

# ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

FAKULTA  
ELEKTROTECHNICKÁ

## **DISERTAČNÍ PRÁCE**

PLZEŇ, 2012

Ing. Tomáš Džugan

# ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

DISERTAČNÍ PRÁCE

k získání akademického titulu doktor  
v oboru

Elektronika

**Ing. Tomáš Džugan**

**Senzory par a plynů na bázi ftalocyaninů**

*Školitel:* Doc. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D.

*Datum státní doktorské zkoušky:* 4. října 2010

*Datum odevzdání práce:* 12. března 2012

V Plzni, 2012

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracoval samostatně a použil jsem jen pramenů, které cituji a uvádím v seznamu literatury.

V Plzni dne 12. 03. 2012

.....

Podpis

## **Poděkování**

Na tomto místě chci poděkovat svému školiteli doc. Ing. Aleši Hamáčkovi, Ph.D. za odborné vedení mé práce, za cenné rady při jejím zpracování a v neposlední řadě za přátelský přístup při mentorování mé osoby po celou dobu mého doktorského studia.

Mé poděkování patří i všem kolegům z Katedry technologií a měření. Spolupráce s nimi mi dovolila růst jak po odborné, tak i po lidské stránce.

Tato disertační práce vznikla s podporou Evropského fondu regionálního rozvoje (ERDF) EU a Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy v rámci projektu č. CZ.1.05/2.1.00/03.0094:  
Regionální inovační centrum elektrotechniky (RICE)

## **Anotace**

Tato práce se zabývá využitím organických materiálů pro senzory par a plynů. První část práce se zabývá současným stavem senzorů par a plynů. Jsou zde definovány základní parametry senzorů a principy jejich funkce. V druhé části se práce detailně zabývá polovodičovými senzory, jejich topologií a různými druhy citlivých vrstev. Tyto vrstvy mohou být tvořeny anorganickými materiály nebo organickými materiály. Využitím ftalocyaninu pro citlivou vrstvu vlhkostního senzoru se zabývá další část práce. Byl studován vliv relativní vlhkosti a dalších analytů na elektrické vlastnosti vrstvy ftalocyaninu. Také byla zjištěna stabilita vrstvy sensorového elementu. Výsledky experimentů a jejich praktické využití jsou uvedeny v závěru práce.

## **Klíčová slova**

Senzor par a plynu, ftalocyanin, polovodičový senzor, organické vodivé materiály, metoda rotačního lití

## **Annotation**

This paper deals with the usage of organic materials in gas and vapor sensors. The present state of gas and vapor sensors is described in the first part of the thesis. Basic parameters of sensors and their functional principles are also defined. The second part of thesis deals with the semiconductor sensors. Their topology and different types of sensitive layers are discussed. Inorganic or organic substances could be used as materials for sensitive layers. The subsequent part of this thesis is focused on the utilization of phthalocyanines as sensitive layers in humidity sensors. The impact of humidity and another analytes on electrical properties of sensor elements was observed. The stability of sensor elements was observed too. Finally the results of experiments and their practical applications are discussed.

## **Keywords**

Gas and vapor sensors, phthalocyanines, semiconductor sensor, organic conductive materials, spin coating

# Seznam použitých zkratek

FR4	Označení skloepoxidového substrátu
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital – Nejvyšší obsazený molekulový orbital
IDEs	Interdigital Electrodes – Interdigitální elektrody
ITO	Indium Tin Oxide
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry - Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii
LFL	Lower Flammable Limit – Dolní mez zápalnosti
LEL	Lower Explosive Limit - Dolní mez výbušnosti
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital – Nejnižší neobsazený molekulový orbital
NPK – P	Nejvyšší Přípustná Koncentrace chemické látky v Pracovním ovzduší
OFET	Organic Field-Effect Transistor – Organický tranzistor řízený elektrickým polem
OLED	Organic Light-Emitting Diode - Organická elektroluminiscenční dioda
OTFT	Organic Thin Film Transistor – Organický tenkovrstvý tranzistor
PA	Polyacetylen
PANI	Polyanilin
PCs	Phthalocyanines - Ftalocyaniny
PEL	Přípustný Expoziční Limit
PP	Polypyrrol
PPP	Poly-para-phenylen
PPV	Poly-para-phenylen-vinylen
PT	Polythiofen
RH	Relative Humidity – Relativní vlhkost
UEL	Upper Explosive Limit – Horní mez výbušnosti
UFL	Upper Flammable Limit – Horní mez zápalnosti

# Obsah

<b>A</b>	<b>Obecná část .....</b>	<b>8</b>
	<b>Cíle disertační práce .....</b>	<b>8</b>
<b>1</b>	<b>Úvod do současného stavu senzorů par a plynů .....</b>	<b>9</b>
1.1	Základní pojmy a parametry senzorů .....	9
1.1.1	<i>Základní pojmy.....</i>	<i>9</i>
1.1.2	<i>Parametry senzorů .....</i>	<i>11</i>
1.2	Principy senzorů par a plynů .....	13
<b>B</b>	<b>Teoretická část .....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>Vodivé organické materiály pro elektronické aplikace .....</b>	<b>15</b>
2.1	Nízkomolekulární látky .....	16
2.1.1	<i>Oligomery a nízkomolekulární látky s vodivostí typu n.....</i>	<i>19</i>
2.1.2	<i>Oligomery a nízkomolekulární materiály – ambipolární .....</i>	<i>20</i>
2.1.3	<i>Organo-metalické komplexy .....</i>	<i>21</i>
2.1.4	<i>Tetrathiafulvaleny .....</i>	<i>22</i>
2.2	Polymerní látky .....	23
2.2.1	<i>Polyacetyleny (PAy) .....</i>	<i>23</i>
2.2.2	<i>Polyaniliny (PANy) .....</i>	<i>24</i>
2.2.3	<i>Polypyrroly (PPy) .....</i>	<i>25</i>
2.2.4	<i>Polythiofeny (PTy).....</i>	<i>25</i>
2.2.5	<i>Poly-para-phenyleny (PPPy).....</i>	<i>26</i>
2.2.6	<i>Poly-para-phenylen-vinyleny (PPVy).....</i>	<i>27</i>
<b>3</b>	<b>Elektrická vodivost organických látek.....</b>	<b>29</b>
3.1.1	<i>Nosiče náboje v organických látkách .....</i>	<i>30</i>
3.1.2	<i>Struktura vodivých organických látek .....</i>	<i>31</i>
3.1.3	<i>Princip elektrické vodivosti organických látek .....</i>	<i>32</i>
<b>4</b>	<b>Struktury a materiály pro senzorové elementy .....</b>	<b>38</b>
4.1	Substrát .....	38
4.2	Elektrodový systém .....	40
4.2.1	<i>Topologie elektrodových struktur.....</i>	<i>41</i>
4.2.2	<i>Technologie výroby elektrodových systémů.....</i>	<i>45</i>
4.3	Aktivní vrstva .....	46
4.3.1	<i>Anorganické materiály .....</i>	<i>47</i>
4.3.2	<i>Organické materiály.....</i>	<i>51</i>
<b>C</b>	<b>Experimentální část .....</b>	<b>54</b>
<b>5</b>	<b>Zhotovení testovacích senzorových elementů .....</b>	<b>54</b>
5.1	Výběr organického materiálu .....	54

5.2	Výběr substrátu a materiálu elektrod .....	59
5.3	Depozice aktivního materiálu .....	61
<b>6</b>	<b>Elektrické parametry sensorového elementu .....</b>	<b>63</b>
<b>7</b>	<b>Reakce aktivní vrstvy sensorového elementu na daný analyt.....</b>	<b>66</b>
7.1	Vliv relativní vlhkosti na aktivní ftalocyaninové vrstvy .....	66
7.1.1	<i>Testovací cyklus .....</i>	<i>66</i>
7.1.2	<i>Výsledky experimentu .....</i>	<i>67</i>
7.2	Vliv par organických rozpouštědel na aktivní ftalocyaninové vrstvy.....	71
7.2.1	<i>Testovací cyklus .....</i>	<i>71</i>
7.2.2	<i>Výsledky experimentu .....</i>	<i>72</i>
7.3	Vliv plynů na aktivní ftalocyaninové vrstvy .....	75
7.3.1	<i>Testovací cyklus .....</i>	<i>75</i>
7.3.2	<i>Výsledky experimentu .....</i>	<i>76</i>
<b>8</b>	<b>Dlouhodobá stabilita sensorových vrstev.....</b>	<b>76</b>
8.1	Stabilita aktivní vrstvy .....	76
8.1.1	<i>Testovací cyklus .....</i>	<i>77</i>
8.1.2	<i>Výsledky experimentu .....</i>	<i>79</i>
8.2	Stabilizace aktivní vrstvy .....	80
8.2.1	<i>Stabilizace pomocí organické matrice.....</i>	<i>80</i>
8.2.2	<i>Stabilizace pomocí krycí vrstvy.....</i>	<i>87</i>
8.3	Výsledky stabilizace aktivní vrstvy .....	89
<b>D</b>	<b>Realizační část.....</b>	<b>91</b>
<b>9</b>	<b>Reprodukovatelnost parametrů sensorového elementu .....</b>	<b>91</b>
<b>10</b>	<b>Uplatnění výsledků experimentů.....</b>	<b>94</b>
10.1	Optimalizace vlastností organické aktivní vrstvy .....	94
10.2	Senzor vlhkosti s organickou aktivní vrstvou.....	95
<b>Závěr .....</b>		<b>97</b>
Zhodnocení cílů .....		98
<b>11 Literatura.....</b>		<b>99</b>
<b>Seznam publikací autora .....</b>		<b>107</b>
<b>Přílohy.....</b>		<b>110</b>



# Obecná část

Současné senzory par a plynů jsou velmi sofistikované systémy, které slouží k monitorování plynů a par v okolním prostředí. S jejich pomocí je možné sledovat jednotlivé složky okolního prostředí a jsou schopné detekovat potenciálně nebezpečné chemické látky. Mají široké uplatnění, jsou využívány od automobilních přes lékařské aplikace až po využití v bezpečnostních složkách. Stávají se nedílnou součástí technologických procesů, při kterých existuje riziko uvolnění potencionálně nebezpečných látek do ovzduší. Senzory par a plynů se staly levnou alternativou nákladných a robustních analyzátorů (chromatografie, VIS a UV spektroskopie, atd.). Jejich význam se i nadále zvětšuje s rostoucí snahou o ochranu životního prostředí.

Jedním z trendů v současné elektronice je neustálá miniaturizace zařízení. Tato skutečnost se projevuje i u senzorů plynů a par. Velikost aktivní plochy takového senzoru se pohybuje v řádech jednotek až desítek milimetrů. Dalšího posunu ve vývoji senzorů lze dosáhnout pomocí zdokonalení současně používaných metodik detekce nebo pomocí vytvoření zcela nových a doposud neuplatněných fyzikálních principů.

## Cíle disertační práce

Cílem této práce je přispět teoreticky i prakticky k rozšíření organických vodivých materiálů v senzorových aplikacích. Konkrétně tedy v aplikacích pro detekci vodních par ve vzduchu.

**Cíl 1)** V teoretické části jde především o vytipování vhodných organických materiálů s vlastní vodivostí, které jsou v současnosti známy a jsou využívány v elektronických aplikacích. Užší výběr se má nadále týkat vhodných organických materiálů pro senzorové aplikace. Dále pak má tato část obsahovat rozbor principu elektrické vodivosti organických materiálů, který je velmi důležitý pro návrh vhodného způsobu měření změny elektrických parametrů organických látek. A je důležitý i vzhledem k návrhu celého senzorového elementu.

**Cíl 2)** Experimentálně ověřit vliv relativní vlhkosti na vytipované organické materiály, provedení selekce vhodného materiálu, prověření vlivu dalších analytů na elektrické vlastnosti senzorového elementu a závěrem ověření stability elektrických vlastností senzorového elementu.

**Cíl 3)** Navrhnout a realizovat senzorový element.

# 1 Úvod do současného stavu senzorů par a plynů

V uplynulých letech se požadavky na aplikaci senzorů detekujících plyn a páry dramaticky navýšily. Bylo navrženo mnoho sofistikovaných přístupů k měření obsahu různých plynů a pro tyto účely byly testovány různé sensorové struktury, převážně na bázi anorganických materiálů. Ať se již jedná o použití různých principů vyhodnocení přítomnosti analytu, cílem je dosažení co nejlepších detekčních vlastností daného senzoru, zvýšit citlivost na danou látku, miniaturizovat provedení daného senzoru, zjednodušení konstrukce chemického senzoru a v neposlední řadě i snížení jeho výsledné ceny [1].

## 1.1 Základní pojmy a parametry senzorů

U senzorů je nutné definovat základní parametry, které předurčují rámec jejich budoucího použití. Dle selektivity senzoru bývá stanoven analyt, pro který má senzor největší odezvu. U tohoto analytu musí být předem definovány přípustné koncentrace, popřípadě potenciální nebezpečnost. Touto problematikou se zabývají následující dvě podkapitoly.

### 1.1.1 Základní pojmy

U plynných a kapalných analytů je nutno definovat jakým způsobem se bude určovat jejich koncentrace v daném prostředí, mezní limity těchto látek a další související parametry (zápalnost, dráždivost, atd.).

Pro potřebu detekce přítomnosti vodních par je nutné definovat následující pojmy.

**Vlhkost vzduchu** – udává obsah vodní páry v jednotkovém objemu vzduchu. V reálném stavu se jedná o směs suchého vzduchu a vodní páry. Pro vyjádření množství vodních par ve vzduchu se používá řada charakteristik: tlak vodní páry, absolutní vlhkost vzduchu, relativní vlhkost vzduchu, rosný bod atd. Nejčastěji se vlhkost vyjadřuje v následujících veličinách [12]:

- i. **absolutní vlhkost  $\Phi$**  udává hmotnost vodní páry v jednotce objemu vzduchu, jednotkou je gram na metr krychlový ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Suchý vzduch může přijmout pouze omezené množství vodní páry. Po nasycení již není schopen přijmout další vlhkost. Množství absorbované vlhkosti silně závisí na teplotě a s rostoucí teplotou se zvyšuje,

$$\Phi = \frac{m}{V} \quad (1.1)$$

$m$  je hmotnost vodní páry,

$V$  je objem vzduchu,

- ii. relativní vlhkost  $\varphi$**  udává poměr mezi skutečným a maximálním, nasyceným, obsahem vody ve vzduchu. Je udávána v procentech (% RH, % RV). Relativní vlhkost vyjadřuje v procentech nasycení suchého vzduchu vodní parou při dané teplotě. Suchý vzduch má tedy relativní vlhkost 0 % a plyn nasycený vodní párou 100 %.

$$\varphi = \frac{m}{M} \cdot 100 = \frac{\Phi}{\Phi_n} \cdot 100 \quad (1.2)$$

kde

$m$  je hmotnost vodní páry ve vzduchu,

$M$  je hmotnost vodní páry, kterou by absorboval stejný objem vzduch, aby byl nasycen,

$\Phi$  je absolutní vlhkost,

$\Phi_n$  je absolutní vlhkost nasyceného vzduchu.

Plynné látky mohou mít negativní vliv na lidské zdraví, popřípadě na životní prostředí. Proto je nutné stanovit limity těchto látek. Dle nařízení vlády č. 178/2001 Sb. se tyto limity v pracovním prostředí definují následovně:

**PEL** – přípustný expoziční limit, časově vážený průměr, kterému mohou být zaměstnanci vystaveni při osmihodinové pracovní době, aniž by i při celoživotní expozici došlo k poškození zdraví. Může být krátkodobě překročen.

**NPK-P** - nejvyšší přípustná koncentrace v pracovním prostředí, je taková koncentrace plynů, par a aerosolů, o níž se podle dnešních vědeckých poznatků předpokládá, že nepoškodí zdravotní stav osob jim vystavených. Tato hodnota nesmí být překročena.

Tab. 1: Přípustné limity vybraných látek [13][19]:

Látka	Vzorec	Přípustné koncentrace			
		PEL		NPK-P	
		mg/m <sup>3</sup>	ppm	mg/m <sup>3</sup>	ppm
Aceton	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	800	336,8	1500	631,5
Amoniak	NH <sub>3</sub>	14	20,1	36	51,8
Benzen	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3	0,9	10	3,13
Cyklohexanol	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OH	200	48,8	400	97,6
Etylalkohol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	1000	532	3000	1596
Fosgen	COCl <sub>2</sub>	0,08	0,0198	0,4	0,099
Oxid dusný	NO <sub>2</sub>	180	99,9	360	199,8
Nitrosní plyny	NO <sub>x</sub>	10	-	20	-
Oxid siřičitý	SO <sub>2</sub>	5	1,91	10	3,8
Oxid uhelnatý	CO	30	26,1	150	130,1
Oxid uhličitý	CO <sub>2</sub>	9000	5004	45000	25020

Hodnota v ppm platí pouze za podmínky teploty 25 °C a tlaku 100 kPa.

V souvislosti s hořlavými plyny jsou definovány pojmy:

- **dolní mez výbušnosti** (LEL), neboli dolní mez zápalnosti (LFL) – představuje minimální procentuální objemový podíl plynu nebo par ve vzduchu (při pokojové teplotě), v němž se po iniciaci šíří plamenem. U směsí s koncentrací plynu nebo par pod touto mezí nedojde k jejich vznícení, neboť obsahují příliš málo hořlavé směsi,

- **horní mez výbušnosti** (UEL), neboli horní mez zápalnosti (UFL) – představuje maximální procentuální objemový podíl plynu nebo par ve vzduchu (při pokojové teplotě), v němž se po iniciaci šíří plamenem. U směsí s koncentrací plynu nebo par nad touto mezí nedojde k jejich vznícení, neboť obsahují příliš málo kyslíku (hoří pouze při přístupu vzduchu). Oblast výbušnosti, respektive zápalnosti, leží mezi LEL a UEL.

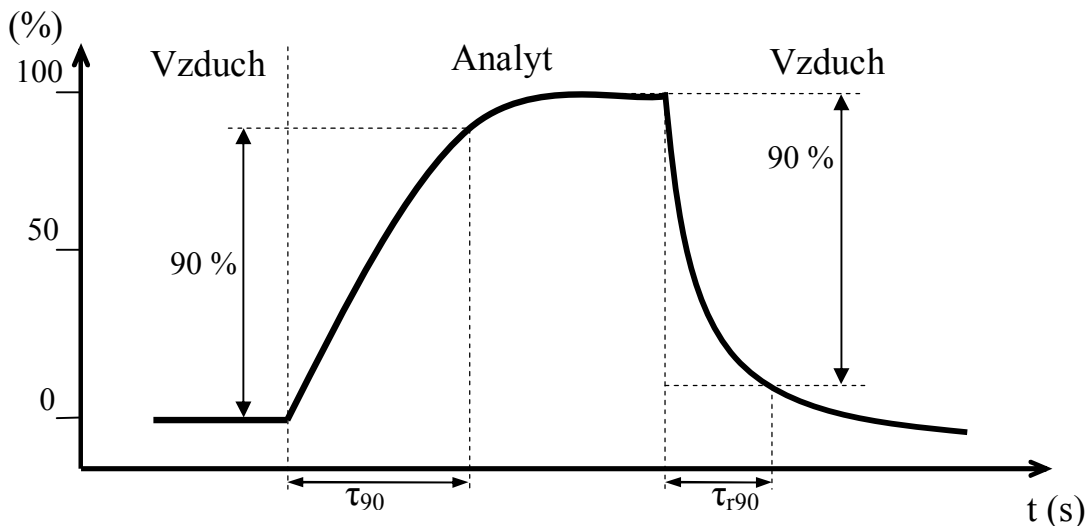
### 1.1.2 Parametry senzorů

Základními parametry senzorů, které definuje IUPAC, jsou:

- i. **citlivost** – tento parametr udává změnu výstupního signálu na jednotkovou změnu koncentrace analytu [5],

- ii. **selektivita** – určuje míru, s jakou je senzor citlivý na určitý analyt. Tato míra je relativní vzhledem k ostatním analytům popřípadě interferentům (neměřeným složkám ovlivňující signál), které se vyskytují ve sledovaném prostředí. Selektivita se určuje různými způsoby, neboť senzory různých typů mají velmi odlišné vlastnosti. Dále lze určit takzvaný koeficient selektivity, který je se selektivitou těsně spjatý. Udává, kolikrát nižší signál poskytne senzor při měření interferentu než při měření sledovaného analytu, přičemž interferent i analyt mají stejnou koncentraci. Pomocí tohoto koeficientu lze charakterizovat různé interferenty vzhledem k určenému analytu. S jeho pomocí se určuje vliv jednotlivých interferentů na měření analytu. Velikost koeficientu selektivity má být co nejnižší [5],
- iii. **mez detekce** – tento limitní statistický parametr udává nejmenší možnou koncentraci analytu, která je v prostředí detekovatelná danou metodou. Dle IUPAC je detekční limit trojnásobek směrodatné odchylky signálu, který je získán pomocí měření slepého vzorku (tzn. vzorku o nulové koncentraci analytu). Úskalím této metody je velmi často nedostupnost slepého vzorku [6],
- iv. **rozsah senzoru** – nebo také koncentrační rozsah senzoru udává rozmezí koncentrací, ve kterém je možno stanovit koncentraci analytu. Pokud je koncentrace analytu mezi dolním detekčním limitem a dolní mezí koncentračního rozsahu, lze určit pouze přítomnost detekovaného analytu. Stejná situace nastane, pokud se koncentrace analytu nachází mezi horní mezí koncentračního rozsahu a horním detekčním limitem [5][6],
- v. **časová konstanta** – patří mezi základní dynamické vlastnosti senzorů. Udává změnu (pokles) citlivosti v určitém časovém období. Udává se v procentech za jednotku času. S tímto parametrem souvisí i teplotní stabilita, která udává změnu citlivosti senzoru v závislosti na teplotě senzoru [5][6],
- vi. **doba odezvy (response time)** – je to čas potřebný k dosažení 90% změny odezvy senzoru při přivedení detekovaného analytu, značí se  $\tau_{90}$ . Senzor v tomto případě reaguje na změnu okolní atmosféry ze syntetického vzduchu do atmosféry s definovaným množstvím analytu, viz Obr. 1.
- vii. **doba zotavení (recovery time)** – je to doba potřebná k dosažení 90% změny odezvy senzoru v opačném smyslu děje než v bodě “vi“. Značí se  $\tau_{r90}$ . Rychlost odezvy na změnu atmosfér lze popsat jako závislost odporu (vodivosti) na čase, viz Obr. 1.

## Odezva senzoru



Obr. 1: Kinetická křivka senzoru[17]

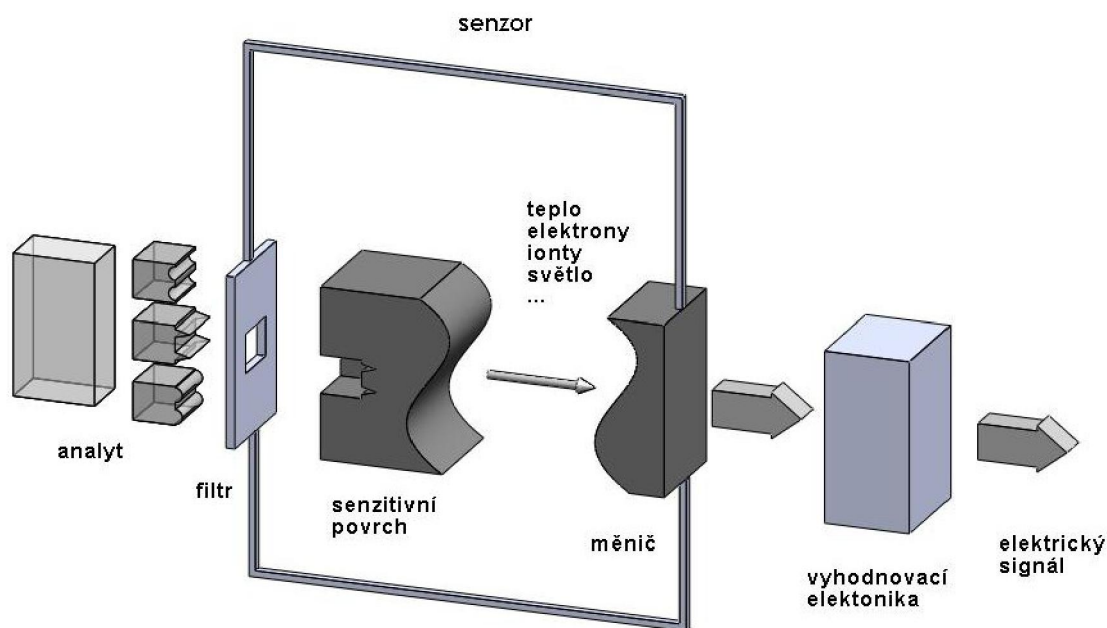
## 1.2 Principy senzorů par a plynů

O senzorech lze obecně říci, že mají dva základní úkoly. Prvním úkolem je rozpoznání konkrétní látky, na kterou jsou citlivé (detekční funkce), a druhým úkolem je zpracování a převedení této skutečnosti na signál, který je možno dále elektronicky vyhodnotit a zpracovat (převodní funkce) [1].

Způsoby detekce konkrétních plynů či par jsou založené na různých principech:

- i. optický nebo optoelektronický princip je prvním z nich. Principy detekce jsou: změna určité optické veličiny senzoru, nebo vzájemné působení mezi elektromagnetickým vlněním a molekulami měřeného plynu či páry. Molekuly zde absorbují elektromagnetické vlnění a následně dochází k vybuzení vnitřních stavů elektronového systému v infračerveném nebo ultrafialovém spektru [1][2][18],
- ii. fyzikální princip je další způsob jak detekovat přítomnost plynu. Působení molekul měřené látky na povrch senzoru má fyzikální charakter (analyzovaná látka není nijak měněna při její detekci). U tohoto principu se uplatňují základní fyzikální veličiny, například: hustota, tepelná vodivost, výstupní práce, index lomu či absorpce elektromagnetického záření [2],
- iii. posledním zde uváděným principem je fyzikálně chemický princip. Tento princip je široce používaný u všech plynových senzorů a je vhodný i pro senzory, které využívají k detekci plynů organickou senzitivní látku. Fyzikálně chemický princip využívá změnu vodivosti citlivé vrstvy v závislosti na koncentraci analyzované látky. Tento proces zahrnuje řadu postupných reakčních kroků: chemisorpci, fyzikální adsorpci,

povrchové reakce, reakce na rozhraní zrn, difúzi reaktantů do nosného materiálu a do objemu aktivní vrstvy, desorpci produktů [2].



Obr. 2: Model senzoru par [4]

Příkladem tohoto principu jsou polovodičové senzory. Způsob detekce je založen na interakci plynu či páry se senzitivní vrstvou, přičemž dochází k chemické reakci nebo změně fyzikální struktury látky. Koncentrace analytu ovlivňuje velikost změny, ta je dále zaznamenávána a měřena pomocí měniče. Ten generuje elektrický nebo optický signál úměrný velikosti změny v senzitivní vrstvě. Signál je dále zpracováván ve vyhodnocovací elektronice (Obr. 2). Na základě výše zmíněných fyzikálních principů bylo vytvořeno velké množství způsobů jak detekovat plynné látky a páry, příklady jsou uvedeny v Tab. 2.

Tab. 2: Druhy a principy senzorů par a plynů [3]:

Princip senzoru	Druh senzoru
Optický, optoelektronický	Infračervený, ultrafialový, reflexní
Fyzikální	Kontaktní potenciometrické, Elektrokinetické, Paramagnetické, Tepelně vodivostní, Piezoelektrické
Fyzikálně - chemický	Elektrochemické, Termokatalytické, Polovodičové, senzory založené na principu unipolárních součástek, mikroelektronické senzory

Pro další studium byly vybrány polovodičové senzory. Jsou značně rozšířené a technologie pro jejich výrobu je velmi dobře zvládnuta. Organické materiály mají velký potenciál pro uplatnění v polovodičových senzorech.

# A Teoretická část

## 2 Vodivé organické materiály pro elektronické aplikace

Organické materiály, speciálně polymery, jsou v elektronice používány již několik desítek let. Z počátku se jednalo o organické materiály, které nevedly elektrický proud. Díky jejich výborným mechanickým a elektroizolačním vlastnostem byly široce používány například pro tepelnou, zvukovou a elektrickou izolaci. Organické látky, které umožňují přenášet elektrický náboj, se do popředí zájmu dostaly až v osmdesátých letech minulého století.

Obecně lze organické vodivé látky dělit do dvou velkých skupin: *nízkomolekulární látky* a *polymery*. Tyto materiály v sobě současně kombinují výhody i nevýhody různých anorganických materiálů. Nízkomolekulární látky se většinou vyskytují v krystalickém uspořádání, oproti tomu polymery jsou většinou amorfni látky. Následující tabulka shrnuje vybrané vlastnosti krystalických a amorfni organických látek [34].

Tab. 3: Obecné parametry organických vodivých látek [34]:

Parametr látky	Nízkomolekulární látky			Polymery	
	Monokrystal. látky	Polykrystal. látky	Tekuté krystaly	Amorfni látky	
				Nízkomol. láky	Polymery
Reprodukovatelnost	Velmi dobrá	Dobrá	Výzkum probíhá	Dobrá	Nízká
Využití ve výrobním procesu	Obtížné	Obtížné		Snadné	Snadné
Tepelná stabilita	Uspokojivá	Uspokojivá		Nízká	Dobrá
Mechanická stabilita	Velmi nízká	Nízká		Dobrá	Dobrá
Pohyblivost nosiče náboje	Velmi vysoká	Vysoká		Nízká	Nízká

Nízkomolekulární látky mají relativně malou, přesně definovanou molekulovou hmotnost. Do této skupiny se řadí *monomery* a *oligomery*. *Monomer* je velmi jednoduchá sloučenina sestávající se z atomů, které jsou k sobě vázány pomocí chemických vazeb. Velký vliv na vznik těchto vazeb má okolní teplota, tlak, specifické chemické látky, radiace apod. Pokud



vznikne vazba mezi omezeným a relativně malým množstvím monomerních molekul ( $50 \div 100$  molekul) lze mluvit o takzvaném *oligomeru*. Toto seskupení se ještě chová jako jednotlivé monomerní sloučeniny. Zabarvení oligomerů je způsobeno nesaturovanými konjugovanými vazbami. U tohoto druhu oligomerů může dopadající světlo popřípadě elektrický proud vyvolat reakci, v jejímž důsledku oligomer absorbuje a emituje světlo. Jedná se tedy o luminiscenci. Stejně jako některé druhy monomerů i tyto látky mohou vést elektrický proud. Posledním typem organických vodivých látek jsou *polymery*. Molekulová hmotnost polymeru se pohybuje od desítek tisíc do milionů, je tedy o mnoho řádů větší než u ostatních, nízkomolekulárních látek. Vznikají pospojováním molekul nízkomolekulárních látek, tedy monomerů pomocí chemických vazeb [34][35]. Mnoho vodivých polymerů je nerozpustných a netavitelných kvůli konjugované/iontové struktuře jejich řetězců. Konjugované vodivé polymery jsou obvykle tmavé – černé či hnědé.

V následujících dvou kapitolách bude nastíněn současný stav organických vodivých látek. Dělení kapitol je závislé na molekulové hmotnosti látek a přehledně definuje látky v současné době nejvíce využívané v elektrotechnickém průmyslu. Celkový náhled na veškeré organické vodivé látky je velmi obtížné vytvořit, jelikož v chemickém průmyslu se denně substituují nové a nové materiály, které mohou potencionálně obohatit řady organických vodivých materiálů.

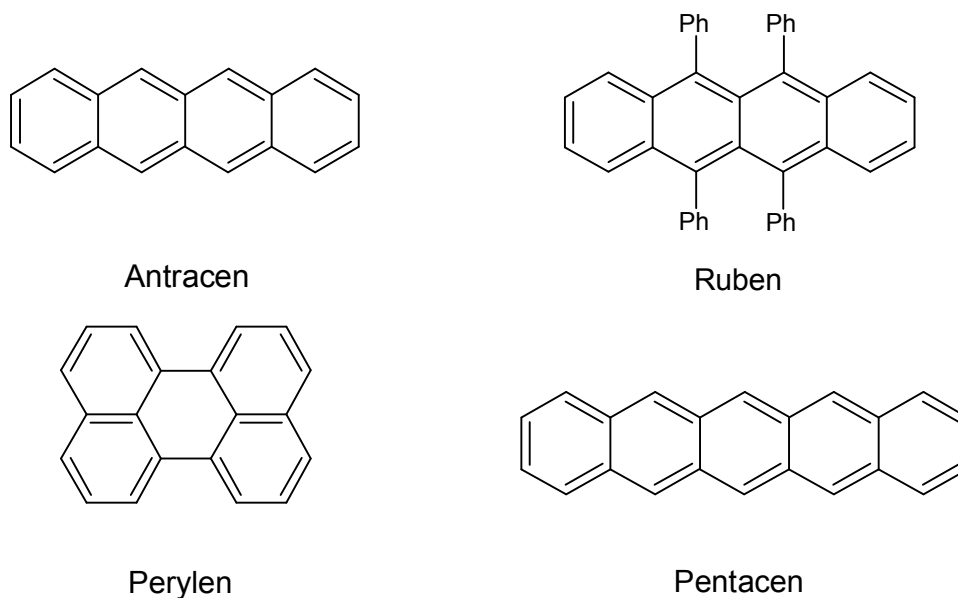
## 2.1 Nízkomolekulární látky

Jak je v předchozí kapitole uvedeno nízkomolekulární látkou mohou být monomery a oligomery.

Obecně se vodivé oligomery používají pro nízkomolekulární zařízení využívající organické vodivé látky. Taková zařízení mohou být organické diody emitující světlo, organické unipolární tranzistory, nebo fotovoltaické články s aktivní vrstvou tvořenou vodivým organickým materiálem.

- **Oligoaceny**

Tento materiál byl využit pro výrobu prvních organických elektronických součástek. Výroba probíhá pomocí extrakce z fosilních paliv a uhlí. Komplexní molekuly acenů jsou syntetizovány cyklokondenzací z lehčích prekurzorů obsahujících  $1 \div 2$  benzenová jádra a následnou konečnou reduktivní aromatizací nebo dehydroaromatizací [34][36].

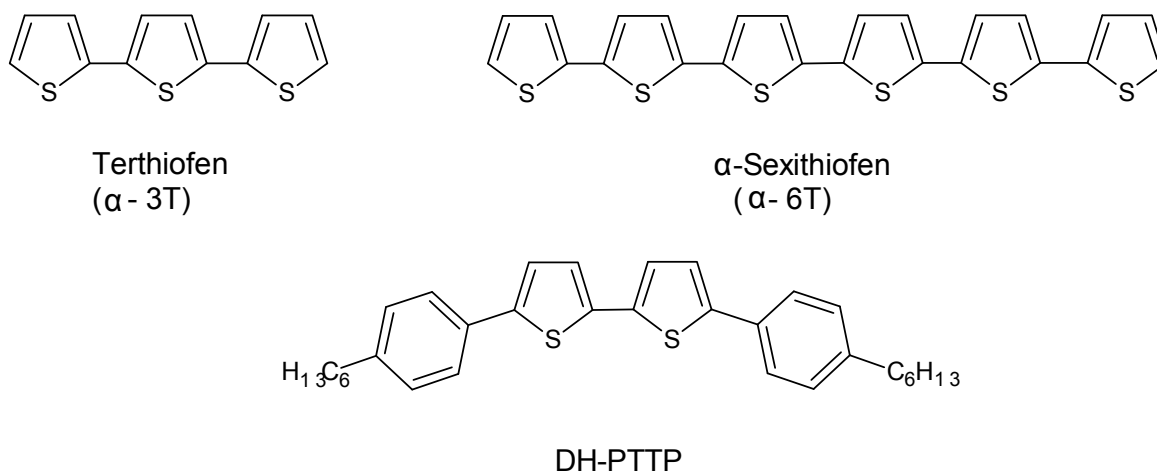


*Obr. 3: Příklady oligoacenu*

Oligoaceny jsou známé pro své elektroluminiscenční vlastnosti. Nalezly uplatnění jako transportní a světlo emitující vrstvy a také jako dopanty. Velice známým příkladem oligoacenu je pentacen (Obr. 3). Pentacen je *polovodič typu p* vykazující doposud nejvyšší pohyblivost náboje dosaženou v organických materiálech ( $\sim 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  v monokrystalu). Jeho využití je především v nízkomolekulárních OFET [34][36].

- **Oligothiofeny**

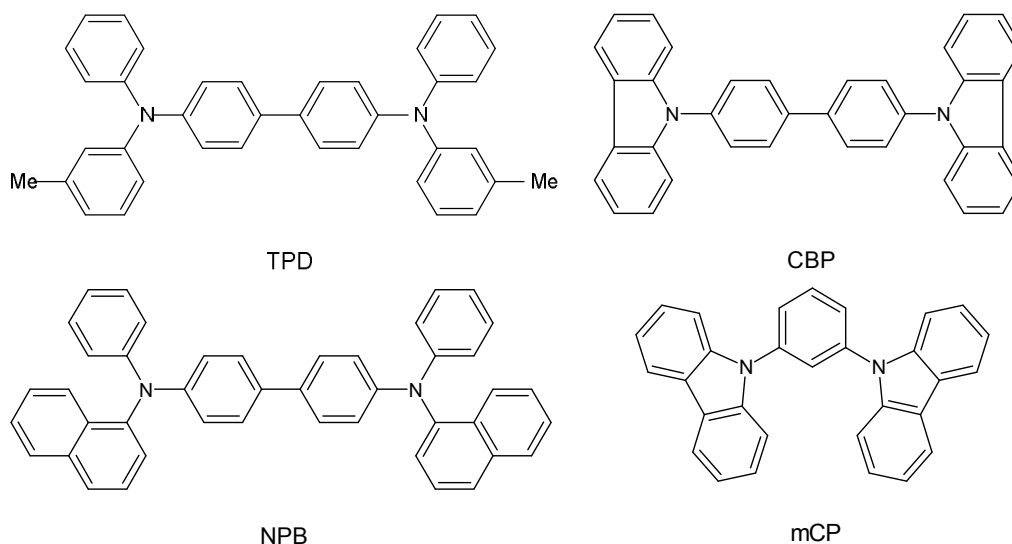
Thiofeny patří do skupiny heterocyklických sloučenin, tedy sloučenin, které mají uzavřený řetězec a v tomto cyklu (kruhu) je vázán jeden, nebo více cizorodých atomů (heteroatomů) v tomto případě se jedná o prvek síry. Oproti oligoacenu jsou některé oligothiofeny rozpustné a tím pádem i lépe zpracovatelné. Jejich depozice probíhá pomocí vakuových technik. Příkladem použití je první tištěný organický tranzistor [36][34][37].



*Obr. 4: Příklady oligothiofenu*

- **Triarylaminy**

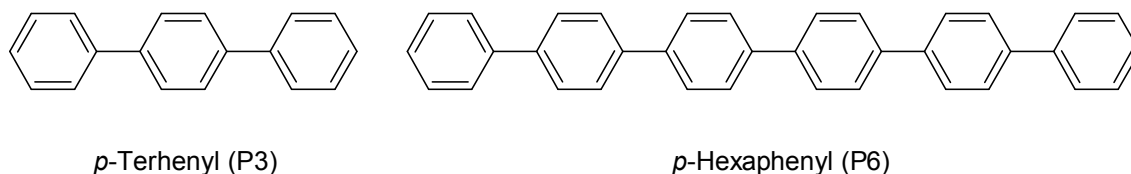
Triarylaminy reprezentují velmi důležitou třídu nízkomolekulárních vodičů typu p. Jsou využívány v širokém rozsahu elektronických aplikací, zejména však v OLED. Oproti ostatním oligomerům jsou schopny vytvářet stabilní bikation-radikály, tzv. bipolarony, účinné nosiče kladného náboje. Polymerní obdobou triarylaminů jsou polyaniliny. Jejich depozice probíhá taktéž pomocí vakuových technik [34][36].



Obr. 5: Příklad triarylaminů

- **Oligo-para-phenyleny**

Oligo-para-phenyleny bez vhodné substituce jsou v elektrotechnickém průmyslu méně používané než jiné třídy oligomerů. Je to dáno zejména díky jejich horší dostupnosti v syntetické podobě, horší rozpustnosti a nižší vodivosti, která je způsobena relativně širokým zakázaným pásmem. Daleko širší uplatnění našly jejich polymerní ekvivalenty poly-para-phenyleny. Jednou z mnoha vlastností, díky které se tyto látky dostaly do středu pozornosti je absorpce a emise světla v modré oblasti viditelného spektra. Jejich depozice probíhá taktéž pomocí vakuových technik. A lze jich využít pro výrobu nízkomolekulárních OLED. Jsou to materiály odolávající nepříznivým vlivům prostředí, tato vlastnost je vykoupena jejich obtížnou rozpustností [34][36].



