inc., 2015 [cit. 2019-03-24]. Dostupné z: <http://www.ameteki.com/products/materials-testing-systems/1296a-dielectric-interface>
- [135] MRACEK, Lukas, Tomas SYROVY, Silvan PRETL, Stanislav NESPUREK a Ales HAMACEK, 2016. Influence of Topology on Performance of Organic Electrochemical Transistor. *Periodica Polytechnica Electrical Engineering and Computer Science* [online]. **60**(4), 211-216 [cit. 2022-10-25]. ISSN 20645260. Dostupné z: doi:10.3311/PPee.9711

13 PŘÍLOHA

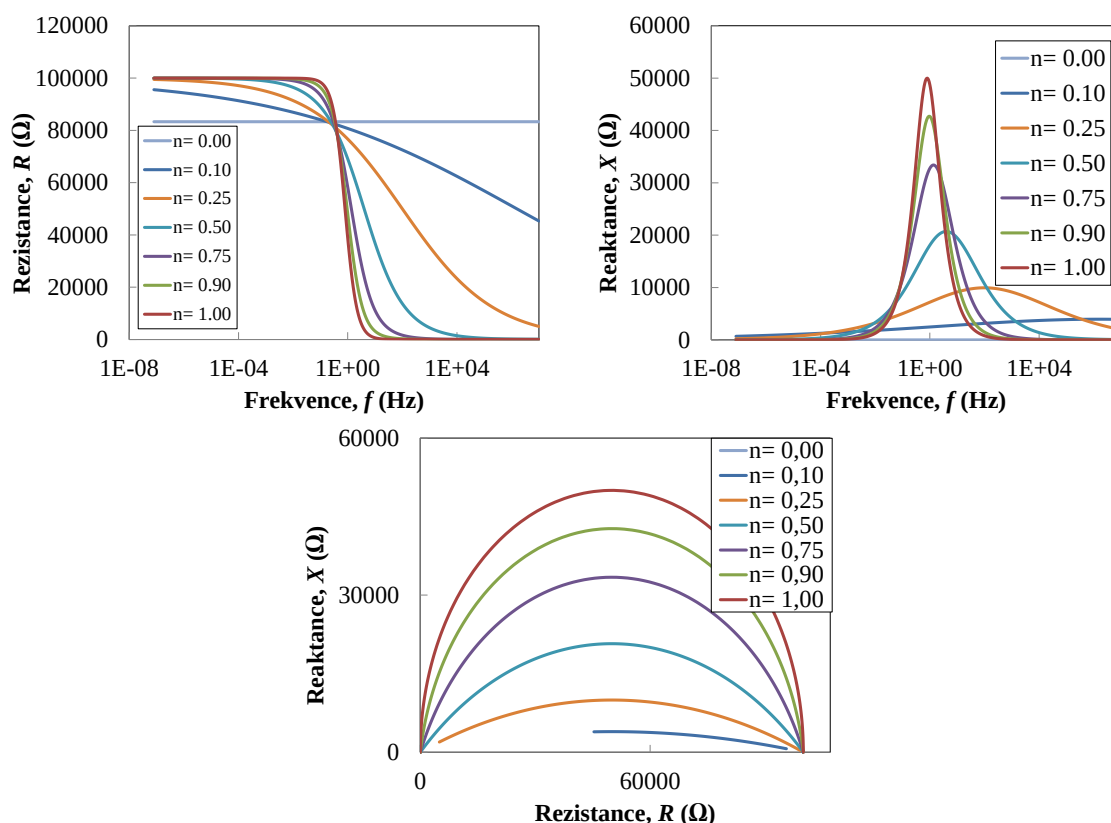
13.1 Modelování impedanční spektroskopie

Při zvýšení hodnoty admitance na $Y_0 = 4 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{rad}^{-n}$ dojde ke změně tvarů závislostí (pouze tvar závislosti při $n = 1$ zůstává totožný, viz Obr. 118). U závislosti rezistance na frekvenci dochází k saturaci až při nižší frekvenci, stejně tak maximum závislosti reaktance na frekvenci nastává při nižší frekvenci, než tomu bylo v případě $Y_0 = 10^{-5} \Omega^{-1} \text{rad}^{-n}$ (posun je zhruba o řád, v případě závislosti rezistance na frekvenci z 10^{-2} Hz na 10^{-3} Hz a v případě závislosti reaktance na frekvenci z 10^{-1} Hz na 10^{-2} Hz). Opět se potvrzuje zcela odporový charakter při $n = 0$, viz Obr. 118 vlevo nahoře a dole.



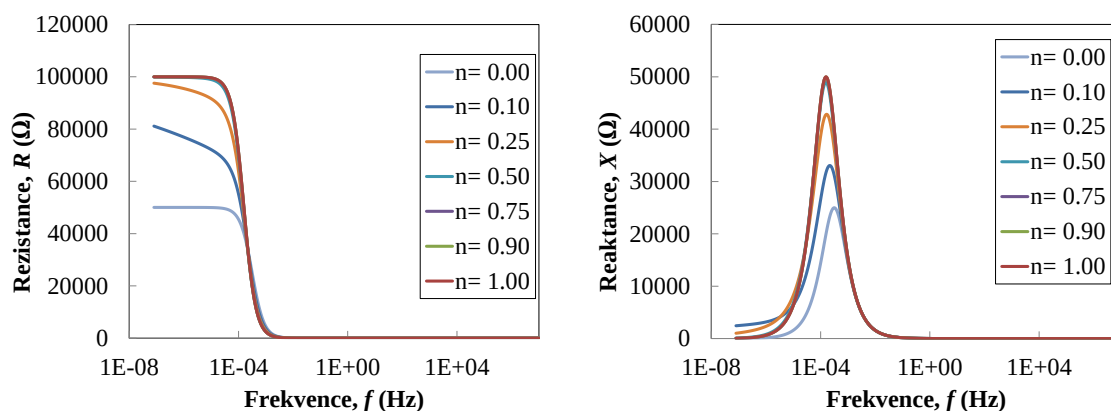
Obr. 118: Reálná a imaginární složka impedance a Cole-Cole diagram pro $R = 10^5 \Omega$, $Y_0 = 4 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{rad}^{-n}$

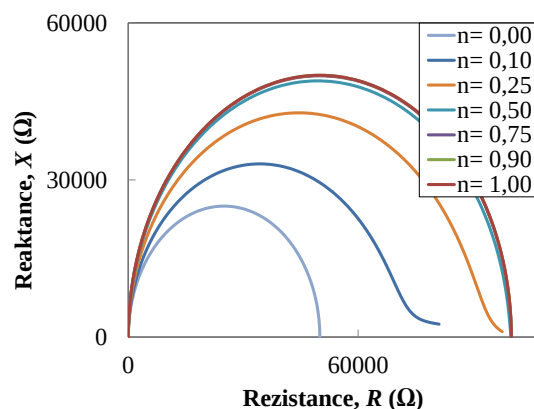
Pokud se ovšem sníží admitance na $Y_0 = 2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{rad}^{-n}$ (Obr. 119) dojde k saturaci závislosti rezistance na frekvenci při vyšších hodnotách frekvence (o půl řádu) a k posunutí maxim reaktancí k vyšším hodnotám frekvence (10^{-1} Hz na 10^1 Hz). I v tomto případě je při $n = 0$ zcela odporový charakter.



Obr. 119: Reálná a imaginární složka impedance a Cole-Cole diagram pro $R = 10^5 \Omega$, $Y_0 = 2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{rad}^{-n}$

Pokud se zvýší kapacita kondenzátoru na $C = 10^{-2} \text{ F}$ (viz Obr. 120), dojde ke změně všech závislostí, posunou se nižších hodnot frekvencí a zcela zde převládá kapacitní charakter nad odporovým, který se projevuje částečně jen v případech $n = 0$, $n = 0,1$ a $n = 0,25$. V případě přidání kondenzátoru o velmi nízké kapacitě do obvodu dochází tedy k ovlivnění závislostí pouze pro malé disperze, při vyšší kapacitě pak dochází k posunu všech závislostí do nižších frekvencí a zcela významnému převládnutí kapacitního charakteru.



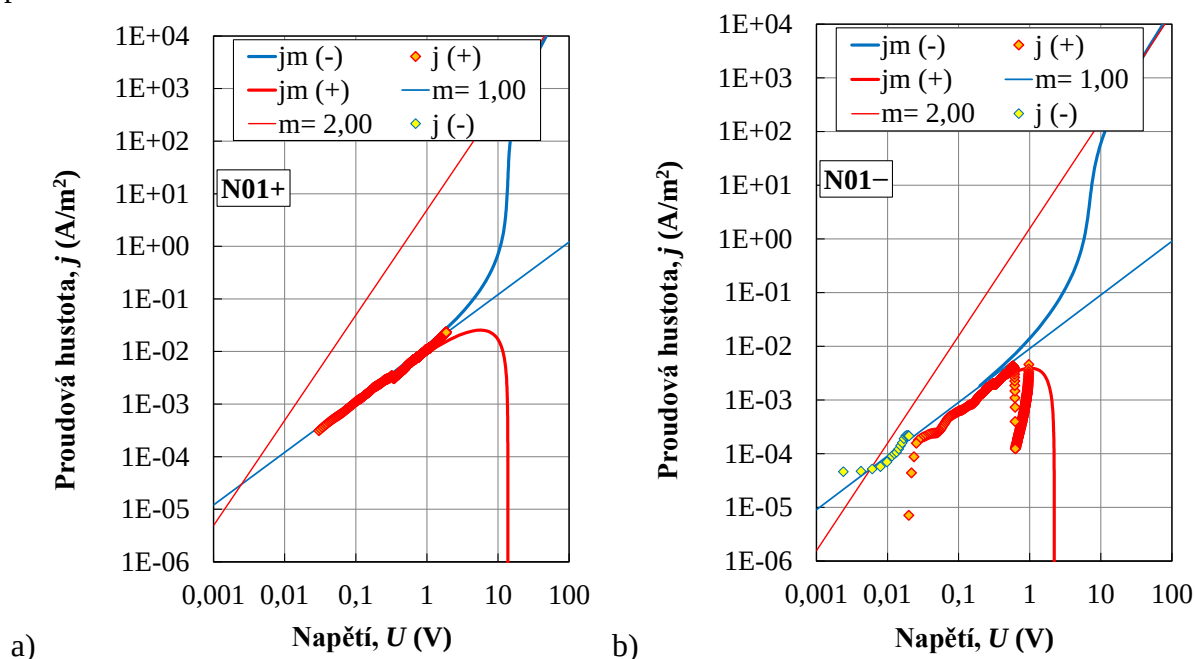


Obr. 120: Reálná a imaginární složka impedance a Cole-Cole diagram pro $R = 10^5 \Omega$, $Y_0 = 10^{-5} \Omega^{-1} \text{rad}^{-n}$ a $C = 10^{-2} \text{ F}$

13.2 Modelování experimentálních VA charakteristik

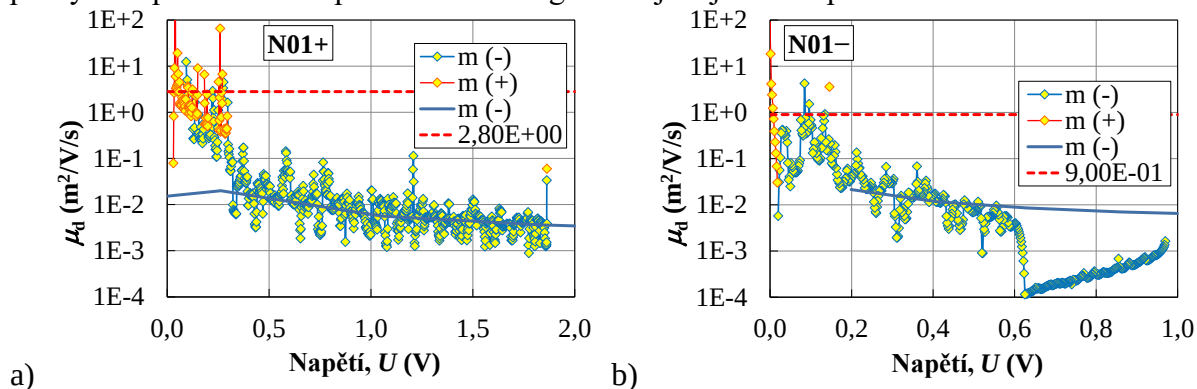
Iontová kapalina N01

Na Obr. 121 se nachází experimentální a modelová závislost proudové hustoty iontové kapaliny N01 na polaritě přiloženého napětí. Je patrné, že v případě kladné polaritě přiloženého napětí (Obr. 121a) byla závislost proudové hustoty lineární (ohmická). Pro zápornou polaritu přiloženého napětí (Obr. 121b) se v nejnižších hodnotách přiloženého napětí objevují modré body (stejně jako v případě N04) dané posunem závislosti do kladných hodnot, způsobené zabudovaným napětím vlivem polarizace. Po průrazu bariéry dochází k přechodu z ohmické závislosti na Mott-Gurneyův zákon. Proudová hustota pro IL N01 v kladné polaritě přiloženého napětí se nachází v řádech 10^{-4} A/m^2 až 10^{-2} A/m^2 , v záporném intervalu přiloženého napětí pak 10^{-3} A/m^2 až 10^{-2} A/m^2 .



Obr. 121: Experimentální a modelové závislosti proudové hustoty iontové kapaliny N01: a) pro kladnou polaritu, b) pro zápornou polaritu přiloženého napětí

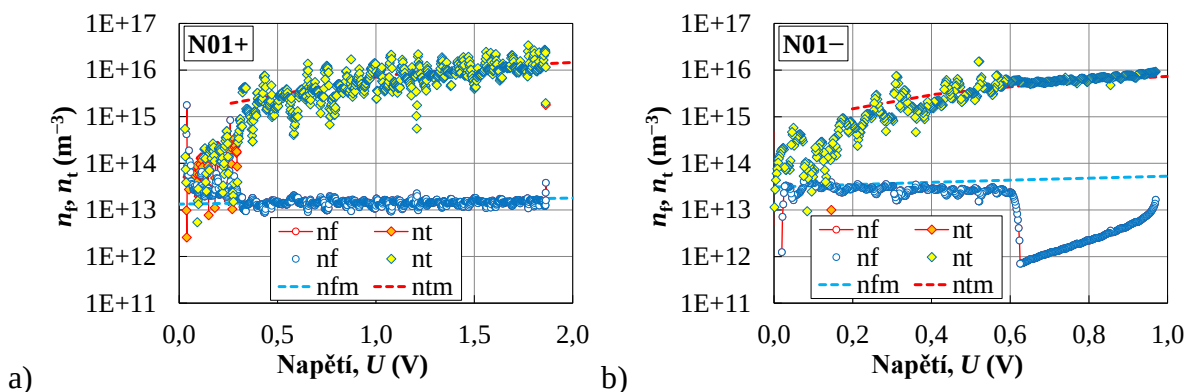
Na Obr. 122 se nachází experimentální a modelové závislosti driftové pohyblivosti μ_d iontové kapaliny N01 na obou polaritách přiloženého napětí. Hodnoty mikroskopické pohyblivosti μ_0 byly určeny v obou polaritách z ohmické oblasti. Při kladné polaritě přiloženého napětí (Obr. 122a) byla μ_0 určena na začátku měření, resp. ohmické oblasti, její hodnota byla $2,8 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Při záporné hodnotě přiloženého napětí (Obr. 122b) byla μ_0 určena z ohmické oblasti (vzniklé za body zobrazenými díky posunutí hodnoty přiloženého napětí), její hodnota byla $0,9 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, při vyšším přiloženém napětí se i v tomto grafu objevuje oblast průrazu.



Obr. 122: Experimentální a modelové závislosti driftové pohyblivosti iontové kapaliny N01 a) pro kladnou polaritu, b) pro zápornou polaritu přiloženého napětí

Na Obr. 123a) se nachází závislost koncentrace volných a zachycených nosičů náboje na kladné polaritě přiloženého napětí. Do napětí $0,3 \text{ V}$ je závislost koncentrace volných a celkových nosičů přibližně stejná, jedná se o ohmickou oblast, ze které byla v předchozím grafu určena mikroskopická pohyblivost. Pro napětí větší než $0,3 \text{ V}$ dochází k injekci náboje, a tedy i k zvyšování koncentrace celkových (zachycených) nosičů náboje, přičemž dochází k mírnému snížení koncentrace volných nosičů náboje (stejně jako v případě IL N04, viz Obr. 94). Avšak v případě IL N01 je to způsobeno tím, že se jedná o stavy přímo na Fermiově hladině. Závislost koncentrace zachycených nosičů náboje se z počáteční ohmické oblasti (nacházející se při velmi nízkých hodnotách napětí) což je způsobeno proudy omezenými prostorovým nábojem. Koncentrace volných a zachycených nosičů náboje se ustálila se na hodnotě $1,54 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$, resp. na hodnotě $1,02 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$.