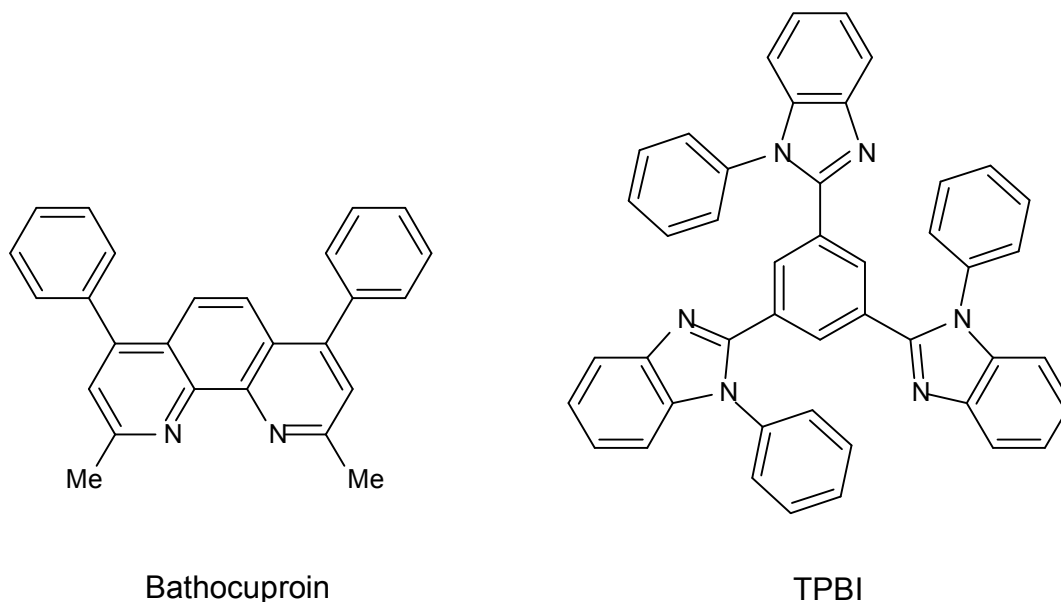
Obr. 6: Příklad Oligo-para-phenylenů

### 2.1.1 Oligomery a nízkomolekulární látky s vodivostí typu n

Tyto typy materiálů s elektronovou vodivostí se vyskytují v menší míře než předchozí typy s děrovou vodivostí. Molekula organického vodiče s vodivostí typu n snadněji přijímá elektron a stabilizuje ho ve formě negativního polaronu. A současně by měla být omezena tvorba nebo stabilizace pozitivního polaronu (díry). Pro správnou funkci organických vodičů s elektronovou vodivostí je nutno co nejvíce ztížit možnost jejich nevratné redukci vlivem elektronů [34].

Pokud jsou splněny výše uvedené předpoklady, struktura vodičů typu n by měla obsahovat konjugovaný systém ochuzený o elektrony. Mezi tyto systémy lze zařadit i deriváty pyridinu a quinolinu. Analogií quinolinů v polymerních materiálech je polyquinolin.

Příkladem mohou být deriváty perylen tetrakarboxylového diimidu PTCDI nebo PDI. Předností těchto látek je zjištění, že změnou substituentu na pozici dusíku nebo v terylenovém jádře lze pozměnit elektrické vlastnosti a schopnosti tvorby tenkých vrstev. Díky možnostem jednoduché změny parametrů a příznivé ceně jsou PID nejrozšířenějšími oligomery s vodivostí typu n.

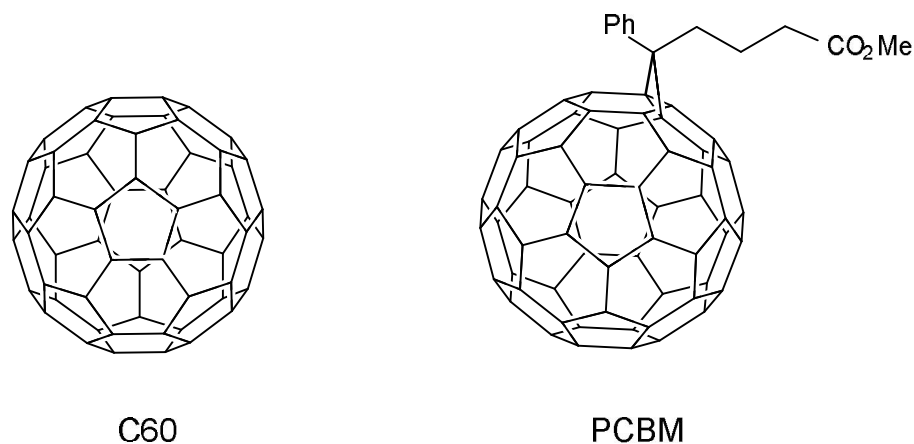


Obr. 7: Příklady Oligomerů s vodivostí typu n

- **Fullereny**

Mechanismus vodivosti u fullerenů je odlišný od mechanismu vodivosti u ostatních vodivých organických materiálů. Dochází zde k zachytávání elektronů uvnitř uhlíkového elipsoidu, tento tvar je pro fullereny typický. Nesubstituovaný fullereny C<sub>60</sub> není vhodný pro použití v elektronických součástkách, jelikož má tendenci oddělit se od aktivní vrstvy a tím

znehodnotit výchozí materiál. Proto se používají spíše modifikované deriváty fullerenu, jak je možné vidět na Obr. 8.



Obr. 8: Nesubstituovaný C<sub>60</sub> a substituovaný C<sub>60</sub>

### 2.1.2 Oligomery a nízkomolekulární materiály – ambipolární

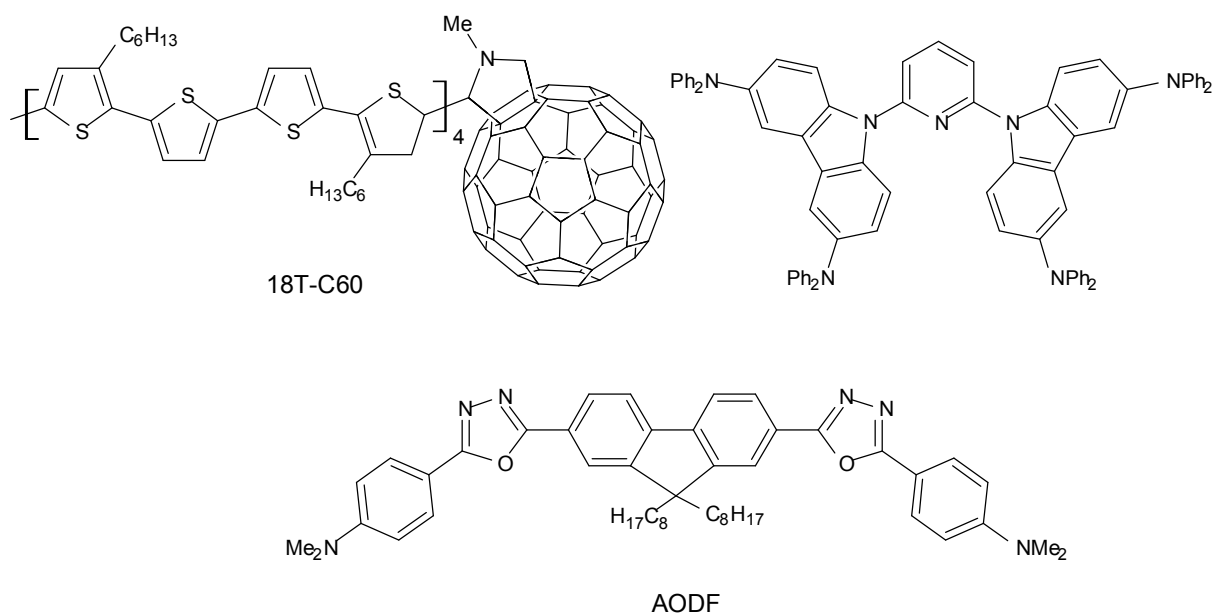
Elektrickou vodivost ambipolárních oligomerů a nízkomolekulárních látek mohou zprostředkovávat elektrony i díry. Tato vlastnost jim dává oproti anorganickým polovodičům značnou výhodu, jelikož jeden druh organického materiálu může k transportu využívat oba typy nosičů. Nicméně je velice obtížné prakticky docílit spolehlivého přenosu elektronu v charakteristickém *polovodiči typu p* a to kvůli nestabilitě přechodných karnanion – radikálů, které na vzduchu velmi rychle oxidují. Nicméně ambipolární přenos náboje byl zjištěn u některých organických polovodičů, například u fullerenu [34].

Další důležitou podmínkou, která je nutná pro správnou funkci ambipolárních materiálů je efektivní injekce obou typů nosičů ze stejné elektrody. Výstupní práce této elektrody má ležet uprostřed mezi hladinami HOMO a LUMO organického polovodiče. Za určitých podmínek lze tyto předpoklady splnit i s použitím zlatých elektrod, nicméně výběr vhodného materiálu je velice obtížný. Další podmínkou je, že potencionální ambipolární materiál by neměl obsahovat funkční skupiny, které silně odčerpávají elektrony a mohou způsobit blokaci děr. Tyto podmínky vylučují celou řadu organických polovodičů typu n ve využití jejich potencionálních ambipolárních vlastností.

Molekuly ambipolárních polovodičů obsahují jak funkční skupiny bohaté na elektrony a současně přenášející díry, tak funkční skupiny zajišťující transport elektronů a v menší míře i schopnost odčerpávat elektrony. Možnosti využití látek těchto vlastností jsou například v ambipolárních tranzistorech. Samozřejmostí je fakt, že oligomery musí vykazovat co

nejvyšší pohyblivost nosičů náboje obou polarit. Jedna z vhodných sloučenin je 18T-C<sub>60</sub>. Jeho molekula se skládá z p-vodivého oligothiofenu a z n-vodivého fullerenu.

Pro OLED aplikace není pohyblivost nosičů kritickým faktorem. Důležitější je, aby pohyblivost nosičů náboje byla srovnatelná u obou typů. Další důležitý parametr je co nejvyšší teplota skelného přechodu T<sub>g</sub> a také amorfnní struktura látky. Vhodnými materiály se ukázaly deriváty triarylaminu s různými funkčními skupinami.



Obr. 9: Příklady ambipolárních organických materiálů

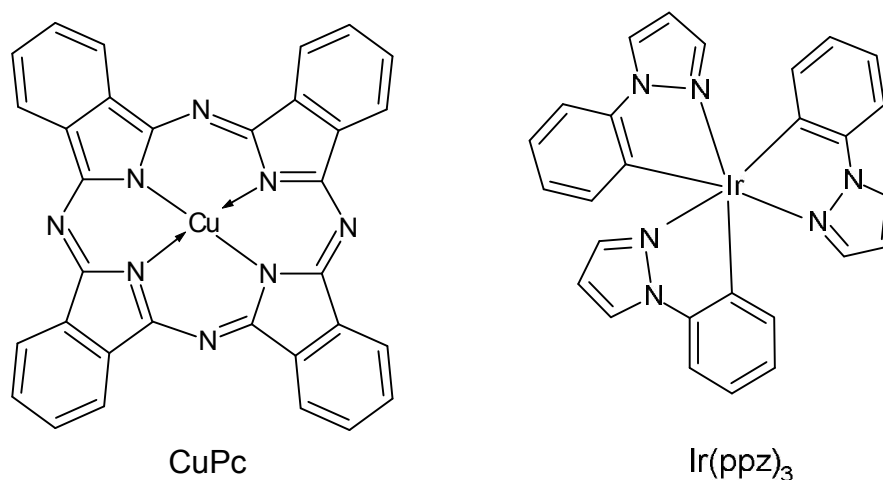
### 2.1.3 Organo-metalické komplexy

V klasickém pojetí lze říci, že komplexní (složitá) sloučenina se skládá z centrálního kovu, k němuž jsou koordinačně-kovalentní vazbou připojeny ligandy. Koordinačně – kovalentní vazba se nerozpadá vlivem polárních rozpouštědel, jedná se o velmi silnou vazbu. Ligand lze popsat jako molekulu nebo iont, který je schopen existovat samostatně. Ovšem v tomto případě je ligand vázán ke kovovému iontu, rovněž schopnému samostatné existence a tvoří s ním celek vyššího typu [38].

Kovové komplexy jsou v převážné většině polovodiče typu n. Mechanismus přenosu elektronů, respektive záporných polaronů, je odlišný od fullerenu nebo o elektrony ochuzených oligomerů. K přenosu nosičů náboje dochází zejména díky snadnému uvolňování elektronů z centrálního atomu kovu do organického ligandu, který tento atom obklopuje. Tím vznikne záporně nabitý anion, který se může delokalizovat napříč ligandem. Tudíž vytváří vodivost typu n. Za působení elektrického pole se tento náboj může přemístit na další

molekulu. Zvýšení vodivosti typu n lze dosáhnout pomocí dopování, například alkalickými kovy [34].

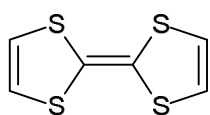
Pokud je kovový komplex dopován oxidačními činidly lze změnit jeho typ vodivosti z elektronové na děrovou. Dopováním zoxidují ligandy obklopující centrální kov a dojde k určitému otevření ligandu, což v konečném důsledku vede ke zvýšení děrové vodivosti. Organometalické komplexy se využívají jako luminiscenční dopanty, ve fotovoltaických aplikacích jako n nebo p transportní vrstvy a světlo emitující vrstvy. Velmi často se také používají v OLED [34].



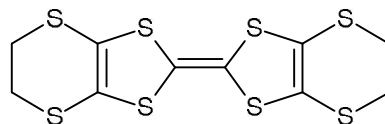
Obr. 10: Příklady organo-metalických komplexů

### 2.1.4 Tetrathiafulvaleny

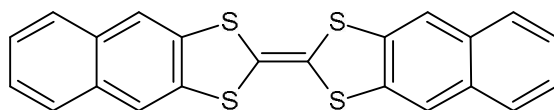
Tetrathiafulvaleny (TTF) a komplexy s podobným systémem přenosu náboje jsou široce používané v nízkomolekulárních organických elektronických zařízeních. Dalším typem dělení, který lze použít pro organické vodivé látky, je dle principu jejich vodivosti. TTF byly objeveny před pětatřiceti lety spolu s polyacetyleny, polyaniliny a oligoaceny. Jsou to jedny z vůbec prvních organických vodivých polymerů. Tyto látky vykazují mimo elektrické i feromagnetické vlastnosti. Vodivost těchto látek je povětšinou děrová, to je dáno díky čtyřem atomům síry a díky centrálním, popřípadě bočním konjugovaným vazbám. Jejich elektrická vodivost může dosahovat až vodivosti kovů. Tento stav musí být ovšem navozen účinkem silného akceptoru elektronů. Jedná se o podobný princip jako u *p* dopování jiných druhů organických vodivých látek, v tomto případě ovšem vznikají stabilní komplexy s vlastností solí.



TTF



BEDT-TTF



DN-TTF

Obr. 11: Tetrathiafulvaleny a komplexy s podobným systémem přenosu náboje

## 2.2 Polymerní látky

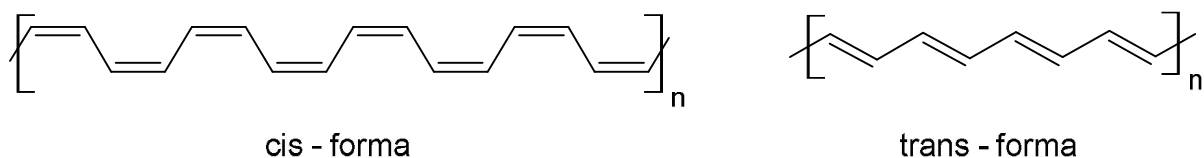
Polymery se skládají z dlouhých řetězců opakujících se konstitučních jednotek. Elektricky vodivé polymery jsou tvořeny systémem konjugovaných (většinou dvojných) vazeb. V jejich struktuře se tedy pravidelně střídají jednoduché a dvojně vazby. V následujících kapitolách budou popsány nejčastěji vyskytující se vodivé polymery s ohledem na jejich využití v elektrotechnice [39].

### 2.2.1 Polyacetyleny (PAy)

Tento druh polymerů byl poprvé objeven v období šedesátých let minulého století, tehdy byl považován za izolant. Tato predikce byla vyvrácena roku 1978, kdy vědecký tým v čele s Shirikawou a Ikedeou uskutečnily experimenty, kterými dokázali, že tenký film polyacetyleny je vodivý. Polyacetylen má dvě formy konformace, cis a trans formu. Z hlediska elektrické vodivosti je zajímavá pouze trans forma [34].

Šířka zakázaného pásma u polyacetylenů je cca 1,6 eV. Díky tomu je měrná elektrická vodivost PA vrstvy přibližně  $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ . Tedy hodnota srovnatelná s elektrickými parametry polovodičů. Pokud dopujeme tenkou polyacetylenovou vrstvu párami jódu, vzroste měrná elektrická vodivost této vrstvy milionkrát, přibližně na hodnotu  $10^3$  až  $10^5 \text{ S.cm}^{-1}$  [34][40][76]. Ovšem jeho nízká stabilita na vzduch vedla k obrácení pozornosti na zbylé stabilnější polymery.



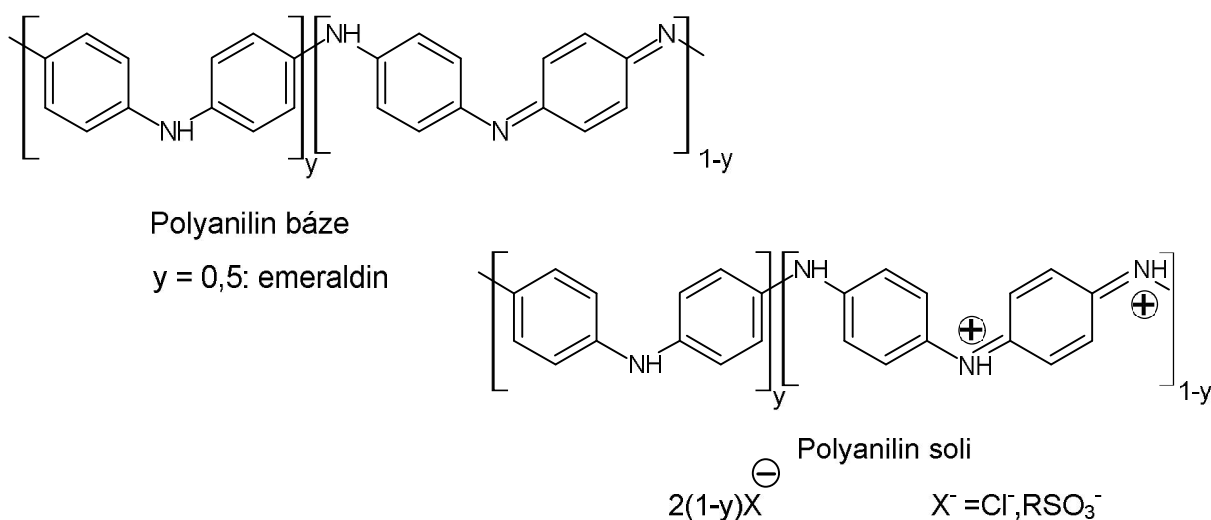


Obr. 12: Různé formy polyacetylenů

## 2.2.2 Polyaniliny (PANIy)

Polyanilin je pravděpodobně nejstarším vodivým polymerem, který člověk vytvořil. Připravuje se oxidací anilinu, reakce probíhá v kyselém vodném prostředí, na vzduchu v otevřené nádobě, při laboratorní teplotě s prakticky stoprocentním výtěžkem. Při skladování má neomezenou stálost. Pokud se při oxidaci polyanilinu ponoří do reakční směsi libovolný předmět, který je v kyselém prostředí stálý, pokryje se na povrchu vodivým polyanilinovým filmem o tloušťce 100 nm. Takto lze modifikovat prakticky libovolný povrch. Pokud polymerace probíhá v silně kyselém prostředí, vzniká polyanilin v granulární formě. Pokud polymerace probíhá při snížení kyselosti, vznikají polyanilinové nanotrubky. Tato skutečnost jen zvyšuje zájem o vodivé polymery [39][40].

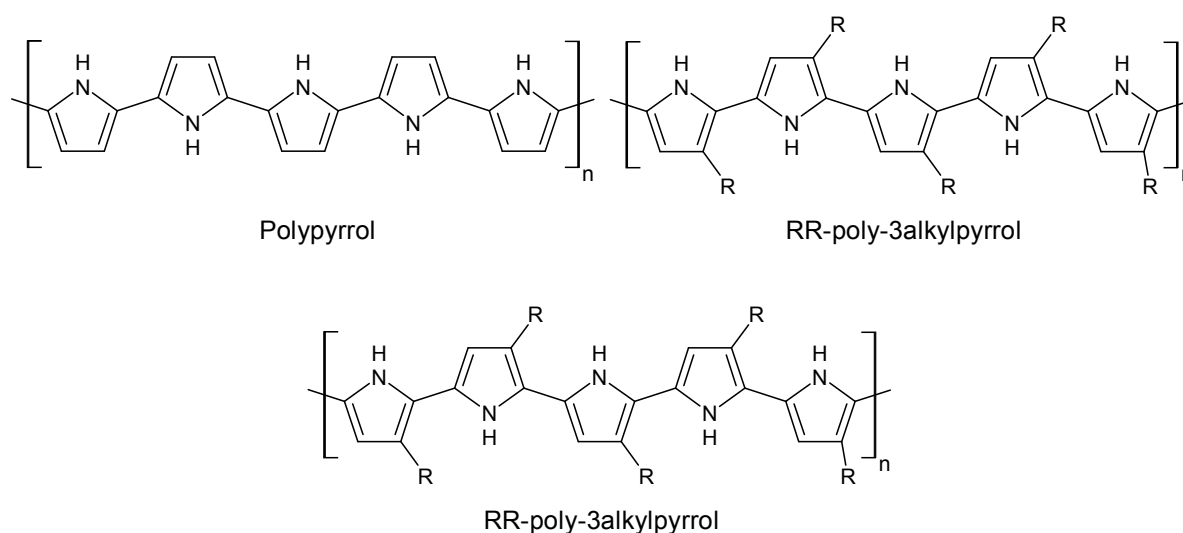
Polyanilinové báze jsou izolanty rozpustné v řadě organických rozpouštědel. Naopak polyanilinové soli jsou vodiče s kovovým typem vodivosti, nerozpustné a netavitelné. Tyto soli se používají jako vysoce vodivé prášky a příměsi v xerografii, protikorozních prostředcích a dalších aplikacích. Některé druhy solí jsou také opticky průhledné a tedy vhodné jako náhrada ITO na skleněných substrátech [34][41].



Obr. 13: Polyanilin v různých formách

### 2.2.3 Polypyrroly (PPy)

Polypyrroly mohou vykazovat elektrickou vodivost v dopovaném stavu a vyšší stabilitu parametrů než je tomu u polyacetylanů. Prvním a nejstarším způsobem přípravy polypyrrolů je polymerace pyrrolu v kyselém prostředí při oxidaci hydroperoxidem za vzniku nerozpustné pyrrolové černi. Druhý způsob je elektrochemická příprava polypyrrolu, kdy se na platinové elektrodě za působení elektrického napětí vytváří tenká vrstva, jejíž měrná vodivost dosahuje až  $100 \text{ S.cm}^{-1}$  [34][39][40][41].



Obr. 14: Příklady polypyrrolů

### 2.2.4 Polythiofeny (PTy)

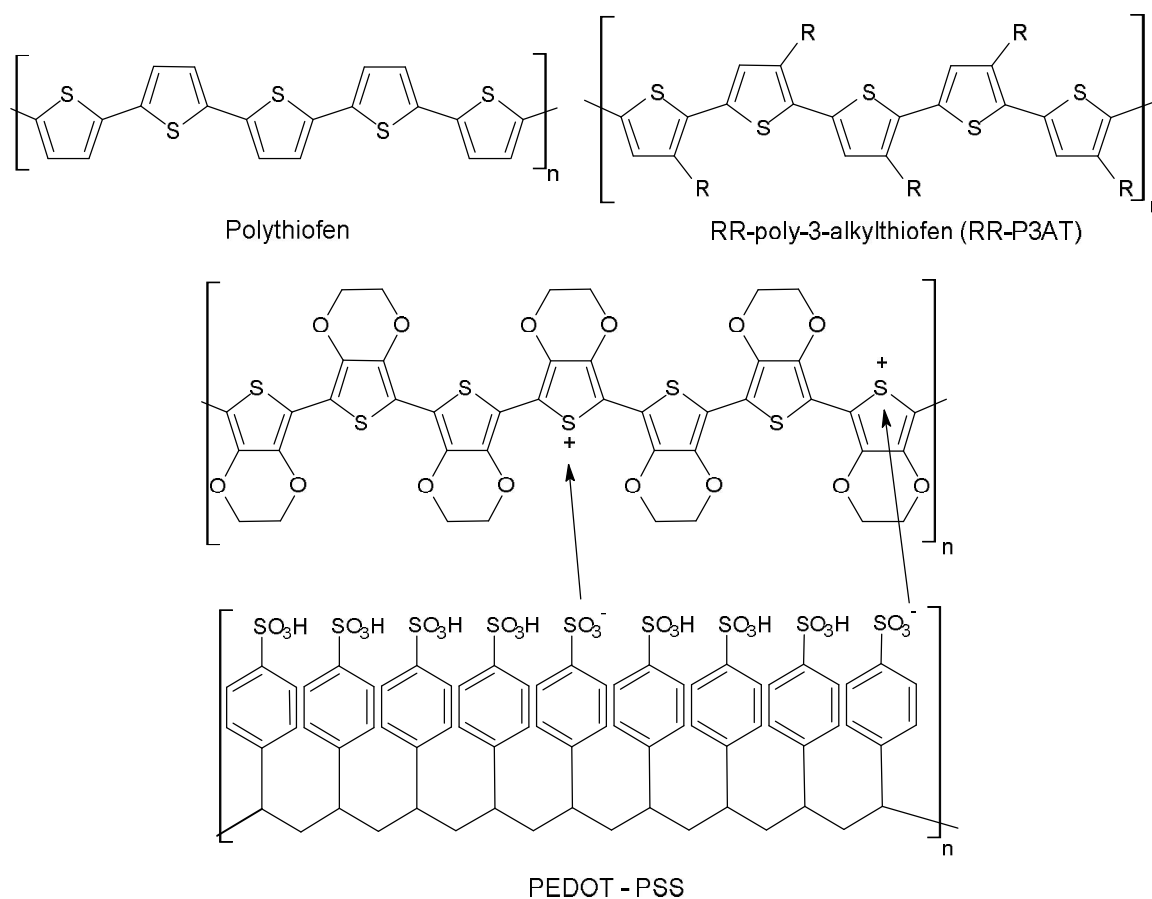
Polythiofeny patří do skupiny velmi ceněných vodivých polymerů, lze je snadno modifikovat pro různé typy využití. Lze měnit jejich fyzikální vlastnosti, například rozpustnost, elektrickou vodivost, pohyblivost elektrických nosičů a další. Oligothiofeny jsou prakticky “kratší” analogií k polythiofenům.

Polythiofeny se obvykle syntetizují elektrochemickou, nebo chemicko-oxidační polymerací thiofenů. Polythiofeny obvykle nedosahují vodivosti kovového typu, dokonce ani, pokud jsou dopovány. Jejich využití je tedy především jako organických polovodičů. Řada polythiofenů vykazuje unikátní luminiscenční, nelineární optické vlastnosti i řadu dalších užitečných optoelektronických vlastností.

Nejjednodušší polythiofeny nelze rozpustit nebo roztavit, což je důvodem jejich obecně úzkého využití. Naopak v substituované formě se polythiofeny využívají jako *p* transportní

a světlo emitující/absorbující vrstvy ve většině organických součástek (OLED, fotovoltaické články, OTFT).

Velmi zajímavým druhem polythiofenů je polyethylenedioxythiofen (PEDOT). Mezi jeho přínosné vlastnosti patří optická průhlednost, velmi dobrá vodivost elektrického proudu, odolnost proti vlivům okolního prostředí. PEDOT je kopolymer ethylenedioxythiofen (EDOT) monomeru a kyseliny styrensulfidové (PSS), komerčně je tento produkt znám pod názvem BAYTRON<sup>®</sup>. Je vysoce elektricky vodivý a při smísení s vodou tvoří suspenzi. Z této fáze lze velmi dobře deponovat. Používá se na antistatické nátěry, OLED technologie a další [34][42].



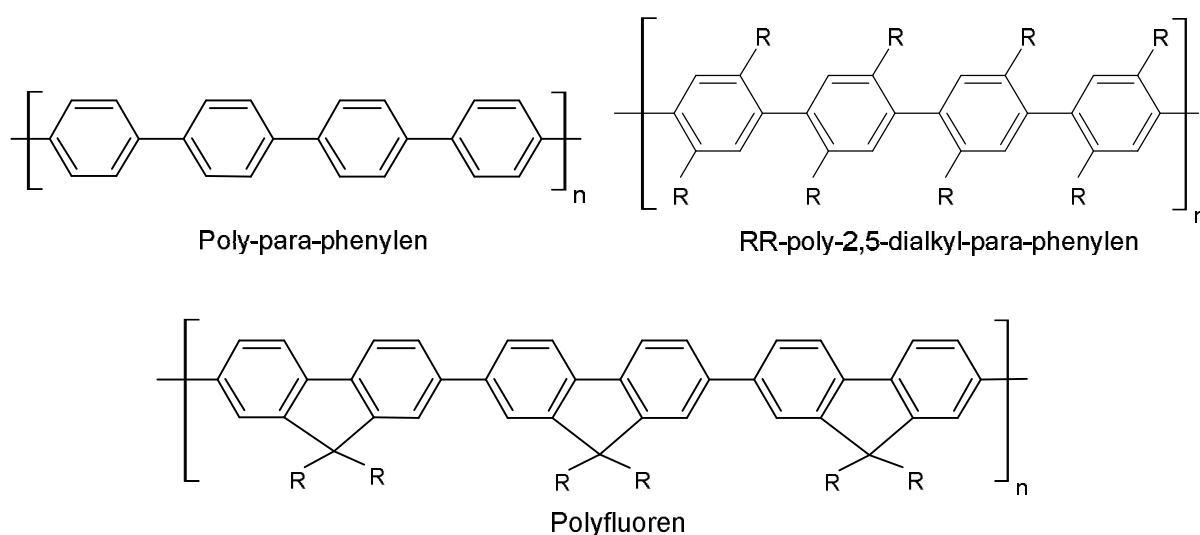
Obr. 15: Příklady polythiofenů

### 2.2.5 Poly-para-phenyleny (PPPy)

Velikou výhodou polyparaphenylenů oproti jiným organickým polymerům je chemická stabilita a odolnost proti vlivům okolního prostředí. Na rozdíl od polymerů uvedených v předchozích kapitolách nemohou být polyparaphenyleny syntetizovány oxidační polymerací monomerního prekurzoru. Jejich příprava se sestává z redukčně vazebné reakce vhodné

substituovaných halogenovaných benzenů, popřípadě ze syntézy nearomatických prekurzorů polyparaphenyleny a následné aromatizace.

Nejjednodušší PPP je poly-para-phenylen, je velmi málo využíván a to zejména kvůli jeho nerozpustnosti a nepoddajnosti. Většího uplatnění se dočkaly jeho alkyl-substituované deriváty, nebo úpravy pomocí alkylových halogenidů. PPP nevykazují vodivost srovnatelnou s kovovými vodiči ani v dopovaném stavu. Uplatňují se jako organické polovodiče s vodivostí typu p. Vlastnosti, díky nimž vynikají, jsou vysoký izolační potenciál, velmi dobrá tepelná stabilita a odolnost proti vlivům okolního prostředí, výborné vlastnosti při utváření tenkých vrstev. U mnoha PPP lze pozorovat schopnost emitovat světlo v modrém spektru.

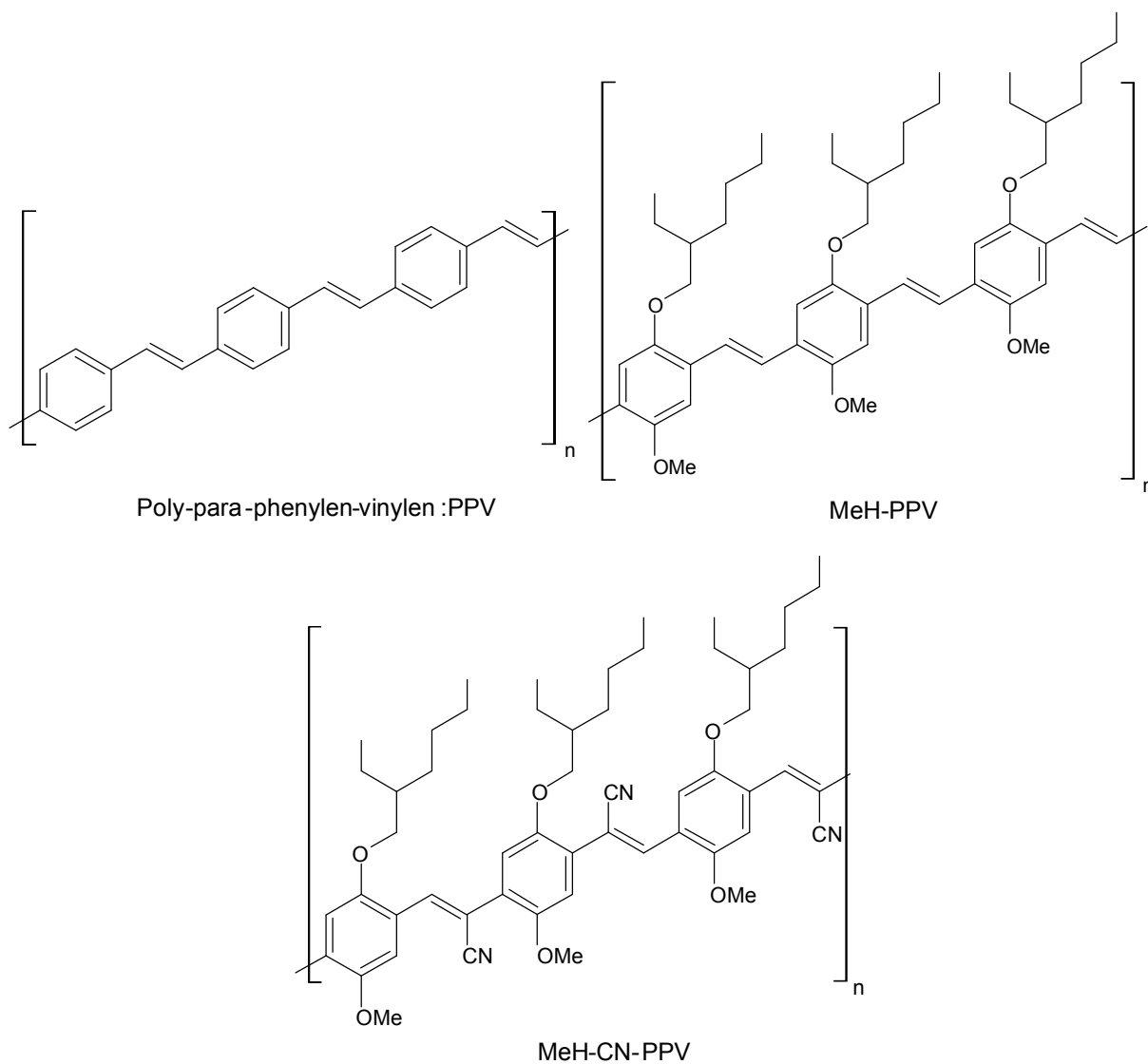


Obr. 16: Příklady polyparaphenylenů

## 2.2.6 Poly-para-phenylen-vinyleny (PPVy)

Polyparaphenylenvinyleny jsou organickými polovodiči vynikající svou snadnou rozpustností a příznivými vlastnostmi pro vytváření vrstev. PPV jsou stejně jako předchozí PPP syntetizovány pomocí dvou metod, tedy přímou metodou nebo metodou využívající prekurzorů. Přestože obě metody využívají polykondenzační reakce, tedy mezimolekulární kondenzaci vhodně funkcionalizovaných benzenů, přímá metoda vede rovnou k PPV, zatímco metodou prekurzorů vznikají polymery se saturevanými vazbami namísto dvojných vazeb mezi phenylenovými jádry. Saturevané vazby jsou mnohem snáze rozpustné a mohou umožnit dosažení mnohem vyšších molekulových hmotností než přímou cestou. Prekurzorové polymery jsou následně konvertovány na PPV prostřednictvím eliminační reakce. Výsledný produkt má vyšší molekulovou hmotnost, pravidelné uspořádání vazeb a tím pádem i vyšší kvalitu, než produkt vzniklý přímou cestou [34].

Strukturu PPV lze popsat jako směs polyacetylenů a polyphenylenu. Takřka ideální rozpustnost vykazují i nejjednodušší PPV. Jejich využití je především ve fotovoltaice a organických LED.



Obr. 17: Příklady poly-para-phenylen-vinylenu

PPV jsou typické organické polovodiče. Vlastnosti spojené s přenosem náboje lze snadno upravit pomocí manipulace se substituenty připojených k benzenovému jádru, nebo k dvojným vazbám, viz Obr. 17.

### 3 Elektrická vodivost organických látek

Z hlediska elektrické vodivosti lze rozdělit organické látky na dvě skupiny: kompozitní organické vodivé látky, tedy látky s nevlastní vodivostí, a na látky s intrinsickou neboli vlastní vodivostí.

**i) kompozitní organické vodivé látky.** Vodivost těchto látek je zajištěna pomocí mikroskopických částic anorganického vodivého materiálu, které jsou zakomponované do matrice organického materiálu (nejčastěji polymeru). Elektrické vlastnosti jsou zde silně závislé na druhu, tvaru, množství a homogenitě vodivého materiálu. Velmi často je do role plniva využíván uhlík, popřípadě kov. Po překročení jisté koncentrace vodivých částic (perkolační práh) dochází k nelineárnímu zvýšení vodivosti o několik řádů. Vodivost celého systému se přiblíží vodivosti částic. Perkolační práh odpovídá koncentraci, kdy částice již vytvoří spojitou vodivou strukturu. Kromě koncentrace vodivých částic záleží také na jejich typu velikosti a tvaru. Částice mohou mít tvar lupínků, kuliček, popřípadě plnivem může být velmi najemno namletý prášek. Pro predikci elektrické vodivosti polymeru lze využít statistický model:

$$\sigma = \sigma_c (V - V_{krit})^x, \quad (3.1)$$

kde  $\sigma$  je měrná elektrická vodivost kompozitu,  $\sigma_c$  je měrná elektrická vodivost částic,  $V$  je objem částic,  $V_{krit}$  je objem částic na mezi perkolace a  $x$  je exponent rovnice závislý na struktuře materiálu částic. Tato rovnice platí, pokud je  $V > V_{krit}$  [77].

Pro kulovité částice vede zmenšení jejich průměru k snížení perkolačního prahu. Pro částice, kde je poměr délky a tloušťky větší než 1, vede ke snížení perkolačního prahu zvýšení délky částic. Roli hraje také povrch částic a jejich kompatibilita s polymerem.

Mechanické vlastnosti kompozitu jsou většinou odvislé od vlastností pojiva, tedy organické látky.

**ii) organické látky s vlastní vodivostí.** Vodivost těchto organických látek není zprostředkována pomocí vodivých příměsí. Je způsobena specifickým uspořádáním vzájemných vazeb molekul v samotném organickém materiálu. A díky tomu se

organické látky ocitly v centru pozornosti mnohých vědeckých týmů, které se intenzivně zabývají využitím jejich unikátních vlastností v elektronických aplikacích.

### ***3.1.1 Nosiče náboje v organických látkách***

Přesné určení způsobu přenosu náboje v organických látkách je relativně složité a často nejednoznačné. Lze snadno určit náboj dominantních nosičů (pozitivní, negativní), nicméně není snadné určit částicovou strukturu těchto nosičů.

Pokud se jedná o **nosiče kladného náboje**, vyskytují se v těchto formách:

- Konjugované kationy uhlíku:  $C^+$
- Konjugované kation - radikály uhlíku:  $\bullet C^+$
- Konjugované heteroatomy kation-radikálů (dusičný kation-radikál):  $\bullet N^+$
- Konjugované heteroatomy kationů:  $N^+$

Náboj těchto konjugovaných částic může být úspěšně delokalizován podél molekulového skeletu na značnou vzdálenost, což se projevuje kladnou (děrovou) vodivostí organického materiálu [34]. Všechny kladně nabitě částice spojené se systémem nesaturovaných vazeb způsobují děrovou vodivost v pevných organických polovodičích [34].

Další **nosiče kladného náboje**:

- Volné protony:  $H^+$
- Volné heteroatomy nebo kationy kovů (např. kationy jodu v polovodiči dopovaném jodem):  $I^+$

Tyto částice se mohou dočasně navázat na určité atomy a tím dojde k delokalizaci náboje. Oproti konjugovaným částicím se nemohou kationty kovů, popřípadě jiné chemicky inertní kationty, v pevné látce delokalizovat a také se nemohou účinně pohybovat (difundovat), takže s největší pravděpodobností nehrají významnou roli při děrové vodivosti v pevných organických vodičích. Současně ale mohou volné kationty mít velký vliv při iontové vodivosti v polopevných nebo kapalných látkách [34].