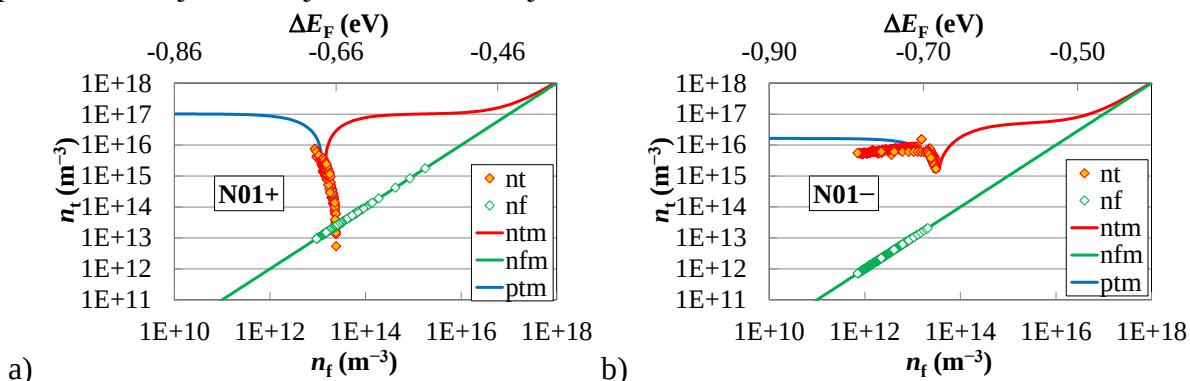
Při záporné polaritě přiloženého napětí (Obr. 94b) je závislost koncentrace volných nosičů a zachycených nosičů stejná, avšak od napětí $0,6 \text{ V}$ dochází k prudkému poklesu hodnot koncentrace volných nosičů náboje a jejich následnému růstu (spolu s koncentrací zachycených nosičů náboje), způsobeným proudy omezenými prostorovým nábojem v mělké pasti. Koncentrace zachycených nosičů se v tomto případě saturuje do hodnoty $8,11 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$, což odpovídá pasti o koncentraci $1,6 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$. Koncentrace volných nosičů v ohmické oblasti je $2,93 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$.



Obr. 123: Experimentální a modelové závislosti koncentrace volných a zachycených nosičů náboje na napětí iontové kapaliny N01: a) pro kladnou polaritu, b) pro zápornou polaritu přiloženého napětí

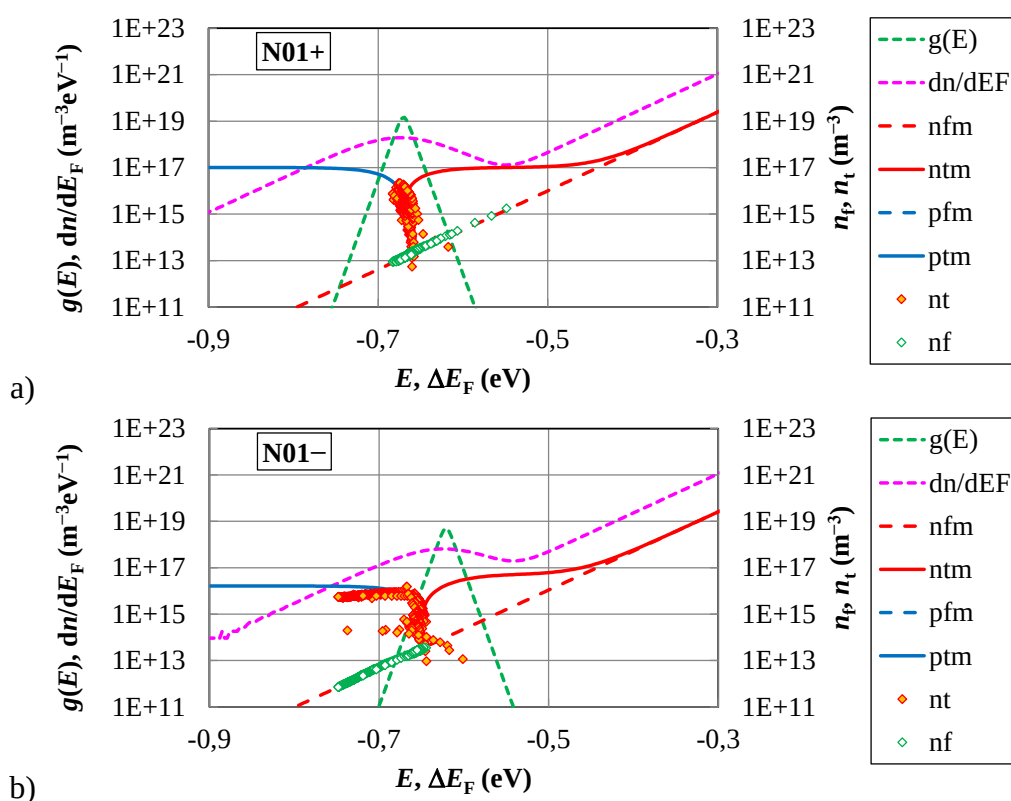
Na Obr. 124a) je patrné, že nosiče náboje při kladné polaritě přiloženého napětí přechází z bariéry do ohmické oblasti, což se projeví zvýšením koncentrace volných nosičů náboje. Následně přechází do SCLC oblasti a dochází k extrakci náboje. To se projeví na zvýšení koncentrace celkového náboje, avšak nedochází k posuvu Fermiovy hladiny. Past se v tomto případě nachází přímo na Fermiově hladině.

Na Obr. 124b) vidíme, že během záporné polaritě přiloženého napětí jsou nosiče silně extrahovány, za současného poklesu volných nosičů náboje. Poloha Fermiovy hladiny je posunuta ke kladnějším hodnotám energie (oproti kladné polaritě přiloženého napětí). Avšak poté, co dojde k průrazu, koncentrace zachycených nosičů náboje se vrací zpět směrem k mělké pasti, tudíž se jedná o injekci nosičů náboje.



Obr. 124: Experimentální a modelové závislosti koncentrace zachycených nosičů náboje na koncentraci volných nosičů náboje (resp. na poloze Fermiovy hladiny) iontové kapaliny N01: a) pro kladnou polaritu, b) pro zápornou polaritu přiloženého napětí

Na Obr. 125 se nachází modelová hustota všech lokalizovaných a delokalizovaných stavů a derivace celkových nosičů náboje podle změny Fermiovy hladiny na Fermiově hladině, experimentální a modelové závislosti koncentrace volných a zachycených nosičů náboje iontové kapaliny N01 na energii pro obě polaritě přiloženého napětí. V obou polaritách přiloženého napětí došlo ke shodě experimentálních a modelových dat, lze tedy usoudit, že modelování bylo úspěšné. Hodnota koncentrace lokalizovaných stavů IL N01 je v případě kladné i záporné polaritě přiloženého napětí řádově stejná ($3 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$, resp. $1 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$).



Obr. 125: Závislost výsledné hustoty stavů a koncentrace nosičů náboje na energii iontové kapaliny N01 a) pro kladnou polaritu, b) pro zápornou polaritu přiloženého napětí

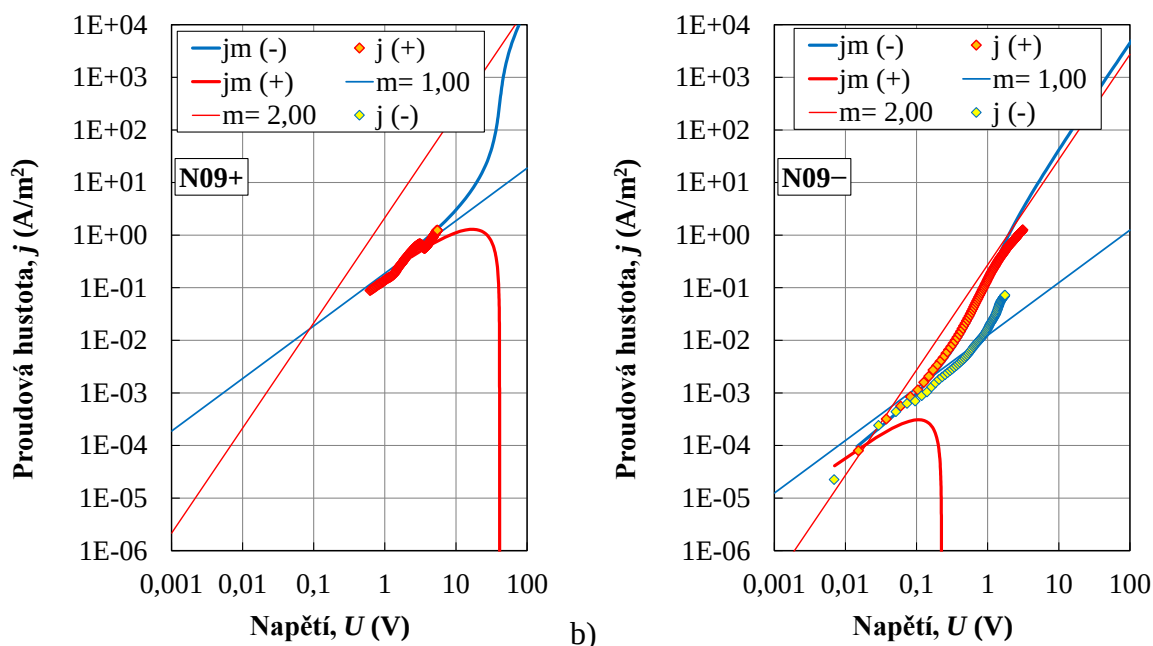
V Tab. 18 se nachází výsledné parametry určené pro iontovou kapalinu N01.