**Nosiče záporného náboje** v organických látkách se vyskytují v těchto formách:

- Elektrony:  $e^-$
- Konjugované heteroatomy anionů (např. aniony dusíku či kyslíku):  $O^-$
- Konjugované aniony uhlíku:  $C^-$
- Konjugované heteroatomy anion-radikálů:  $\bullet N^-$
- Volné aniony:  $I^-$  (v jodem dopovaných polovodičích, např. Polyacetyleny (PAy))

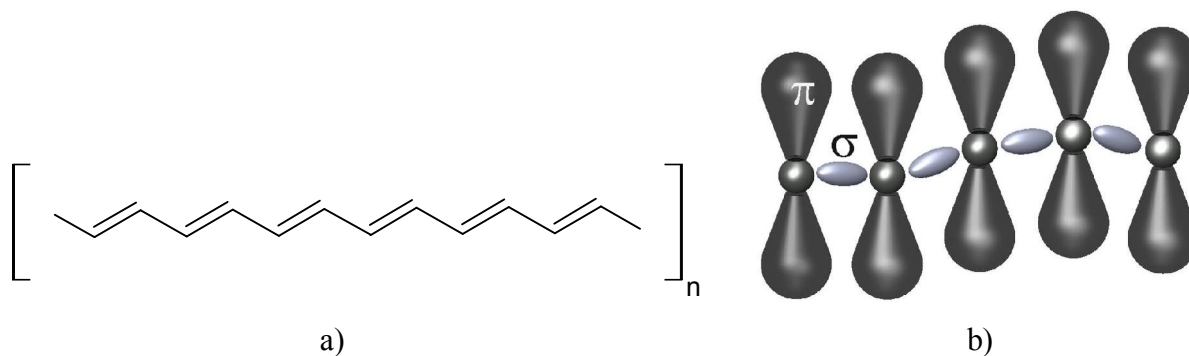
Elektrony jsou v organických vodivých materiálech vázány v tzv.  $\sigma$  a  $\pi$  orbitalech. Elektrony silně vázané v  $\sigma$  orbitalech tvoří meziatomární vazby. Díky této silné vazbě se na přenášení náboje podél molekulového skeletu se nepodílejí. Zatímco elektrony vázané v  $\pi$  orbitalech jsou symetricky uspořádány v kulovitých tvarech kolem jednotlivých atomů kolmo k rovině molekuly (Obr. 18b) a mají majoritní podíl při elektronové vodivosti.

Stejně jako u kladných nosičů náboje se na elektronové vodivosti nejvíce podílejí konjugované částice a v tomto případě i samotné elektrony.

Je velmi obtížné určit, který nosič je zodpovědný za kladnou, popřípadě zápornou vodivost. Nosiče se mohou ve většině případů navzájem transformovat. Obecně se tedy pro nosiče kladného a záporného náboje používá pojem kladný, respektive záporný **polaron** [34].

### 3.1.2 Struktura vodivých organických látek

Jak již bylo řečeno v předchozích kapitolách, nutnou podmínkou vodivosti organických materiálů je přítomnost konjugované vazby v jejich molekulové struktuře. V molekulovém řetězci dochází k pravidelnému střídání jednoduché a vícenásobné (např. dvojně) kovalentní vazby. Systém konjugovaných vazeb je demonstrován na řetězci poly-trans-acetyleny (Obr. 18a). Mechanismus transportu náboje v organických látkách je prakticky zkoumán od objevení tohoto fenoménu. Po mnoha pokusech o objasnění způsobu transportu náboje v organických materiálech se jako nejpravděpodobnější jeví teorie přenosu náboje zkonstruovaná pro amorfnní polovodiče. U  $\sigma$  vazeb je největší hustota vazebného elektronového oblaku na spojnici jader vázaných atomů, zatímco u  $\pi$  vazeb je největší hustota vazebného elektronového oblaku symetricky rozložena nad a pod spojnici jader obou vázaných atomů (Obr. 18b).



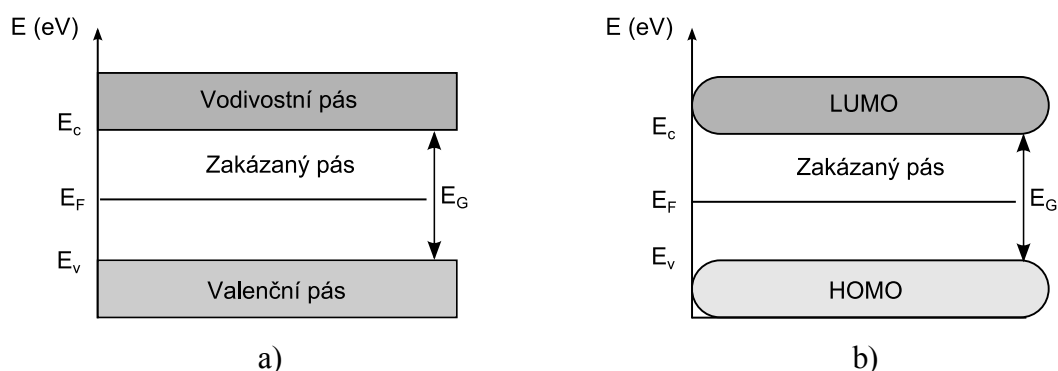
Obr. 18: Konjugovaný řetězec poly-trans-acetyleny, a) racionální konstituční vzorec, b) model uspořádání elektronových orbitalů v konjugovaném řetězci



U organických materiálů mohou být elektrony přítomné v  $\pi$  orbitalech delokalizovány podél celého řetězce, chovají se takzvaně kvazivolně. To nastává při překrytí jednotlivých orbitalů. Výsledným efektem je pak vytvoření jednotlivých energetických hladin. Pro jednodušší představu lze toto elektronové uspořádání přirovnat k uspořádání elektronových pásů v anorganických polovodičích [76].

### 3.1.3 Princip elektrické vodivosti organických látek

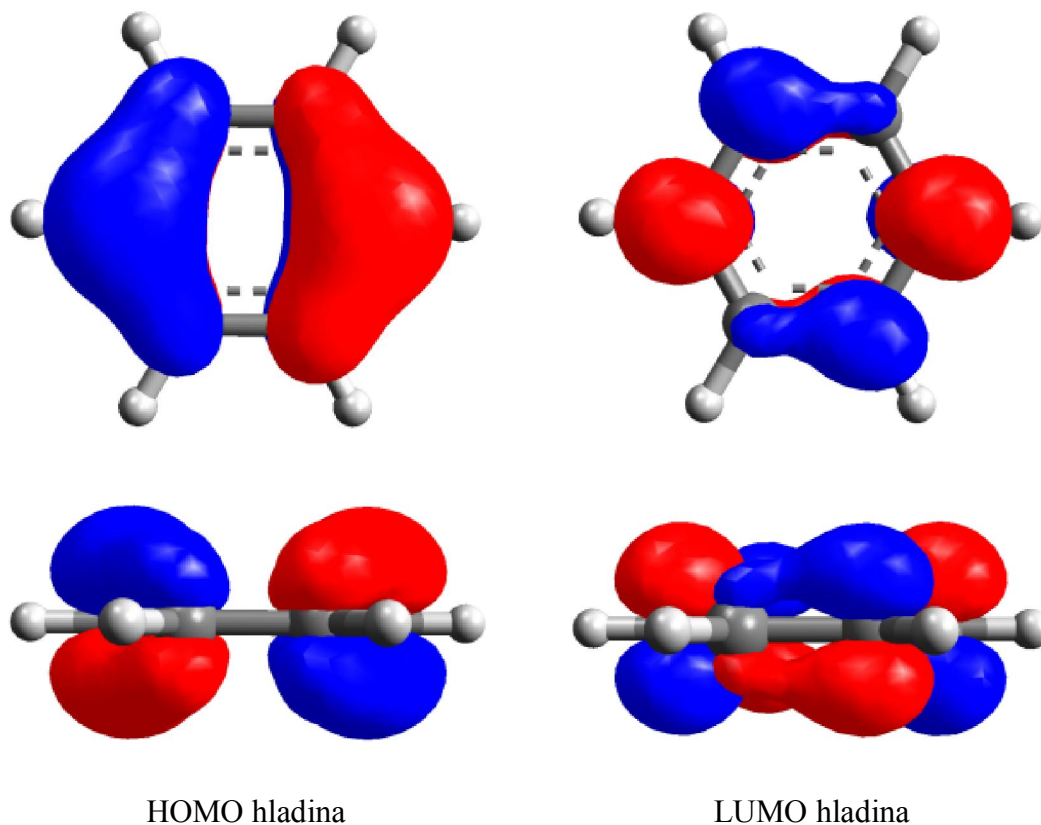
Z hlediska elektrické vodivosti se pro organické látky využívá stejného dělení, jako je tomu u látek anorganických. Analogicky lze organické látky dělit na izolanty, polovodiče a vodiče. Pro určení typu látky je kritická velikost energie zakázaného pásu (Obr. 19). Pásové schéma pevné látky se znázorňuje pomocí tří energetických pásů. Valenční pás s nejvyšší energií  $E_V$  a vodivostní pás s nejnižší energií  $E_C$ . Elektrony ve valenčním pásu vytvářejí chemickou vazbu, naopak elektrony ve vodivostním pásu jsou uvolněny z vazeb a způsobují elektrickou vodivost látky. Rozdíl energií  $E_g = E_C - E_V$  se nazývá energie zakázaného pásu. Energie elektronů v pásích nejsou spojitě, jsou kvantovány. Pokud je velikost  $E_g$  (energie zakázaného pásu) několik elektronvoltů, látka se chová jako izolant. Jestliže je energie zakázaného pásu přibližně v rozmezí od 0 do 2 eV, tyto látky se chovají jako polovodiče a při přeryvu vodivostního a valenčního pásu se jedná o kov (Obr. 19) [79].



Obr. 19: Pásové schéma, a) anorganického polovodiče, b) organického polovodiče [76][79]

Analogicky s anorganickými látkami se u organik využívá podobných fyzikálních modelů. Energie zakázaného pásu je u organických materiálů dána rozdílem LUMO (nejnižší neobsazený molekulární orbital) a HOMO (nejvyšší obsazený molekulární orbital). Tyto hladiny lze zjistit pomocí ultrafialové fotoelektronové spektroskopie. Pozice jednotlivých hladin silně ovlivňuje přítomnost ostatních atomů v látce. Organika nemají natolik přesně definované uspořádání jako je tomu u anorganik. Přítomnost volného elektronu může zcela

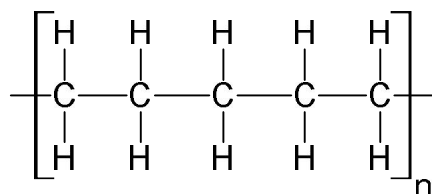
rozbořit pásy zakázaných energií v blízkosti tohoto místa [76][79]. Model HOMO a LUMO hladin je znázorněn v Obr. 20. Jedná se o počítačovou simulaci předpokládaného tvaru těchto hladin u molekuly benzenu. Rozdílné zbarvení u orbitalů nesouvisí s jejich elektrickým nábojem, jedná se zde o znázornění různých fází orbitalu. Modrá barva představuje pozitivní fázi a červená negativní. V modelování se tohoto odlišení používá hlavně pro lepší orientaci při kombinaci více orbitalů od různých molekul (např. supramolekulárních entit).



*Obr. 20: Model HOMO a LUMO hladin.*

Atomy v anorganických látkách jsou na rozdíl od organických vázány převážně silnými iontovými, nebo kovalentními vazbami v krystalové mřížce. U organických látek jsou jednotlivé molekuly vázány pomocí slabších van der Waalových sil, popřípadě pomocí interakcí vodíkových vazeb. Organické látky mají oproti anorganickým značné mezimolekulární vzdálenosti. Tím pádem je i překryv molekulárních orbitalů, které jsou u organik ve velmi těsné blízkosti molekul, slabý a mezimolekulární výměna elektronů je nízká.

Tyto látky bez konjugovaného řetězce byly původně považovány za izolanty s elektrickou vodivostí řádu  $10^{-13}\text{Sm}^{-1}$  a menší. Představitelem této skupiny je polyetylen [76].



Obr. 21: Racionální konstituční vzorec polyetyleny

PE vytváří dlouhé řetězce atomů uhlíku vázaných  $\sigma$  vazbami. Šíře pásu zakázaných energií je 7,7 eV, tedy nevodivá. Látky podobného typu se saturevanými vazbami jsou většinou elektricky nevodivé, může se jednat jak o nízkomolekulární látky, tak o polymery [76].

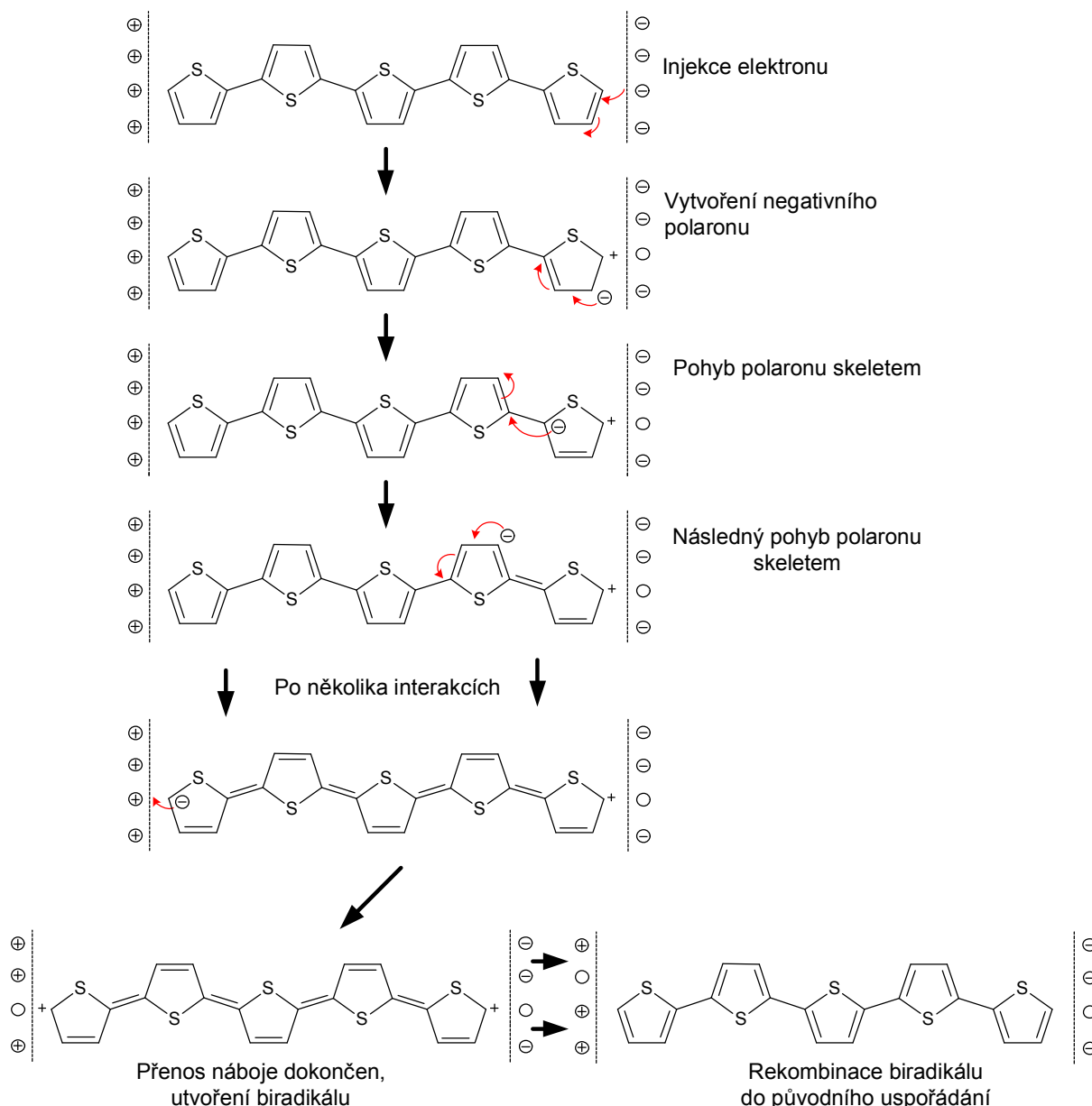
Ke zvýšení elektrické vodivosti je třeba snížení pásu zakázaných energií, toho lze dosáhnou připojením ionizovatelných skupin k molekulovému skeletu. Možností je substituce části atomů vodíku karboxylovými skupinami COOH. Záporný náboj vzniklý odtržením protonu z karboxylové skupiny může být kompenzován kladnými ionty (např. Na) zavedenými do blízkosti skupiny COO<sup>-</sup>. Nicméně elektrická vodivost takto substituovaného systému nedosahuje ani úrovně polovodičů. K tomu je nutná přítomnost konjugovaných vazeb, jak již bylo uvedeno v předchozích kapitolách.

Velmi podobnou chemickou strukturu v porovnání s polyetylenem má polyacetylen. Jeho uhlíkový řetězec je spojen konjugovaným systémem vazeb (Obr. 12). Teoreticky lze u tohoto systému, který je tvořen tisíci monomerními jednotkami v ideální konformaci, předpokládat elektrickou vodivost srovnatelnou s elektrickou vodivostí kovů. Nicméně tento jev pozorován nebyl [76]. Důvodů je k tomu několik:

- Délky jednoduchých a dvojných vazeb nejsou stejné, tudíž nelze předpokládat ani dokonalou elektronovou delokalizaci.
- Rotace řetězců a bočních skupin porušuje konjugaci.
- Konjugovaný řetězec často obsahuje nelineární poruchy, které jsou delokalizovány pouze v rozsahu několik vazeb.

Z těchto důvodů nelze předpovědět stejnou úroveň elektrické vodivosti u všech materiálů s konjugovanou vazbou a je také důležité věnovat pozornost způsobům depozice, jelikož i vhodný způsob depozice ovlivňuje výsledné elektrické parametry organické vrstvy. Nelze také předpokládat, že konjugovaný systém dosáhne vyšších vodivostí bez dalších fyzikálně chemických úprav [76]. Přenos náboje v konjugovaných systémech, který probíhá podél

molekulového skeletu má za následek i mechanickou deformaci organického řetězce. Tato deformace souvisí s překlápěním jednoduchých a dvojných vazeb při přenosu náboje a je způsobena nestejnou délkou těchto vazeb. Taková deformace může dosahovat i několika jednotek v molekule, respektive v řetězci. Na Obr. 22 je tento děj znázorněn. Pro příklad byl vybrán přenos negativního polaronu (elektronu).



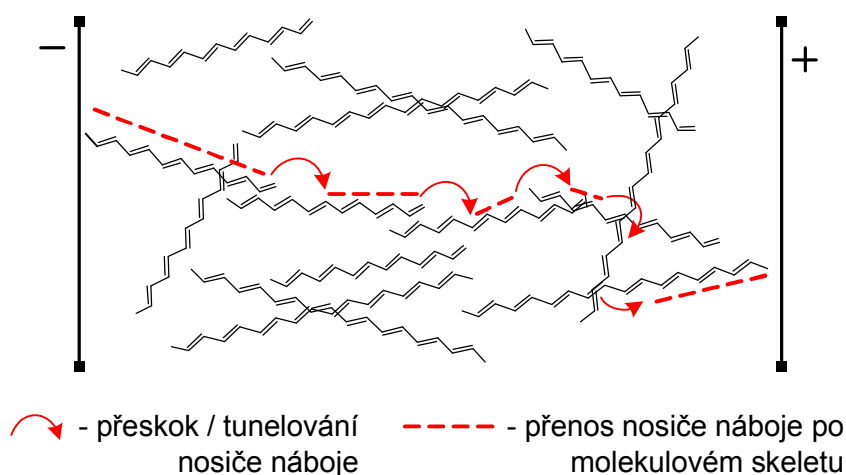
Obr. 22: Přenos záporného polaronu konjugovaným řetězcem

V odborné literatuře se lze setkat v souvislosti se zvýšením elektrické vodivosti organických látek s postupy **legování**, popřípadě **dopování**. Oba tyto výrazy zaštiťují chemické reakce, díky kterým se zlepšují parametry organických látek s konjugovanou

vazbou. Analogicky s anorganickými látkami lze provést dopování i u organických látek. Dopování je v těchto případech provedeno oxidačními nebo redukčními ději. To vede ke zvýšení počtu energetických hladin a tím i zmenšení zakázaného pásu, což se projeví nárůstem vodivosti.

Je ovšem nutné rozlišovat mezi pásem zakázaných energií u klasického polovodiče (Si, Ge) a konjugovaného polymeru. U anorganického polovodiče je energie zakázaného pásu neměnná, zatímco v konjugovaném systému je variabilní. Tato variabilita je nejlépe pozorovatelná v jednodimenzionálním systému, kde je malý počet sousedních atomů. Pokud se pomocí termální excitace, fotogenerace nebo legování přidá do vodivostního pásu elektron, nevzniká deformace krystalové mřížky křemíku. Naopak elektron přidáný do vybuzeného pásu  $\pi$  - elektronů bude deformovat mřížku a kolem tohoto elektronu nastane kolaps pásu zakázaných energií. To povede ke zvýšení elektrické vodivosti [76].

Tato teorie je uzpůsobena pro stavy, kdy jsou jednotlivé molekuly dokonale prostorově uspořádány. A náboj se šíří prakticky podél molekulového skeletu. Je ovšem zapotřebí brát na zřetel, že polymerní řetězce dosahují konečné délky a přenos náboje lze uskutečnit i v nízkomolekulárních látkách (monomery, oligomery). Je tedy nutné počítat i s přenosem náboje mezi jednotlivými molekulami a jednotlivými polymerními řetězci Obr. 23.



Obr. 23: Předpokládaný pohyb delokalizovaného náboje

V reálném případě u organických polovodičů nejsou jednotlivé molekuly dokonale uspořádány, tento stav komplikuje přenos náboje. Delokalizovaný náboj může libovolně přestupovat mezi jednotlivými  $\pi$  orbitaly svých atomových sousedů. S rostoucí mírou neuspořádanosti molekul a s přítomností defektů a nečistot v základním materiálu narůstá odpor organického materiálu.

Pokud je periodicitá materiálu silně narušena, může být elektron tzv. lokalizován v určité oblasti. Následkem toho se dále nemůže spojitě pohybovat a jeho další transport probíhá pomocí přeskoků, popřípadě tunelování mezi jednotlivými energetickými stavy (Obr. 24). Tento mechanismus výrazně zpomaluje pohyblivost náboje, pro srovnání u anorganických polovodičů se pohyblivost náboje pohybuje v rozsahu  $10^4 \div 10^5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Zatímco rozsah pohyblivosti u organických látek s vlastní vodivostí je  $10^{-5} \div 10 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Toto snížení pohyblivosti je způsobeno mnohonásobnými bariérami v celém objemu látky.

Pokud tedy dojde k lokalizaci náboje v určité molekule, jeho další pohyb je možný pomocí přeskočení přes energetickou bariéru nebo jejím protunelováním. Střední volná dráha bude určena vzdáleností přeskokových míst. K přeskočení mezi molekulami musí elektron získat energii  $E_B^m$ . Jelikož jsou molekuly mezi sebou vázány pouze slabými Van der Waalsovými silami, tato energie bude několik desetin elektronvoltu. Pravděpodobnost, že dojde k přeskočení, je úměrná Boltzmannovu faktoru  $\exp(-E_B^m/kT)$ . Pro pohyblivost nosičů náboje pak lze psát [76]

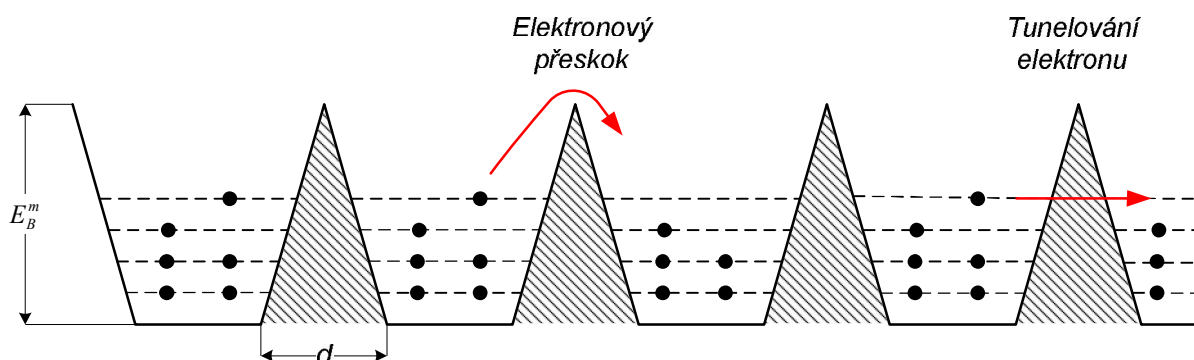
$$\mu = \left( \frac{e \cdot d^2 \cdot \nu_p}{k \cdot T} \right) \exp\left( \frac{-E_B^m}{k \cdot T} \right) \quad (3.2)$$

kde

$d$  šířka bariéry

$E_B^m$  výška bariéry

$\nu_p$  střední přeskoková frekvence



Obr. 24: Model přeskočení a tunelování elektronu mezimolekulovou energetickou bariérou [76].

Z výše uvedeného vyplývá, že přenos náboje v organických materiálech je silně závislý na uspořádání molekul organické látky. To je jeden z důležitých poznatků pro aplikaci organických materiálů, zejména s ohledem na způsob jejich depozice [29].

## 4 Struktury a materiály pro sensorové elementy

Senzorový element lze konkretizovat popisem jeho jednotlivých částí. Jsou to základní části, které plní primární funkce nutné ke správné detekci analytů. Sensorový element lze rozdělit na tři základní části: základní substrát, elektrody a citlivá vrstva.

### 4.1 Substrát

Substrát neboli nosná podložka je základní součástí senzoru. Substrát musí plnit různé funkce [22][23]:

- mechanická opora propojovacích struktur,
- mechanická opora senzitivní vrstvy,
- elektrická izolace propojovacích struktur,
- odvod tepla.

Na substráty pro senzory jsou kladeny přísnější požadavky než na substráty používané pro klasickou nebo povrchovou montáž. Jejich výběr závisí na mnoha parametrech:

- **mechanické vlastnosti,**
  - ohebnost,
  - pevnost v ohybu,
  - tvrdost,
  - drsnost povrchu,
  - navlhavost,
  - chemická stálost,
- **tepelné vlastnosti,**
  - tepelná odolnost,
  - tepelná roztažnost,

- teplotní stabilita,
- **elektrické vlastnosti,**
  - povrchová rezistivita,
  - vnitřní rezistivita,
  - permitivita,
  - ztrátový činitel,
  - elektrická pevnost,
- **cena.**

Materiály vhodné pro substráty patří do skupiny anorganických materiálů (keramika, sklo). Polovodičové materiály nebo materiály organické nejsou zatím příliš vhodné pro výrobu základen pro senzory. Skupina organických materiálů, do které patří polymery a také substráty plněné fenolickými a epoxidovými pryskyřicemi, jsou nevhodné z důvodu nízké teplotní odolnosti, velké navlhavosti a dalších obecně horších vlastností, které brání jejich použití [24].

Polovodičové substráty se používají nejčastěji pro výrobu elektronických součástek. Pokud se na povrchu polovodičového substrátu vytvoří vrstva oxidu, je možné používat tento materiál jako nosnou podložku pro senzory, ovšem náklady na takovéto substráty by byly enormně velké.

Anorganické substráty, konkrétně keramické, jsou jedny z nejvíce používaných. Základem keramického substrátu je beryliová nebo korundová keramika. Technologické postupy vhodné k výrobě keramických substrátů jsou velmi dobře zvládnuté.

Výhody tohoto materiálu jsou: výborná tvarová a objemová stálost, tepelná odolnost, chemická stálost, vysoká elektrická pevnost, velmi dobrý ztrátový činitel, nízká navlhavost. Na keramické substráty lze velmi dobře vytvářet vodivé motivy, její tepelná odolnost dovoluje vytváření motivů nejen pomocí technologií tlustovrstvých, ale i pomocí tenkovrstvých (napařování, naprašování).

Nevýhody při použití keramických substrátů jsou jejich vyšší hmotnost, nižší pevnost v ohybu oproti organickým substrátům, vyšší energetická náročnost při jejich výrobě a obtížná obrobitelnost po výpalu. S tím přímo souvisí i jejich vyšší cena [23]. Porovnání vlastností korundové keramiky s organickým substrátem je znázorněno v Tab. 4.

Dalším materiálem používaným pro nosné podložky je beziontové sklo. Jako beziontová skla jsou obecně označována skla s minimálním obsahem volných iontů, jež by mohly ovlivnit měřené hodnoty elektrických parametrů aktivních vrstev senzorů. Nejběžněji je pro tyto účely používáno borosilikátové sklo.



Tab. 4: Vlastnosti keramického a organického substrátu [3]:

Vlastnost	Korundový substrát	Sklo-epoxidový kompozit
Dielektrická pevnost (kV/mm)	14	35-65
Permitivita (-) 1 MHz	9,6	4,9-5,5
Vnitřní rezistivita ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$10^{11}$	$10^{7-8}$
Pevnost v ohybu ( $\text{N/mm}^2$ )	376	$10^4$
Pohlcování vody (%)	0	0,35
Tepelná vodivost ( $\text{W/m.K}$ )	24	0,25

Korundový substrát vzniká slinováním, při kterém dochází k transportu základního materiálu mezi jednotlivými zrny a jejich přibližování. Zmenšují se póry mezi jednotlivými zrny a navzájem jsou tyto póry izolovány. To zajišťuje nízkou navlhavost substrátu [25].

Keramický substrát lze vyrobit z takzvané hrubozrné nebo jemnozrné keramiky. Rozdíl je samozřejmě ve velikostech zrn, drsnosti a adhezi povrchu. U jemnozrné keramiky dosahují zrna velikosti jednotek mikrometrů. Hrubozrná keramika má větší adhezi. Nevýhodou tohoto substrátu jsou geometrické nerovnosti povrchu, které mohou ztížit vytvoření tenkovrstvého elektrodového systému na povrchu keramiky. Pro její použití hovoří nižší cena oproti jemnozrné keramice.

Povrch keramických substrátů se může upravovat následujícími postupy:

- **broušení** – broušením se upravuje geometrie povrchu materiálu,
- **leštění** – tato technologická operace nelze provádět u všech druhů keramiky, jejím cílem je minimalizovat geometrické nerovnosti substrátu.
- **glazování** – Tato technika se provádí tam, kde je nezbytný velmi hladký povrch pro následné technologické operace. Na keramickém substrátu se vytvoří tenká vrstva glazury, která neobsahuje trhliny ani otvory. Glazováním se zlepší elektrické i chemické vlastnosti substrátu. Glazování substrátu při současném použití vodivých polymerů na povrch substrátu je nevýhodné, neboť se sníží adheze povrchu.

## 4.2 Elektrodový systém

Funkcí elektrodového systému je zprostředkování elektrického kontaktu mezi senzitivní vrstvou snímače a elektronikou senzoru.

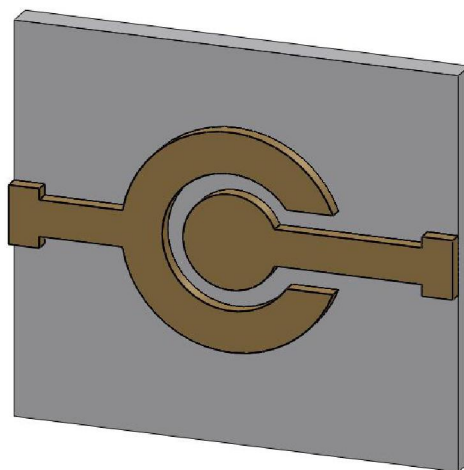
### 4.2.1 Topologie elektrodových struktur

Základní uspořádání elektrodového systému se může u různých druhů polovodičových senzorů lišit. Elektrodový systém je nejčastěji vytvořen pomocí planární technologie. Výhoda oproti jiným způsobům provedení je kompatibilita s hybridními integrovanými systémy. Vodivé motivy jsou zhotoveny na základním substrátu tenkovrstvou nebo tlustovrstvou technologií. Tvar, uspořádání a materiál elektrod mohou být různé. Vyhřívání polovodičových senzorů je zajištěno pomocí topného elementu, který zajišťuje správnou operační teplotu senzoru. Velmi často je umístěn na opačné straně sensorového elementu než senzitivní vrstva. Bývá zhotoven tlustovrstvou technologií. [9][26].

U polovodičových senzorů se používají dva základní typy uspořádání elektrodového systému: rovinné uspořádání elektrod a paralelní uspořádání elektrod. Oba typy budou diskutovány níže.

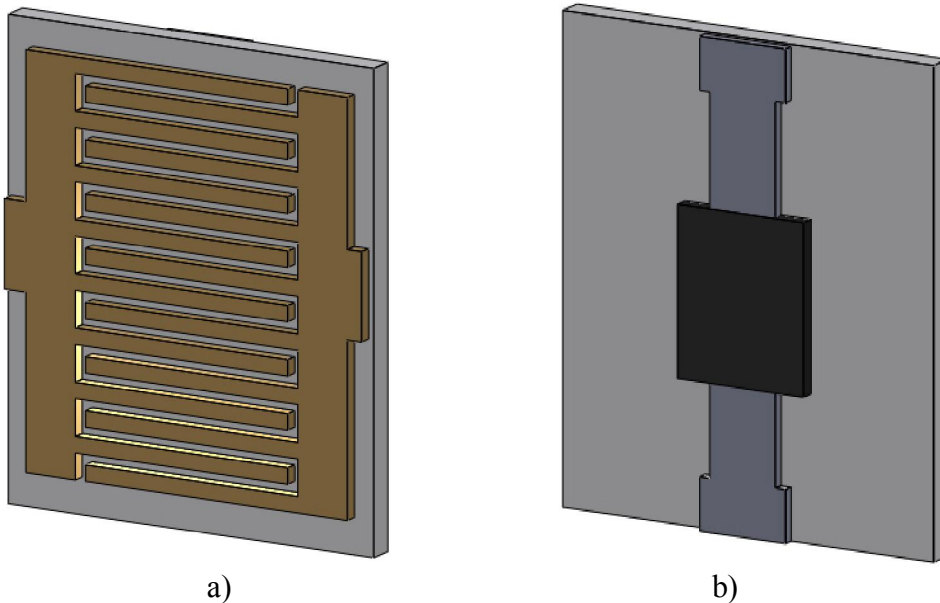
#### Rovinné uspořádání elektrod “Gap“

V tomto případě jsou elektrody uspořádány v jedné rovině. Přívodní elektrody mohou mít různé tvary; používají se spirálové, kruhové nebo prstové (interdigitální) elektrody. Senzitivní vrstva je v tomto případě velmi tenká vrstva aktivní látky, která je vytvořena na elektrodách. Prstové elektrody (IDEs) mají nejčastěji tvar dvou hřebenů zasazených vzájemně do sebe (Obr. 26a). Pro detekční účely se prioritně využívá změny vodivosti vrstvy nanesené na IDEs. Velmi často je tento typ nazýván gap neboli mezera.



Obr. 25: Model kruhového uspořádání elektrod

Změna elektrických parametrů citlivé vrstvy je měřena pomocí interdigitálních elektrod. Topný element je v tomto případě umístěn na opačné straně keramického substrátu (Obr. 26b). Zajišťuje vyhřívání keramické destičky na požadovanou pracovní teplotu senzoru. Ta se může lišit dle materiálu citlivé vrstvy a také látky, kterou má senzor detekovat. Další funkcí topného elementu je zvýšenou teplotou pomoci desorbovat sorbety z citlivé vrstvy a tím obnovit výchozí stav senzoru. Většinou bývá na totožné straně umístěn i teplotní senzor, jeho přítomnost je velice důležitá z hlediska nastavení pracovní teploty senzoru.



Obr. 26: Model hřebenového uspořádání elektrod, a) horní část s interdigitálními elektrodami, b) dolní část s topným elementem

Polovodičovým sensorům využívajícím gap uspořádání elektrod se také říká odporové senzory, neboť přítomností analytu se mění elektrický odpor citlivé vrstvy. Následně lze dle velikosti změny elektrického odporu vrstvy určit koncentraci plynů či par v okolním prostředí. Kapacitní senzory většinou využívají změny relativní permitivity k detekci analytu, u gap uspořádání se neprojeví změna relativní permitivity na kapacitě tolik výrazně jako u kapacitních senzorů, proto se tento princip nevyužívá.

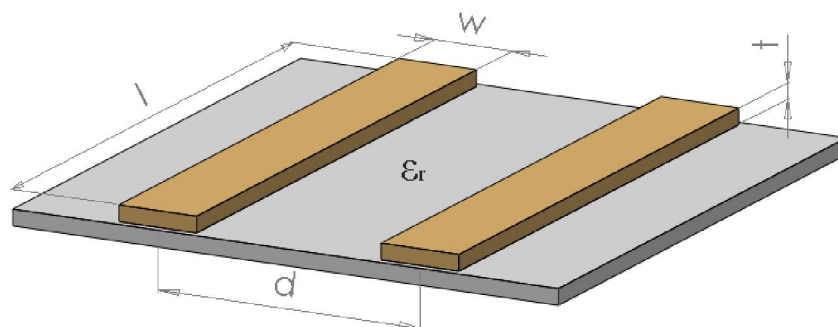
Kapacita hřebenového uspořádání gap struktury dle V. Záhlavy [33] je vyjádřena:

$$C = \frac{\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_{eff}}{\ln\left(\frac{\pi \cdot (d - w)}{w + t} + 1\right)} \cdot l \cdot \frac{n}{2} \quad (4.1)$$

$$\varepsilon_{eff} \approx \frac{\varepsilon_r + 1}{2} \quad (4.2)$$

kde

- C je kapacita struktury (Obr. 27)
- $\varepsilon_r$  je relativní permitivita dielektrika
- $\varepsilon_0$  je permitivita vakua
- d je vzdálenost mezi vodivými motivy, tj. šířka izolační mezery
- w je šířka vodivého motivu
- l je délka izolační mezery (Obr. 27)
- t je tloušťka vodivého motivu
- n je počet prstů interdigitální struktury



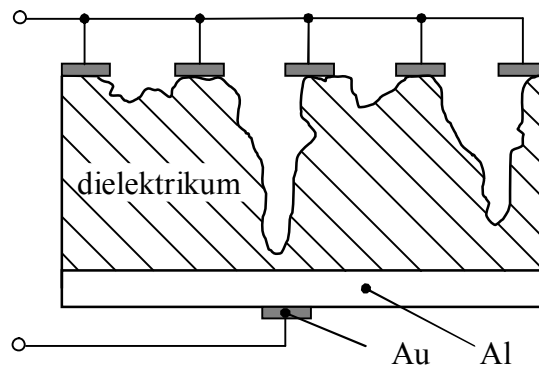
Obr. 27: Model substrátu s IDE elektrodami

Výhodou gap uspořádání elektrod je planarita celého sensorového elementu, jenž zjednodušuje výrobní proces základního substrátu s interdigitálními elektrodami. Další výhodou je, že plocha citlivé vrstvy je v tomto uspořádání větší než u modelu s paralelním uspořádáním elektrod a to při stejných velikostech sensorového elementu. Předpokladem k využití této výhody je velmi tenká vrstva citlivé látky, neboť analyt musí prostoupit celým jejím objemem. Sensor tohoto uspořádání má také velmi dobrou dobu odezvy na detekovaný analyt.

Planarita elektrodového systému je velmi důležitá pro vytváření reprodukovatelných vrstev organických materiálů z kapalně fáze, to je jeden z důvodů proč je toto uspořádání velmi vhodné pro experimenty s organickými materiály.

### Paralelní upořádání elektrod “Sandwich“

Elektrody jsou u tohoto typu uspořádány rovnoběžně, na spodní hliníkové elektrodě je vytvořena citlivá vrstva dielektrika, na tu je napařena protějšší zlatá elektroda. Tato elektroda pokrývá pouze část dielektrika a tím umožňuje průchod par k citlivé vrstvě. Dielektrikum může být tvořeno polymerním materiálem nebo například oxidem hlinitým. Je nutné, aby dielektrikum mělo co nejstabilnější parametry a vhodnou pórovitost. Celý tento senzor bývá umístěn na keramickém nebo skleněném substrátu z důvodu zvýšení mechanické odolnosti. Velmi často bývá toto uspořádání také nazýváno sandwich uspořádání.



Obr. 28: Podélný řez polovodičovým senzorem s paralelním uspořádáním elektrod

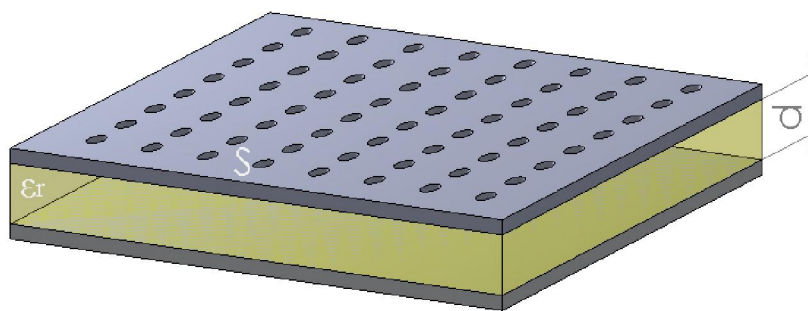
Molekuly par mohou projít skrz horní perforovanou elektrodu a vstřebat se do senzitivní vrstvy. Tím se změní fyzikální parametry této vrstvy a následkem tohoto děje lze určit přítomnost analyzované látky. Většinou se toto uspořádání využívá pro měření koncentrací polárních molekul. Příkladem mohou být kapacitní senzory vodních par. Dielektrikum, použité pro citlivou vrstvu, musí být porézní, aby molekuly vody mohly dobře pronikat do prostoru mezi elektrodami, viz. Obr. 28.

Pro kapacitu deskového kondenzátoru platí vztah [21]:

$$C = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \frac{S}{d} \quad (4.3)$$

kde

- C je kapacita celého senzoru,
- $\varepsilon_0, \varepsilon_r$  je permitivita vakua, permitivita senzitivní vrstvy,
- S je kontaktní plocha zlaté a hliníkové elektrody,
- d je vzdálenost mezi elektrodami.



Obr. 29: Model kapacitního senzoru pro výpočet celkové kapacity

Relativní permitivita vody je 80 při 20 °C. Pokud se molekuly vody vstřebají do pórů citlivé vrstvy, kde byl přítomen vzduch, roste i permitivita. To má za následek i lineární růst kapacity.

Výhodou těchto senzorů je jejich velmi jednoduchý princip, nejsou závislé na okolním tlaku. Naopak mezi nevýhody se dají zařadit jejich horší dynamické vlastnosti např. doba odezvy, nižší citlivost v porovnání s odporovými senzory a teplotní závislost [20].