Tab. 18: Výsledné parametry pro iontovou kapalinu N01

Iontová kapalina	N01+	N01–
ϵ_r (-)	87,5	87,5
T (K)	297,96	299,16
μ_0 (m ² /V/s)	2,8	0,9
n_t (m ⁻³)	$1,29 \cdot 10^{17}$	$1,34 \cdot 10^{16}$
n_{f0} (m ⁻³)	$1,34 \cdot 10^{13}$	$3,14 \cdot 10^{13}$
ΔE_{F0} (eV)	-0,670	-0,651

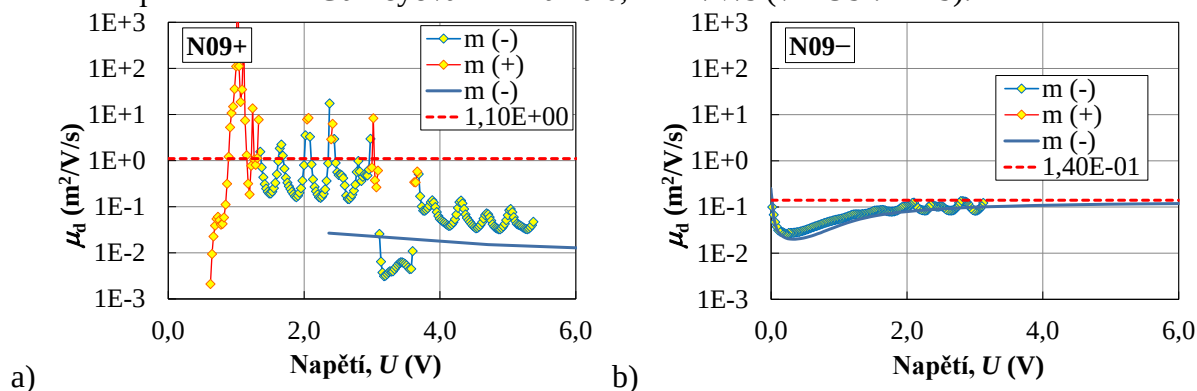
Iontová kapalina N09

Závislost proudové hustoty iontové kapaliny N09 na kladné polaritě přiloženého napětí (Obr. 126a) je nejprve lineární (ohmická), pak přechází mírně do Mott-Gurneyova zákona, kde ale dojde k poklesu a následně k lineárnímu růstu hodnot proudové hustoty. Závislost proudové hustoty na záporné polaritě přiloženého napětí (Obr. 126b) je na začátku ohmická, pak přechází do Mott-Gurneyova zákona, těsně před koncem měření se závislost mění a proudová hustota začíná být lineární. Proudová hustota IL N09 v kladné polaritě přiloženého napětí intervalu je 10^{-2} A/m² až jednotek A/m², při záporné polaritě přiloženého napětí je pak v řádech 10^{-5} A/m² až jednotek A/m².



Obr. 126: Experimentální a modelové závislosti proudové hustoty iontové kapaliny N09: a) pro kladnou polaritu, b) pro zápornou polaritu přiloženého napětí

Mikroskopická pohyblivost iontová kapaliny N09 v kladné polaritě byla učena pomocí ohmické oblast: $1,1 \text{ m}^2/\text{V/s}$ (viz Obr. 127a), v záporné polaritě přiloženého napětí byla stanovena pomocí Mott-Gurneyova zákona na $0,14 \text{ m}^2/\text{V/s}$ (viz Obr. 127b).

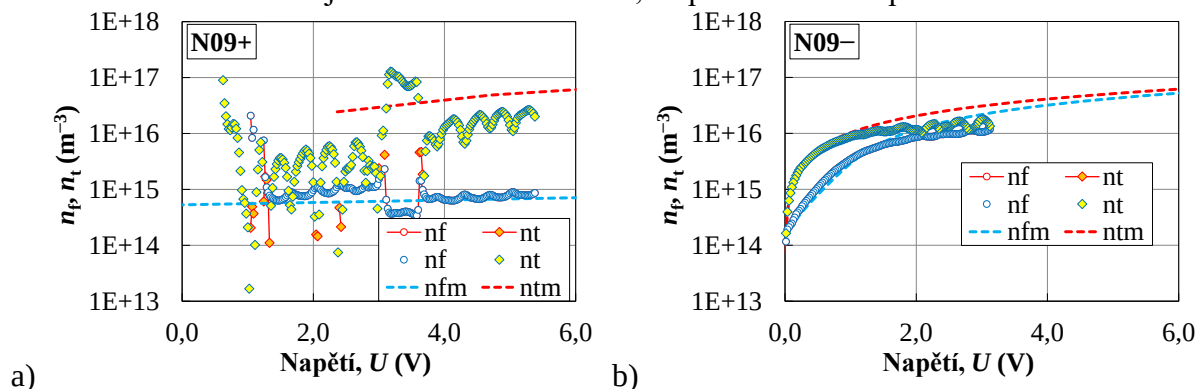


Obr. 127: Experimentální a modelové závislosti driftové pohyblivosti iontové kapaliny N09 a) pro kladnou polaritu, b) pro zápornou polaritu přiloženého napětí

Závislost koncentrace volných a zachycených nosičů náboje pro iontovou kapalinu N09 na kladné polaritě (viz Obr. 128a) je do napětí 3 V konstantní, jedná se o ohmickou oblast, ze které byla určena mikroskopická pohyblivost. Pro vyšší napětí dochází k injekci náboje, tedy nárůstu koncentrace zachycených nosičů náboje a mírnému poklesu hodnot koncentrace volných nosičů náboje, danou tím, že se past nachází na Fermiově hladině. Koncentrace volných a zachycených nosičů náboje se ustalují se do hodnoty $8,16 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$, resp. do hodnoty $2,15 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$.

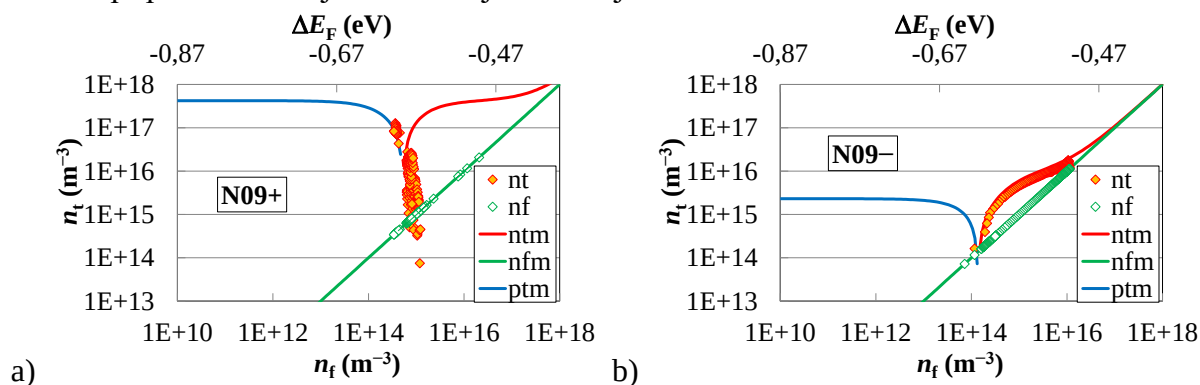
Závislost koncentrace volných a zachycených nosičů IL N09 na záporné polaritě přiloženého napětí je opět odlišná (viz Obr. 128b). Na úplném začátku měření vychází obě závislosti z ohmické oblasti a strmě rostou nejdříve v závislosti odpovídající proudům omezeným nábojem z důvodu mělké pasti, pak se jejich tvar mění. Koncentrace volných a zachycených

nosičů náboje se saturují do hodnoty $1,18 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$, resp. $1,34 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ (odpovídá pasti $2,68 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$), kde se téměř prolínají (stejně jako u IL N04, viz Obr. 94). Je tomu tak, protože se v tu chvíli nosiče náboje nachází ve valenčním, resp. vodivostním pásu.



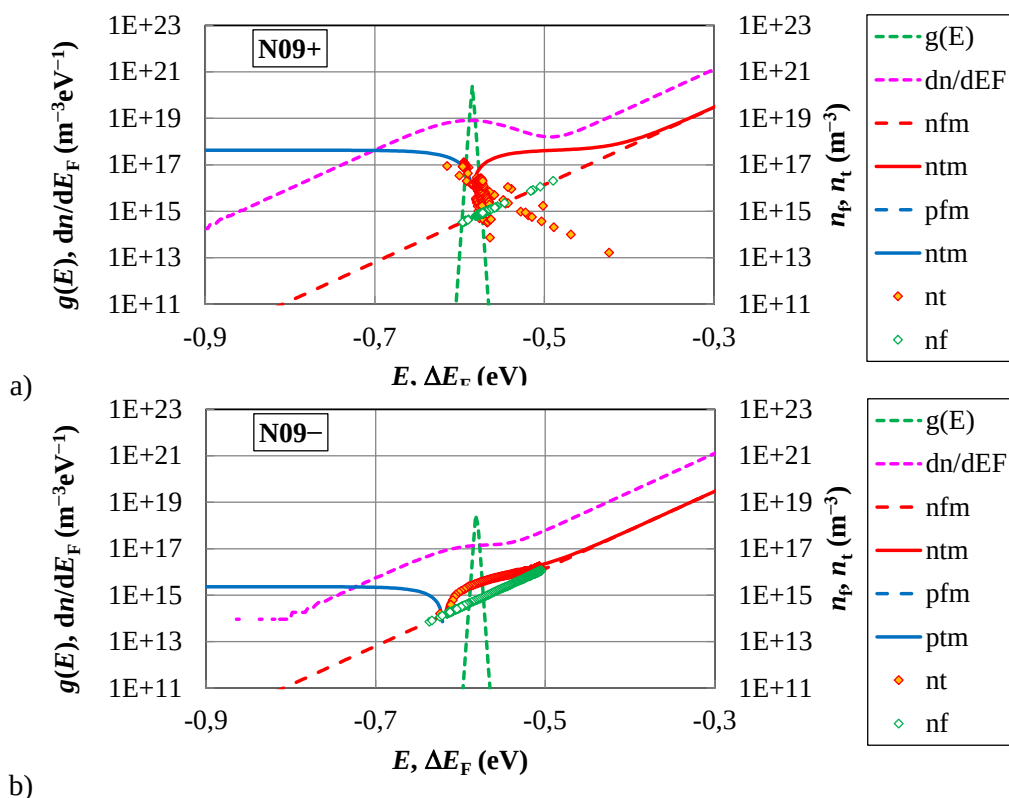
Obr. 128: Experimentální a modelové závislosti koncentrace volných a zachycených nosičů náboje na napětí iontové kapaliny N09: a) pro kladnou polaritu, b) pro zápornou polaritu přiloženého napětí

Z Obr. 129a) je patrné, že se past při kladné polaritě přiloženého napětí nachází přímo na Fermiově hladině, která je oproti poloze Fermiovy hladiny při záporném přiloženém napětí posunuta ke kladnějším hodnotám energií a dochází k extrakci nosičů náboje. Na Obr. 129b) vidíme, že u IL N09 (stejně jako u IL 04, viz Obr. 95b) během záporné polaritě přiloženého napětí přechází nosiče náboje z monoenergetické pasti do Mott-Gurnyova zákona. Past je v tomto případě mělká a jedná se o injekci náboje.



Obr. 129: Experimentální a modelové závislosti koncentrace zachycených nosičů náboje na koncentraci volných nosičů náboje (resp. na poloze Fermiovy hladiny) iontové kapaliny N09: a) pro kladnou polaritu, b) pro zápornou polaritu přiloženého napětí

Na Obr. 130 se nachází modelová hustota všech lokalizovaných a delokalizovaných stavů a derivace celkových nosičů náboje podle změny Fermiovy hladiny na Fermiově hladině, experimentální a modelové závislosti koncentrace volných a zachycených nosičů náboje iontové kapaliny N09 na energii pro obě polaritě přiloženého napětí. V obou polaritách přiloženého napětí došlo ke shodě experimentálních a modelových dat, avšak v záporné polaritě se podařilo lepší namodelování dat, lze tedy usoudit, že modelování bylo úspěšné. Hodnota koncentrace lokalizovaných stavů IL N09 je v případě kladné polaritě přiloženého napětí o necelé dva řády vyšší ($5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$) než v případě záporné polaritě přiloženého napětí ($9,9 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$).



Obr. 130: Závislost výsledné hustoty stavů a koncentrace nosičů náboje na energii iontové kapaliny N09 a) pro kladnou polaritu, b) pro zápornou polaritu přiloženého napětí

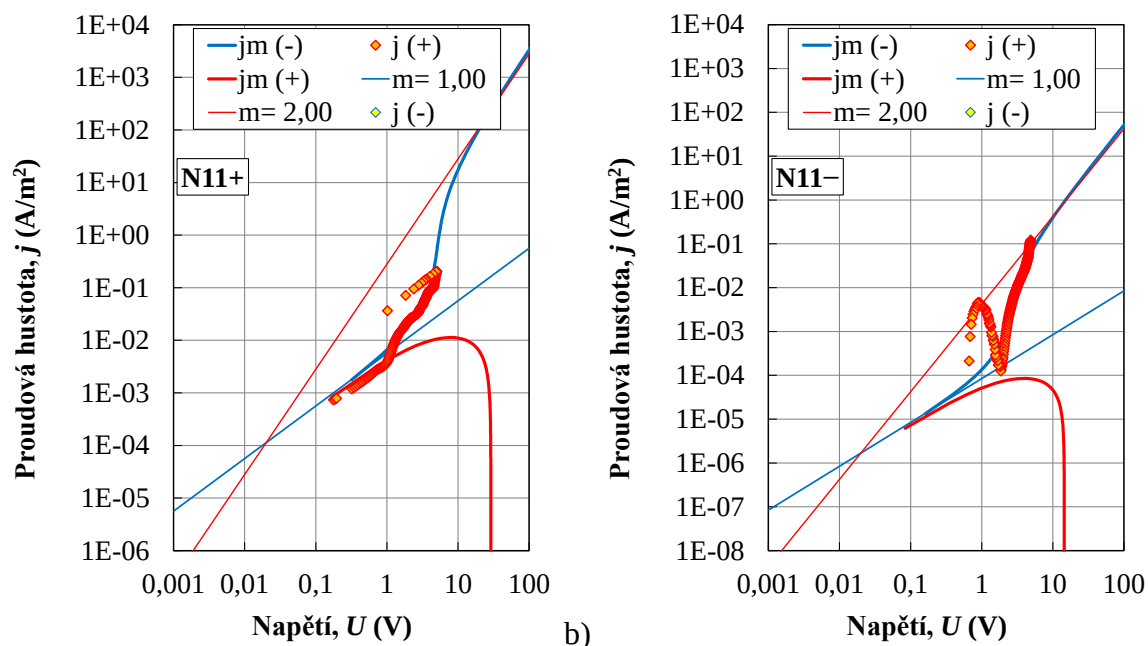
V Tab. 19 se nachází výsledné parametry určené pro IL N09.

Tab. 19: Výsledné parametry pro iontovou kapalinu N09

Iontová kapalina	N09+	N09–
ε_r (-)	98	98
T (K)	302,55	302,55
μ_0 (m ² /V/s)	1,10	0,14
n_t (m ⁻³)	$4,31 \cdot 10^{17}$	$1,91 \cdot 10^{15}$
n_{f0} (m ⁻³)	$5,33 \cdot 10^{14}$	$1,39 \cdot 10^{14}$
ΔE_{F0} (eV)	-0,585	-0,62

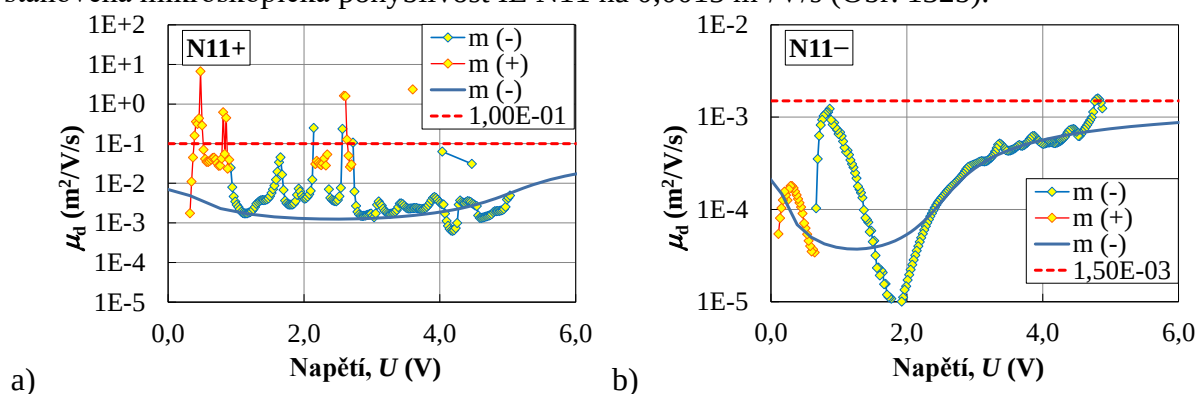
Iontová kapalina N11

Závislost proudové hustoty iontové kapaliny N11 na kladné polaritě přiloženého napětí je na počátku měření ohmická, pak přechází do Mott-Gurneyova zákona (viz Obr. 131a). Zatímco závislost proudové hustoty na záporné polaritě přiloženého napětí se nachází pouze v Mott-Gurneyovy oblasti a v okolí napětí 1 V dochází k prudkému poklesu proudové hustoty, ze kterého dochází opět k nárůstu hodnot proudové hustoty v Mott-Gurneyově oblasti (viz Obr. 131b). Proudová hustota pro IL N11 při kladné polaritě je řádech 10⁻⁴ A/m² až 10⁻³ A/m², v záporném intervalu pak 10⁻⁴ A/m² až 10⁻¹ A/m².