#### 4.2.2 Technologie výroby elektrodových systémů

Materiál použitý pro elektrodový systém musí splňovat základní požadavky:

- dobrou adhezi se substrátem,
- nesmí chemicky reagovat s citlivou vrstvou senzoru,
- citlivá vrstva a elektrodový systém musí mít velmi podobnou výstupní práci,
- dobrou pájitelnost, pokud je elektrodový systém kontaktován pájením.

Pro zhotovení elektrodového systému se velmi často používají drahé kovy (zlato, platina), popřípadě ITO (indium tin oxide). Elektrody vyrobené ze stříbra nejsou tolik rozšířené jako předchozí elektrodové materiály, důvodem k tomu je náchylnost stříbra k migraci a tím i k dendritickému růstu napříč elektrodovou strukturou.

Elektrodové struktury mohou být vytvořeny na nosném substrátu pomocí tzv. vrstevných technologií. Odlišnosti v rozdílných postupech při vytváření vodivých motivů na nosném substrátu se projevují i ve vlastnostech vodivých drah. Tyto technologie se rozlišují dle charakteristického rysu výsledných vrstev. Tímto rysem je definovaná tloušťka vrstvy a dle tohoto kritéria se dělí na:

- tlustovrstvé technologie** – výsledná tloušťka vrstvy, která byla vytvořena touto technologií, je zpravidla větší než 1  $\mu\text{m}$ . Vytváření těchto vrstev probíhá aditivními nevakuumnými metodami. Mezi tyto depoziční techniky patří sítotisk, šablonový tisk,

clonové ovrstvení, dispersing, jetting, apod. Materiály pro vytvoření funkčních struktur jsou nanášeny ve formě past jednou z výše zmíněných technik na substrát, následuje vypálení vrstvy při teplotě pohybující se kolem 850 °C. Tloušťka výsledné vrstvy se pohybuje v řádu desítek  $\mu\text{m}$ . Nevýhodou této techniky je horší rozlišitelnost struktur (cca. 100  $\mu\text{m}$ ) v porovnání s tenkovrstvými technologiemi a také pórovitá struktura vrstvy, která zvětšuje aktivní plochu elektrody. Poréznost znesnadňuje vytvoření dvou identických elektrod, neboť není možné nanést dvě elektrody s identickou mikrostrukturou pórů. Tato nepřesnost může být akceptovatelná vzhledem k požadavkům na přesnost elektrodového systému [22][23][24]. Touto metodou lze vytvářet motivy pomocí polymerních past, které mají nižší vypalovací teploty,

- ii. **tenkovrstvé technologie** – charakteristickým rysem této technologie je tloušťka vrstev pod 1  $\mu\text{m}$ . Vytváření vrstev probíhá v uzavřeném vakuovém prostoru, u této technologie se nejčastěji využívá fyzikálních jevů napařování a napařování. Vrstvy takto vytvořené mohou mít tloušťku několika molekulárních vrstev. Elektrodové systémy se většinou vyrábějí ze vzácných kovů (Au, Pt). Adheze tenkých vrstev vzácných kovů k substrátu bývá nízká. Pro zvýšení adheze se vytváří na základním substrátu tenká mezivrstva titanu, chromu, chromniklu, popřípadě jiného materiálu. Při použití zlata pro elektrodový systém má mezivrstva i významnou roli pro zlepšení pájitelnosti. U tenkovrstvých technologií lze výsledný motiv vytvořit například leptáním nebo lift off metodou. Využívá se jak chemické leptání, tak leptání iontové, které je nezbytné pro lepání platiny [22][23][24][26].

### 4.3 Aktivní vrstva

Aktivní vrstva je nejdůležitější součástí senzoru. Požadavky kladené na aktivní vrstvu jsou: citlivost v širokém rozsahu koncentrací, nízká doba odezvy, nezávislost na okolní teplotě, mechanická odolnost, dlouhá životnost, jednoduchá konstrukce, reprodukovatelnost citlivých vrstev. Výše vznesené požadavky jsou povětšinou brány z pohledu správné a rychlé detekce plyných látek, ovšem z hlediska plošného rozšíření senzoru je nutné se zaměřit na technologickou náročnost výroby sensorové vrstvy a také na materiál této vrstvy. S tím souvisí i konečná cena celého sensorového elementu. Současné polovodičové senzory jsou založeny na oxidech různých kovů; technologie použitá pro vytváření těchto vrstev je velmi dobře zvládnutá a díky tomu a díky masivní produkci těchto senzorů je konečná cena

přijatelná pro většinu odvětví, ve kterých se používání senzorů par a plynů stalo téměř nutností. Použitím vhodných organických materiálů jako náhrady za metal-oxidové citlivé vrstvy vede k zjednodušení technologie výroby citlivé vrstvy a k finančním úsporám u materiálu vrstvy. To jsou některé z důvodů proč se zabývat organickými materiály pro použití v senzorech par a plynů.

### 4.3.1 Anorganické materiály

Senzitivní vrstva u klasických polovodičových senzorů je tvořena různými oxidy kovů, které jsou schopné na svém povrchu adsorbovat a redukovat kyslík. První generace těchto senzorů byla vytvořena v šedesátých letech minulého století, aktivní vrstvu tvořil SnO<sub>2</sub>, který byl nanesen tlustovrstvou technologií. Polovodičové senzory plynů jsou ve většině případů vyhřívány na provozní teplotu od 100 °C do 1000 °C, neboť redukční a oxidační reakce probíhají právě za zvýšené teploty. Vyšší operační teplota také snižuje možnost interference mezi analytem a jiným plynem nebo parou. Pro různé druhy polovodičových senzorů jsou vhodné odlišné pracovní teploty, neboť provozní teplota ovlivňuje základní vlastnosti senzoru (citlivost, selektivitu, rychlost desorpce plynů a par, atd.) [5]. Schopnost detekovat plynné látky obsažené v okolním prostředí mají kromě oxidu cíničitěho i jiné oxidy kovů, které jsou uvedeny v Tab. 5

Tab. 5: Příklady oxidů kovů používaných pro detekci plynů v okolním prostředí [1][7][8][9]:

Oxid kovu	Detekované plyny
SnO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CO, NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, CH <sub>4</sub> , LPG
WO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, O <sub>2</sub>
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub>
MnWO <sub>4</sub>	vodní páry
BaTiO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
CoO	O <sub>2</sub>
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CO
LaFeO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub>
ZnO	H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
Cr <sub>1,8</sub> Ti <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>

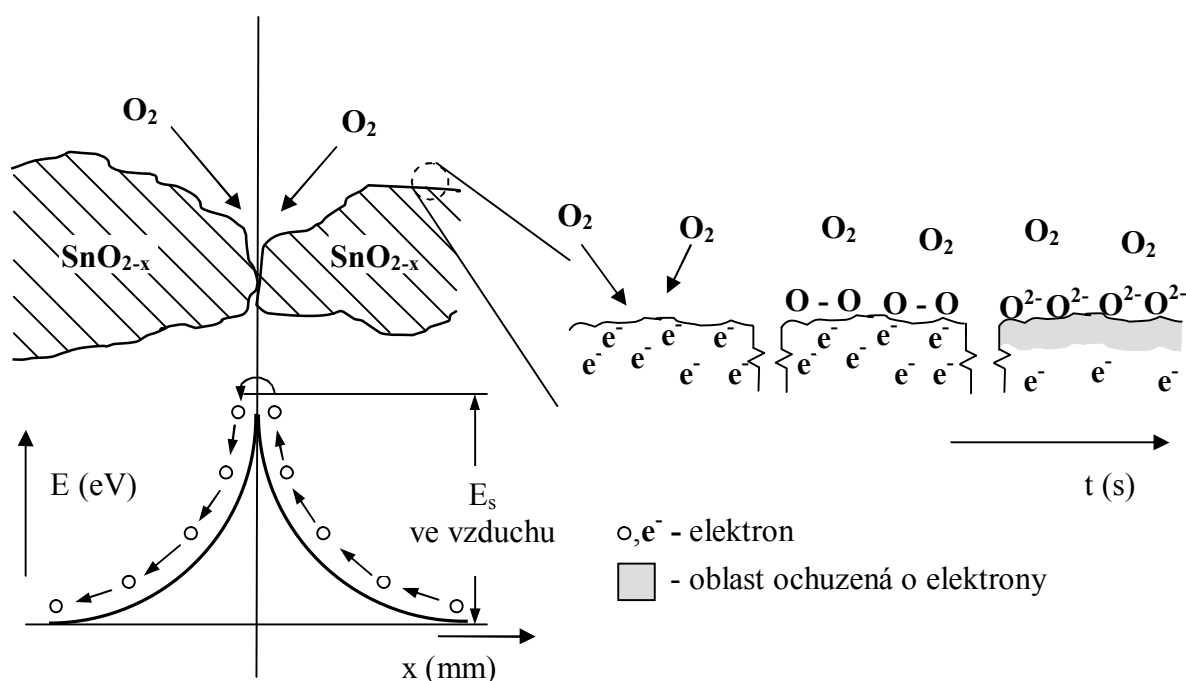
Oxid cíničitý je polovodičem typu N, převládá tedy elektronová vodivost. Pokud je senzor na bázi SnO<sub>2</sub> zahřátý na pracovní teplotu, kyslík přítomný v jeho okolí adsorbuje a disociuje na povrchu oxidu kovu. Takto adsorbovaný kyslík na sebe naváže elektrony přítomné



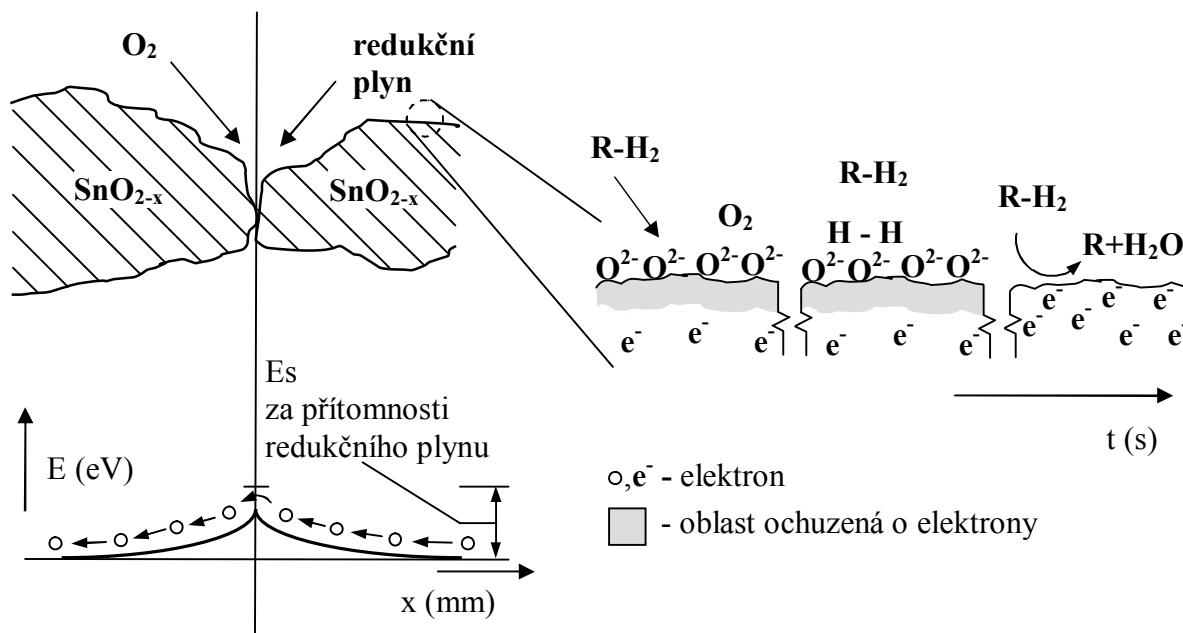
v povrchové vrstvě  $\text{SnO}_2$  [5]. Výsledným efektem je nárůst potenciálové bariéry na rozhraní jednotlivých zrn vrstvy oxidu cíničitého a tím i pokles vodivosti senzitivní vrstvy senzoru (Obr. 30).

Pokud bude na senzor přiveden některý ze snadno oxidovatelných plynů, například uhlovodíků (schematicky R-H<sub>2</sub>), bude tento plyn na povrchu senzoru adsorbovat a disociovat. Dále adsorbovaný vodík v povrchové vrstvě reaguje s adsorbovanými ionty  $\text{O}^{2-}$  na  $\text{H}_2\text{O}$  [5], [10]. Elektrony uvolněné touto reakcí jsou injektované zpět do povrchové vrstvy  $\text{SnO}_2$ , potenciálová bariéra na rozhraní jednotlivých zrn se sníží a vzroste tím celková vodivost vrstvy  $\text{SnO}_2$  (Obr. 31).

Současným trendem u metaloxidových senzorů je snížení jejich pracovní teploty na co možná nejnižší teplotu; důvodem tohoto snažení je zjednodušení konstrukce a hlavně snížení energie potřebné k provozu senzoru. Tento trend umožní mobilním detektorům par a plynů prodloužit operační čas. Tímto tématem se zabývá například [27], zde bylo použito k zlepšení vlastností senzoru dopování citlivé vrstvy zlatem. Díky snižování pracovní teploty nedochází k výraznému pnutí v materiálu, degeneračním chemickým reakcím a omezí se i krystalické změny ve struktuře [14]. O možnostech dalších úprav citlivých vrstev je pojednáváno níže.



Obr. 30: Princip metaloxidových senzorů ( $\text{SnO}_2$ ) bez přítomnosti analytu [7][11]



Obr. 31: Princip metaloxidových senzorů ( $\text{SnO}_2$ ) za přítomnosti analytu [7][11]

Možnosti úprav vlastností citlivých vrstev:

- i) **přidání dopantů.** Dopanty mají přímý vliv na vodivost a její typ. Pomocí dopantů se ovlivňuje selektivita a stabilita citlivých vrstev. Polovodičové materiály používané jako aktivní vrstvy senzorů nejsou zcela ideální vlastní polovodiče. Jsou v nich přítomné poruchy typu: vakance, dislokace, poruchy na úrovni krystalové mřížky, popřípadě nerovnováha mezi počtem volných elektronů a děr. Právě použitím dopantů lze tuto situaci vylepšit [14][15][16].

Dále se využívají tzv. kompenzační dotace, které mění koncentrace volných nosičů náboje. Při redundanci elektronů se dotuje p-příměsí, nebo naopak n-příměsí potlačuje díry. Právě tento typ dotace ovlivňuje selektivitu a citlivost senzoru [14][15][16].

- ii) **použití katalyzátorů.** Použití katalyzátorů vede ke snížení aktivační energie povrchových reakcí. Prakticky se jedná o další reaktant, který vychází z reakce v původní nezměněné formě a ani není ovlivněno koncové chemické složení. Velmi často se v polovodičových senzorech používají tzv. heterogenní katalyzátory. Katalyzátor je nespojitě nanesen na povrch polovodiče a vytvoří povrchové aktivní centra o určité atomové a elektronové konfiguraci. Katalyzátor je lokalizován ve formě nepospojovaných ostrůvků na povrchu vrstvy [14]. Jsou základní dva mechanismy funkce katalyzátoru:

- **“rozrušovací“ efekt.** Kovový katalyzátor disociuje molekulu detekovaného plynu na menší části. Stejný efekt má katalyzátor i na molekulu kyslíku. Tyto disociované části se mohou lépe rozmístit po povrchu citlivé vrstvy a lépe spolu reagovat. Katalyzátor je zde nápomocen spalovacímu procesu, který probíhá na povrchu aktivní vrstvy [14].

- **změna polohy Fermiho hladiny.** Molekula detekovaného plynu, nebo páry se naváže na katalyzátor, dodá do něj volné elektrony. Ten je následně injektuje v dalším kroku do citlivé polovodivé vrstvy. Pokud dojde k navázání molekuly kyslíku, proběhne odčerpání elektronů z katalyzátoru a tím i z aktivní vrstvy [14].

Příkladem obou katalytických mechanismů může být použití platiny a paladia na povrchu citlivé vrstvy  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Paladium působí na změnu polohy Fermiho hladiny a platina jeví spíše rozrušovací účinek [14].

Efektem použití katalyzátoru je prudký nárůst citlivosti vrstvy, snížení pracovní teploty a usnadnění chemických reakcí určitého druhu (nárůst selektivity) [14-16],

**iii) použití selektivních membrán.** Pomocí této úpravy lze modifikovat povrch citlivé vrstvy senzoru. Jde zejména o zlepšení selektivity senzoru. Pokud je v analyzovaném vzduchu přítomna směs různých redukujících plynů a senzor má být citlivý pouze na jeden z nich, využije se právě selektivní membrána. Selektivní filtr nebo membrána zachytí chemickou nebo fyzikální cestou molekuly interferentu a k aktivní vrstvě se dostanou pouze molekuly vhodného analytu. K vytvoření membrány se například používají aktivní uhlí a zeolit (hlinitokřemičitan), který je tvořen pomocí  $\text{SiO}_4$  a  $\text{AlO}_4$  [14].

- **fyzikální princip.** Molekulové síto propouští pouze molekuly o velikosti menší než je velikost ok ve skeletu síta. Malé molekuly projdou k aktivní vrstvě a jsou sorbovány. Příkladem mohou být molekuly vodíku nebo vody, které nejsou dostatečně malé proto, aby byly propuštěny skrz molekulové síto, ale například molekuly hexanu projdou [14].

- **chemický princip.** Tento efekt přímo souvisí s existencí záporně nabitých oblastí na skeletu molekulového síta. Nabité oblasti budou sorbovat polární molekul (voda, alkoholy) a budou vázány pevněji než například nepolární uhlovodíky. Při použití zeolitového molekulového síta lze separovat molekuly jak dle velikosti, tak podle jejich chemických vlastností [14].

Selektivní membrána může být nanášena na aktivní vrstvě senzoru. Další možností je umístit selektivní membránu ve formě prášku do cely před senzor. Aktivní uhlí je historicky nejstarším materiálem používaným jako selektivní membrána. Jeho nevýhodou je velmi složitá regenerace a výhodnější je kompletní výměna membrány po určité době.

Zeolitový filtr je na aktivní vrstvu senzoru vázán van der Waalsovými silami. Absorpční schopnosti zeolitu jsou omezené a pro správné fungování zeolitového síta je nutná jeho regenerace. Ta se provádí zahřátím membrány na  $200 \div 400$  °C. Je tedy nutné provádět regeneraci a měření v určitých cyklech [14].

Úpravu citlivosti a selektivity na určitý plyn či páru lze provést i u organických citlivých vrstev. Jsou modifikovány pomocí substituentů a dopování má charakter chemické reakce mezi organickou látkou a vhodným dopantem.

### 4.3.2 Organické materiály

S ohledem na zadání této práce je v následující tabulce proveden výčet organických vodivých látek, u kterých byla zjištěna odezva jejich charakteristických vlastností na přítomnost analytu. Vzhledem k neustálému vývoji a snaze o syntetizaci nových látek s vhodnými parametry nelze říci, že následující výčet je konečný a úplný.

Tab. 6: Citlivost organických látek na plyny a páry

Aktivní organická látka	Detekované plyny a páry (analyt)	Zdroj
Acetylacetonáty (Ti, Zn, Sn, Cu)	CO, etan, H <sub>2</sub> , propan,	[14]
CuPc	H <sub>2</sub> O, NO <sub>2</sub> , NO, Cl <sub>2</sub> ,	[14][45][49][51] [66][67]
TiPc	H <sub>2</sub> O, NO <sub>2</sub> , NO, Cl <sub>2</sub> ,	[14]
NdPc	NH <sub>3</sub>	[14]
NiPc	NO <sub>x</sub>	[45][52][68]
MnPc	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	[14]
FePc	NO <sub>x</sub>	[45][65]
ClAlPc	O <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub>	[50]
PbPc	NO <sub>x</sub> , Cl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	[46][53][54][55] [56][57] [58][59]

Aktivní organická látka	Detekované plyny a páry (analyt)	Zdroj
(AlPcF) <sub>n</sub>	NO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	[60][61][62]
Lu(Pc) <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> , HCl, H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub>	[63]
CoPc	NH <sub>3</sub> , O <sub>3</sub> ,	[69]
TiOPc	NO <sub>2</sub>	[64]
PPy + ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>	[14]
PPy + Cu	NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> , CO	[14]
PPy + Pd	NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> , CO	[14]
PANI	Amoniak, Cl <sub>2</sub> , HCl, aceton, metanol	[14][73][75]
Poly(-2,5-furylenyl-vinylen)	Trichlorethylen, propanol, isopropanol, chloroform	[14]
Cyklodextriny, trifenylsilanol	NH <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub>	[14]
Pb-porphyriny	etanol, chlorované uhlovodíky	[14]
Poly(3-alkylthiofeny), chloro a nitro deriváty	vzdušná vlhkost	[14]
Poly-3-methylthiofen	NH <sub>3</sub>	[14]
Poly(o-fenylendiamin), PVA	vzdušná vlhkost	[14]
N-methyl pyrrol	metanol	[14]
PEDOT:PSS	etanol, metanol	[70]
Polystyren	NO <sub>2</sub>	[14]
α-sexithiophen	metanol, etanol	[43]
Poly(3-hexylthiophen)	toluen, propanol	[47]
Poly(3-hexylthiophen) + CuTPP	Detekce výparů z výbušnin na bázi dusíku (TNT, RDX,...)	[48]
Pentacen	NH <sub>3</sub>	[44]
PPy	NH <sub>3</sub>	[71]
DPP	NH <sub>3</sub>	[72]

Tabulka organických látek citlivých na určitý plyn či páru byla sestavena na základě výsledků vyhledávání zvolených klíčových slov v plnotextových databázích (IEEE Xplore, Science Direkt, SpringerLink,...) a v citačních databázích (Scopus, Web of Science,...). U většiny těchto článků byla citlivost na jednotlivé interferenty demonstrována na organických tranzistorech (OFET), kde organický materiál tvoří kanál tranzistoru. V tomto uspořádání lze detekovat i velmi malé změny v elektrické vodivosti organického materiálu. Další velmi používané metody jsou založeny na změně absorpce na určité vlnové délce u organického materiálu. Tyto spektra jsou snímána s i bez přítomnosti analytu a následně vyhodnocena.

Nicméně pro efektivní využití organických materiálů v senzorových aplikacích je nutno najít efektivní a cenově výhodnou metodu detekce. Jako velmi jednoduchá a z podstaty organických materiálů funkční metoda se jeví metoda měření odporu tenké organické vrstvy v závislosti na koncentraci analytu. A právě tato metoda byla využita v praktických měřeních.

## **B Experimentální část**

Vlastní experimentální část se skládá z několika kapitol, ve kterých jsou popisovány jednotlivé kroky při výběru vhodného organického materiálu pro senzor vlhkosti. Dále jsou provedeny experimenty vlivu různých interferentů na elektrické parametry sensorového elementu s vybranou aktivní vrstvou.

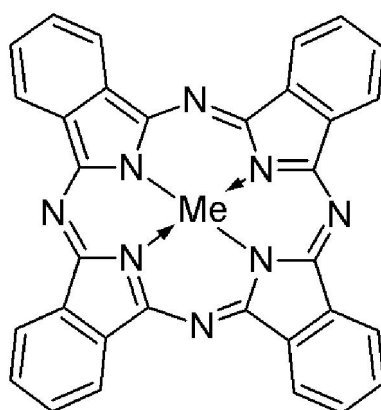
Následuje popis možnosti stabilizace aktivní vrstvy ftalocyaninu pomocí dvou různých přístupů.

### **5 Zhotovení testovacích sensorových elementů**

Pro zjištění reakce organického materiálu na přítomnost určitého analytu je nutné vytvořit homogenní tenkou vrstvu daného materiálu a následně určit metodu, kterou bude případná reakce měřena.

#### **5.1 Výběr organického materiálu**

Ke zkoumání možností použití organických materiálů pro sensorové aplikace byly na základě předchozí rešeršní činnosti a jejich relativně snadné dostupnosti vybrány ftalocyaniny (PCs). Tyto molekulární látky jsou využívány v širokém okruhu aplikací. Díky výzkumnému úsilí na těchto tzv. kovových komplexech nacházejí ftalocyaniny uplatnění od průmyslových barviv až po organické fotovoltaické články. Jsou velmi chemicky a termálně stabilní (ve vakuu až 600 °C), vykazují polovodivé vlastnosti a také citlivost na některé plyny a páry, viz Tab. 6



Obr. 32: Chemická struktura nesubstituovaného ftalocyaninu s obecným centrálním atomem kovu

Molekula ftalocyaninu se skládá z centrálního atomu kovu, z kterého se mohou snadno uvolňovat elektrony do okolních ligandů. Tento centrální atom je vázán pomocí kovalentních a elektrostatických vazeb k organickému ligandu, který ho obklopuje (Obr. 32). Výhodou ftalocyaninů je jejich široká modifikovatelnost. Do pozice centrálního atomu může být použito na sedmdesát různých kovů (Zn, Cu, Ni, Al), čímž se změní vlastnosti celého kovového komplexu. Další možností modifikace je pomocí substituentů. PCs mohou být modifikovány pomocí dvou druhů substituentů:

- i. **axiální substituenty** – ve své podstatě představují ligandy, které mohou být vázány k centrálnímu atomu kovu pomocí koordinačních vazeb. Jejich umístění je axiální vůči ose nesubstituovaného ftalocyaninu,
- ii. **substituenty benzenového jádra** – nahrazují atom vodíku navázaný na atom uhlíku v jádře benzenu. PCs mohou obsahovat i několik různých druhů substituentů, teoreticky může být nahrazeno až 16 atomů vodíku.

Pro využití ftalocyaninů v senzorových i dalších elektronických aplikacích je nutné definovat postup, kterým se bude PC deponovat na podkladové struktury [29][30].

Organické materiály se nanášejí na podkladové struktury ve formě tenkého filmu. Vazby, které vznikají na rozhraní organického materiálu a podkladové struktury, mohou být děleny podle způsobu přípravy vrstvy a to na organické vrstvy připravené pomocí fyzikální adsorpce a na vrstvy chemisorbované [31]. Chemisorbované vrstvy jsou vázány pomocí kovalentních chemických sil, zatímco vrstvy připravené fyzikální adsorpcí mají s podložkou pouze slabé interakce typu Van der Waalsových sil. Prvním krokem pro depozici tenkých vrstev je rozpuštění organického materiálu (např. PCs) ve vhodném rozpouštědle a následná



depozice. Tento postup přípravy je nesrovnatelně jednodušší oproti vytváření vrstev anorganických materiálů.

Časté způsoby pro vytvoření vrstev vázaných fyzikální adsorbci jsou:

- metoda rotačního lití,
- tisková metoda,
- metoda doctor blading,
- metoda Langmuir-Blodgett,
- vakuové techniky.

Pro vytvoření chemisorbovaných vrstev se používá metoda spontánní adsorpce z roztoku.

Výsledkem depozice je tenká vrstva organického materiálu rovnoměrně nanesená na nosném substrátu opatřeném elektrodovým systémem. Organická vrstva musí překrývat elektrodový systém, v ideálním případě je tloušťka organické vrstvy srovnatelná s výškou elektrodových struktur. Neboť organický materiál, který je umístěn mezi elektrodami, poskytne rychlou odezvu na vnější podněty (páry, plyny, atd.). Materiál nanesený nad elektrodovým systémem (tlustá vrstva) se významně nepodílí na detekci analytů a naopak snižuje citlivost senzoru.

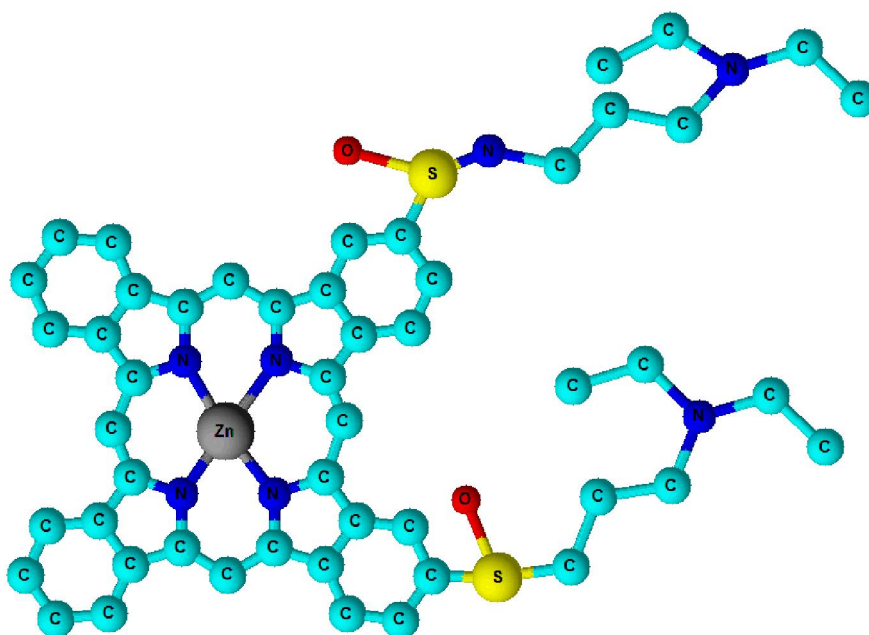
Citlivost nesubstituovaných ftalocyaninů na přítomnost par a plynů je popsána v řadě publikací [28][29][30]. Pro zlepšení těchto vlastností, respektive potlačení citlivosti na nevyžádaný typ analytu, se ftalocyaniny modifikují. Tato modifikace, jak již bylo uvedeno výše, může probíhat pomocí změny centrálního atomu kovu nebo pomocí substituentů.

Z hlediska mechanismu interakce mezi plynnou látkou a molekulou ftalocyaninu mohou být plyny považovány za donory elektronu ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ), akceptory elektronu ( $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ) nebo za látky neutrální. Akceptory a donory přímo ovlivňují vodivost citlivého materiálu, zatímco neutrální plyny působí jiným mechanismem (změny v uspořádání chemických vazeb, dipólové interakce, aj.).

Modifikace ftalocyaninů substituenty benzenového jádra neovlivní pouze jejich elektrické vlastnosti, touto úpravou se mohou měnit i fyzikální a chemické vlastnosti oproti původnímu nesubstituovanému ftalocyaninu. Příkladem toho může být změna rozpustnosti, nesubstituovaný PCs nelze uvést do kapalné fáze pomocí rozpouštědel a jeho depozice je možná pouze pomocí drahých vakuových technik. Pokud se provede substituce atomu vodíku v benzenovém jádře, lze PCs rozpustit některým z rozpouštědel ( $\text{H}_2\text{O}$ , toluen, chloroform, atd.). Existuje nejméně šestnáct různých skupin potencionálně vhodných substituentů pro

ftalocyaniny. Z hlediska jejich senzoričkových vlastností se jeví jako velmi zajímavé následující skupiny, které mohou ovlivňovat citlivost PCs na vlhkost, respektive na nitrosní plyny ( $\text{NO}_x$ ).

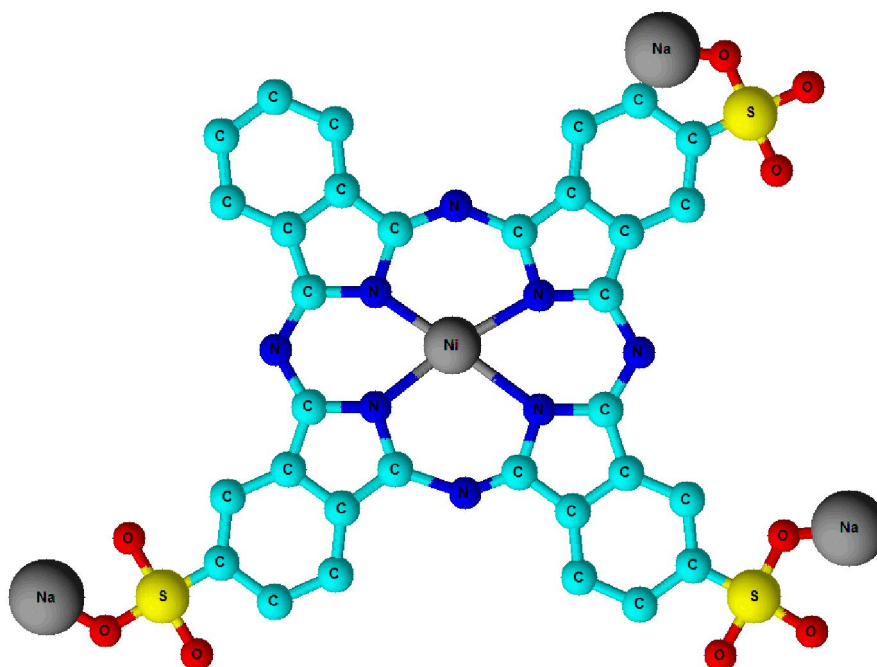
- i. **sulfonamidická skupina** (Obr. 33) má strukturu  $-\text{SO}_2-\text{NH}_2$ . Pomocí této skupiny lze obecně zvýšit citlivost ftalocyaninu na nitrosní plyny. Pokud je tenká vrstva ftalocyaninu vystavena nitrosním plynům, vzroste její vodivost. Plyn chemisorbuje do určitých míst v molekule ftalocyaninu a dochází k jeho elektrofilní reakci s  $\pi$  orbitalovým systémem atomů v molekule. To způsobí nárůst koncentrace volných děr a tím pádem i zvýšení vodivosti PC [31][32]. Velmi často se tato skupina obecně označuje zkratkou "Su" (Tab. 7),



Obr. 33: Chemická struktura zinkového ftalocyaninu se dvěma sulfonamidickými skupinami

- ii. **sulfonová skupina** (Obr. 34) má strukturu  $\text{SO}_3\text{H}$ , respektive po alkalizaci  $\text{SO}_3\text{Na}$ . Sulfonací se rozumí reakce, při které se substitucí atomu vodíku, vázaným na benzenový kruh, zavádí např. sulfo skupina  $\text{SO}_3\text{Na}$ . Mění se tedy vazba C-H na C-S. Zavedením tohoto substituentu se zvýší citlivost PC na vlhkost. Pokud je takto substituovaný ftalocyanin vystaven účinkům vlhkosti, dojde k disociaci sulfo skupiny na aniont  $\text{SO}_3^-$  a kationt  $\text{Na}^+$ . Tím se i razantně zvýší vodivost PC. Míra disociace je úměrná vlhkosti působící na PC, tento proces je vratný. Tato skupina může být značena "S" (Tab. 7).

Další možnosti substituce ftalocyaninů jsou: halogenace, chlorosulfonace, amidace MePc sulfochloridů.



Obr. 34: Chemická struktura niklového ftalocyaninu se třemi sulfonovanými skupinami

Výběr konkrétních materiálů pro následné experimenty byl ovlivněn výsledky rešeršní činnosti a dostupností materiálu.

Tab. 7: Experimentální materiály

Ftalocyanin	Použité rozpouštědlo	Centrální kov	Substituent
ZnPcSu <sub>1-2</sub>	Chloroform	Zn	(SO <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>1-2</sub>
NiPcSu <sub>1-2</sub> S <sub>0,5</sub>	Dimethylamid kys. mravenčí	Ni	(SO <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>1-2</sub> (SO <sub>3</sub> Na) <sub>0,5</sub>
NiPcSu <sub>1-2</sub> S <sub>1</sub>	Chloroform, toluen	Ni	(SO <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>1-2</sub> (SO <sub>3</sub> Na) <sub>1</sub>
NiPcSu <sub>1-2</sub> S <sub>1-2</sub>	Dimethylamid kys. mravenčí	Ni	(SO <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>1-2</sub> (SO <sub>3</sub> Na) <sub>1-2</sub>
NiPcS <sub>4</sub>	Voda	Ni	(SO <sub>3</sub> Na) <sub>4</sub>
CuPcSu <sub>1-2</sub> S <sub>0,5-1</sub>	Chloroform	Cu	(SO <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>1-2</sub> (SO <sub>3</sub> H) <sub>0,5-1</sub>
CuPcSu <sub>1-2</sub> S <sub>0,5-1</sub>	Chloroform	Cu	(SO <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>1-2</sub> (SO <sub>3</sub> Na) <sub>0,5-1</sub>
Al(OH)PcS <sub>1</sub>	Voda	Al	(SO <sub>3</sub> Na) <sub>1</sub>
Al(OH)PcS <sub>1-2</sub>	Voda	Al	(SO <sub>3</sub> Na) <sub>1-2</sub>
Al(OH)PcS <sub>2</sub>	Voda	Al	(SO <sub>3</sub> Na) <sub>2</sub>
Al(OH)PcS <sub>1-3</sub>	Voda	Al	(SO <sub>3</sub> Na) <sub>1-3</sub>
Al(OH)PcS <sub>2-3</sub>	Voda	Al	(SO <sub>3</sub> Na) <sub>2-3</sub>

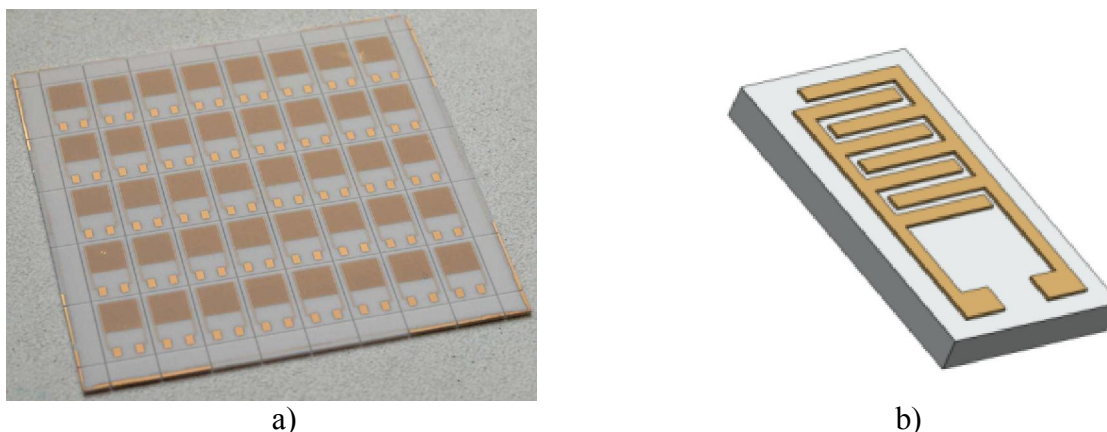
Materiály, vybrané k experimentům mají tři různé typy centrálního kovu, různý počet sulfonamidických a sulfonovaných skupin. Teoreticky lze předpokládat vyšší citlivost na relativní vlhkost u materiálů se sulfonovanou skupinou. U sulfonamidických skupin lze očekávat vyšší odolnost proti působení kondenzující vlhkosti. Ftalocyanin substituovaný jak sulfonamidickou, tak sulfonovanou skupinou může vykazovat jak dobrou odezvu elektrických parametrů na vlhkost, tak odolnost proti smývání ftalocyaninové vrstvy. Tyto predikce jsou experimentálně ověřeny v kapitole 7. Je nutné také poznamenat, že počet substituentů u ftalocyaninu udává statisticky nejvíce zastoupenou skupinu. Pokud je například uvedeno, že hliníkový ftalocyanin je di-sulfovaný, v samotném roztoku existuje i určité procento mono, tri, tetra sulfonovaných a ostatních substituentů.

Veškeré ftalocyanin byly použité ve stejné koncentraci.

## 5.2 Výběr substrátu a materiálu elektrod

Materiálem nosné podložky byla zvolena jemnozrnná keramická podložka opatřená zlatými interdigitálními elektrodami. Důvody této volby jsou: dobrá dostupnost těchto substrátů, možnost opakovaného použití, relativně příznivé povrchové vlastnosti, výborné elektrické vlastnosti.

Důvody pro volbu zlatých elektrod jsou následující. Zlato je velmi chemicky stabilní prvek, je zde tedy předpoklad, že nebude reagovat s organickou látkou. Dále mají zlato a ftalocyanin velmi podobné výstupní práce. Výstupní práce zlata je dle tabulek Kaye&Laby [80] rovna hodnotě  $5,1 \pm 0,08$  eV. Pro nesubstituovaný niklový a zinkový ftalocyanin byla experimentálně určena hodnota výstupní práce rovna  $4,2 \pm 0,1$  eV [81][82]. Z velikosti rozdílů těchto hodnot lze usuzovat, že kontakt, vzniklý na rozhraních mezi zlatou elektrodou a ftalocyaninem, bude mít ohmický charakter. A nebude mít negativní vliv na měření vlivu analytů na aktivní vrstvu. Nicméně je nutno podotknout, že hodnota výstupní práce ftalocyaninů i jiných materiálů je silně závislá na čistotě vzorku, substitucích, okolních podmínkách a také na nastavení měřícího zařízení. Nelze tedy zobecnit hodnotu výstupní práce nesubstituovaného ftalocyaninu niklu na ostatní substituované ftalocyaniny. Nicméně v tomto případě nejde o nalezení přesné hodnoty výstupní práce. A lze tvrdit, že substituce nebudou mít extrémní vliv na velikost výstupní práce. Zlaté elektrody jsou vytvořené metodou lift off.



Obr. 35: Nosná podložka, a) Neoddělené nosné podložky, b) Model nosné podložky

Čistota povrchu nosné podložky je jednoznačně kritická záležitost. Pokud je povrch substrátu kontaminován, mění se impedance čistého substrátu. Následné měření nanosené vrstvy může být touto kontaminací silně ovlivněno. To má za následek chybnou interpretaci výsledků.

Kontaminace mohou mít vliv i na smáčivost povrchu substrátu. Na substrátu kontaminovaném lyofobní látkou nelze vytvořit souměrnou homogenní vrstvu (Obr. 38). Homogenita vrstvy je zásadní z důvodu pravidelného uspořádání molekul aktivní láky v tenkém filmu na povrchu nosné podložky. Tedy elektrickou vodivost organického filmu lze tímto způsobem ovlivnit.