Obr. 131: Experimentální a modelové závislosti proudové hustoty iontové kapaliny N11: a) pro kladnou polaritu, b) pro zápornou polaritu přiloženého napětí

Hodnota mikroskopické pohyblivosti iontové kapaliny N11 $0,1 \text{ m}^2/\text{V/s}$ byla určena ze závislosti driftové pohyblivosti na kladné polaritě přiloženého napětí pomocí ohmické oblasti (Obr. 132a). Při záporné polaritě přiloženého napětí byla z Mott-Gurneyova zákona stanovena mikroskopická pohyblivost IL N11 na $0,0015 \text{ m}^2/\text{V/s}$ (Obr. 132b).

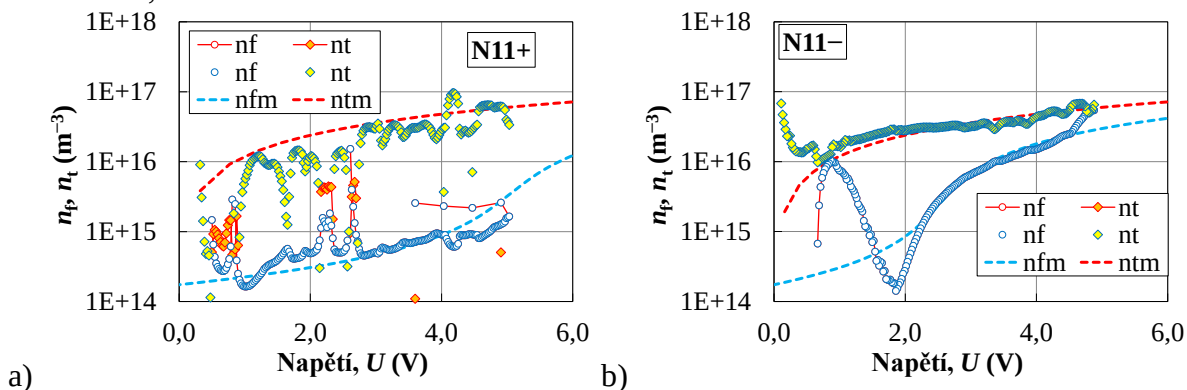


Obr. 132: Experimentální a modelové závislosti driftové pohyblivosti iontové kapaliny N11 a) pro kladnou polaritu, b) pro zápornou polaritu přiloženého napětí

Na Obr. 133a) se nachází závislost koncentrace volných nosičů náboje a zachycených nosičů náboje iontové kapaliny N11 na kladné polaritě přiloženého napětí. Závislost koncentrace volných a zachycených nosičů náboje je na počátku měření konstantní, poté stoupá z důvodu proudů omezených prostorovým nábojem v hlukové pasti. Koncentrace volných, resp. zachycených nosičů náboje se saturuje do hodnoty $9,10 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$, resp. do hodnoty $6,02 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$.

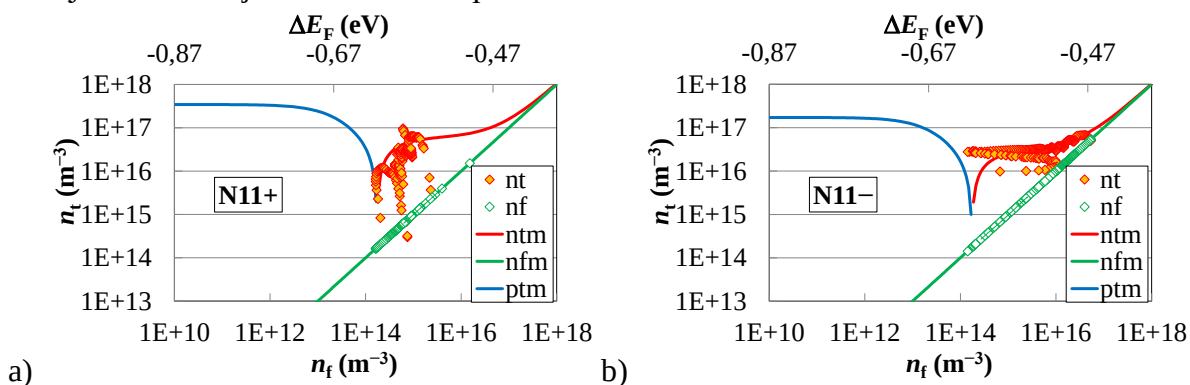
Na Obr. 133b) se nachází závislost koncentrace volných a zachycených nosičů náboje iontové kapaliny N11 na záporné polaritě přiloženého napětí. Při přiloženém napětí nižším než 2 V, resp. 0,7 V prudce klesá hodnota koncentrace volných, resp. zachycených nosičů náboje, pak dochází k nárůstu hodnot z důvodu proudu omezeným prostorovým nábojem v hluboké

pasti. Koncentrace volných a zachycených nosičů náboje se setkávají na konci měření v hodnotě $6,34 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$.



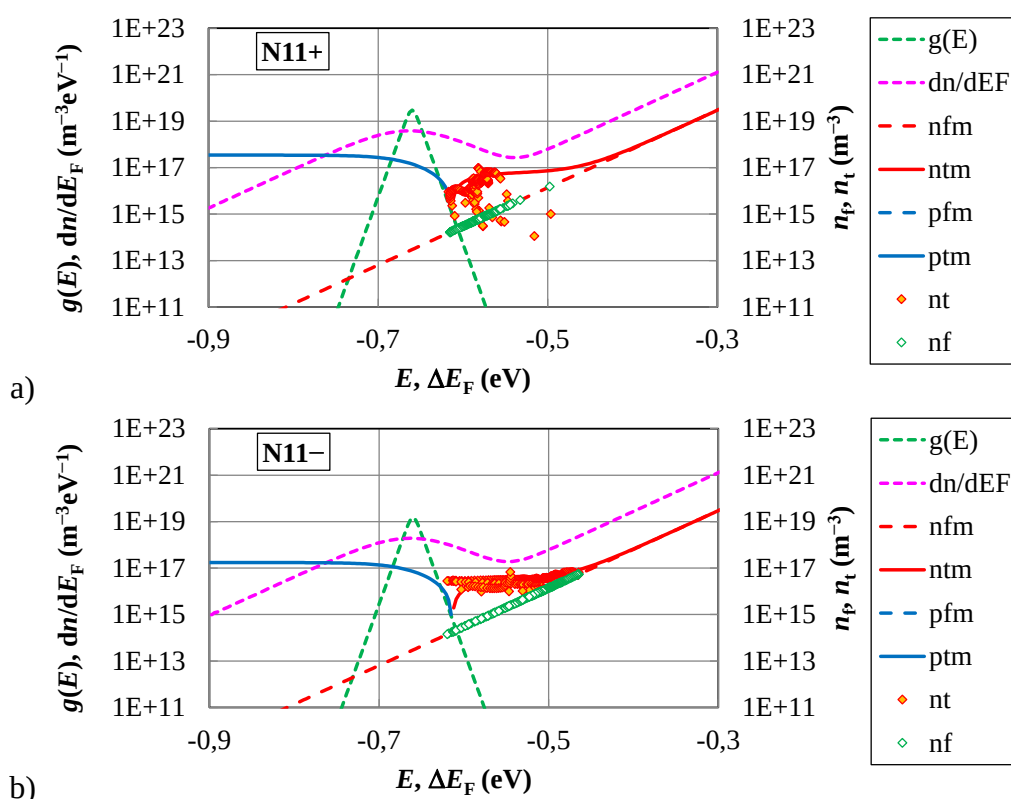
Obr. 133: Experimentální a modelové závislosti koncentrace volných a zachycených nosičů náboje na napětí iontové kapaliny N11: a) pro kladnou polaritu, b) pro zápornou polaritu přiloženého napětí

U iontové kapaliny N11 se objevují dva děje, které jdou proti sobě. Nejprve se v obou polaritách přiloženého napětí jedná o extrakci nosičů náboje, ale koncentrace zachycených nosičů náboje se pak vrací zpět a vypadá to na injekci nosičů náboje. V případě kladné polarity přiloženého napětí převládá extrakce náboje (Obr. 134a), vzniklá pomocí překonání bariéry, zatímco v záporné polaritě měření převládá injekce náboje a mírný přechod z monoenergetické pasti do Mott-Gurneyova zákon (Obr. 134b). V obou dvou se Fermiova hladina nachází na stejném místě a jedná o hlubokou past.



Obr. 134: Experimentální a modelové závislosti koncentrace zachycených nosičů náboje na koncentraci volných nosičů náboje (resp. na poloze Fermiovy hladiny) iontové kapaliny N11: a) pro kladnou polaritu, b) pro zápornou polaritu přiloženého napětí

Na Obr. 135 se nachází modelová hustota všech lokalizovaných a delokalizovaných stavů a derivace celkových nosičů náboje podle změny Fermiovy hladiny na Fermiově hladině, experimentální a modelové závislosti koncentrace volných a zachycených nosičů náboje iontové kapaliny N11 na energii pro obě polarity přiloženého napětí. V obou polaritách přiloženého napětí dochází k více dějům, proto shoda experimentálních a modelových dat není úplná, avšak je možné toto namodelování prohlásit za úspěšné. Hodnota koncentrace lokalizovaných stavů je v případě kladné i záporné polarity přiloženého napětí řádově stejná ($6 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$, resp. $3 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$).



Obr. 135: Závislost výsledné hustoty stavů a koncentrace nosičů náboje na energii iontové kapaliny N11 a) pro kladnou polaritu, b) pro zápornou polaritu přiloženého napětí

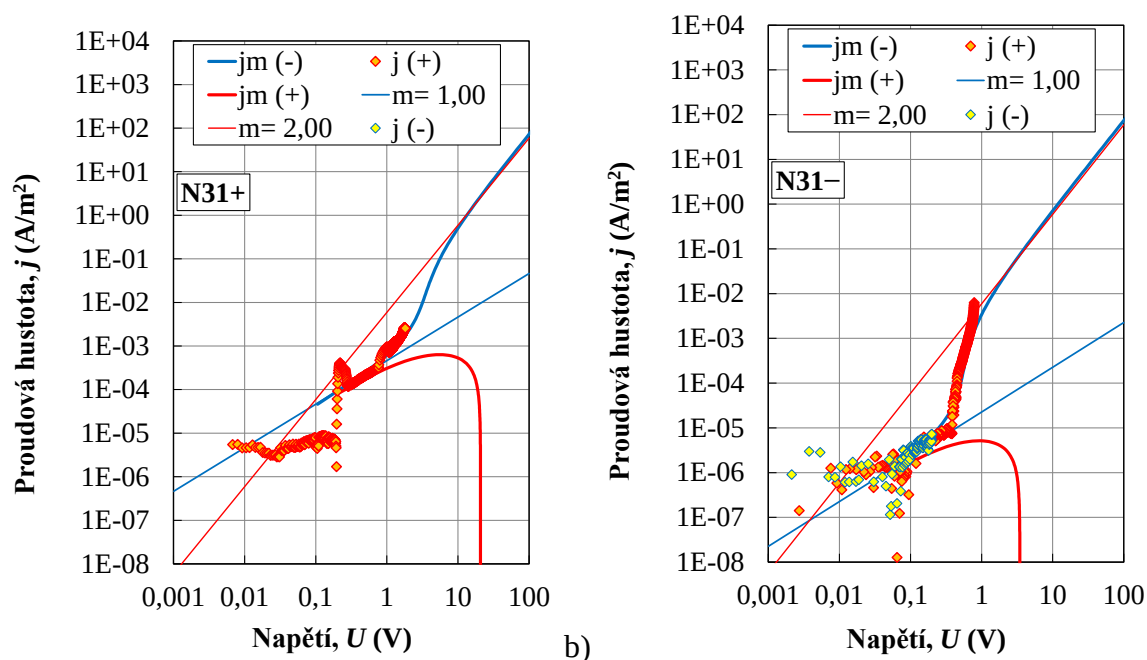
V Tab. 20 se nachází výsledné parametry určené pro iontovou kapalinu N11.

Tab. 20: Výsledné parametry pro iontovou kapalinu N11

Iontová kapalina	N11+	N11–
ϵ_r (-)	141	141
T (K)	302,54	302,55
μ_0 (m ² /V/s)	0,1	0,0015
n_t (m ⁻³)	$1,51 \cdot 10^{18}$	$7,55 \cdot 10^{17}$
n_{f0} (m ⁻³)	$1,75 \cdot 10^{14}$	$1,75 \cdot 10^{14}$
ΔE_{F0} (eV)	-0,614	-0,614

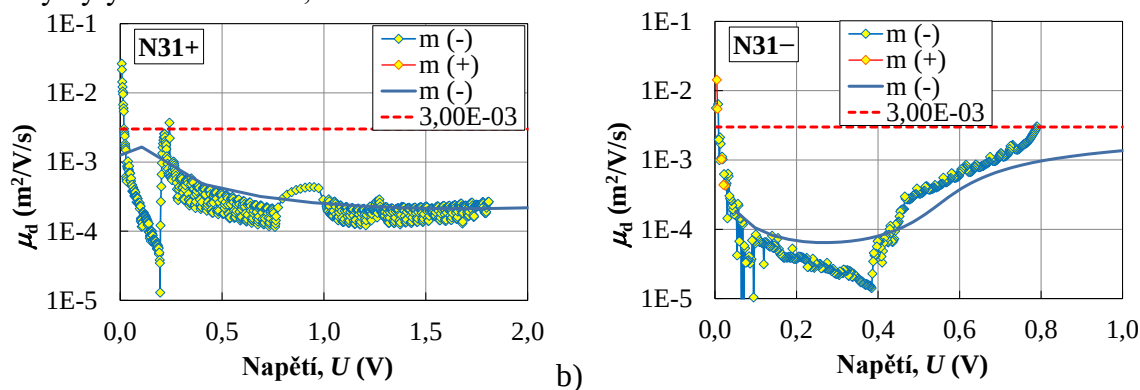
Iontová kapalina N31

Závislost proudové hustoty iontové kapaliny N31 při kladných nejnižších napětích téměř konstantní, poté dojde k prudkému nárůstu hodnot proudové hustoty (z řádu 10^{-6} A/m² na 10^{-43} A/m²), následně k poklesu a závislost se stává ohmická, na konci měření se dostává do Mott-Gurneyovy oblasti (viz Obr. 136a). Závislost proudové hustoty IL 31 na záporné polaritě přiloženého napětí je nejprve ohmická, pak se dostává do Mott-Gurneyovy oblasti (viz Obr. 136b). Proudová hustota pro IL N31 při kladné polaritě je řádech 10^{-6} A/m² až 10^{-3} A/m², v záporném intervalu pak 10^{-6} A/m² až 10^{-31} A/m².



Obr. 136: Experimentální a modelové závislosti proudové hustoty iontové kapaliny N31: a) pro kladnou polaritu, b) pro zápornou polaritu přiloženého napětí

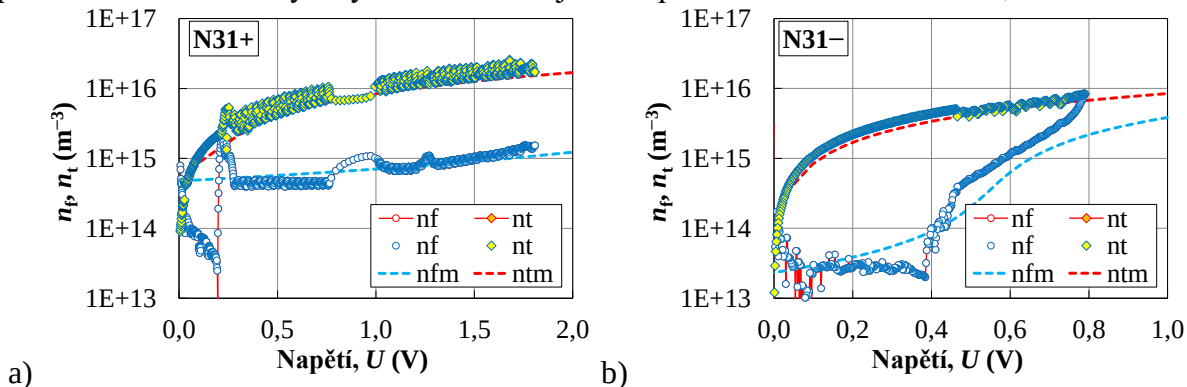
Při kladné polaritě i záporné polaritě přiloženého napětí byla hodnota mikroskopické pohyblivosti iontové kapaliny N31 stanovena pomocí Mott-Gurneyova zákona. Tyto dvě hodnoty byly totožné a to $0,003 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.