Z výše popsaných důvodů se nosná podložka před vlastní depozicí očistí roztokem izopropylalkoholu (IPA) s demineralizovanou vodou. Pro kvalitní očištění je substrát v roztoku umístěn do ultrazvukové lázně a ponechán zde po určitou dobu, viz Obr. 39.

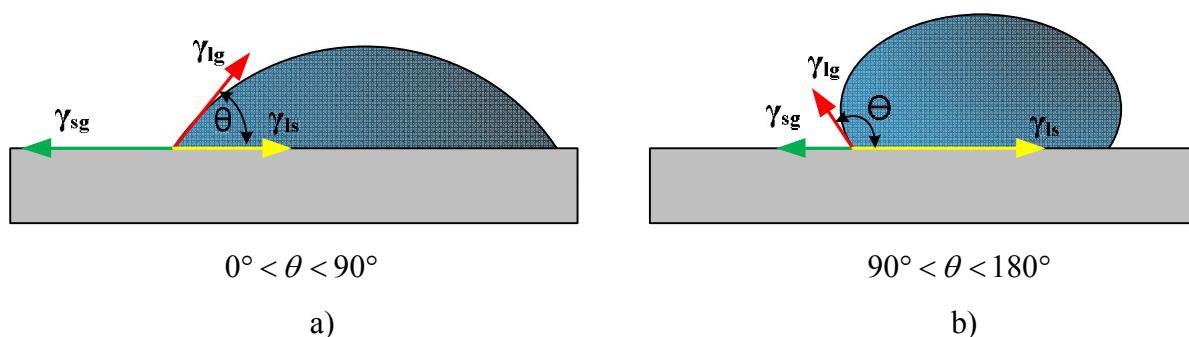
Dále je nutno upravit smáčivost povrchu nosné podložky. Neboli upravit povrchovou energii pevné látky. Pokud dochází ke styku mezi kapalnou fází a povrchem nerozpustné pevné fáze ovlivňují smáčivost tři mezifázové energie: povrchová energie látky ( $\gamma_{sg}$ ), mezifázová energie kapalina - pevná látka ( $\gamma_{sl}$ ) a povrchová energie kapaliny ( $\gamma_{lg}$ ). Pokud je tedy deponována kapalná fáze organické látky na povrch nosné podložky, mohou nastat dva případy [83]:

- **Kapalina se na povrchu pevné látky rozestře do souvislé vrstvy.** Podmínkou je, že povrchová energie pevné látky je větší než součet mezifázové energie pevná látka – kapalina a povrchové energie kapaliny [83].
- **Kapalina se na povrchu pevné látky nerozestře do souvislé vrstvy.** Je to jev opačný předchozího případu, tedy  $\gamma_{sg} < \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$ . Kapka zaujme na povrchu pevné látky určitý

rovnovážný vztah, definovaný úhlem smáčení. Tedy úhlem, který svírá tečna k povrchu kapky s rozhraním pevná látka – kapalina [83].

Úhel smáčení lze určit z Yungovy rovnice:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos \theta \Rightarrow \cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (5.1)$$



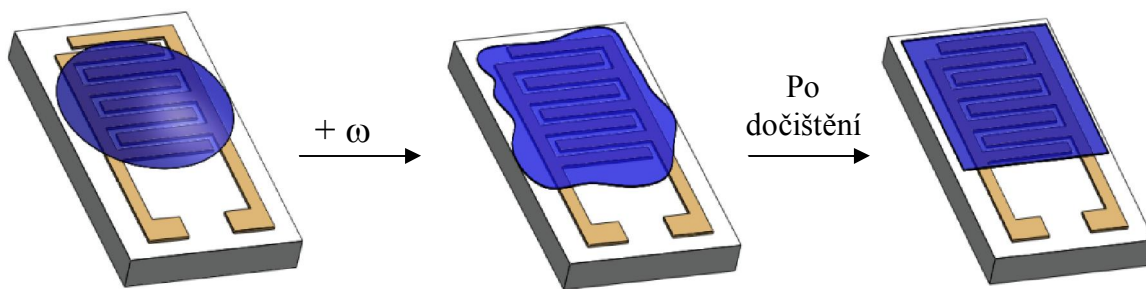
Obr. 36: Příklady smáčivosti, a) Dobře smáčivý povrch, b) Nesmáčivý povrch [83]

U ftalocyaninů ředitelných vodou ve velké většině nastává případ, že nanesená vrstva nemá homogenní charakter. V tom případě přichází v úvahu snížení povrchové energie kapky ftalocyaninu, nebo zvětšení povrchové energie nosné podložky.

Ideálním řešením se jeví ošetření povrchu substrátu povrchově aktivní látkou (surfaktantem) a zvýšením tak jeho povrchové energie. Surfaktant je nutné po aplikaci omýt, aby nedošlo ke kontaminaci ftalocyaninové vrstvy.

### 5.3 Depozice aktivního materiálu

Ftalocyaniny jsou za normálních podmínek v pevném skupenství ve formě prášku. Je tedy nutné experimentálně zjistit rozpustnost jednotlivých ftalocyaninů v různých rozpouštědlech a dle výsledků zvolit vhodné rozpouštědlo. Optimálním řešením se jeví metoda rotačního lití (spin coating). Princip této metody spočívá v depozici kapalné fáze ftalocyaninu na nosnou podložku, která je umístěna na otočném disku. Roztočení podložky způsobí odstředění přebytečného materiálu, rovnoměrné rozprostření ftalocyaninu po ploše substrátu a vytvoření tenké vrstvy. Následně dochází za konstantní úhlové rychlosti k odpaření přebytečného rozpouštědla. Vizualizace tohoto procesu je provedena na Obr. 37.



*Obr. 37: Model jednotlivých fází při vytváření vrstvy PC.*

Pomocí této metody lze vytvořit tenké vrstvy s velmi dobrou reprodukovatelností. Tloušťka vrstvy také závisí na množství rozpouštědla přidaného na jednotku ftalocyaninu a počtu otáček za minutu disku. Kompletní postup pro přípravu vrstev ftalocyaninu je vyobrazen na Obr. 39. Pro hromadnou výrobu senzorových elementů je potřeba zvážit využití i jiných, rozšířených technik, jako jsou sítotiskové techniky a inkoustový tisk.

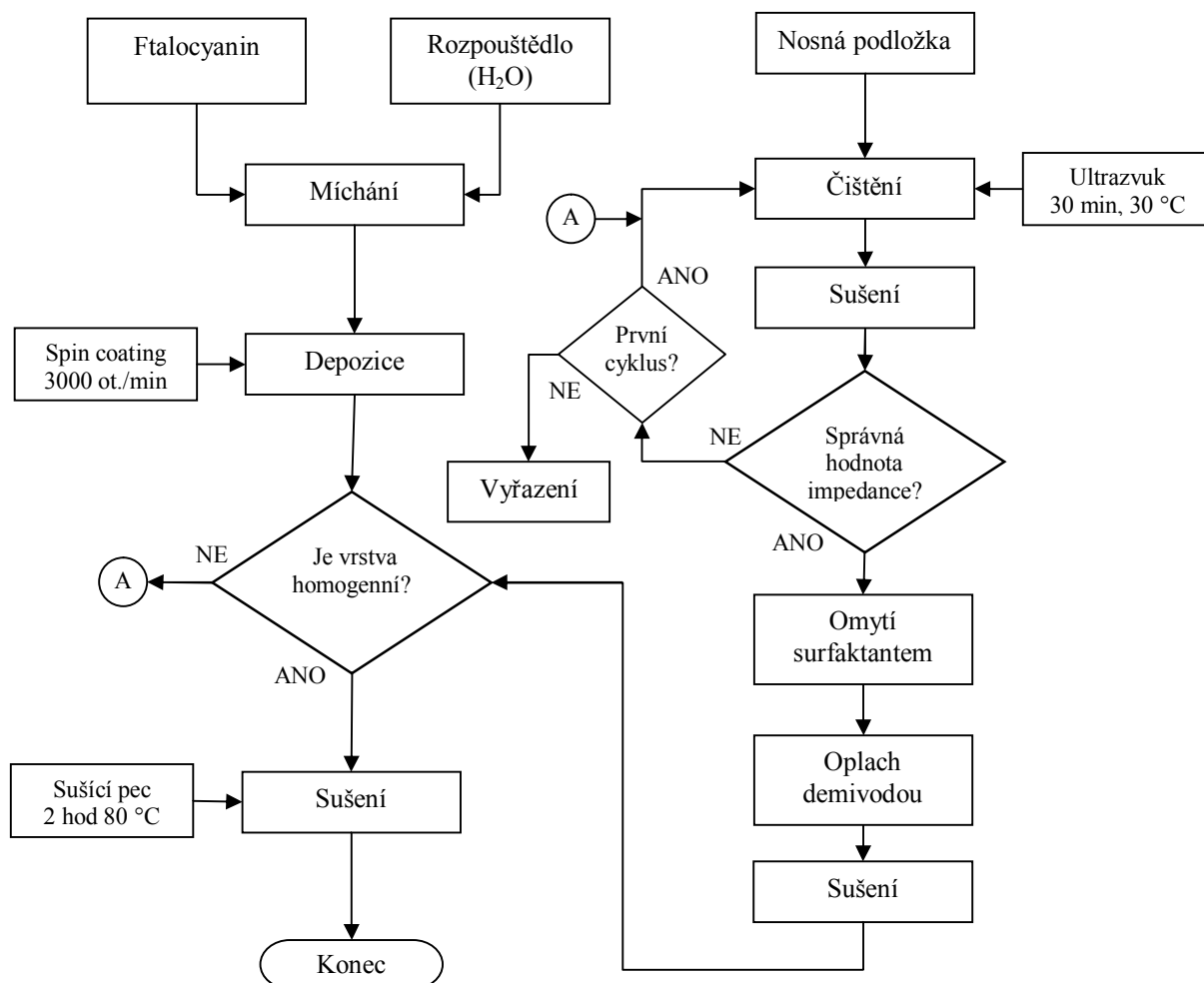


a)



b)

*Obr. 38: Niklový ftalocyanin, a) Tenká vrstva na nosné podložce, b) Kapalná fáze*



Obr. 39: Diagram výrobního postupu tenké organické vrstvy na substrátu

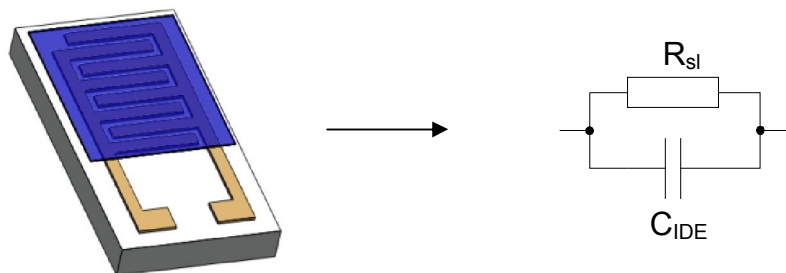
## 6 Elektrické parametry senzového elementu

Pro zjištění odezvy ftalocyaninu na přítomnost vodních par bylo zvoleno elektrické měření parametrů. Tato metoda je relativně jednoduchá a dle vlastností organických materiálů i funkční. Jedná se o detekci změny odporu citlivé vrstvy, vystavené určitému analytu. Tato změna může být jak kladná, záporná, popřípadě žádná v závislosti na druhu ftalocyaninu. Z hlediska elektrických parametrů lze nosnou podložku s interdigitálními vzorem popsat paralelní kombinací kapacity interdigitálních elektrod ( $C_{IDE}$ ) a odporu keramické podložky. To vyvábí reaktanční složku senzového elementu. Naopak tenká vrstva aktivní látky nanesená na interdigitálních elektrodách má odporový charakter ( $R_{sl}$ ).

V ideálním případě je tloušťka vrstvy srovnatelná s tloušťkou interdigitálního vzoru, vytvořeného na povrchu nosné podložky. Pokud je vrstva tlustší, do spodních úrovní citlivé vrstvy nemůže analyt penetrovat a tím pádem ani měnit její odpor. V náhradním schématu se tato skutečnost projeví připojením paralelního rezistoru k rezistoru zastupujícího odpor



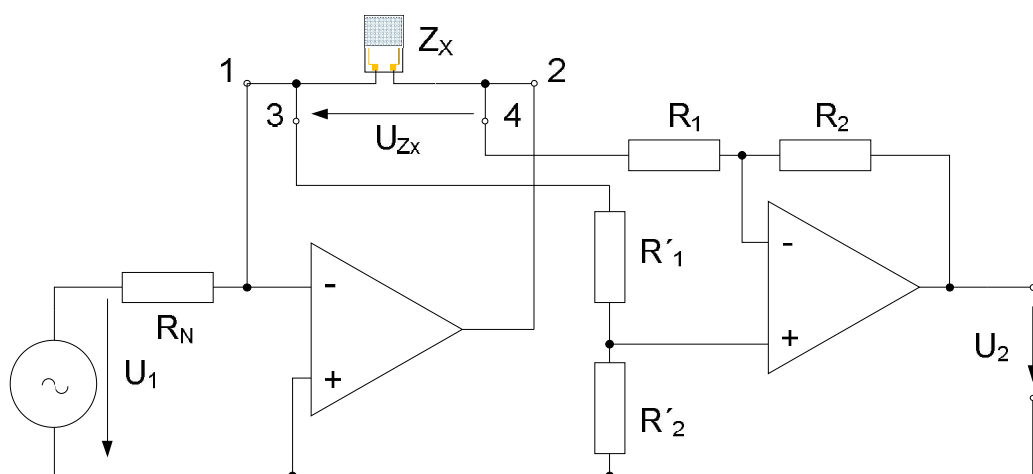
povrchu citlivé vrstvy. Z toho důvodu je vhodné vytvářet pouze tenké vrstvy organických materiálů, další výhody jsou lepší pronikání analytu skrz vrstvu a tím pádem i zlepšení desorpce analytu z citlivé vrstvy.



Obr. 40: Znárodnění elektrických parametrů sensorového elementu

Z výše uvedených skutečností lze celý sensorový element popsat jako paralelní kombinaci odporu citlivé vrstvy ( $R_{sl}$ ) a kapacity interdigitálních elektrod ( $C_{IDE}$ ) viz Obr. 40. Tato úvaha zanedbává vliv odporu keramické podložky (jednotky  $G\Omega$ ), která je v poměru s odporem citlivé vrstvy velmi vysoká. Dalším zanedbaným parametrem je redundantní tloušťka citlivé vrstvy.

Z hlediska měření se tedy bude jednat o měření impedance sensorového elementu. Pro potlačení parazitních vlastností dlouhých přívodních kabelů byla vybrána čtyřvodičová metoda připojení sensorového elementu.



Obr. 41: Čtyřvodičové připojení měřeného senzoru

$$\frac{\overline{U_1}}{R_N} = -\frac{\overline{U_{ZX}}}{\overline{Z_X}} \quad (6.1)$$

⇓

$$\overline{Z_x} = -\frac{\overline{U_{ZX}}}{\overline{U_1}} \cdot R_N ; \quad (6.2)$$

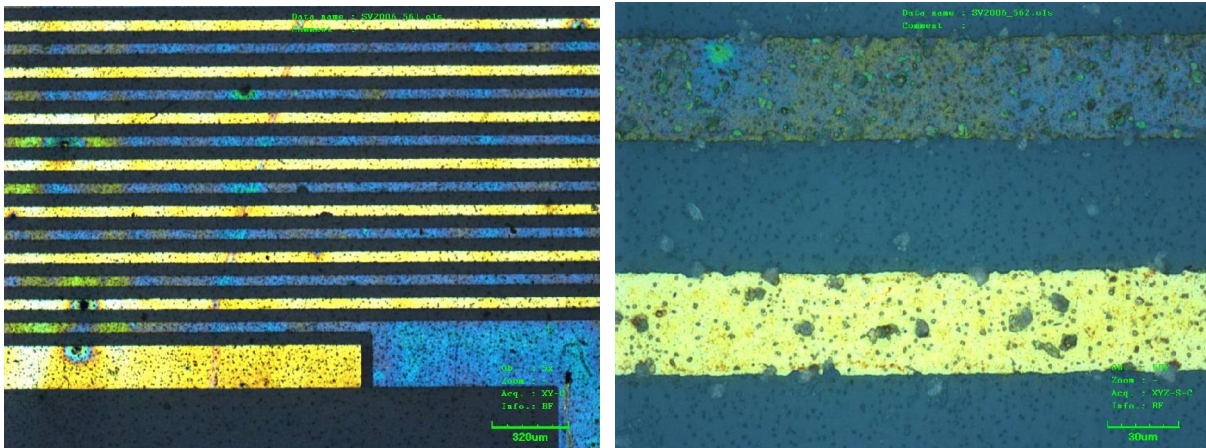
Po dosazení za  $U_{ZX}$  ( $R'_1 = R_1$  ;  $R'_2 = R_2$ )

$$R_x + j\omega L_x = \frac{R_N}{U_1} \cdot \frac{R_1}{R_2} \cdot (\text{Re}\bar{U}_2 + j \cdot \text{Im}\bar{U}_2) \quad (6.3)$$

Pro  $R_p \ll (R_1 + R_2)$ .

Senzorový element  $\bar{Z}_x$  je připojen k proudovým svorkám 1 a 2, dále k napět'ovým svorkám 3 a 4. Napájen je ze zdroje proudu a úbytek napětí na měřené impedanci je zesílen diferenciálním zesilovačem. Odpor  $R_p$  zde zastupuje odpor svorek a přívodů.

Pro měření byl využit střídavý můstek Motech MT 4090 LCR Meter. Měření střídavým napětím je výhodné i z důvodu potlačení iontové migrace ftalocyaninu. Migrace ftalocyaninu byla prokázána předchozími experimenty, kdy na elektrodový systém pokrytý ftalocyaninem přivedeno stejnosměrné napětí. Výsledek experimentu je zachycen na Obr. 42. Je zde možné pozorovat odhalené zlaté elektrody a elektrody pokryté vrstvou ftalocyaninu.



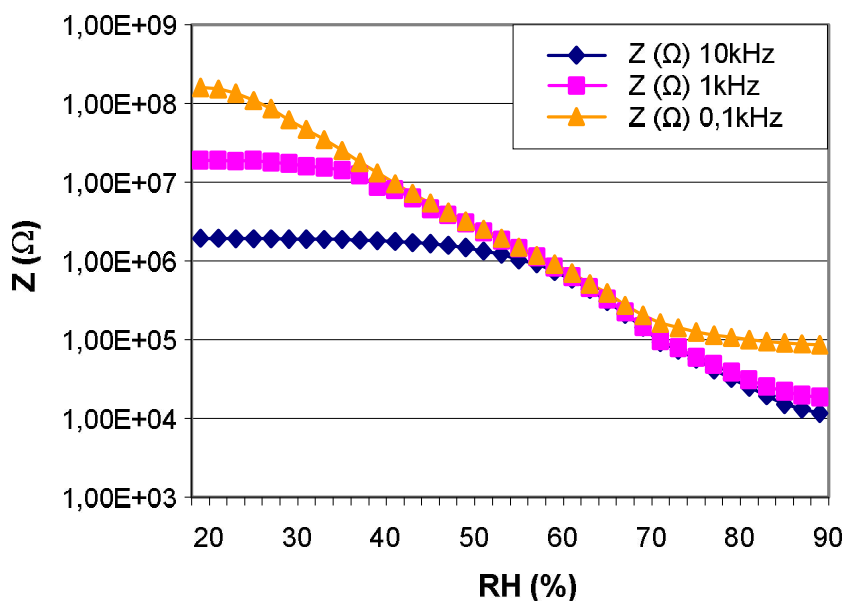
zvětšeno 150x

zvětšeno 1200x

*Obr. 42: Migrace ftalocyaninu na elektrodovém systému*

Iontová migrace je spojena s přenosem materiálu, to v případě tenké vrstvy PC vede k samovolnému přemístění materiálu a tím ovlivnění homogenity a elektrických parametrů vrstvy. Pro elektrická měření bylo zvoleno napětí 1 V a frekvence 1 kHz. Tato volba byla podpořena výsledky měření pokusné vrstvy ftalocyaninu, která byla vystavena různým úrovním relativní vlhkosti. Impedance vrstvy byla měřena při různých frekvencích. Výsledky jsou uvedeny na Obr. 43. Je zde vidět patrná změna citlivosti senzoru v závislosti na použité frekvenci střídavého můstku. Tento jev lze vysvětlit změnou reaktance senzoru, respektive vlivem frekvence na imaginární složku impedance senzoru. Tato složka má kapacitní

charakter (Obr. 40), který se se zvyšováním frekvence snižuje ( $X = \frac{1}{j\omega C}$ ) a naopak. Volba byla provedena s ohledem na zachování citlivosti pro vysoké i nízké úrovně relativní vlhkosti.



Obr. 43: Graf závislosti impedance CuPc na relativní vlhkosti

## 7 Reakce aktivní vrstvy senzoroého elementu na daný analyt

Tato kapitola obsahuje experimentálně zjištěné reakce senzoroého elementu na testované látky.

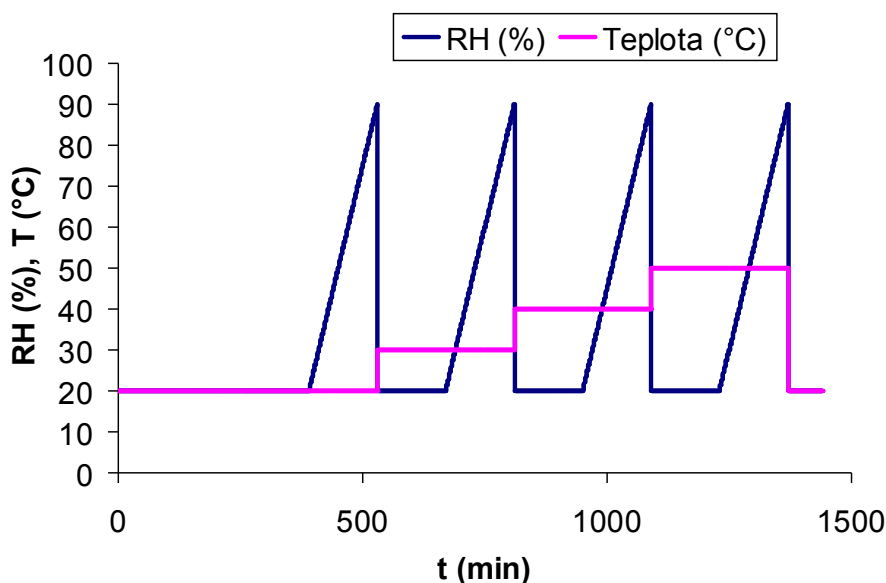
### 7.1 Vliv relativní vlhkosti na aktivní ftalocyaninové vrstvy

Pro zjištění reakce elektrických parametrů tenkých vrstev ftalocyaninů byla využita klimatická komora v kombinaci s měřicím můstkem Motech. Bližší popis klimatického cyklu je uveden v následující kapitole.

#### 7.1.1 Testovací cyklus

Testovací cyklus byl naprogramován vzhledem k požadavku na zjištění vlivu širokého rozsahu úrovní relativních vlhkostí. Dále byla také volena možnost proměření vlivu různých teplot při různých úrovních relativní vlhkosti. Změna teploty je jeden z nejčastějších jevů.

Výsledně lze tímto cyklem velmi komplexně popsat dopad změny tepla a relativní vlhkosti na impedanci celého sensorového elementu. Vlhkostně teplotní cyklus je vyobrazen na Obr. 44. Jedná se změnu relativní vlhkosti v rozmezí 20 až 90 % pro teploty 20, 30, 40 a 50 °C.



Obr. 44: Vlhkostně-teplotní cyklus

## 7.1.2 Výsledky experimentu

Dle předem nastaveného cyklu byla proměřena závislost na různé úrovni relativní vlhkosti a také závislost elektrických vlastností citlivých vrstev na teplotě. Velmi důležitým údajem, který lze z charakteristik vyčíst, je její tvar. Tento údaj je užitečný vzhledem k možnostem vyhodnocení signálu ze sensorového elementu. Vhodný tvar charakteristiky lze snadno aproximovat některou z matematických funkcí.

Z naměřených charakteristik (Obr. I až Obr. VIII v příloze) vyplývá, že všechny sensorové elementy vykazují změnu impedance na přítomnost relativní vlhkosti. Všechny vzorky také vykazují polovodičové chování, neboť se zvyšující se teplotou klesá impedance u sensorových elementů. To potvrzuje předchozí teoretické poznatky. Z výše uvedených charakteristik lze také vyčíst, že změna elektrických parametrů citlivé vrstvy je velmi silně ovlivněna přítomností sulfonových skupin (SO<sub>3</sub>)Na. U sensorového elementu se **zinkovým ftalocyaninem** se sulfonamidickou skupinou je patrná reakce na RH až při relativních vlhkostech nad cca 55 % (Obr. I v příloze). Sulfonamidickou skupinu nelze pomocí vody disociovat na jednotlivé prvky a změna impedance je zde způsobena vlivem molekul vody, která zvyšuje kapacitu elektrodového systému.

Reakce **měděného ftalocyaninu**, který obsahuje oba druhy substituentů, je velmi podobná exponenciální křivce. Při nízkých úrovních RH ftalocyanin vykazuje impedanci v řádu desítek  $M\Omega$ , se zvyšující se RH se impedance exponenciálně snižuje (*Obr. II-Obr. III* v příloze). U sulfonované skupiny  $SO_3H$  je patrná nižší citlivost ftalocyaninu při vyšších úrovních RH (65 %). Tento jev je částečně potlačen při nahrazení vodíku v substituované skupině ( $SO_3H$ ) atomem sodíku ( $SO_3Na$ ). Rozsah změny impedance se pohybuje v mezích sedmi řádů.

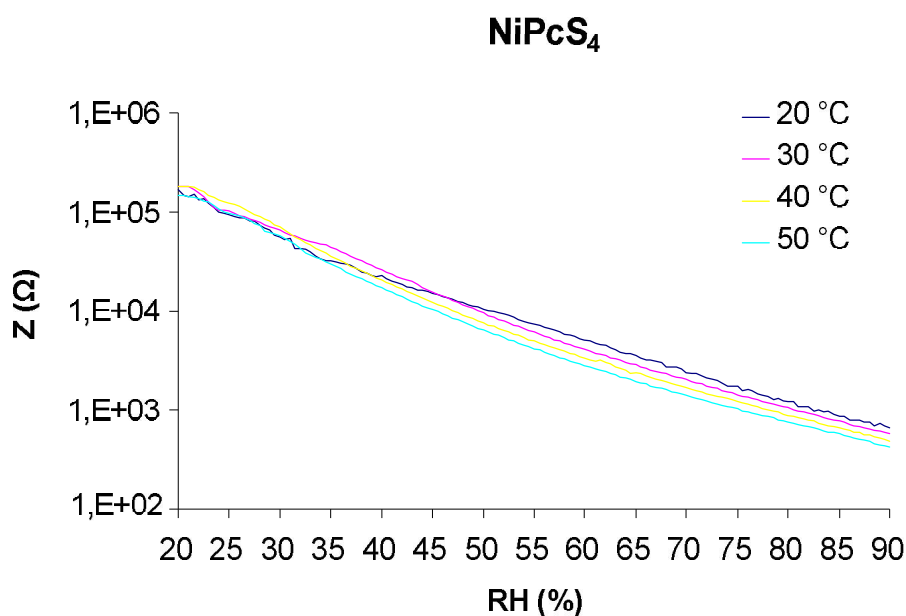
Na senzorových elementech s **hliníkovým ftalocyaninem** lze pozorovat vliv různého množství sulfonovaných skupin (*Obr. IV až Obr. VIII* v příloze). U ftalocyaninu s jednou sulfo skupinou lze pozorovat od cca 75 % RH pokles citlivosti na přítomnost RH. Tento jev může být způsoben tím, že při dané vlhkosti byly již téměř všechny sulfo skupiny disociované a s dalším zvyšováním RH nemohou přispívat k zvýšení vodivosti. U vzorků se substituenty  $S_{1-2}$  (*Obr. V* v příloze) a  $S_{1-3}$  (*Obr. VII* v příloze) lze pozorovat velmi dobrou citlivost na RH v celém rozsahu, tvar křivky se zde blíží exponenciální funkci. Hliníkový ftalocyanin se substituenty  $S_{2-3}$  (*Obr. VIII* v příloze) vykazuje nižší citlivost pro úrovně RH pod cca 40 %. V této oblasti nedochází v takové míře k disociaci sulfo skupin a záleží zde především na přenosu náboje po molekulovém skeletu ftalocyaninu. Také záleží na čistotě ftalocyaninu při jeho syntetizaci. V úvahu přichází i možnost příliš silné vrstvy ftalocyaninu, kdy při nízkých úrovních RH se nemůže analyt absorbovat do celého objemu vrstvy. A neovlivní elektrické vlastnosti ftalocyaninu na úrovni interdigitálních elektrod. Tyto jevy mohou způsobit snížení citlivosti elektrických parametrů vrstvy ftalocyaninu. Hliníkové ftalocyaniny vykazují změny impedance v rozsahu čtyř až pěti řádů.

**Ftalocyanin s centrálním atomem niklu** je posledním zkoumaným materiálem. Pro experiment byly k dispozici čtyři různě substituované ftalocyaniny. Jedná se o kombinaci sulfonamidické a sulfonované skupiny v různých poměrech. U prvních třech vzorků je přítomna sulfonamidická skupina v počtu jednoho až dvou substituentů na molekulu ftalocyaninu (*Obr. IX až Obr. XI* v příloze). Počet sulfo skupin se mění od 0,5 do 1 až 2 substituentu molekuly. Graf ftalocyaninu s nejnižším počtem sulfo skupin ( $S_{0,5}$ ) ukazuje na nižší citlivost materiálu u RH vyšších než cca 65%. Tento jev může být způsoben stejnou příčinou jako je tomu u hliníkového ftalocyaninu s jednou sulfo skupinou. Tedy disociací většiny sulfo skupin při nižších úrovních RH. Tento jev se patrný i u monosulfonovaného ftalocyaninu. Se zvýšením počtu sulfonovaných skupin na jednu až dvě (*Obr. XI* v příloze) je možno pozorovat zlepšení odezvy na vyšší úrovně RH a také vylepšení tvaru křivky blížícího se k exponenciálnímu tvaru. Posledním experimentálním materiálem je tetrasulfonovaný

ftalocyanin niklu (Obr. 45). Změny impedance tenké vrstvy tohoto materiálu jsou v rozsahu přibližně tří řádů. Pokles impedance má téměř exponenciální charakter. Impedance tenké vrstvy  $\text{NiPc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$  jsou v dobře měřitelné oblasti, tj. od cca  $10^3 \Omega$  při vysoké relativní vlhkosti až do cca  $10^5 \Omega$  při nízké relativní vlhkosti (Obr. 45).

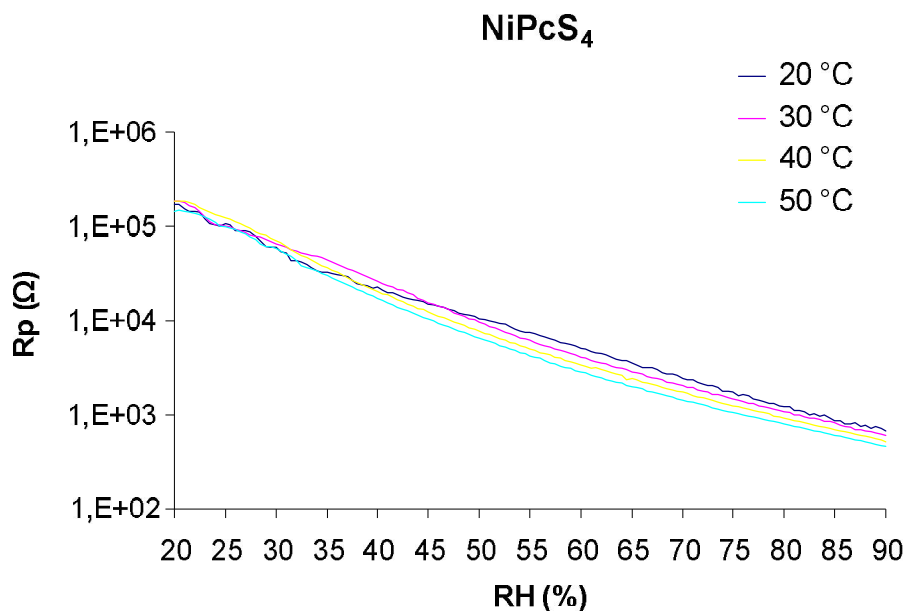
Závěry plynoucí z tohoto experimentu jsou:

- Sulfonovaná skupina silně ovlivňuje chování elektrických parametrů ftalocyaninů v závislosti na RH,
- Sulfonamidická skupina je ve vodě nerozpustná, může přispět ke stabilitě vrstvy v extrémních RH,
- Elektrické vlastnosti ftalocyaninů mají polovodičový charakter,
- Pro následné experimenty byl vybrán  $\text{NiPc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$  z důvodů vhodného rozsahu hodnot impedancí (cca tři řády), téměř exponenciálního tvaru křivky impedance a snadného uvedení práškového ftalocyaninu do tekuté fáze pomocí vody. Velikost impedance sensorového elementu je při obou extrémech v rozmezí cca  $10^3 - 10^5 \Omega$ , tato hodnota omezuje maximální proud, který teče přes sensorový element. Brání tak ohřevu aktivní vrstvy a její degradaci.

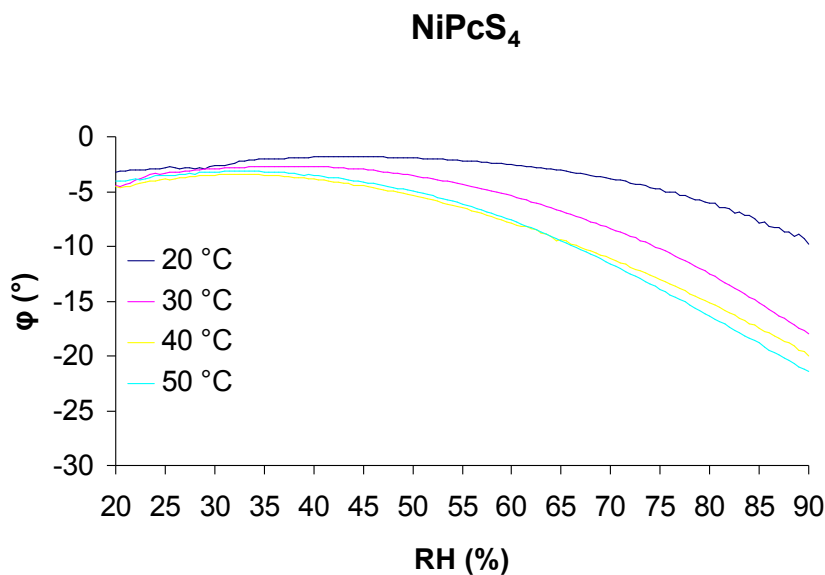


Obr. 45: Graf závislosti impedance vrstvy  $\text{NiPc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$  na relativní vlhkosti při různých okolních teplotách,  $f = 1\text{kHz}$

Pro ověření tvrzení, že pro zjištění úrovně RH se využívá změny odporu aktivní látky, byly proměřeny fázové charakteristiky a charakteristiky změny odporu aktivní vrstvy v závislosti na RH. Výsledky jsou zobrazeny na Obr. 46 a Obr. 47.



Obr. 46: Graf závislosti reálné složky impedance vrstvy  $\text{NiPc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$  na relativní vlhkosti při různých okolních teplotách,  $f = 1 \text{ kHz}$



Obr. 47: Fázová charakteristika vrstvy  $\text{NiPc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$  na relativní vlhkosti při různých okolních teplotách,  $f = 1 \text{ kHz}$

Z grafů je patrné, že na změně impedance celého sensorového elementu se výrazně podílí reálná část impedance (Obr. 46). Fázová charakteristika ukazuje, že při nízkých úrovních relativní vlhkosti je změna impedance sensorového elementu způsobena pouze odporem citlivé vrstvy. Při úrovni RH vyšší než cca 55 % se začíná projevovat vliv kapacity elektrodového systému, kdy molekuly vody adsorbují na povrch sensorového systému.

Dalším logickým krokem je zjištění stability vrstvy niklového ftalocyaninu v případě, kdy dojde ke kondenzaci vzdušných par na sensorovém elementu.

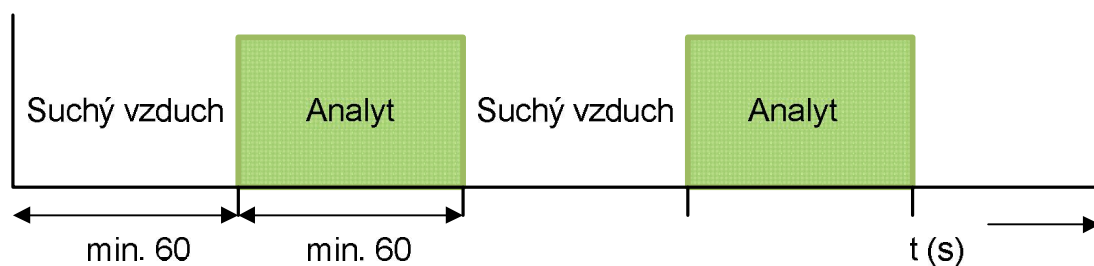
## 7.2 Vliv par organických rozpouštědel na aktivní ftalocyaninové vrstvy

Pro zjištění vlivu par organických rozpouštědel coby interferentů na sensorové elementy byly vybrány organická rozpouštědla, která jsou běžně dostupná. Jejich přítomnost lze očekávat například v prostorech průmyslových objektů.

### 7.2.1 Testovací cyklus

Testování vlivu organických rozpouštědel na sensorové elementy proběhlo pomocí měření elektrických parametrů organické vrstvy nanesené na interdigitálních elektrodách pomocí střídavého měřicího RLC můstku (viz kapitola 6). Testování proběhlo na speciální měřicí aparatuře, kde je možno pomocí uzavíratelných kohoutů dvoustavově regulovat přísun suchého vzduchu nebo par analytu. Sensorový element lze tedy vystavit suchému vzduchu ( $t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{RH} = 10\%$ ), popřípadě parám konkrétního analytu. Páry analytů se vytváří pomocí probublávání suchého vzduchu přes určitý analyt.

Měření odezvy elektrických parametrů sensorového elementu probíhalo pomocí cyklického vystavení elementů prostředí se suchým vzduchem a analytem.



Obr. 48: Počátek testovacího cyklus pro zjištění vlivu analytů

Na Obr. 48 je naznačen průběh testovacího cyklu. Sensor byl vždy vystaven jednotlivým analytům po dobu alespoň jedné minuty, následovala desorpce analytu v prostředí se suchým vzduchem (SV).



## 7.2.2 Výsledky experimentu

Výsledky experimentu jsou shrnuty v Tab. 8. Při vyhodnocování tohoto experimentu byly výsledné změny impedancí sensorového elementu přepočteny na poměrnou změnu impedance dle následujícího vzorce:

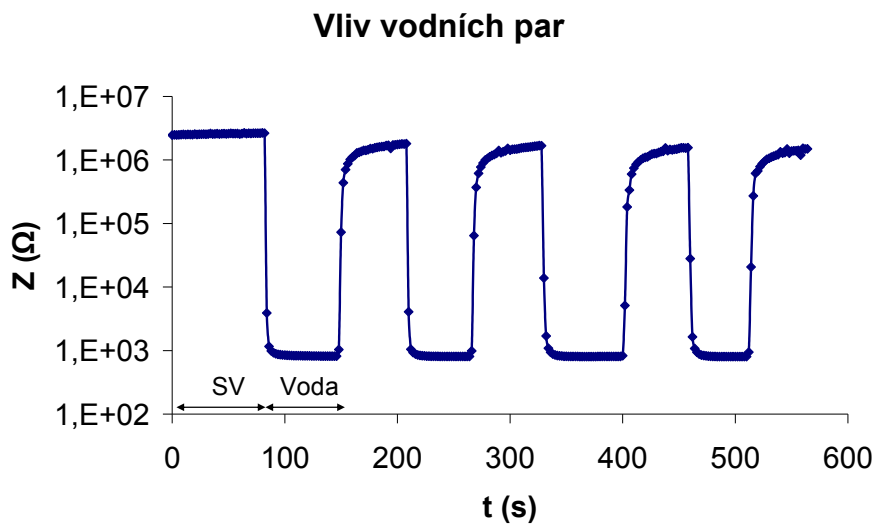
$$\text{Poměrná změna impedance} = \frac{\Delta Z}{Z_A} = \frac{Z_A - Z_{SV}}{Z_A} (-) \quad (7.1)$$

kde  $\Delta Z$  je rozdíl mezi impedancí sensorového elementu vystaveného analytu ( $Z_A$ ) a impedancí sensorového elementu na suchém vzduchu ( $Z_{SV}$ ). Z hodnoty této veličiny a znaménka lze poznat, zda reakce byla kladná, či záporná. Dále také velikost reakce.

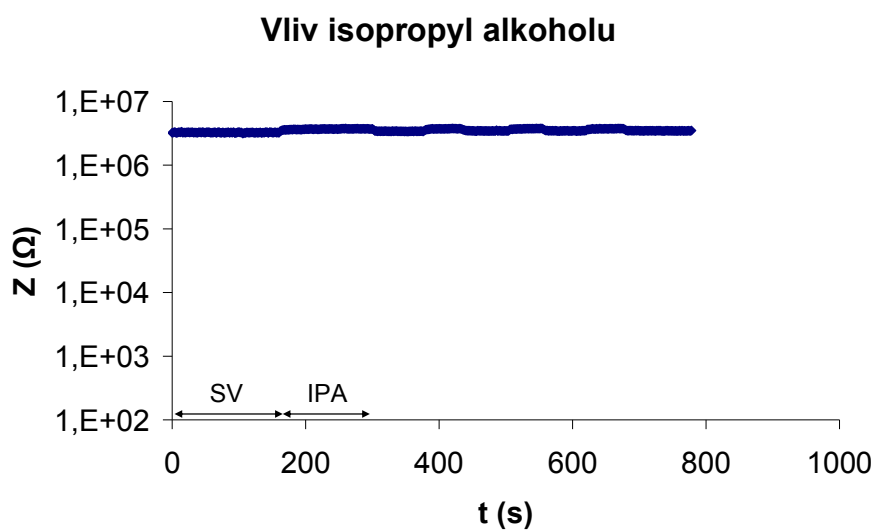
Tab. 8: Výsledky měření vlivu par organických rozpouštědel:

Analyt	Impedance SV (M $\Omega$ ); 23 °C, 10 % RH	Impedance analyt (k $\Omega$ )	Poměrná změna impedance (-)	Koncentrace analytu
Voda	2,45	0,82	-2986,80	95 % RH
Isopropyl alkohol	3,23	3500	0,08	950 ppm
Etanol	3,4	184	0,47	770 ppm
Aceton	2,6	3500	0,26	1950 ppm
Toluen	1,25	1550	0,19	780 ppm
Chloroform	1,56	1843	0,15	3800 ppm

Z tabulky je patrné, že sensorový element reagoval nejvyšší měrou na vodní páry, jeho reakce byla záporná, tedy při vystavení vodním parám se impedance sensorového elementu snížila. U ostatních látek byla reakce nižší a opačná, tedy s přivedením daného analytu se impedance sensorového elementu zvýšila. Byla také určena přibližná koncentrace jednotlivých analytů, kterým byl sensorový element vystaven. Na následujících grafech jsou vyobrazeny reakce senzoru na přítomnost analytu.

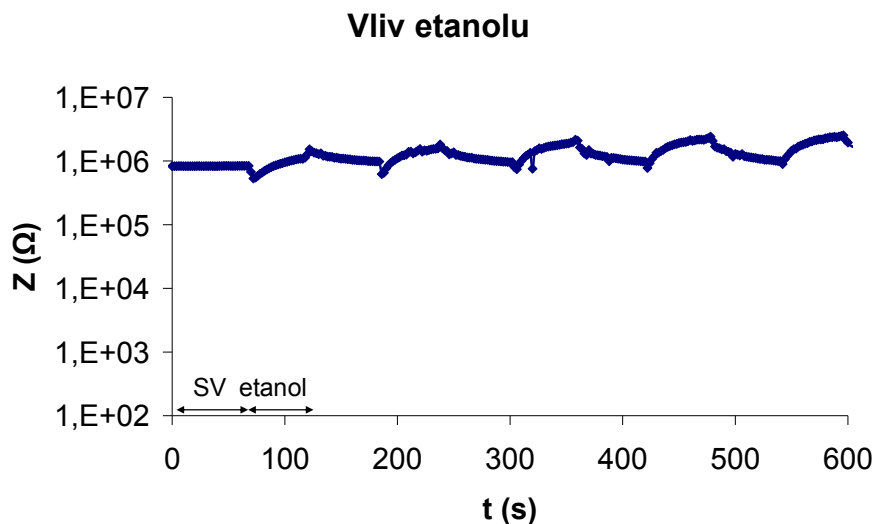


Obr. 49: Vliv vodních par na impedanci sensorového elementu s vrstvou  $NiPc(SO_3Na)_4$



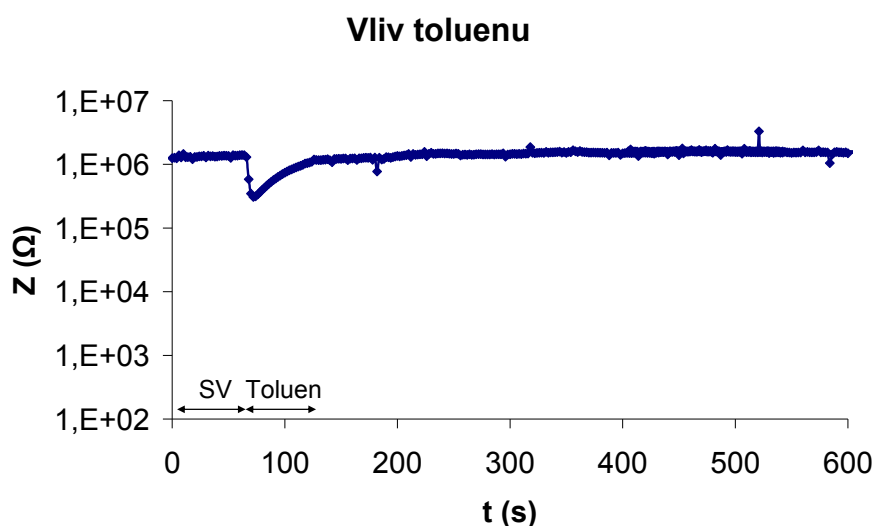
Obr. 50: Vliv isopropyl alkoholu na impedanci sensorového elementu s vrstvou  $NiPc(SO_3Na)_4$

Impedance sensorového elementu se při vystavení parám isopropyl alkoholu zvyšuje. To může být způsobeno dodatečným snížením úrovně vlhkosti v měřicí aparatuře vlivem přítomnosti par isopropyl alkoholu.

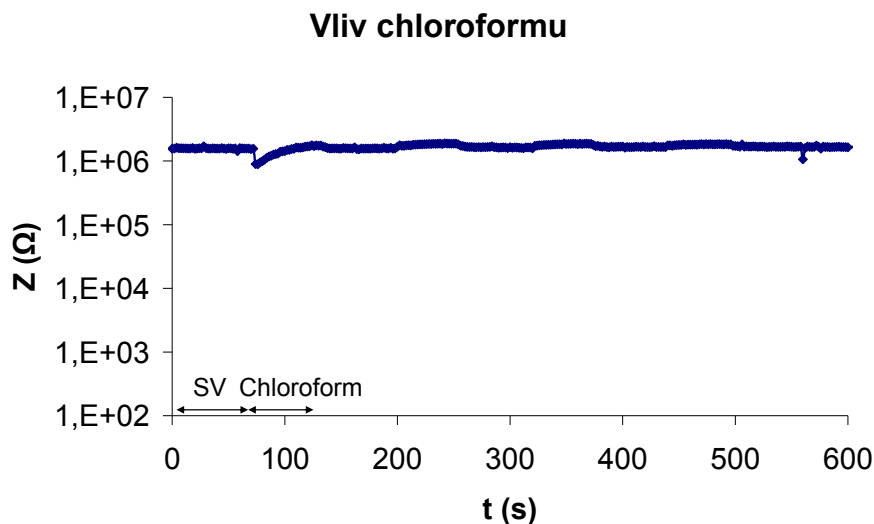


Obr. 51: Vliv etanolu na impedanci senzoro­vého elementu s vrstvou  $NiPc(SO_3Na)_4$

Z grafu je patrné, že etanol reaguje s vrstvou niklového ftalocyaninu jiným způsobem než ostatní testované analyty. Jeho vlivem dochází k postupnému nárůstu impedance senzoro­vého elementu. Postupný nárůst impedance za přítomnosti etanolových par může být objasněn pomocí teorie interkalace molekul analytu, kdy molekuly etanolu interkalují mezi molekuly ftalocyaninu a tím vzroste elektrický odpor organického materiálu. Prakticky lze říci, že molekuly etanolu bloku­jí přenos elektrického náboje v organické vrstvě.



Obr. 52: Vliv toluenu na impedanci senzoro­vého elementu s vrstvou  $NiPc(SO_3Na)_4$



Obr. 53: Vliv chloroformu na impedance sensorového elementu s vrstvou  $\text{NiPc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$

Chloroform a toluen mají velmi podobný vliv na sensorový element. Při prvním vystavení elementu těmto analytům dojde ke skokovému snížení impedance. Lze se domnívat, že skokový pokles je způsoben nežádoucí zbytkovou přítomností vodních par, na které je sensorový element citlivý. Tento jev se již v dalším měření nevyskytuje.

Sensorový element byl vystaven všem výše zmíněným analytům. Závěrem experimentu byl opětovně vystaven vlivu vlhkosti pro ověření jeho funkčnosti. Z výsledků experimentů vyplývá, že vliv par organických rozpouštědel na impedanci sensorového elementu je v porovnání s účinky vodních par zanedbatelný. Pokud by tedy byl vytipovaný ftalocyanin použit pro aktivní vrstvu senzoru vlhkosti, přítomnost par výše testovaných organických rozpouštědel v okolním prostředí by neměla zásadní vliv na přesnost vlhkostního senzoru.

## 7.3 Vliv plynů na aktivní ftalocyaninové vrstvy

Pro zjištění vlivu různých plynů coby interferentů na sensorové elementy byly použity plyny, které se mohou vyskytovat v oblasti použití vlhkostního senzoru. Popřípadě plyny, které mohou mít vliv na elektrické parametry sensorového elementu.

### 7.3.1 Testovací cyklus

Testování vlivu plynů na sensorové elementy proběhlo pomocí měření elektrických parametrů organické vrstvy nanesené na interdigitálních elektrodách pomocí střídavého měřícího RLC můstku (viz kapitola 6). Testování proběhlo na speciální měřicí aparatuře, kde je možno

pomocí uzavíratelných kohoutů dvoustavově regulovat přísun suchého vzduchu nebo určitého plynu. Sensorový element lze tedy vystavit suchému vzduchu ( $t = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{RH} = 10 \%$ ), popřípadě definovanému plynu.

Sensorový element byl vždy vystaven nejdříve suchému vzduchu a následně prostředí s obsahem konkrétního plynu. Při tomto experimentu byla zaznamenávána změna impedance.

### ***7.3.2 Výsledky experimentu***

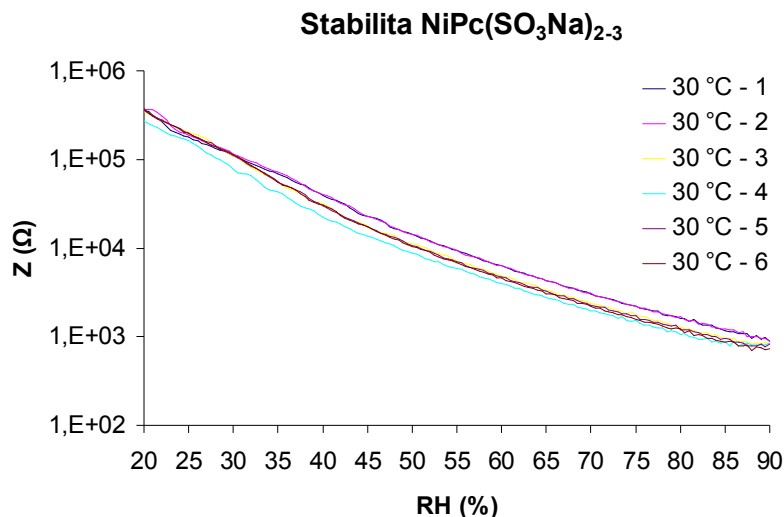
Pro experiment byly vybrány následující plyny: amoniak, směs propanu a butanu, dusík, nitrosní plyny.

Úroveň impedance měřeného sensorového elementu byla při vystavení jednotlivým plynům prakticky neměnná. Z toho plyne, že sensorový element není citlivý na přítomnost amoniaku ani propanu či butanu, popřípadě jiným uhlovodíkům. Z rešeršní činnosti bylo zjištěno, že niklový ftalocyanin má vykazovat citlivost na nitrosní plyny. Experiment tuto predikci nepotvrdil. Vysvětlením může být to, že pomocí sledování elektrických parametrů tenké vrstvy niklového ftalocyaninu nelze tento jev detekovat. Dalším vysvětlením je, že vliv těchto oxidačních, popřípadě redukčních plynů na vrstvu ftalocyaninu je přemaskován dominantním vlivem sulfonovaných skupin. Sensorový element nedetekoval ani změnu procentuální úrovně kyslíku v okolním prostředí, tato změna byla navozena vpuštěním dusíku do kolony s testovaným sensorovým elementem.

## **8 Dlouhodobá stabilita sensorových vrstev**

### **8.1 Stabilita aktivní vrstvy**

Pro prvotní zjištění stability ftalocyaninu byl opakovaně použit teplotně vlhkostní cyklus (Obr. 44) z kapitoly 7.1.1. Z výsledného grafu lze vyčíst vliv opakovaného vystavení sensorového elementu jak vlhkosti, tak i zvýšené teplotě. Pokud se nebude měnit v závislosti na počtu cyklů impedance vrstvy, lze prohlásit, že vrstva je stabilní.



Obr. 54: Opakované vystavení vrstvy  $\text{NiPc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$  vlhkostně teplotnímu cyklu,  $f = 1\text{kHz}$

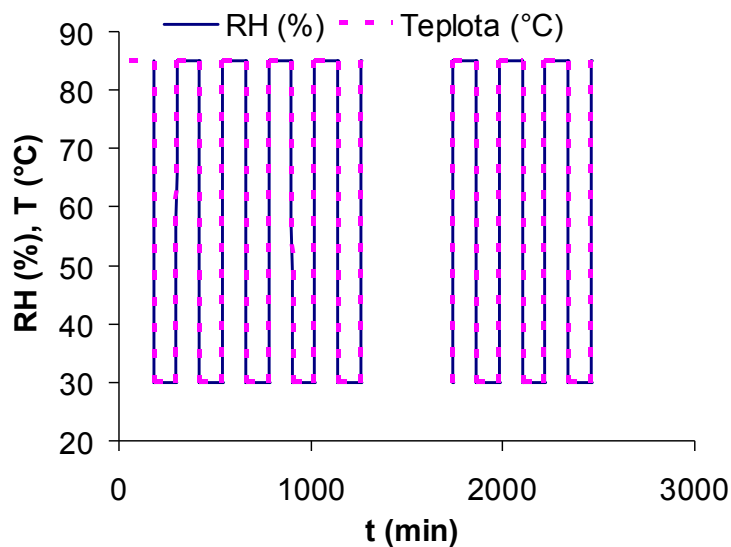
V grafu jsou vyobrazeny křivky impedance pro teplotu 30 °C. Cyklus byl šestkrát opakován. Graf naznačuje, že při prvních několika cyklech dochází ke stabilizaci parametrů vrstvy. Může se jednat o přeuspořádání vazeb ve vrstvě ftalocyaninu. Jelikož dochází k snižování hodnoty impedance, nejedná o degradaci vrstvy ftalocyaninu.

Je tedy patrné, že sensorový element s vrstvou ftalocyaninu lze opakovaně využít pro měření úrovně RH. Jednou z výhod tetrasulfovaného niklového ftalocyaninu je jeho rozpustnost ve vodě, což může vést s ohledem na možnou kondenzaci vody na sensorovém elementu k smývání aktivní vrstvy. Z tohoto důvodu byl navržen klimatický cyklus pro ověření stability vrstvy i v extrémně nepříznivých podmínkách.

### 8.1.1 Testovací cyklus

Jedná se o prověření dlouhodobé stability vrstev, zvláště pak jejich degradace působením vysoké relativní vlhkosti. Pro měření dlouhodobé stability byl použit následující postup:

1. Expozice vlhkým teplem cyklickým (Obr. 55), kde se v intervalu 2 hodin střídalo mírné prostředí (30 °C, 30 % RH) s prostředím (85 °C, 85 % RH). Vzorek byl v klimatické komoře zavěšen svisle, aby kondenzující vlhkost mohla volně odkapávat ze sensorového elementu dolů. Tímto čtyřhodinovým cyklem byly vzorky exponovány po dobu 94 hodin. V průběhu expozice byly měřeny hodnoty impedance.



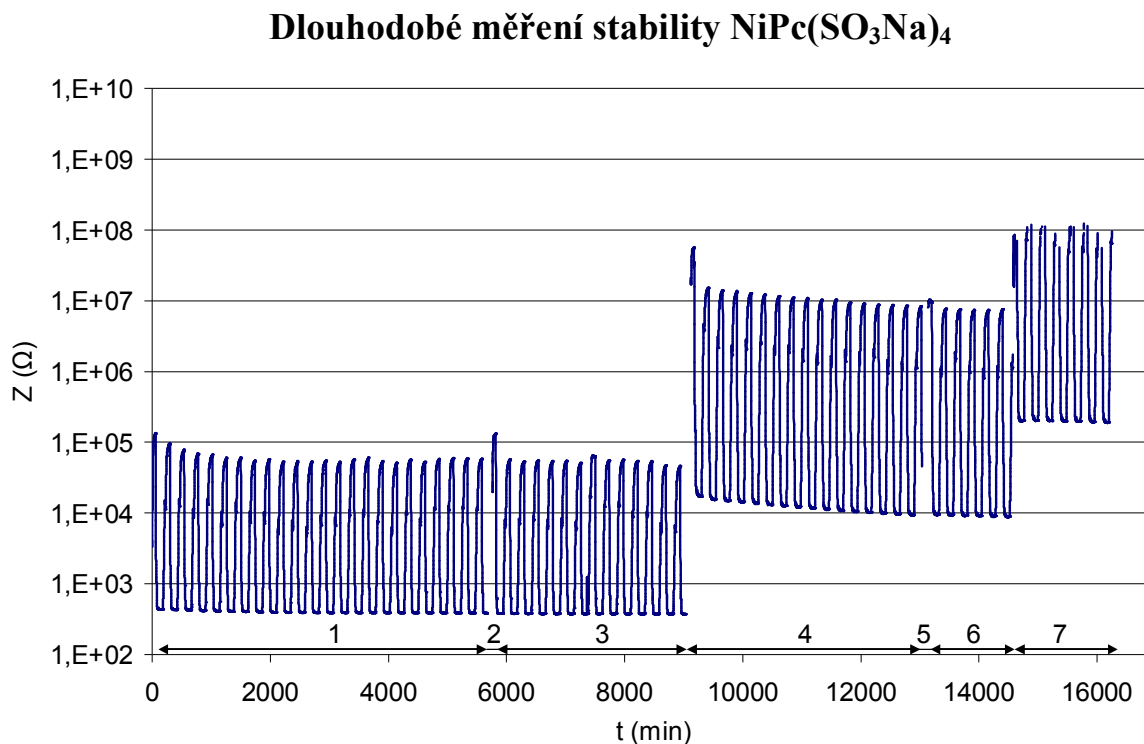
Obr. 55: Ukázka vlhkostně-teplotního cyklu pro dlouhodobé měření stability vrstev

2. Výše uvedený cyklus byl přerušen na 24 hodin a vzorek byl uskladněn v prostředí s běžným pokojovým klimatem.
3. Následně byl opět podroben expozici vlhkým teplem cyklickým po dobu 54 hodin.
4. Byl proveden test ponořením sensorového elementu do roztoku demi vody na dobu 10 sekund. Následně byl vzorek vytažen z vody na 10 sekund a opět ponořen na 2 sekundy. Poté byl vzorek vysušen horkým vzduchem o teplotě 85 °C po dobu 5 minut. Po vysušení byl vzorek vystaven vlhkému teplu cyklickému, kde se v intervalu 2 hodin střídalo mírné prostředí (30 °C, 30 % RH) s prostředím (85 °C, 85 % RH), stejně jako v bodě 1. Vzorek byl tomuto cyklu vystaven po dobu 64 hodin.
5. Výše uvedený cyklus byl přerušen na 24 hodin a vzorek byl uskladněn v prostředí s běžným pokojovým klimatem.
6. Následně byl opět podroben expozici vlhkým teplem cyklickým po dobu 24 hodin.
7. Po tomto cyklu byla provedena druhá zkouška ponořením sensorového elementu do roztoku demi vody na dobu 10 sekund stejně jako v bodu 4. Po vysušení byl vzorek vystaven vlhkému teplu cyklickému, kde se v intervalu 2 hodin střídalo mírné prostředí (30 °C, 30 % RH) s prostředím (85 °C, 85 % RH), stejně jako v bodě 1. Vzorek byl tomuto cyklu vystaven po dobu 24 hodin.

Tento relativně složitý postup má za účel nasimulovat co možná nejnepříznivější vlivy působící na sensorový element a ověřit tím stabilitu ftalocyaninové vrstvy.

## 8.1.2 Výsledky experimentu

Dle předem navrženého testovacího cyklu (podkapitola 8.1.1) byla změřena dlouhodobá stabilita tenké vrstvy niklového ftalocyaninu. Výsledky jsou uvedeny na Obr. 56.

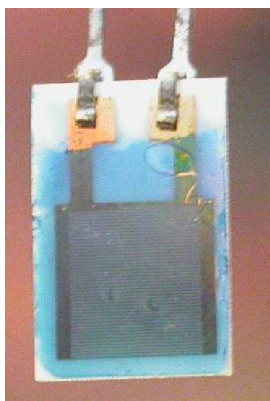


Obr. 56: Stabilita elektrických parametrů aktivní vrstvy,  $f = 1\text{kHz}$

Na Obr. 56 je možné pozorovat průběh impedance sensorového elementu po dobu celého testovacího cyklu. Pro snadnější orientaci jsou v grafu označeny čísla jednotlivé fáze testu. Číslování v grafu je v souladu s číslováním testovacího cyklu pro dlouhodobé měření stability.

Naměřené hodnoty potvrzují, že vrstva ftalocyaninu je stabilní při opakovaném měření (oblast 1 až 3). Po ponoření do demineralizované vody (oblast 4) je patrný nárůst impedance jak v absolutní hodnotě, tak v rozsahu změny. To je vyvoláno vymýváním ftalocyaninu z povrchu elektrodového systému. Při druhém ponoření se tento jev dále umocní a dochází ke smytí téměř celé vrstvy (Obr. 57).





Senzorová vrstva po testu stability (2)



Senzorová vrstva po testu ponořením (4)

*Obr. 57: Vliv vody na vrstvu  $NiPc(SO_3Na)_4$  (různé fáze testu).*

Závěrem, plynoucím z výsledků testu dlouhodobé stability vrstev, je nutnost stabilizace vrstvy proti jejímu vymývání. Bez stabilizace vrstvy může při kondenzaci vody na elektrodovém systému dojít k úplnému smytí vrstvy.

## 8.2 Stabilizace aktivní vrstvy

Ke stabilizaci vrstvy ftalocyaninu se nabízejí dva přístupy. Prvním je zakomponování organické polymerní matrice do kapalné fáze ftalocyaninu. Organická matrice musí být odolná proti působení vody a přitom má mít minimální vliv na senzorecké vlastnosti ftalocyaninu. Druhým způsobem je stabilizace ftalocyaninové vrstvy překrytím druhou, vodou nerozpustitelnou vrstvou.

### 8.2.1 Stabilizace pomocí organické matrice

Materiály vybrané pro stabilizaci vrstvy niklového ftalocyaninu jsou:

- Socrat - nízkoviskózní kapalina na bázi vodné disperze styrenakrylátového kopolymeru, kterou lze mísit s vodou,
- Epoxidová penetrace – jedná se o nízkomolekulární, vodou ředitelnou epoxidovou pryskyřici,

Tyto materiály byly v určitých poměrech zakomponovány do kapalné fáze ftalocyaninu, naneseny na senzorecký systém a podrobeny experimentům.

## **Stabilizační matrice nízkoviskózní kapaliny socrat**

Ftalocyanin je se socratem kombinován v různém poměru. Výsledkem má být vhodná koncentrace socratu, která stabilizuje vrstvu a nebude ovlivňovat senzorové chování ftalocyaninu.

Poměry mezi hmotnostním množstvím socratu a ftalocyaninu jsou: 1:1, 1:2, 1:5, 1:20

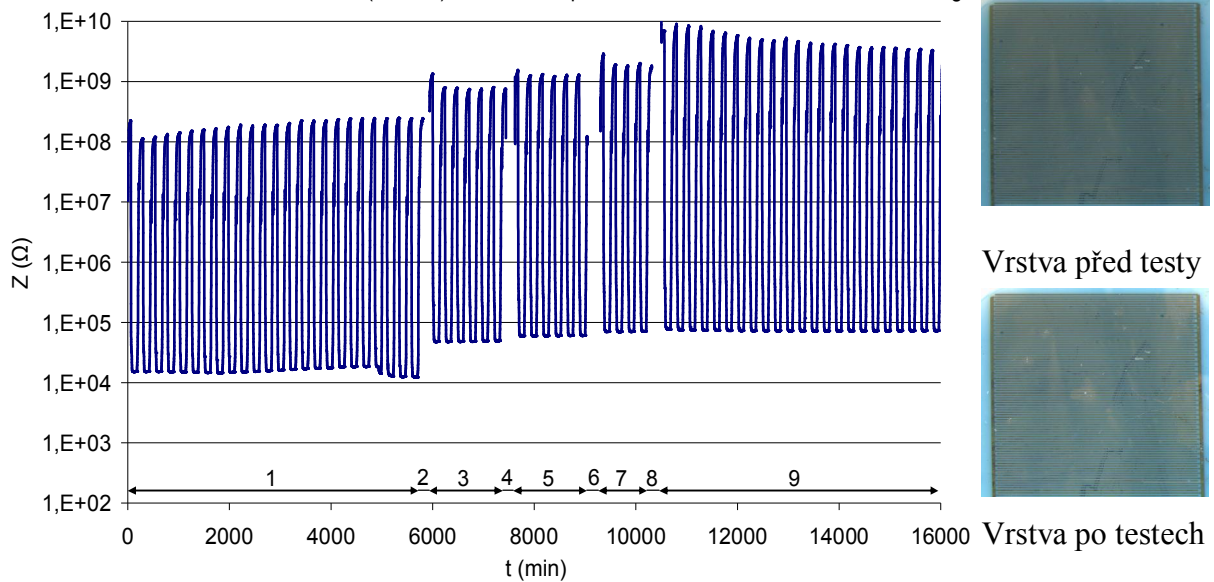
V testovacím cyklu pro zjištění vlivu socratu bylo použito o jeden test ponořením navíc a bylo vynecháno uskladnění vzorku v prostředí s pokojovou teplotou.

Podoba testu je následující:

1. Expozice vlhkým teplem cyklickým (Obr. 55). Tímto čtyřhodinovým cyklem byly vzorky exponovány po dobu 94 hodin.
2. Test ponoření senzorového elementu do roztoku demi vody na dobu 10 sekund. Po ponoření byl vzorek vytažen z vody na 10 sekund a opět ponořen na 2 sekundy. Poté byl vzorek vysušen horkým vzduchem o teplotě 85 °C po dobu 5 minut.
3. Expozice vlhkým teplem cyklickým (stejný jako v bodě 1) po dobu 24 hodin.
4. Test ponořením (stejný jako v bodě 2).
5. Expozice vlhkým teplem cyklickým (stejný jako v bodě 1) po dobu 24 hodin.
6. Test ponořením (stejný jako v bodě 2).
7. Expozice vlhkým teplem cyklickým (stejný jako v bodě 1) po dobu 24 hodin.
8. Test ponořením (stejný jako v bodě 2).
9. Expozice vlhkým teplem cyklickým (stejný jako v bodě 1) po dobu 72 hodin.

Výsledky vlivu organické matrice na stabilizaci vrstvy ftalocyaninu jsou uvedeny níže. Každý graf je doplněn o fotografie testované vrstvy před a po měření dlouhodobé stability.

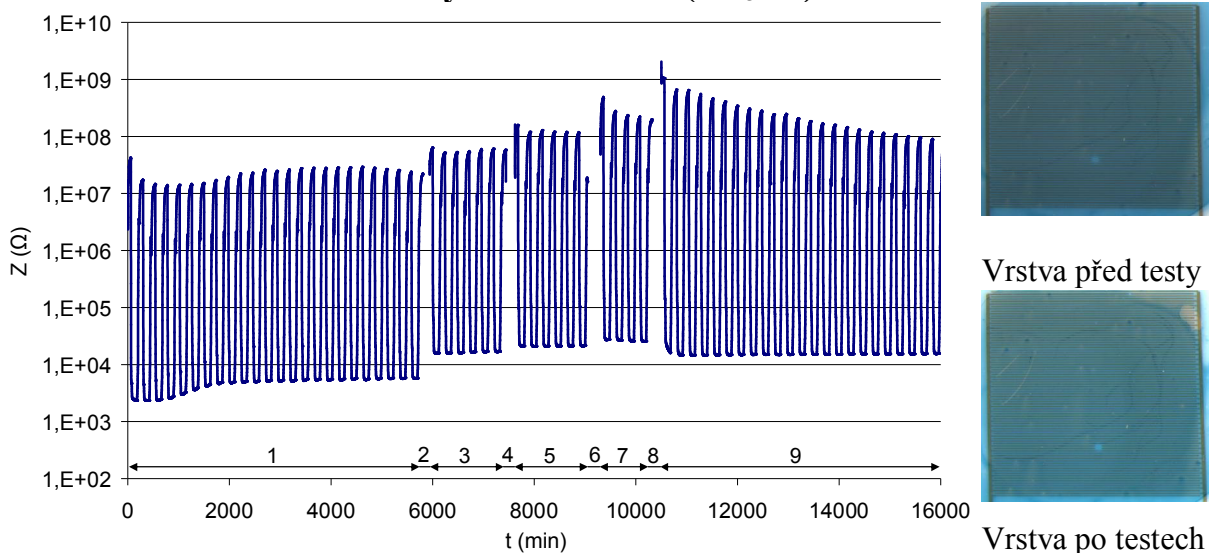
### Dlouhodobé měření stability Socrat : NiPc(SO<sub>3</sub>Na)<sub>4</sub> 1 : 1



Obr. 58: Stabilita elektrických parametrů aktivní vrstvy,  $f = 1\text{kHz}$

Pro stejný poměr ftalocyaninu a socratu vykazují elektrické parametry vrstvy změny impedance a to jak pro suché prostředí, tak pro prostředí vlhké. Oproti původním hodnotám nestabilizované vrstvy se jedná o nárůst o jeden řád, také se zvýšil rozsah změny impedance a to z cca tří řádů na čtyři řády. V rovnocenném poměru má tedy socrat negativní vliv na elektrické parametry vrstvy. Z hlediska stabilizace vrstvy došlo k výraznému zlepšení, nicméně je možno pozorovat s každým testem ponořením zvýšení impedance. To naznačuje částečné smývání vrstvy.

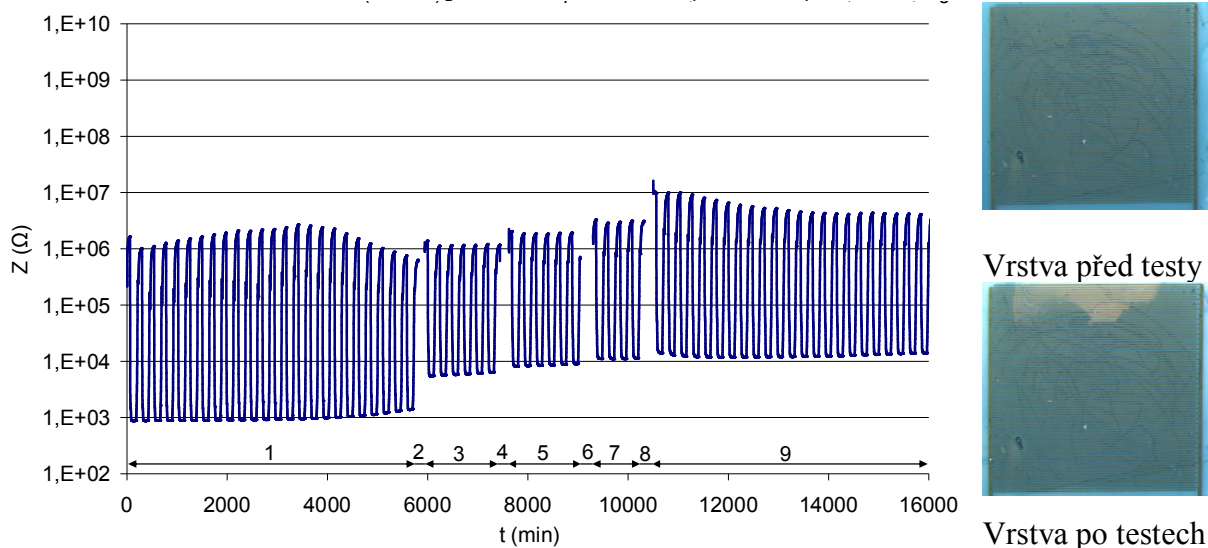
### Dlouhodobé měření stability Socrat : NiPc(SO<sub>3</sub>Na)<sub>4</sub> 1 : 2



Obr. 59: Stabilita elektrických parametrů aktivní vrstvy,  $f = 1\text{kHz}$

Pro dvojnásobný poměr ftalocyaninu ku socratu dochází ke snížení vlivu polymerní matrice na elektrické parametry vrstvy. Impedance vrstvy se, oproti předchozímu poměru, snížila o jeden řád. Schopnost stabilizovat vrstvu se ovšem snížila také. Optická pozorování dokazují vymývání aktivní modré vrstvy a elektrická měření ukazují posun hodnot impedance při jednotlivých testech ponořením a také dochází k zvýšení rozsahu impedance (sucho-vlhko).

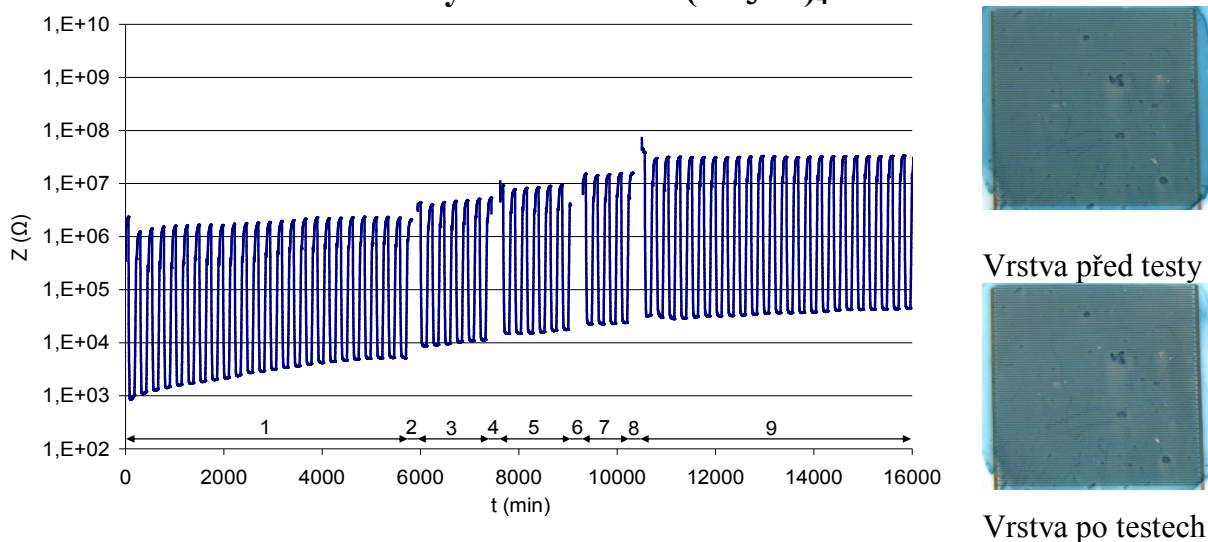
### Dlouhodobé měření stability Socrat : NiPc(SO<sub>3</sub>Na)<sub>4</sub> 1 : 5



Obr. 60: Stabilita elektrických parametrů aktivní vrstvy,  $f = 1\text{kHz}$

U posledních dvou poměrů lze pozorovat velmi podobné chování stabilizovaných aktivních vrstev. S převládajícím poměrem ftalocyaninu dochází ke snížení rozsahu změny impedance (sucho-vlhko) na úroveň nestabilizované vrstvy, nicméně hodnota impedance sensorové vrstvy se zvýšila cca o jeden řád.

### Dlouhodobé měření stability Socrat : NiPc(SO<sub>3</sub>Na)<sub>4</sub> 1 : 20



Obr. 61: Stabilita elektrických parametrů aktivní vrstvy,  $f = 1\text{kHz}$

Socrat částečně dokázal eliminovat vliv vody na aktivní vrstvu sensorového elementu, tato ochrana ovšem není dostačující, jelikož při každém dalším testu ponořením dochází k vymývání části ftalocyaninu. Socrat také negativně ovlivnil elektrické parametry vrstvy a to zvýšením impedance vrstvy.

### **Stabilizační epoxidová penetrace**

Stejně jako v předchozím případě byl ftalocyanin kombinován s epoxidovou penetrací v různém poměru. Výsledkem má být vhodná koncentrace penetrace, která stabilizuje vrstvu a nebude ovlivňovat sensorové chování ftalocyaninu.

Poměry mezi hmotnostním množstvím penetrace a ftalocyaninu jsou: 1,8:1, 1:5.

Dále byla také použita u určitých hmotnostních poměrů vyšší koncentrace ftalocyaninu a to z důvodu zvýšení elektrické vodivosti vrstvy.

V testovacím cyklu byla oproti předchozímu testu stability snížena první expozice vlhkým teplem cyklickým z 94 hodin na 24 hodin a byl vynechán poslední test ponořením.

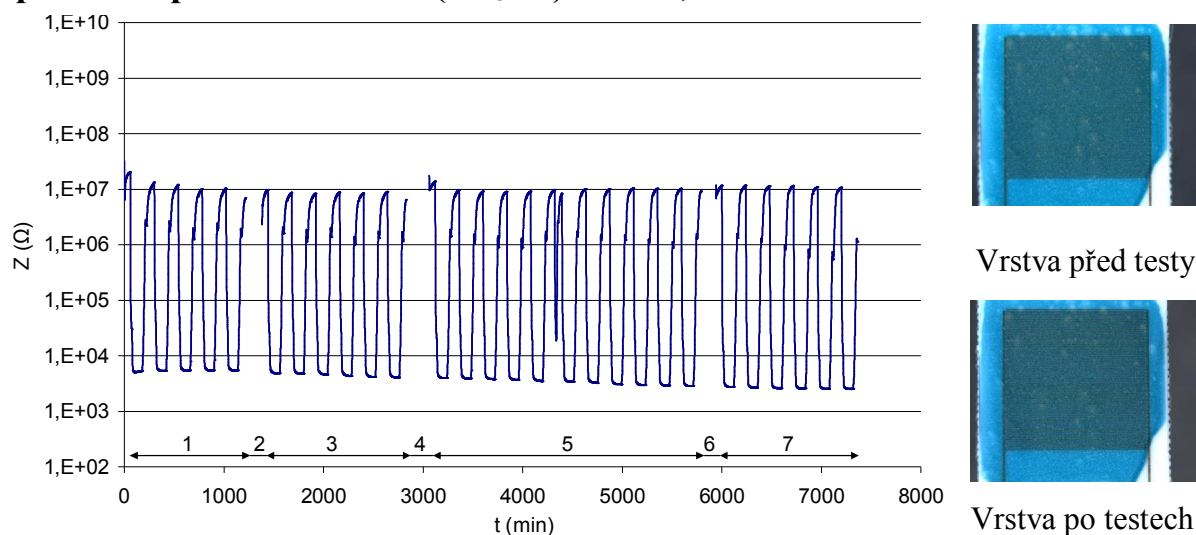
Podoba testu je následující:

1. Expozice vlhkým teplem cyklickým (Obr. 55). Tímto čtyřhodinovým cyklem byl vzorek exponován po dobu 24 hodin.
2. Test ponoření sensorových elementů do roztoku demi vody na dobu 10 sekund. Po ponoření byl vzorek vytažen z vody na 10 sekund a opět ponořen na 2 sekundy. Poté byl vzorek vysušen horkým vzduchem o teplotě 85 °C po dobu 5 minut.
3. Expozice vlhkým teplem cyklickým (stejný jako v bodě 1) po dobu 24 hodin.
4. Test ponořením (stejný jako v bodě 2).
5. Expozice vlhkým teplem cyklickým (stejný jako v bodě 1) po dobu 24 hodin.
6. Test ponořením (stejný jako v bodě 2).
7. Expozice vlhkým teplem cyklickým (stejný jako v bodě 1) po dobu 24 hodin.

Výsledky experimentů jsou následující:

## Dlouhodobé měření stability

epoxidová penetrace :  $\text{NiPc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$  1,8 : 1

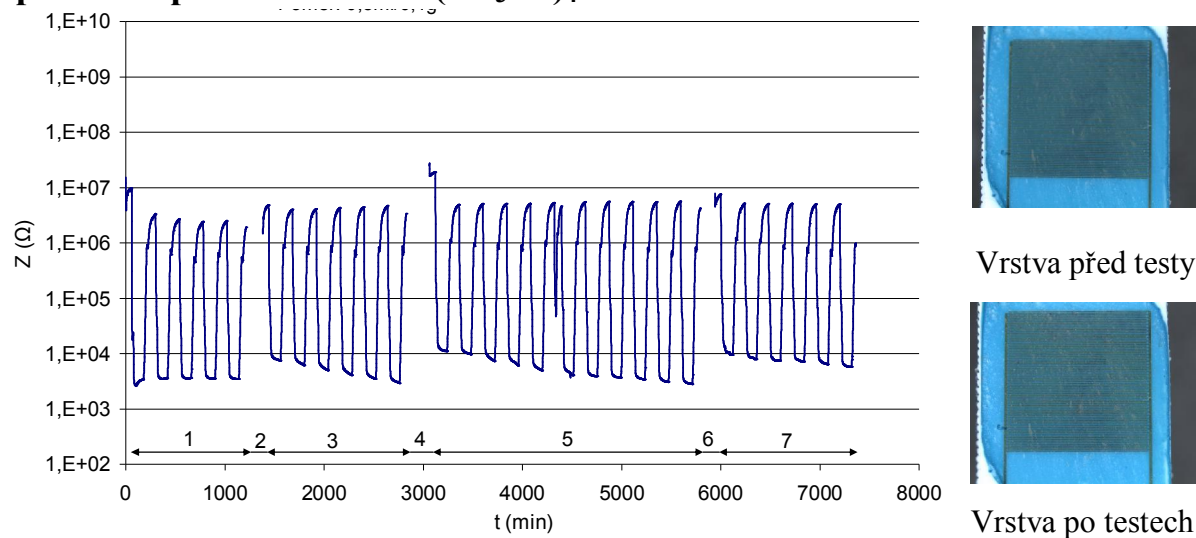


Obr. 62: Stabilita elektrických parametrů aktivní vrstvy,  $f = 1\text{kHz}$

Výsledky měření impedance pro poměr 1,8 : 1 ukazují na velmi dobrou stabilizaci vrstvy pomocí této matrice. Impedance je ovšem o jeden řád vyšší než nestabilizovaná vrstva. Impedanci lze uměle zvýšit použitím vyšší koncentrace ftalocyaninu, viz Obr. 64, Obr. 65.