Obr. 137: Experimentální a modelové závislosti driftové pohyblivosti iontové kapaliny N31 a) pro kladnou polaritu, b) pro zápornou polaritu přiloženého napětí

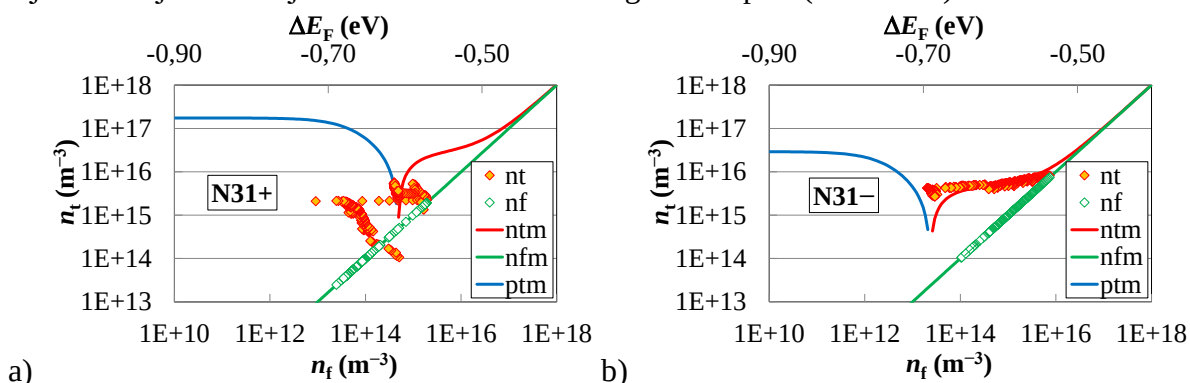
Na Obr. 138a) se nachází závislost koncentrace volných nosičů náboje a zachycených nosičů náboje iontové kapaliny N31 na kladné polaritě přiloženého napětí. V měřeném vzorku se odehrálo více dějů, od napětí 0,2 V dochází k nárůstu koncentrace volných nosičů náboje, která je následně konstantní, zatímco koncentrace zachycených nosičů (díky injekci) náboje roste do Mott-Gurneyova zákona, v intervalu napětí (0,945, 0,97) V dochází k nárůstu koncentrace volných nosičů náboje a poklesu koncentrace zachycených nosičů náboje vzniklých nejspíše uvolněním nosičů náboje z nějaké pasti. Poté opět dochází k nárůstu hodnot obou koncentrací díky Mott-Gurneyově zákoně. Koncentrace volných nosičů náboje směřuje do hodnoty $1,48 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$, zatímco koncentrace zachycených nosičů náboje se saturuje do hodnoty $1,72 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$.

Na Obr. 138b) se nachází závislost koncentrace volných nosičů náboje a zachycených nosičů náboje iontové kapaliny N31 na záporné polaritě přiloženého napětí. Mikroskopická pohyblivost byla určena pomocí Mott-Guernyova zákona, ke kterému také směřuje koncentrace zachycených nosičů náboje, a to od napětí 0,4 V. Koncentrace volných nosičů náboje je v intervalu napětí 0 V až 0,4 V téměř konstantní v řádu 10^{13} m^{-3} , poté prudce stoupá a protíná protnula závislost zachycených nosičů náboje na napětí v místě koncentrace: $8,29 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$.



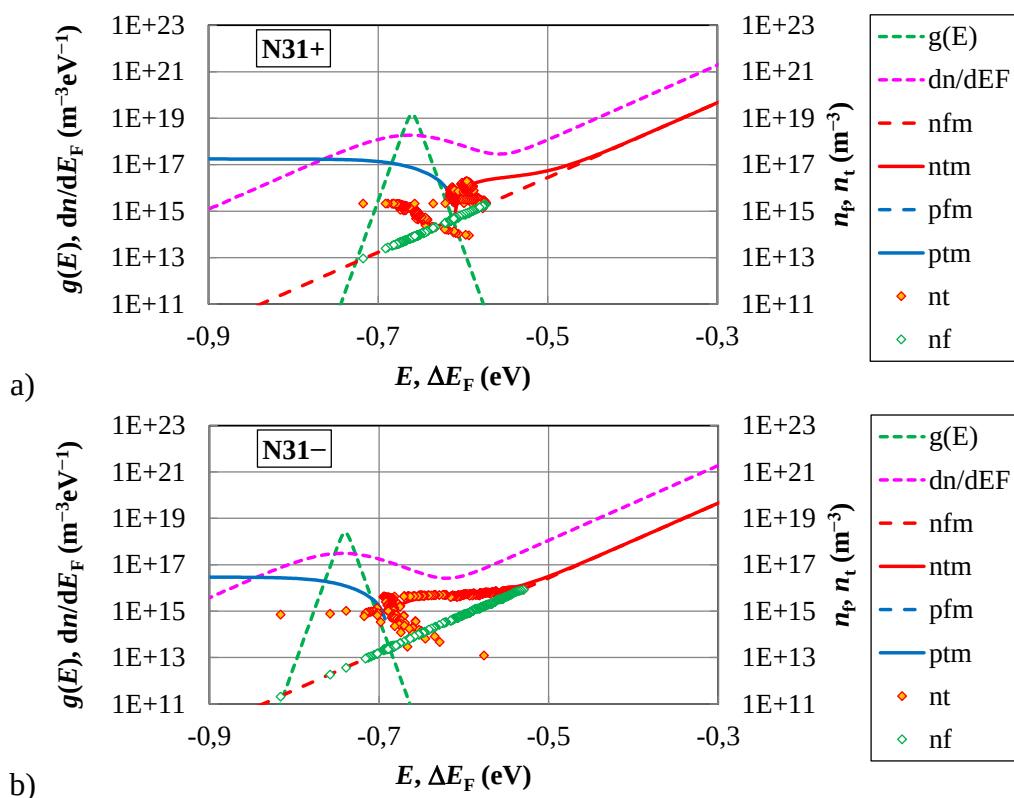
Obr. 138: Experimentální a modelové závislosti koncentrace volných a zachycených nosičů náboje na napětí iontové kapaliny N31: a) pro kladnou polaritu, b) pro zápornou polaritu přiloženého napětí

U iontové kapaliny N31 se v případě kladné polarity přiloženého napětí objevuje několik dějů, avšak pro vytvoření modelu byly vybrány body pro hlubokou past (Obr. 139a) a jedná se v tomto případě o extrakci nosičů náboje, zatímco v případě záporné polarity přiloženého napětí se jedná o injekci náboje a o hlubokou monoenergetickou past (Obr. 139b).



Obr. 139: Experimentální a modelové závislosti koncentrace zachycených nosičů náboje na koncentraci volných nosičů náboje (resp. na poloze Fermiovy hladiny) iontové kapaliny N31: a) pro kladnou polaritu, b) pro zápornou polaritu přiloženého napětí

Na Obr. 140 se nachází modelová hustota všech lokalizovaných a delokalizovaných stavů a derivace celkových nosičů náboje podle změny Fermiovy hladiny na Fermiově hladině, experimentální a modelové závislosti koncentrace volných a zachycených nosičů náboje iontové kapaliny N01 na energii pro obě polarity přiloženého napětí. V záporné polaritě přiloženého napětí došlo k lepší shodě experimentálních dat nežli v polaritě kladné, kde dochází k více dějům. Hodnota koncentrace lokalizovaných stavů je v případě kladné polarity přiloženého napětí o řád vyšší ($3 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$) než v případě záporné polarity přiloženého napětí ($5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$).



Obr. 140: Závislost výsledné hustoty stavů a koncentrace nosičů náboje na energii iontové kapaliny N31
a) pro kladnou polaritu, b) pro zápornou polaritu přiloženého napětí

V Tab. 21 se nachází výsledné parametry určené pro iontovou kapalinu N31.

Tab. 21: Výsledné parametry pro iontovou kapalinu N31

Iontová kapalina	N31+	N31–
ε_r (-)	98,83	98,83
T (K)	313,24	312,67
μ_0 (m ² /V/s)	0,003	0,003
n_t (m ⁻³)	$8,24 \cdot 10^{17}$	$1,38 \cdot 10^{17}$
n_{f0} (m ⁻³)	$4,78 \cdot 10^{14}$	$2,35 \cdot 10^{13}$
ΔE_{F0} (eV)	-0,610	-0,690

14 ŽIVOTOPIS

Osobní údaje

Jméno a příjmení:

Ing. Lucie Maráčková
(rozená Plesníková)

Adresa:

Brno, 635 00

E-mail:

xcplesnikova@fch.vut.cz



Vzdělání

Současné

9/2017

Vysoké učení technické

Fakulta:

Chemická

Název programu:

Chemie, technologie a vlastnosti
materiálů

Typ studia:

doktorské

Forma studia:

prezenční, 6. ročník

Obor:

Chemie, technologie a vlastnosti
materiálů

Téma práce:

Studium vlastností tranzistorů na bázi
iontových kapalin

9/2015 – 6/2017

Vysoké učení technické

Fakulta:

Chemická

Název programu:

Chemie pro medicínské aplikace
magisterský navazující

Typ studia:

prezenční

Forma studia:

Obor:

Chemie pro medicínské aplikace

Diplomová práce:

Studium elektrických a dielektrických
vlastností plynových senzorů na bázi

9/2012 – 6/2015

Vysoké učení technické

Fakulta:

Chemická

Název programu:

Chemie a chemické technologie

Typ studia:

bakalářský

Forma studia:

prezenční

Obor:

Chemie pro medicínské aplikace

Bakalářská práce:

Studium elektrických a dielektrických
vlastností iontových kapalin
iontových kapalin

9/2008 – 6/2012

Gymnázium Matyáše Lercha

Všeobecné, čtyřleté

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

Jazykové znalosti

Anglický jazyk – úroveň B2

Dovednosti

Microsoft Office – Excel

Microsoft Office – Word

Microsoft Office – PowerPoint

Zájmy

Čtení a horská turistika.

Pracovní zkušenosti

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

Pedagogické zkušenosti na FCH VUT

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

Aktivní účast na konferencích

Chemistry and Life 2018

Thermophysics 2018

Thermophysics and Refra 2019

Thermophysics 2020

Thermophysics 2021

Thermophysics 2022

Publikace

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