## Dlouhodobé měření stability

epoxidová penetrace :  $\text{NiPc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$  1 : 5

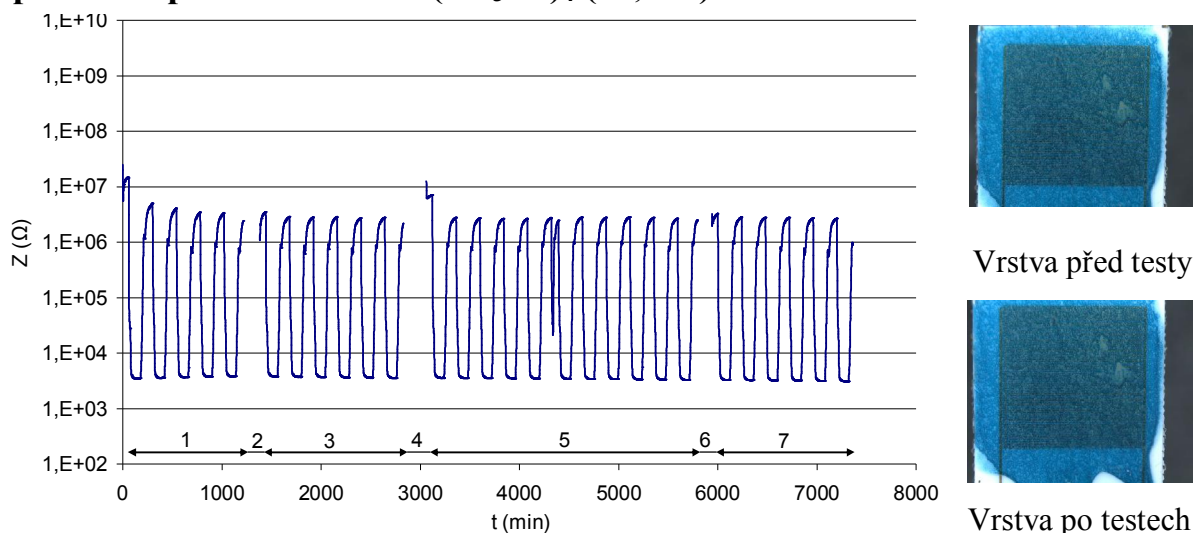


Obr. 63: Stabilita elektrických parametrů aktivní vrstvy,  $f = 1\text{kHz}$

Výsledky experimentu ukazují, že při poměru aktivní látky a epoxidové penetrace 5:1 dochází k vymývání ftalocyaninu. Nelze tedy zvýšit elektrickou vodivost vrstvy tímto způsobem, aniž nedojde ke snížení účinků stabilizace epoxidovou maticí.

### Dlouhodobé měření stability

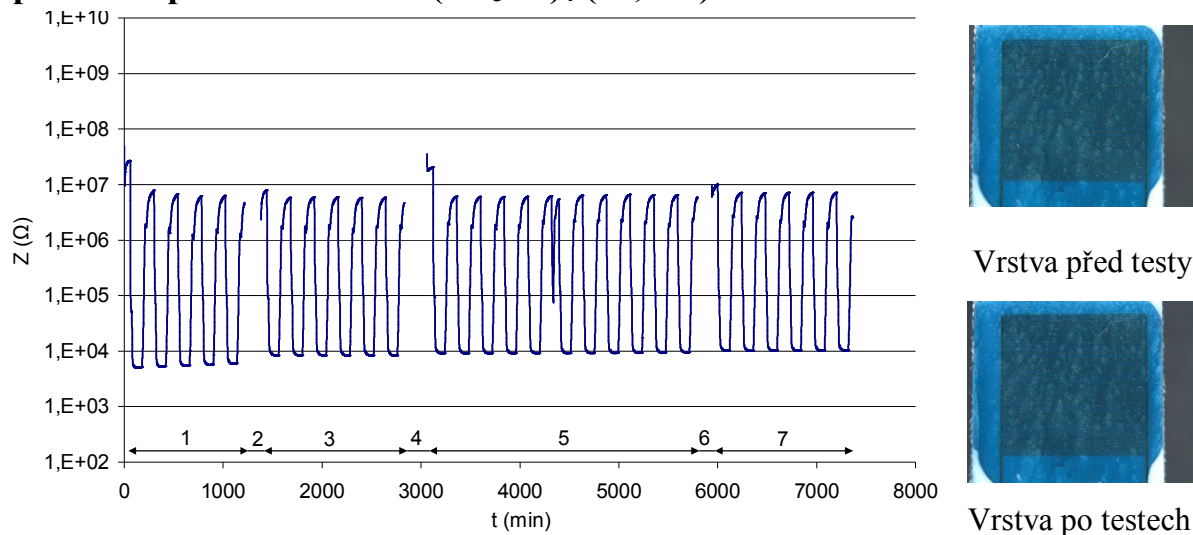
epoxidová penetrace : NiPc(SO<sub>3</sub>Na)<sub>4</sub> (12,5%) 1 : 1



Obr. 64: Stabilita elektrických parametrů aktivní vrstvy,  $f = 1\text{kHz}$

### Dlouhodobé měření stability

epoxidová penetrace : NiPc(SO<sub>3</sub>Na)<sub>4</sub> (12,5%) 1 : 2



Obr. 65: Stabilita elektrických parametrů aktivní vrstvy,  $f = 1\text{kHz}$

Vrstvy vytvořené na bázi epoxidové penetrace jsou zcela nerozpustné ve vodě a při poměrech epoxidová penetrace: ftalocyanin větší než 1:2 nedochází k žádnému vymývání ftalocyaninových molekul z matrice. Po testu ponořením sensorové vrstvy vodou nedochází z dlouhodobého hlediska ke znatelným změnám impedance. Tento stabilizační materiál se tak jeví jako velice perspektivní. Jeho nevýhodou je poměrně vysoká impedance sensorových



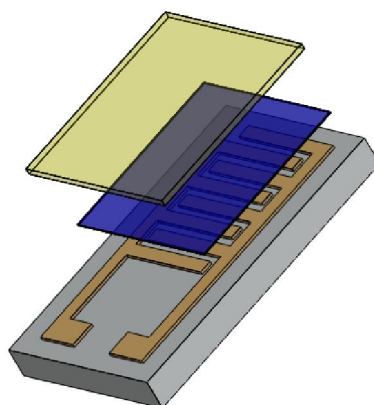
vrstev. Impedanci je však možné v určitých mezích snížit zvýšením koncentrace roztoku ftalocyaninu, který se míchá s epoxidovou matricí (Obr. 64, Obr. 65).

### 8.2.2 Stabilizace pomocí krycí vrstvy

Krycí vrstva musí ochránit aktivní vrstvu proti vymývání molekulami vody, zkondenzovanými na povrchu sensorového elementu a přitom musí být dostatečně porézní, aby propustila vodní páru k aktivní vrstvě senzoru (Obr. 66).

Pro krycí vrstvy byly vybrány materiály:

- $ZnPcSu_{1-2}$  – zinkový ftalocyanin nerozpustný ve vodě.
- $NiPcSu_{1-2}S_{1-2}$  – niklový ftalocyanin substituovaný jak sulfonamidickými, tak sulfonovanými skupinami, je tedy částečně nerozpustný ve vodě.
- Polystyren – granulová forma polystyrenu, rozpuštěná v chloroformu.



Obr. 66: Model sensorového elementu s krycí vrstvou

Testovací cyklus byl dle zjištění z předchozích experimentů upraven do následující podoby:

1. Expozice mírným prostředím (30 °C, 30 %RH).
2. Test ponoření sensorového elementu do roztoku demi vody na dobu 10 sekund. Po ponoření byl vzorek vytažen z vody na 10 sekund a opět ponořen na 2 sekundy. Poté byl vzorek vysušen horkým vzduchem o teplotě 85 °C po dobu 5 minut.
3. Expozice vlhkým teplem cyklickým, kde se v intervalu 2 hodin střídalo mírné prostředí (30 °C, 30 % RH) s prostředím (85 °C, 85 % RH). Tímto čtyřhodinovým cyklem byl vzorek exponován po dobu 24 hodin.
4. Test ponořením (stejný jako v bodě 2).
5. Expozice vlhkým teplem cyklickým (stejný jako v bodě 3) po dobu 24 hodin.

Jedná se o dva testy ponořením, úprava postupu plyne z požadavku na efektivní využití měřících prostředků. Tímto cyklem lze efektivně zjistit stabilizační účinky krycích vrstev.

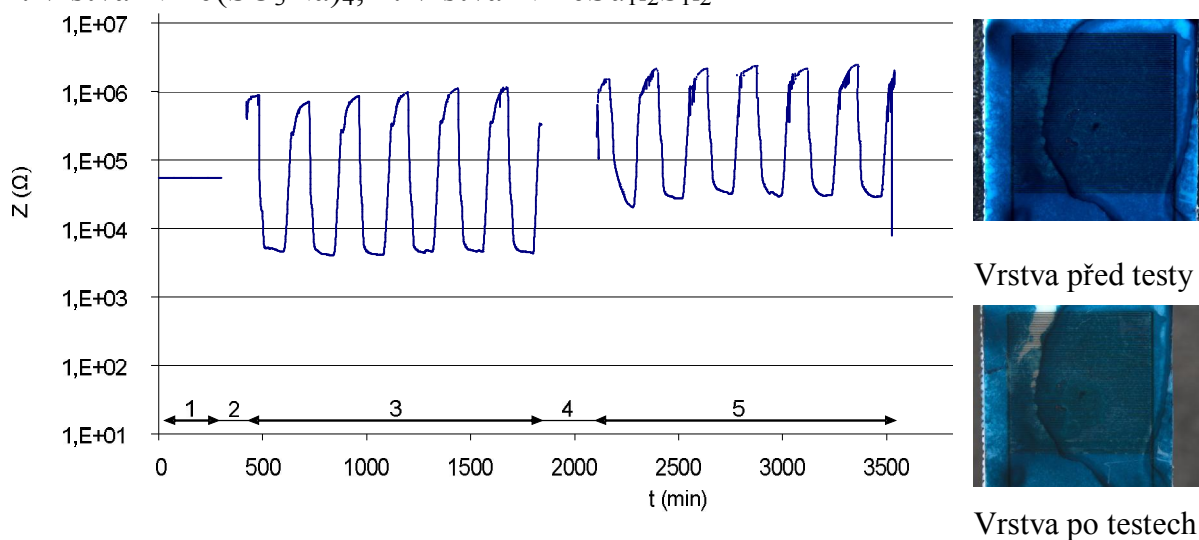


Výsledky testů jsou následující:

Senzorový element s druhou vrstvou se  $\text{ZnPcSu}_{1-2}$  nebyl podroben měření neboť po deponaci druhé vrstvy došlo k prudkému zvýšení jeho impedance, což naznačuje vymytí první vrstvy během deponace.

### Dlouhodobé měření stability

1. vrstva  $\text{NiPc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ ; 2. vrstva  $\text{NiPcSu}_{1-2}\text{S}_{1-2}$

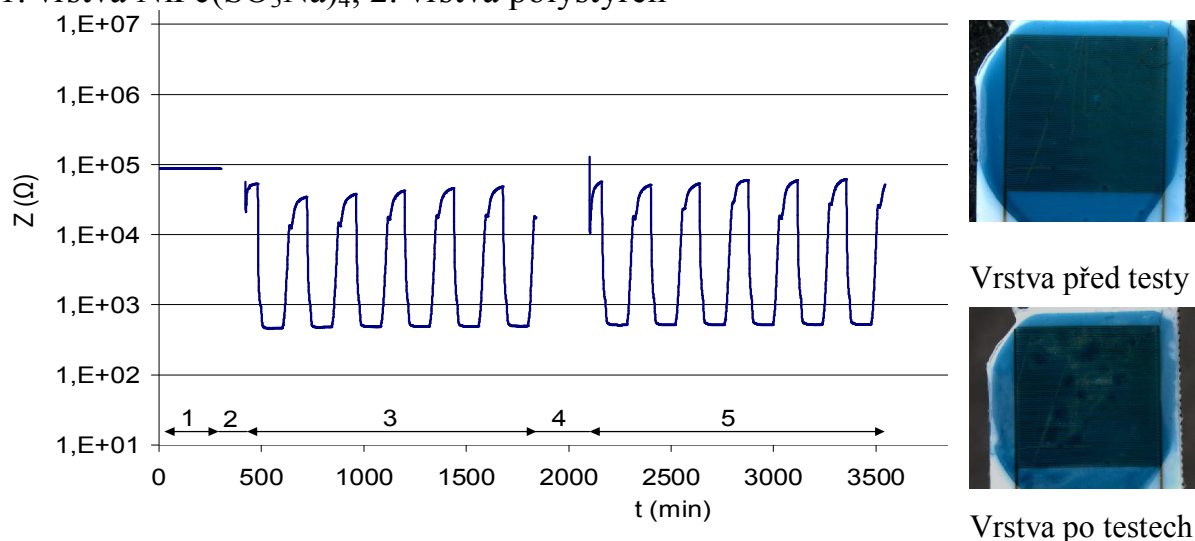


Obr. 67: Stabilita elektrických parametrů aktivní vrstvy,  $f = 1\text{kHz}$

Krycí vrstva  $\text{NiPcSu}_{1-2}\text{S}_{1-2}$  vykazovala při experimentu velmi malou smáčivost k aktivní vrstvě sensorového elementu. Z toho důvodu nelze spolehlivě pokrýt celou plochu citlivé vrstvy a dochází k jejímu vymývání. Hodnoty impedance se oproti nestabilizované vrstvě zvětšili o jeden řád.

## Dlouhodobé měření stability

1. vrstva  $\text{NiPc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ ; 2. vrstva polystyren



Obr. 68: Stabilita elektrických parametrů aktivní vrstvy,  $f = 1\text{kHz}$

Krycí vrstva polystyrenu poskytuje, dle optických pozorování, velmi dobrou ochranu citlivé vrstvě sensorového elementu. To dokládá i opakované měření impedance po testech ponořením. Impedance takto vytvořeného systému je na úrovni původní nestabilizované vrstvy  $\text{NiPcS}_4$ .

### 8.3 Výsledky stabilizace aktivní vrstvy

Stabilizace vrstvy niklového ftalocyaninu pomocí organické polymerní matrice přináší zlepšení odolnosti aktivní vrstvy oproti působení kondenzující vodní páry. Negativním jevem je ovšem zhoršení elektrické vodivosti aktivní vrstvy. To nastalo u obou stabilizačních materiálů. Lepší výsledek ovšem vykazuje epoxidová penetrace, díky ní se podařilo dosáhnout stabilizace elektrických parametrů aktivní vrstvy a při zvýšení koncentrace ftalocyaninového roztoku i vylepšení elektrických parametrů.

Krycí vrstva, použitá pro stabilizaci aktivní vrstvy vzorky zásadním způsobem ovlivňuje odolnost aktivní vrstvy před omytím. Jako zatím nejlepší testovaná vrstva se jeví polystyren rozpuštěný v chloroformu. Roztok vykazuje dobrou smáčivost k vrstvě  $\text{NiPc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$  a díky použitému ortogonálnímu rozpouštědлу aktivní vrstvu nijak nenarušuje. Odolnost aktivní vrstvy před omytím vodou je výrazným způsobem zvýšena. Je však nezbytné zajistit, aby vrstva polystyrenu byla nanášena na vrstvu  $\text{NiPc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$  s určitým přesahem. V opačném

případě může docházet k vymývání vrstvy  $\text{NiPc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$  na rozhraní mezi vrstvami a k následnému odlupování krycí polystyrenové vrstvy.

Krycí vrstva z ftalocyaninu niklu  $\text{NiPcSu}_{1-2}\text{S}_{1-2}$ , u něhož byl minimalizován poměr rozpustných složek extrakcí v benzenu, vykazuje velice nízkou smáčivost k vrstvě  $\text{NiPc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ . U těchto vrstev nebylo dosaženo adekvátní krycí vrstvy na celé ploše senzoru, která by ochránila aktivní vrstvu před omytím.

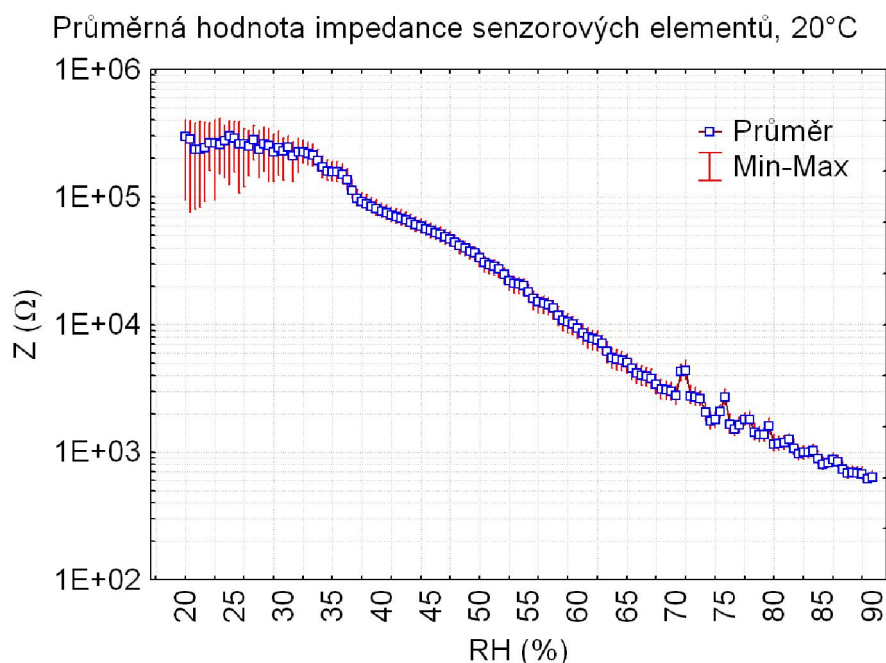
## C Realizační část

Dle dosažených výsledků v experimentální fázi byl použit vhodný postup pro vytvoření sady senzorových elementů a byl opětovně proveden test vlivu vlhkosti na elektrické parametry senzorového elementu. Výsledky experimentu byly statisticky zpracovány.

Tyto výsledky také sloužily pro optimalizaci vlastností senzorové organické vrstvy a k vytvoření senzorů vlhkosti v třech různých provedeních.

## 9 Reprodukovatelnost parametrů senzorového elementu

Reprodukovatelnost vrstev je z hlediska využití tohoto materiálu v senzorové technice zásadní. Dle výše uvedených technik bylo připraveno deset experimentálních vzorků senzorových elementů s aktivní vrstvou tetrasulfonovaného niklového ftalocyaninu krytého pomocí vrstvy polystyrenu. Pro zjištění reprodukovatelnosti byl využit vlhkostně teplotní testovací cyklus (Obr. 44). I v tomto případě byly sledovány elektrické parametry vrstev. Výsledky měření byly statisticky vyhodnoceny (Tab. 9).



Obr. 69: Graf závislosti průměrné hodnoty impedance deseti senzorových elementů s aktivní vrstvou  $\text{NiPc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$  na relativní vlhkosti,  $t = 20^\circ\text{C}$ ,  $f = 1\text{kHz}$

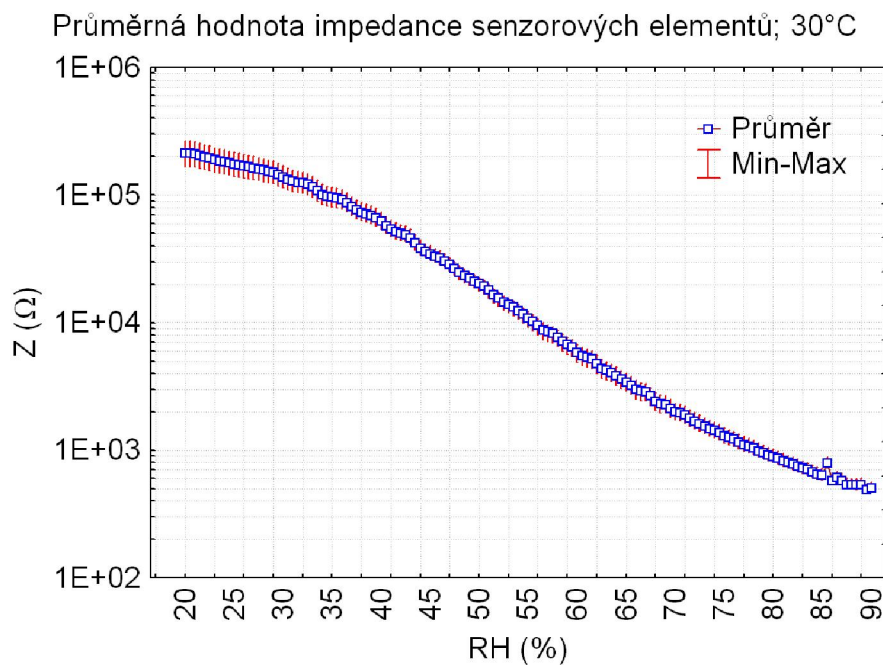
Z prvního grafu závislosti průměrné hodnoty impedance na RH pro teplotu 20 °C je patrné, že při relativně nízkých úrovních relativní vlhkosti cca do 35 %, vykazují sensorové elementy oproti zbylému průběhu vyšší průměrnou relativní chybu. Tato skutečnost vedla k rozdělení výpočtu průměrné relativní chyby do více oblastí, viz Tab. 9.

Tab. 9: Statistické vyhodnocení odezvy sensorových elementů

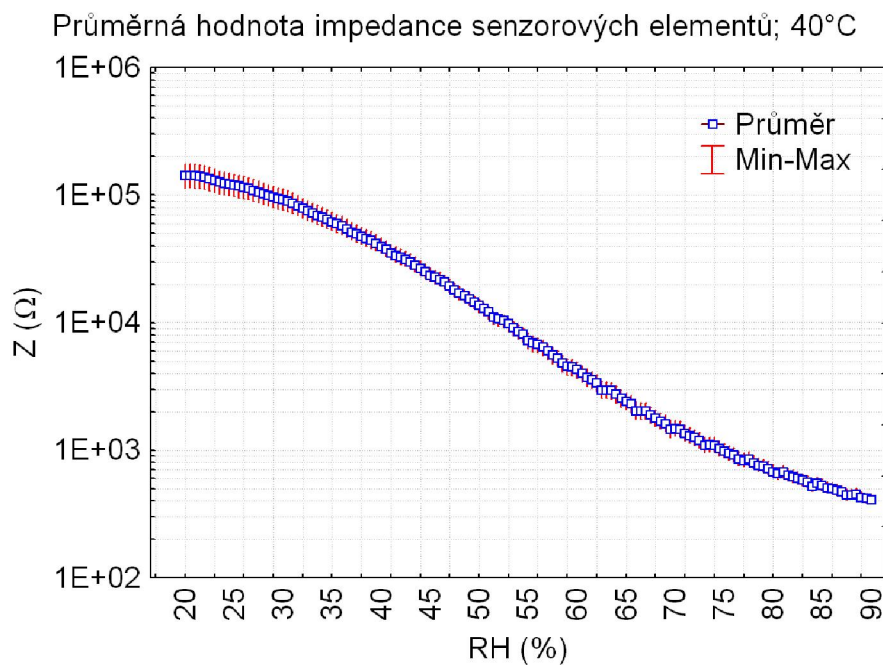
Průměrná relativní chyba	Teplotní cyklus			
	20°C	30°C	40°C	50°C
$\bar{\delta}$ (%) 20 ÷ 35 % RH	21,4	11,3	10,9	10,4
$\bar{\delta}$ (%) 35 ÷ 90 % RH	7,7	7,1	6,6	6,4
$\bar{\delta}$ (%) 20 ÷ 90 % RH	10,7	8	7,6	7,3

V Tab. 9 lze pozorovat průměrné relativní chyby (odchyly) při určitých okolních teplotách a také při relativních vlhkostech do 35 % RH a nad tuto hranici. Je patrné, že nejvyšší chybu je možné pozorovat při teplotě dvaceti stupňů u nižších úrovní RH. Vysvětlením tohoto jevu může být snížení vlivu iontové vodivosti při nízkých úrovních objemu vodních par ve vzduchu. Při této nejnižší měřené teplotě je oproti vyšším teplotám absolutní množství vody přítomné ve vzduchu na nižší úrovni. Dochází tedy méně k disociaci substituovaných skupin ftalocyaninu a tím pádem i ke snížení vlivu iontové vodivosti na přenos náboje tenkou ftalocyaninovou vrstvou. Naopak vyššího vlivu nabývá uspořádání molekul ftalocyaninu v tenké vrstvě a přenos náboje podél molekulového skeletu ftalocyaninu. Jelikož je omezena disociace substituovaných skupin, pohyb lokalizovaného elektronu je omezen na tunelování, popřípadě na přeskok. Experimentálně vytvořené sensorové elementy ovšem nelze vytvořit zcela identicky a zaručit, že vzájemné uspořádání molekul ftalocyaninu bude ve všech případech totožná. Pro vylepšení je nutné použít strojově řízený proces ovrstvení sensorového systému.

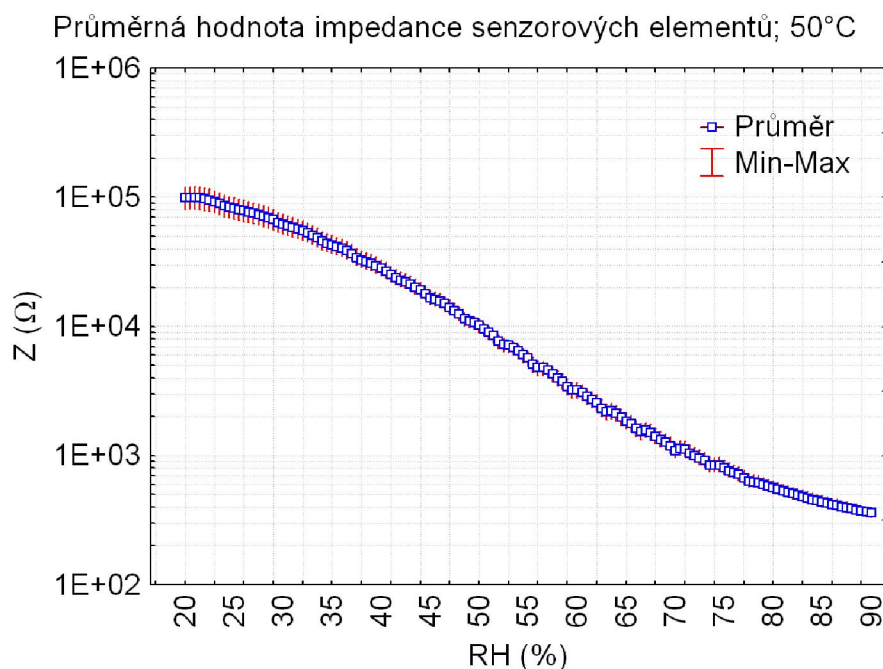
Průměrné relativní chyby na hranici 35 % RH jsou velice podobné u všech teplot, rozdíly lze vysvětlit podobně, jako je uvedeno v předchozím odstavci, pouze s přihlédnutím ke zvýšenému vlivu iontové vodivosti.



Obr. 70: Graf závislosti průměrné hodnoty impedance deseti sensorových elementů s aktivní vrstvou  $\text{NiPc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$  na relativní vlhkosti,  $t = 30^\circ\text{C}$ ,  $f = 1\text{kHz}$



Obr. 71: Graf závislosti průměrné hodnoty impedance deseti sensorových elementů s aktivní vrstvou  $\text{NiPc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$  na relativní vlhkosti,  $t = 40^\circ\text{C}$ ,  $f = 1\text{kHz}$



Obr. 72: Graf závislosti průměrné hodnoty impedance deseti sensorových elementů s aktivní vrstvou  $\text{NiPc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$  na relativní vlhkosti,  $t = 50^\circ\text{C}$ ,  $f = 1\text{kHz}$

Závěr z měření reprodukovatelnosti sensorových elementů je, že chování sensorových elementů silně záleží na preciznosti přípravy a vlastní depozici sensorových i krycích vrstev. Chyby vzniklé při laboratorním ovrstvování sensorového systému lze v budoucnu vymeziť pomocí použití přesných strojových technik (inkoustový tisk, tamponový tisk), kde lze velmi dobře definovat množství aplikovaného ftalocyaninu i materiálu krycí vrstvy.

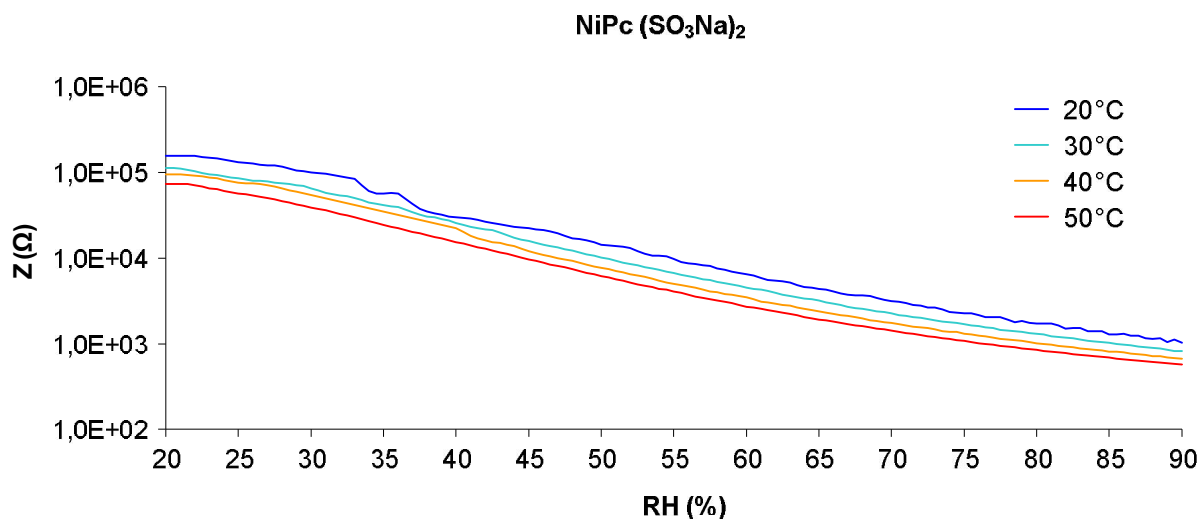
## 10 Uplatnění výsledků experimentů

Informace zjištěné při jednotlivých experimentech byly využity jak v praktické rovině, tak v rovině výzkumné. Výsledky experimentů poukázaly na možnosti dalšího vylepšení vlastností niklového ftalocyaninu.

### 10.1 Optimalizace vlastností organické aktivní vrstvy

Výsledky experimentů, provedených na sensorovém elementu s tetrasulfonovaným ftalocyaninem niklu, byly konzultovány s Centrem organické chemie s.r.o., které se zabývá výzkumem v oblasti organické chemie. V rámci této vzájemné spolupráce se podařilo substituovat ftalocyanin niklu s dvěma sulfo skupinami, který vykazuje velmi dobrou citlivost elektrických parametrů na přítomnost vodních par.

Senzorový element s aktivní vrstvou disulfonovaného ftalocyaninu niklu byl podroben standardnímu vlhkostně teplotnímu cyklu (Obr. 44). Hodnoty impedance standardně používaného ftalocyaninu a nově substituovaného jsou srovnatelné, stejně tak i teplotní závislost. Ovšem nově syntetizovaný ftalocyanin má tvar křivky impedance bližší exponenciální funkci, čehož lze využít při vyhodnocování dat v elektronických obvodech.



Obr. 73: Graf závislosti impedance vrstvy NiPc(SO<sub>3</sub>Na)<sub>2</sub> na relativní vlhkosti při různých okolních teplotách,  $f = 1 \text{ kHz}$

Skutečnost, že ftalocyanin s menším počtem sulfonovaných skupin má srovnatelnou hodnotu impedance s ftalocyaninem s vyšším počtem sulfonovaných skupin, lze vysvětlit čistotou samotného ftalocyaninu. Pokud prášková, popřípadě kapalná, forma ftalocyaninu obsahuje balastní látky, zvýší se pravděpodobnost lokalizace nosiče náboje a sníží se elektrická vodivost v rozmezí několika řádů.

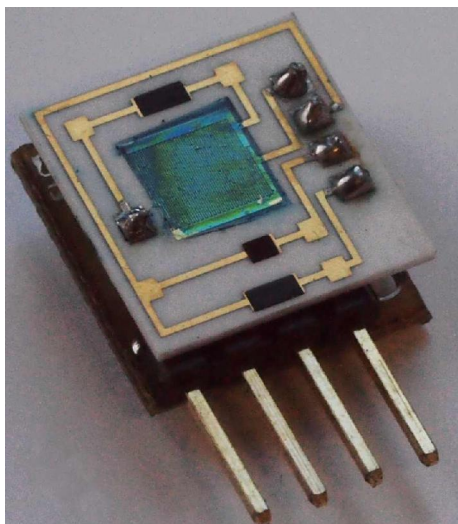
Tento organický materiál je v současnosti dále zkoumán. Výsledky experimentů však přesahují časový rámec této práce.

## 10.2 Senzor vlhkosti s organickou aktivní vrstvou

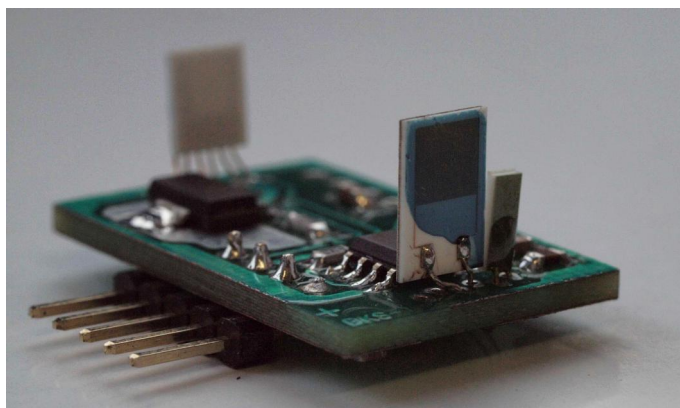
Na základě výsledků z měření elektrických parametrů organických vodivých vrstev byl na Katedře technologií a měření navrhnout elektronický obvod vhodný pro měření a vyhodnocení změny impedance sensorového elementu. Tento návrh bral v úvahu nutnost měření střídavým elektrickým napětím z důvodu migrace ftalocyaninu ve vlhkém prostředí.

Ve spolupráci se soukromou společností zabývající se vývojem, výrobou a prodejem elektronických součástek a zařízení byly zkonstruovány tři verze funkčních senzorů relativní vlhkosti.

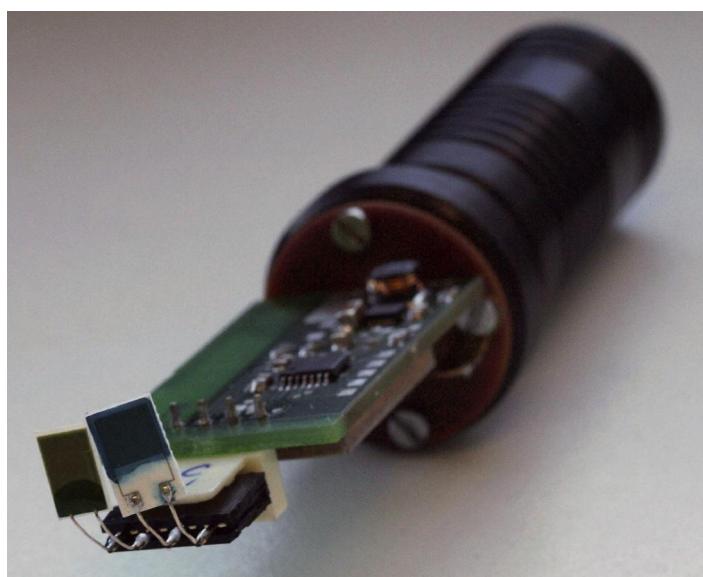




1. verze senzoru



2. verze senzoru



3. verze senzoru

*Obr. 74: Senzory relativní vlhkosti s aktivní vrstvou na bázi ftalocyaninů*

Všechny verze senzorů relativní vlhkosti využívají pro detekci aktivní vrstvu niklového tetrasulfonovaného ftalocyaninu. V první verzi byla na keramický substrát vytvořena i část funkčních struktur využívaných pro zjištění teploty okolí a elektroniky určené pro vyhodnocení změny impedance sensorového elementu. Druhá verze je již osazena mikroprocesorem schopným komunikovat se zobrazovací jednotkou, popřípadě s jiným typem zařízení pomocí rozhraní IIC. Poslední verze zařízení využívá bezdrátového přenosu informace k zobrazovací jednotce a je určena do průmyslových prostor.

## Závěr

Tato práce ve velké míře pojednává o senzorech par a plynů. Konkrétně modifikací aktivních vrstev senzorů pomocí organických vodivých látek na bázi ftalocyaninů.

V úvodních kapitolách byl obecně popsán současný stav sensorové techniky pro určení úrovně par a plynů konkrétní látky v ovzduší.

Teoretická část je zaměřena na současné organické materiály využívané v elektrotechnice. Dále je zde uveden rozbor principu elektrické vodivosti v organických látkách. A to jak přenosem elektrického náboje v rámci molekuly, tak jeho pohybem vrstvou organického materiálu. Závěrečné kapitoly teoretické části jsou věnovány jednotlivým komponentům sensorového elementu včetně rešerše, týkající se potenciálně vhodných organických materiálů pro aktivní vrstvy sensorového elementu.

Stěžejní experimentální část práce je věnována realizaci sensorového elementu. Je zde popsán výrobní proces tenké vrstvy organického materiálu včetně použitých organických materiálů. Následuje popis vlivů, které mohou působit na sensorový element. Jejich účinek je zjištěn pomocí krátkodobých i dlouhodobých experimentů. Údaje, které se podařilo provedenými experimenty získat, byly použity pro vylepšení vlastností sensorového elementu. A v další fázi vedly i k uvedení sensorového elementu detekujícího vzdušnou vlhkost do praxe.

Z testovaných organických vodivých materiálů vykázal nejlepší odezvu elektrických parametrů na změnu relativní vlhkosti tetrasulfonovaný ftalocyanin niklu. Oproti ostatním materiálům má sensorový element s vybraným ftalocyaninem vhodnou hodnotu impedance jak v její hodnotě, tak v rozsahu této změny. Dále má i vhodný exponenciální tvar křivky impedance.

Z jednotlivých experimentálních měření par a plynů, působících na testovaný sensorový element lze usuzovat, že většina testovaných látek se jeví jako inertní a nemá výrazný vliv na elektrické parametry organické vrstvy. Výrazné změny byly pozorovány při vystavení testovaného vzorku parám etanolu, kdy se impedance sensorového elementu vratně zvyšovala. Tato změna je opačného charakteru, než je změna impedance elementu vlivem vlhkosti. Pokud je tedy senzor s výše uvedeným organickým materiálem vystaven parám etanolu, údaje jím zobrazené nemusí odpovídat reálné úrovni vodních par ve vzduchu.

Pro stabilizaci organické tenké vrstvy byla po jednotlivých experimentech zvolena krycí polystyrenová vrstva. Její funkčnost byla prokázána testy stability, při kterých byl

senzorový element cyklicky vystaven extrémním úrovním vlhkosti a ponořům do demineralizované vody.

Reprodukovatelnost organických vrstev byla provedena pomocí testu na skupině senzorových elementů. Tyto testovací vzorky byly vystaveny teplotně – vlhkostním cyklům a výsledky z tohoto testu byly statisticky zpracovány. Výsledkem je, že mezi laboratorně připravenými vzorky jsou při nízkých úrovních relativní vlhkosti a teploty rozdíly až 25%. Vysvětlení toho je nemožnost dokonale replikovat jednotlivé úkony během vytváření vzorků a ukazuje na význam kvality procesu vytváření tenkých vrstev, který musí být co nejpřesnější.

Výsledky experimentů byly pravidelně konfrontovány s odbornou veřejností na národních i mezinárodních konferencích, viz kapitola publikace autora.

## Zhodnocení cílů

### **Cíl 1) Rozbor problematiky vodivých organických materiálů používaných v elektronice, vytipování vhodných organických materiálů.**

V teoretické části práce byly nalezeny a popsány organické vodivé materiály využívající se v elektronických aplikacích. Je zde uveden rozbor principu přenosu náboje vrstvou organického vodivého materiálu, na jehož základě lze uvažovat nad optimální formou depozice organických materiálů. Dále byly také vybrány potenciálně vhodné materiály pro senzorové aplikace, které byly podrobeny testům v další části práce.

### **Cíl 2) Experimentální ověření vlivu RH na vytypované organické materiály**

V této části práce je definován postup vhodný pro realizaci funkčního senzorového elementu určeného k detekci úrovně relativní vlhkosti. Tento postup byl experimentálně ověřen na sadě vzorků s kladným výsledkem. Při využití tohoto postupu při komerční výrobě senzorů založených na organických vodivých látkách lze předpokládat úspory nákladů a času především při výrobních operacích a snížení nákladů na zařízení k nim potřebných.

### **Cíl 3) Návrh a realizace senzorového elementu**

Závěry plynoucí z této práce byly využity pro výrobu tří verzí senzorů relativní vlhkosti s aktivní organickou vrstvou. Sensory byly vyrobeny ve spolupráci se společností ze soukromého sektoru, která má zájem o jejich komerční využití.

Dále byly výsledky experimentů v rámci vzájemné spolupráce s Centrem organické chemie využity pro syntetizaci niklového ftalocyaninu, který vykazuje lepší odezvu na relativní vlhkost než současně používaný. Tyto výsledky naznačují směr, kterým se lze při měření úrovně relativní vlhkosti dále ubírat.

# 11 Literatura

- [1] Sberveglieri G.: *Gas Sensors: Principles, Operation and Developments*, Kluwer Academic Publishers 1992. ISBN 0-7923-2004-2.
- [2] Ripka, P.; Dařo, S.; Kreidl, M.; Novák, J.: *Senzory a převodníky*, 1. vyd. Praha: ČVUT, Fakulta elektrotechnická, 2005. s. 135, ISBN 80-01-03123-3.
- [3] Capone, S.; Forleo, A.; Francioso, L.; Rella, R.; Siciliano, P.; Spadavecchia, J.; Presicce, D. S.; Taurino, A. M.: *SOLID STATE GAS SENSORS: STATE OF THE ART AND FUTURE ACTIVITIES*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 5, No. 5, 2003, s. 1335 – 1348.
- [4] Göpel, W.: *Sensors: A comprehensive survey*, Vol. 2, VCH Publisher Inc., New York, 1991.
- [5] Král, V.; Krondřák, M.; Šťastný M.; Volf, R.; Broncová, G.; Shishkanová, T.; Hlávka, K.; Kejik, Z.: *Senzory*, VŠCHT Praha, s. 145-157, ISBN 978-80-86238-20-3.
- [6] Thévenot, R. T.; Toth, K.; Durst, A. R.; Wilson, S. G.: *ELECTROCHEMICAL BIOSENSORS: RECOMMENDED DEFINITIONS AND CLASSIFICATION*, PureAppl.Chem., Vol. 71, No. 12, s. 2333-2348, 1999 IUPAC.
- [7] Opekar, F.: *Senzory*, VŠCHT Praha, s. 186-203, ISBN 978-80-86238-20-3.
- [8] Yadava, L.; Verma, R.; Dwivedi, R.: *Sensing properties of CdS-doped tin oxide thick film gas sensor*, Sensors and Actuators B: Chemical, 2008, doi:10.1016/j.snb.2009.10.013.
- [9] Comini, E.; Faglia, G.; Sberveglieri, G.: *Solid State Gas Sensing*, Springer Science + Business Media, LLC, 2009, ISBN 978-0-387-09664-3.
- [10] Moseley, P. T.: *Solid state gas sensors*, Measurement Science Technology 8 No.3 (March 1997), s. 223-237, 1997.
- [11] Godziszewsky, E.: *GENERAL INFORMATION FOR TGS SENSORS*, Figaro USA Inc, 1. 6. 2003, s. 2, 2003.

- [12] Stopka, A.: *Moderní způsoby měření vlhkosti*, Plzeň, 2007. 48 s. Bakalářská práce na Elektrotechnické fakultě ZČU na Katedře aplikované elektroniky a telekomunikací. Vedoucí bakalářské práce Václav Kubernát.
- [13] Česko. Příloha č. 2, 3 z Nařízení vlády č. 178 ze dne 6. června 2001, kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví zaměstnanců při práci. In Sbíрка zákonů, Česká republika. 2001, částka 68, Dostupný také z WWW: <http://cheminfo.chemi.muni.cz/odbory/predpisy/050218/178-2001.htm>.
- [14] Vrňata, M.; Vysloužil F. *Chem. Vodivostní senzor – M. Vrňata* [online]. c2006, [cit. 2009-12-05]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/ufmt/cs/pomucky/vrnatam/docs/P1-6-1.pdf>.
- [15] Vrňata, M.; Vysloužil F. *Chem. Vodivostní senzor – M. Vrňata* [online]. c2006, [cit. 2009-12-05]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/ufmt/cs/pomucky/vrnatam/docs/P1-7-1.pdf>.
- [16] Vrňata, M.; Vysloužil F. *Chem. Vodivostní senzor – M. Vrňata* [online]. c2006, [cit. 2009-12-05]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/ufmt/cs/pomucky/vrnatam/docs/P1-8-1.pdf>.
- [17] Vrňata, M.; Vysloužil F. *Chem. Vodivostní senzor – M. Vrňata* [online]. c2006, [cit. 2011-04-08]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/ufmt/cs/pomucky/vrnatam/docs/P1-9-1.pdf>.
- [18] Vrňata, M.; Vysloužil F. *Chem. Vodivostní senzor – M. Vrňata* [online]. c2006, [cit. 2011-04-09]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/ufmt/cs/pomucky/vrnatam/docs/P1-1-1.pdf>.
- [19] Česko. Nařízení vlády č. 406 ze dne 2. června 2004 o bližších požadavcích na zajištění bezpečnosti a ochrany zdraví při práci v prostředí s nebezpečí výbuchu. In Sbíрка zákonů, Česká republika. 2004, částka 131, s. 7891-7899. Dostupný také z WWW: <http://www.tzb-info.cz/t.py?t=15&i=410>. ISSN 1801-4399.
- [20] Klasna, M.; Blažek, J.: Teplotní kompenzace teplotního součinitele při měření relativní vlhkosti plynů. AUTOMA: časopis pro automatizační techniku, březen 2009, č. 03, s. 38-40.
- [21] Blahovec, A.: *Elektrotechnika I*, 4. vyd. Praha: Informatorium, 2005. ISBN 80-7333-043-1.

- [22] Mach, P.; Skočil, V.; Urbánek, J.: *Montáž v elektrotechnice: Pouzdření aktivních součástek, plošné spoje*. 1. vyd, Praha: ČVUT, 2001. 440 s. ISBN 80-01-02392-3.
- [23] Hamáček, A.: *Technologie embedded – nový typ integrace*, Plzeň, 2007. 88 s.  
Habilitationální práce na Elektrotechnické fakultě ZČU na Katedře technologií a měření.
- [24] Szendiuch, I.: *Základy technologie mikroelektronických obvodů a systémů*. 1. vyd, Brno: VUTIUM, 2006. 379 s. ISBN 80-214-3292-6.
- [25] Skácel, V.; Fiedlerová, J.; Nejezchleb, K.; *Keramické materiály a jejich použití v elektrotechnice* [online]. c2007, [cit. 2010-02-06]. Dostupné z: <<http://www.t-ceram.com/CSVTS-2006.pdf>>.
- [26] Taylor, R. F.; Schultz, J. S.: *Handbook of chemical and biological sensors*, IOP Publishing LTD 1996. 604 s. ISBN 0-7503-0323-9.
- [27] Xia, H.; Wang, Y.; Kong, F.; Wang, S.; Zhu, B.; Guo, X.; Zhang, J.; Wang, Y.; Wu, S.: *Au-doped WO<sub>3</sub>-based sensor for NO<sub>2</sub> detection at low operating temperature*, Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 134, Issue 1, 28 August 2008, s. 133-139, ISSN 0925-4005, DOI: 10.1016/j.snb.2008.04.018.
- [28] Jarozs, G.; Quinn, P. D.; Stephan, N.; Brehmer, L.: *Dielectric properties of zinc phthalocyanines thin films: effects of annealing in air and in N<sub>2</sub>*, Thin Solid Films, Volume 474, Issues 1-2, s. 301-305.
- [29] Reynolds, J. R.; Elsenbaumer, R.L.; Skothem, T.A.: *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker INC, 1998. 1073 s., ISBN: 0-8247-0050-3.
- [30] Jiang, J.: *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*, Springer Science + Business Media, 2009. 325 s., ISBN: 987-3-642-04752-7.
- [31] Barker, P.S.; Petty, M.C.; Monkman, A.P.; McMurdo, J.; Cook, M.J.; Pride, R.: *A hybrid phthalocyanine/silicon field-effect transistor sensor for NO<sub>2</sub>*, Thin Solid Films, Vol. 284-285, Seventh International Conference on Organized Molecular Films, 1996, s. 94-97, ISSN 0040-6090, DOI: 10.1016/S0040-6090(95)08279-4.
- [32] Oprea, A.; Wiemar, U.; Simon, E.; Fleischer, M.; Frerichs, P.; Wilbertz, Ch.; Lehmann, M.: *Copper phthalocyanine suspended gate field effect transistors for NO<sub>2</sub> detection*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 118, Issues 1-2, 2006, s. 249-254, ISSN 0925-4005, DOI: 10.1016/j.snb.2006.04.054.

- [33] Záhlava, V.: *Metodika návrhu plošných spojů*, ČVUT, Praha, 2000, ISBN 80-01-02193-9.
- [34] *Organic Electronic Chemicals: Products, Services, and Information*. Organic Electronic Chemicals, LLC, 2005-20011 [cit. 2011-09-09]. Dostupné z: < <http://www.oe-chemicals.com> >.
- [35] Ducháček V.: *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [36] Pretl, S.: *Návrh organického FET tranzistoru*, Plzeň, 2009. 95 s. Diplomová práce na Elektrotechnické fakultě ZČU na Katedře technologií a měření. Vedoucí diplomové práce Aleš Hamáček.
- [37] Břížd'ala, J.: *Heterocyklické sloučeniny*, CHEM-WEB.Info. [cit. 2011-09-09]. Dostupné z: < [www.chem-web.info](http://www.chem-web.info) >.
- [38] Hoskovcová, I.: *Koordinační chemie 2010*, [cit. 2011-09-12]. Dostupné z: < <http://www.vscht.cz> >.
- [39] Stejskal, J.: *Polyanilin: vodivý polymer*, In Sborník. Praha: Akademie věd ČR, 2006. s. 173-182.
- [40] Džugan, T.: *Vodivé polymery*. Elektrotechnika a informatika 2008. Část 2., Elektronika. Plzeň: Západočeská univerzita, 2008. s. 31-34. ISSN-ISBN: 978-80-7043-701-8.
- [41] Prokeš, J., Stejskal, J., Omastková, M.: *Polyanilin a polypyrrol – dva představitelé vodivých polymerů*, Chemické listy 95, 2001, s. 484–92.
- [42] Džugan, T.; Kroupa, M.; Hamáček, A.; Řeboun, J. *Elektrické vlastnosti PEDOTu*. In Diagnostika '09. Plzeň: Západočeská univerzita, 2009, s. 144-147.
- [43] Song-Qi Fu; Guang-Zhong Xie; Hui-Ling Tai; Xian Li; Ping Sun; ,  *$\alpha$ -sexithiophene based organic thin film transistors as gas sensor*, Apperceiving Computing and Intelligence Analysis (ICACIA), 2010 International Conference on , s. 105-108, 2010.
- [44] Zan, H.W.; Tsai, W.W.; Lo, Y.R.; Wu, Y.M.; Yang, Y.S.; , *Pentacene-based organic thin film transistors for ammonia sensing*, Sensors Journal, IEEE , vol.PP, č.99, str.1,
- [45] Moldovan, C.; Hinescu, L.; Iosub, R.; Hinescu, M.; Nisulescu, M.; Firtat, B.; Modreanu, M.; Dascalu, D.; Voicu, V.; Tarabasanu, C.; *Phtalocyanine based*

- integrated gas sensor*, Semiconductor Conference, 2002. CAS 2002 Proceedings. International , vol. 1, str. 55- 58, vol. 1, 2002.
- [46] Bodea, O.; Roman, C.; Santa, N.; Levi, A.; Prodan, N.; Cordos, E.; Manovicu, I.; , *The response curve  $\sigma/\sigma_0$  vs  $P_{NOx}$  of the  $NO_x$  sensor using organic semiconductors, a power type function*, Semiconductor Conference, 1996., International , vol.1, str.117-120 vol.1, 9-12, 1996.
- [47] Frank Liao, Christopher Chen, Vivek Subramanian, *Organic TFTs as gas sensors for electronic nose applications*, Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 107, Issue 2, 29, 2005, str. 849-855, ISSN 0925-4005.
- [48] Dudhe, R. S.; Seena, V.; Mukherji, S.; Kumar, A.; Rao, R.; , *Organic sensors for explosive detection*, Computers and Devices for Communication, 2009. CODEC 2009. 4th International Conference, str.1-6, Pros. 2009.
- [49] Lozzi, L.; Santucci, S.; Cantalini, C.; *Organic molecular thin films as gas sensors*, Sensors, 2002. Proceedings of IEEE, vol. 2, str. 1144- 1147, 2002.
- [50] Krier, A.; Azim-Araghi, M.E.; *The gas sensing properties of chloro-aluminium phthalocyanine thin films*, Advances in Sensors, IEE Colloquium , str.9/1-9/18, 7 pros. 1995.
- [51] Park, C.; Yun, D.H.; Kim, S.-T.; Park, Y.W.: *Enhancement of the  $NO_2$ -sensing capability of copper phthalocyanine by measuring the relative resistance change*. Sens. Actuators B 30, str. 23–27, 1996.
- [52] Belghachi, A.; Collins, R.A.; *The effects of humidity on phthalocyanine  $NO_2$  and  $NH_3$  sensors*. J. Phys. D: Appl. Phys. 23, str. 223–227, 1990.
- [53] Gardner, J.W.; Iskandarani, M.Z.; Bott, B.: *Effect of electrode geometry on gas sensitivity of lead phthalocyanine thin films*. Sens. Actuators B 9, str. 133–142. 1992.
- [54] Rigby, G.P.; Wilson, A.; Wright, J.D.; Thorpe, S.C.: *Fast-response heat treated lead phthalocyanine  $NO_2$  sensors*, Sensors Technology, Systems and Applications, IOP Publishing Ltd., Philadelphia, str. 121–126, 1991.
- [55] Bott, B.; Jones, T.A.: *A highly sensitive  $NO_2$  sensor based on electrical conductivity changes in phthalocyanine films*. Sens. Actuators 5, str. 43–53. 1984.



- [56] Archer, P.B.M.; Chadwick, A.V.; Miasik, J.J.; Tamizi, M.; Wright, J.D.: *Kinetics factors in the response of organometallic semiconductor gas sensors*. Sens. Actuators 16, str. 379–392, 1989.
- [57] Wilson, A.; Wright, J.D.; Chadwick, A.V.: *A microprocessor-controlled nitrogen dioxide sensing system*. Sens. Actuators B 4, str. 499–504, 1991.
- [58] Perr, A.T.J.; Krier, A.; Collins, R.A.: *Adsorption and bulk diffusion of chlorine in monoclinic lead phthalocyanine thin film gas sensors*. Thin Solid Films 230, str. 225–228, 1993.
- [59] Kanefusa, S.; Nitta, M.: *The detection of H<sub>2</sub> gas by metal phthalocyanine-based gas sensors*. Sens. Actuators B 9, str. 85–90, 1992.
- [60] Dugay, M.; Maleysson, C.: *Thin layer of poly(fluoroaluminum-phthalocyanine)*. Synth. Met. 21, str. 255–260, 1987.
- [61] Maleysson, C.; Bouche-Pillon, D.; Tomas, O.; Blanc, J.-P.; Dogo, S.; Germain, J.-P.; Passard, M.; Pauly, A.: *Conductivity and gas species content of (AlPcF)<sub>n</sub> thin films exposed to O<sub>2</sub> or NO<sub>2</sub>*. Thin Solid Films 239, str. 161–165, 1994.
- [62] Passard, M.; Pauly, A.; Blanc, J.-P.; Dogo, S.; Germain, J.-P.; Maleysson, C.: *Doping mechanisms of phthalocyanines by oxidizing gases: application to gas sensors*. Thin Solid Films 237, str. 272–276, 1994.
- [63] Trometer, M.; Evan, R.; Simon, J.; Dubon, A.; Laval, J.; Germain, J.P.; Maleysson, C.; Pauly, A.; Robert, H.: *Lutetium bisphthalocyanine thin films for gas detection*. Sens. Actuators B 8, str.. 129–135, 1992.
- [64] Liu, C.J.; Peng, C.H.; Ju, Y.H.; Hsieh, J.C.: *Titanyl phthalocyanine gas sensor for NO<sub>2</sub> detection*. Sens. Actuators B 52, str. 264–269, 1998.
- [65] O'Rourke, J.K.; Brooks, J.S.; Bell, N.A.; Cawley, J.: *Mossbauer and microstructural studies of iron phthalocyanine as a potential gas sensor*. Sens. Actuators B 15/16, str. 90–97, 1993.
- [66] Jiang, D.P.; Lu, A.D.; Li, Y.J.; Pang, X.M.; Hua, Y.L.: *Interaction between copper tetra-4-(2,4-di-tert-amylphenoxy) phthalocyanine Langmuir–Blodgett films as a gas-sensitive sensor and NH<sub>3</sub>*. Thin Solid Films 199, str. 173–179, 1987.

- [67] Padma, N.; Aditee Joshi, Ajay Singh, Deshpande, S.K.; Aswal, D.K.; Gupta, S.K.; Yakhmi, J.V.: *NO<sub>2</sub> sensors with room temperature operation and long term stability using copper phthalocyanine thin films*, Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 143, Issue 1, str. 246-252, 2009.
- [68] Kuo-Chuan Ho; Yi-Ham Tsou: *Chemiresistor-type NO gas sensor based on nickel phthalocyanine thin films*, Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 77, Issues 1-2, str. 253-259, ISSN 0925-4005, 2001.
- [69] Sizun, T.; Bouvet, M.; Chen, J.; Suisse, J.M.; Barochi, G.; Rossignol, J.: *Differential study of substituted and unsubstituted cobalt phthalocyanines for gas sensor applications*, Sensors and Actuators B: Chemical, ISSN 0925-4005, 2011.
- [70] Mabrook, F. M.; Pearson, Ch.; Petty, M.C.: *Inkjet-Printed Polymer Films for the Detection of Organic Vapors*. Sensors Journal, IEEE, Volume: 6 Issue:6 ISSN: 1530-437X, 2006.
- [71] Pi-Guey Su; Chi-Ting Lee; Cheng-Yi Chou: *Flexible NH<sub>3</sub> sensors fabricated by in situ self-assembly of polypyrrole*. Talanta Volume 80, Issue 2, 2009.
- [72] Mizuguchi, J.; Imoda, T.; Takahashi, H.; Yamakami, H.: *Polymorph of 1,4-diketo-3,6-bis-(4'-dipyridyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrole and their hydrogen bond network: A material for H<sub>2</sub> gas sensor*. Dyes and Pigments, Volume 68, Issue 1, Pages 47-52, 2006.
- [73] Matsuguchi, M.; Okamoto, A.; Sakai, Y.: *Effect of humidity on NH<sub>3</sub> gas sensitivity of polyaniline blend films*. Sensors and Actuators B 94, str. 46–52, 2003.
- [74] Fatma Selampinar; Levent Toppare; Ural Akbulut; Talat Yalçın; Şefik Stizer: *A conducting composite of polypyrrole II. as a gas sensor*. Synthetic Metals 68, str. 109-116, 1995.
- [75] Matsuguchi, J.; Sugiyama, G.; Sakai, Y.: *Effect of NH<sub>3</sub> gas on the electrical conductivity of polyaniline blend films*. Synthetic Metals 128, str. 15–19, 2002.
- [76] Nešpůrek, S.; Matyáš, M.: *Elektroaktivní organické materiály*, Pokroky matematiky, fyziky & astronomie, Roč. 51, č. 1, str. 31-50, 2006.
- [77] Winkler, M.: *Elektrický perkolační práh a dielektrické vlastnosti elastomerních nanokompozitů*, Zlín, 2008. 95 s. Diplomová práce na Fakultě technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí diplomové práce Jarmila Vilčáková.

- [78] Šedina, M.: *Organické solární články pro fotovoltaickou přeměnu sluneční energie*, Brno, 2009. 69 s. Diplomová práce na Fakultě chemické na Českém vysokém učení technickém v Brně. Vedoucí diplomové práce Martin Weiter.
- [79] Záhlava, V.; Vobecký, V.: *Elektronik Součástky a obvody, principy a příklady*, Grada Publishing, Praha, 2005, ISBN 80-247-1241-5.
- [80] Tables of Physical & Chemical Constants. 4.3 *Work function*. Kaye & Laby [online]. Verze 1.1. 2008 – 2011. [Cit. 10.10.2011]. Dostupné z: <[www.kayelaby.npl.co.uk](http://www.kayelaby.npl.co.uk)>.
- [81] Daria, R.; Boudjema, B.; Mordjaoui, M.; Meziry, M.: Electrical properties of metallophthalocyanine thin films, *Optoelectronics and advanced materials – rapid communications*, Volume. 5, No. 2, str. 167-171, 2011.
- [82] Kahn, A.; Koch, N.; Gao, W.: *Electronic structure and electrical properties of interfaces between metals and  $\pi$ -conjugated molecular films*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41, str. 2529–2548, 2003.
- [83] Bartovská, L.; Šišková, M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5th ed. Praha: VŠCHT Praha, 2005. ISBN 80-7080-579-X.

# Seznam publikací autora

## Publikace vztahující se k předmětu disertační práce

### Vysokoškolské kvalifikační práce (rigorózní práce)

- [1] DŽUGAN, T. *Organické senzory par a plynů*: písemná práce ke státní doktorské zkoušce. Plzeň : ZČU Plzeň, 2010. 38 s.

### Statě ve sborníku

- [2] DŽUGAN, T., HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J., KUBERSKÝ, P., PRETL, S., VIK, R. Organic materials for humidity detection. In *34th International Spring Seminar on Electronics Technology*. Bratislava : Technická univerzita v Košiciach, 2011, s. 22-26.
- [3] ŘEBOUN, J., HAMÁČEK, A., DŽUGAN, T., KROUPA, M. Stabilization of Organic Materials for Sensors. In *ISSE 2010*. Warsaw : Warsaw University of Technology, 2010, s. 1-6.
- [4] ŘEBOUN, J., HAMÁČEK, A., DŽUGAN, T., KROUPA, M. Organic humidity sensors - Improvement of climatic resistance. In *Electronics System Integration Technology Conference ESTC 2010 in Berlin*. Piscataway : IEEE, 2010, s. 1-5.
- [5] KUBERSKÝ, P., HAMÁČEK, A., DŽUGAN, T., KROUPA, M., ŘEBOUN, J., ČENGERY, J. Phthalocyanine layers for humidity detection. In *ISSE2010*. Warsaw : Warsaw University of Technology, 2010.
- [6] ŘEBOUN, J., HAMÁČEK, A., DŽUGAN, T., KROUPA, M. Organické senzory par. In *Diagnostika '09*. Plzeň : Západočeská univerzita, 2009, s. 197-200.
- [7] ŘEBOUN, J., HAMÁČEK, A., DŽUGAN, T., KROUPA, M. Sensorial Characteristics of Conductive Polymers. In *ISSE2009*. Piscataway : IEEE, 2009, s. 1-6.
- [8] ŘEBOUN, J., HAMÁČEK, A., DŽUGAN, T., KROUPA, M. Sensorial Characteristics of Conductive Polymers. In *ISSE 2009*. Brno : Brno University of Technology, 2009, s. 86-87.

### Článek

- [1] DŽUGAN, T., HAMÁČEK, A., PRETL, S. ORGANICKÁ ELEKTRONIKA. *Jemná mechanika a optika*, 2011, roč. 56, č. 6, s. 180-183.

## Prototyp, funkční vzorek

- [1] HAMÁČEK, A., ČENGERY, J., DŽUGAN, T. et al. *Integrovaný senzor BKS-I2*. 2010.
- [2] HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J., DŽUGAN, T. et al. *Vakuový systém pro měření elektrických vlastností organických polovodičů*. 2009.

## Ostatní publikace

### Statě ve sborníku

- [1] HROMADKA, K., HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J., DŽUGAN, T., KRPAL, O. Diagnostic of printed resinate paste. In *Diagnostika '11*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2011, s. 13-16.
- [2] HROMADKA, K., HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J., DŽUGAN, T. Printing of resinate paste. In *Elektronika a informatika 2011; část první - Elektrotechnika*. Plzeň : Západočeská univerzita v Plzni, 2011, s. 29-30.
- [3] PRETL, S., HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J., DŽUGAN, T., HROMADKA, K. Planar heterostructures based on organic semiconductor. In *ISSE 2011*. Piscataway, NJ : Technical University of Košice, 2011, s. 73-78.
- [4] PRETL, S., HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J., ČENGERY, J., DŽUGAN, T., KROUPA, M. Electrical characterization of PEDOT:PSS. In *Electronics System Integration Technology Conference ESTC 2010 in Berlin*. Berlín : Fraunhofer IZM, 2010, s. 1-4.
- [5] PRETL, S., HAMÁČEK, A., KROUPA, M., DŽUGAN, T., ŘEBOUN, J., ČENGERY, J. Characterization of the organic field-effect transistor based on solution processed P3HT. In *ISSE 2010*. Warsaw : Warsaw University of Technology, 2010, s. 1-6.
- [6] DŽUGAN, T., KROUPA, M., HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J. Elektrické vlastnosti PEDOTu. In *Diagnostika '09*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2009, s. 144-147.
- [7] DŽUGAN, T., BLECHA, T., KROUPA, M., HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J. Electrical properties of PEDOT. In *ISSE2009*. Brno: University of Technology, 2009, s. 76-77.
- [8] DŽUGAN, T., BLECHA, T., HAMÁČEK, A., KROUPA, M., ŘEBOUN, J. Electrical properties of PEDOT. In *ISSE2009*. Piscataway : IEEE, 2009, s. 1-6.

- [9] KROUPA, M., DŽUGAN, T. Senzorické vlastnosti PEDOTu. In *Elektrotechnika a informatika 2009. Část 2., Elektronika*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2009, s. 83-86.
- [10] DŽUGAN, T. Vodivé polymery. In *Elektrotechnika a informatika 2008. Část 2., Elektronika*. V Plzni: Západočeská univerzita, 2008, s. 31-34.
- [11] DŽUGAN, T. Povrchové nečistoty na deskách plošných spojů. In *Elektrotechnika a informatika 2007. Část 2., Elektronika*. V Plzni: Západočeská univerzita, 2007, s. 9-12.

### **Článek**

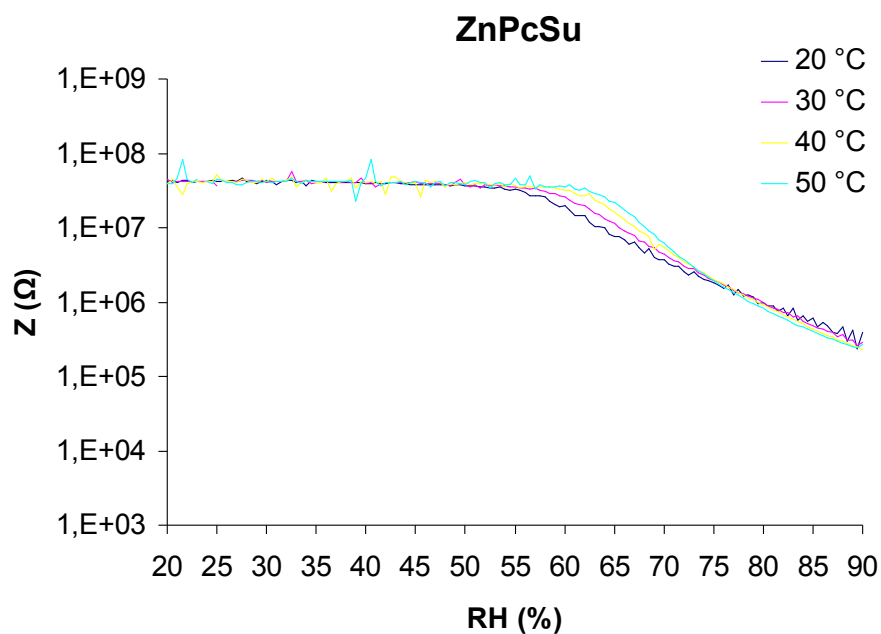
- [1] ŘEBOUN, J., HAMÁČEK, A., DŽUGAN, T. Mikroskopové metody pro diagnostiku materiálů a struktur v elektronice. *Jemná mechanika a optika*, 2011, roč. 56, č. 6, s. 170-174.

### **Prototyp, funkční vzorek**

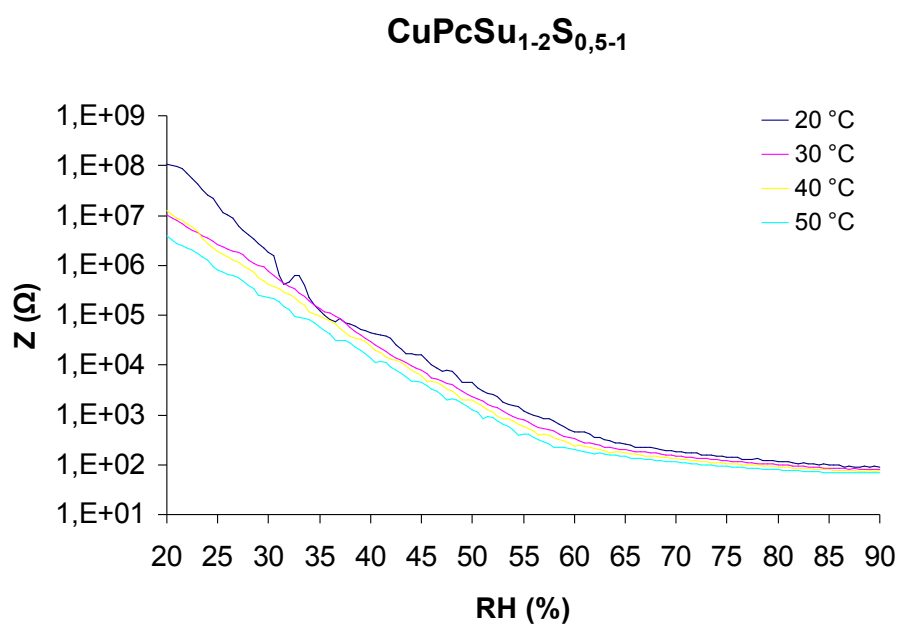
- [1] ŘEBOUN, J., FREISLEBEN, J., DŽUGAN, T. et al. Laboratorní fotoreaktor pro generaci singletních stavů. 2011.

# Přílohy

## Výsledky vlivu relativní vlhkosti na elektrické parametry vrstvy ftalocyaninu

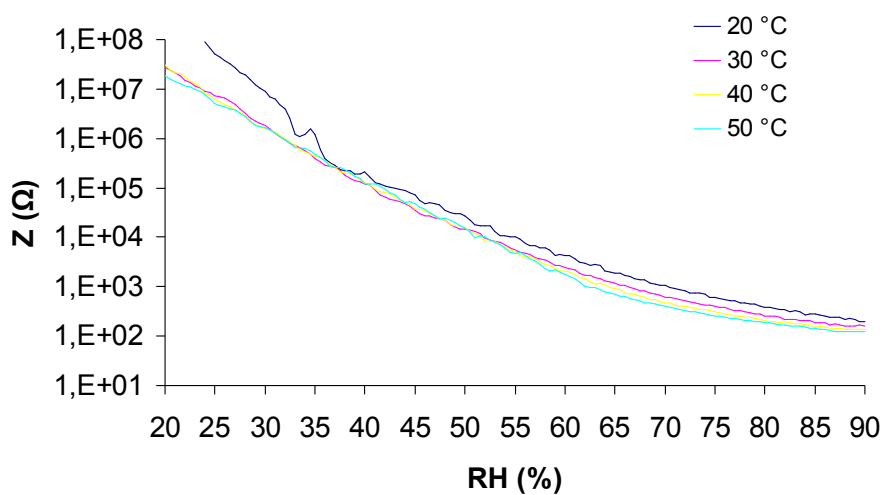


Obr. I: Graf závislosti impedance vrstvy  $ZnPc(SO_2NHCH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2)_{1-2}$  na relativní vlhkosti při různých okolních teplotách,  $f = 1 \text{ kHz}$



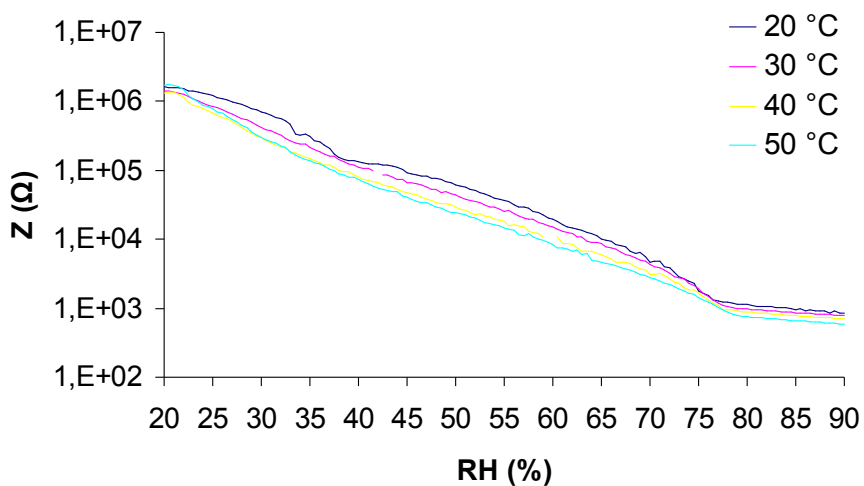
Obr. II: Graf závislosti impedance vrstvy  $CuPc(SO_2NHCH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2)_{1-2}(SO_3H)_{0,5-1}$  na relativní vlhkosti při různých okolních teplotách,  $f = 1 \text{ kHz}$

### CuPcSu<sub>1-2</sub>S<sub>0,5-1</sub>



Obr. III: Graf závislosti impedance vrstvy  $\text{CuPc}(\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_{1-2}(\text{SO}_3\text{Na})_{0,5-1}$  na relativní vlhkosti při různých okolních teplotách,  $f = 1$  kHz

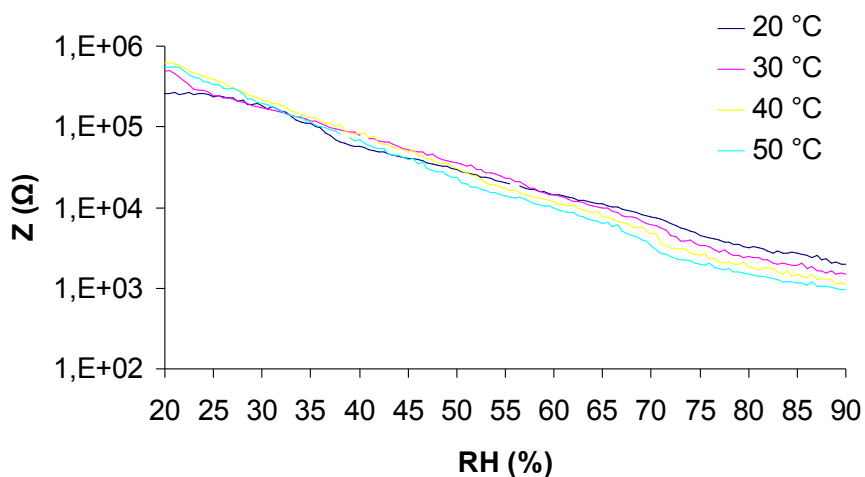
### Al(OH)PcS<sub>1</sub>



Obr. IV: Graf závislosti impedance vrstvy  $\text{Al(OH)Pc}(\text{SO}_3\text{Na})_1$  na relativní vlhkosti při různých okolních teplotách,  $f = 1$  kHz

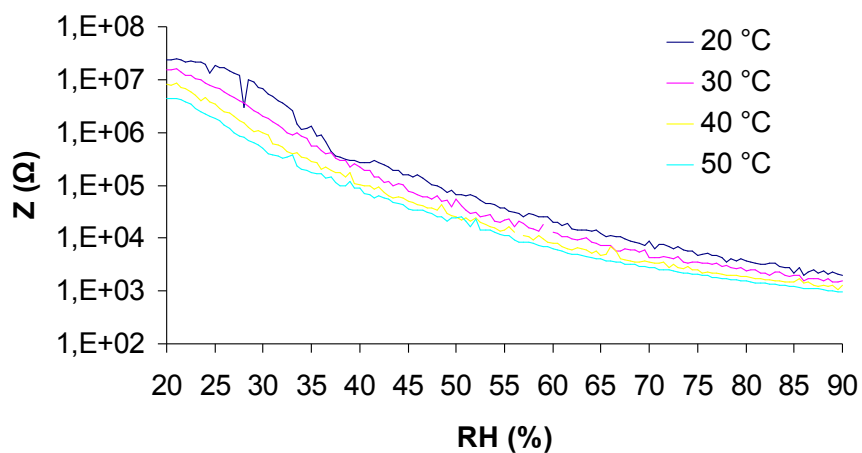


### Al(OH)PcS<sub>1-2</sub>



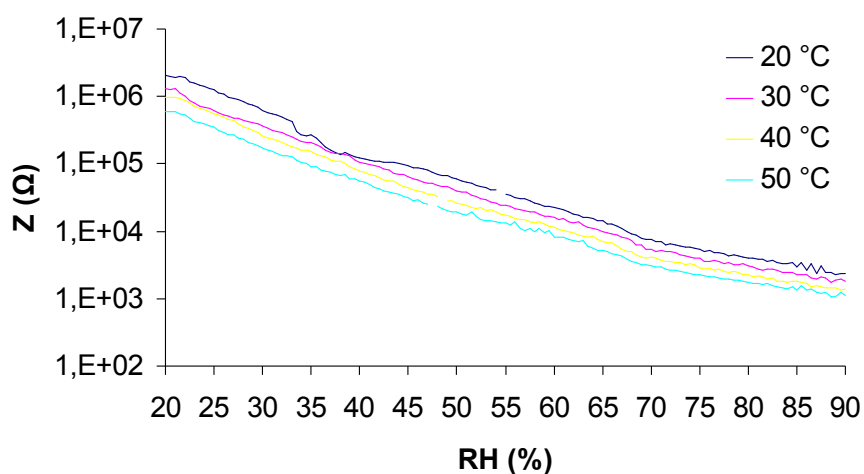
Obr. V: Graf závislosti impedance vrstvy  $Al(OH)Pc(SO_3Na)_{1-2}$  na relativní vlhkosti při různých okolních teplotách,  $f = 1$  kHz

### Al(OH)PcS<sub>2</sub>



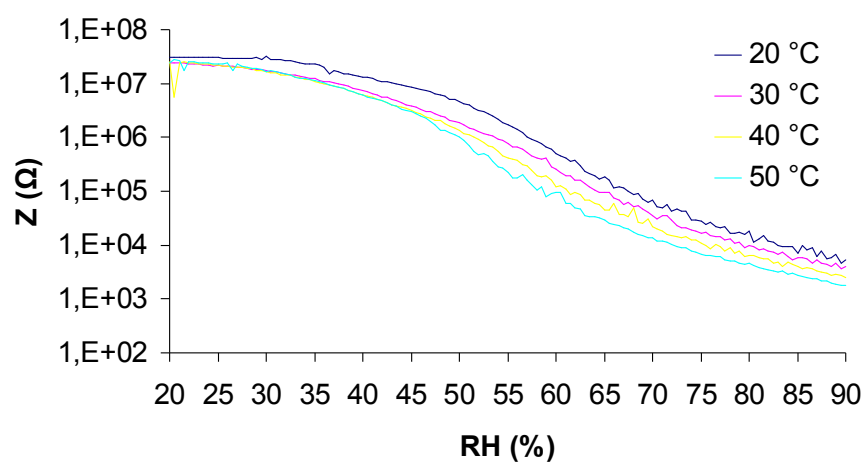
Obr. VI: Graf závislosti impedance vrstvy  $Al(OH)Pc(SO_3Na)_2$  na relativní vlhkosti při různých okolních teplotách,  $f = 1$  kHz

### Al(OH)PcS<sub>1-3</sub>



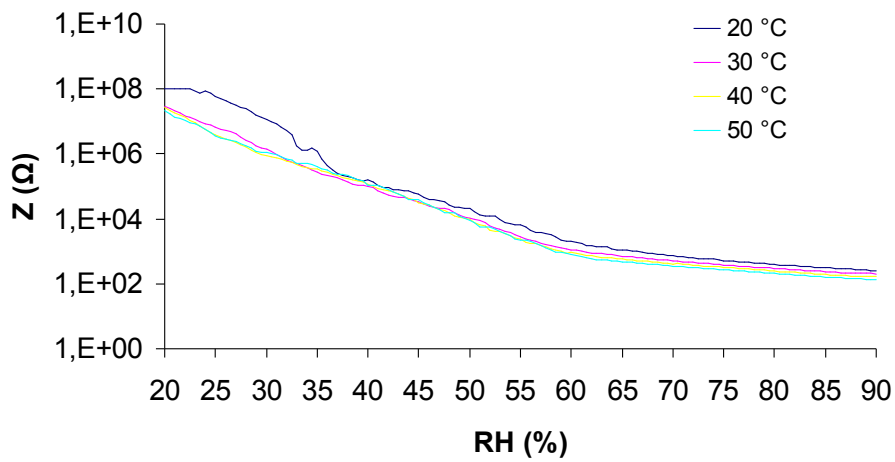
Obr. VII: Graf závislosti impedance vrstvy  $Al(OH)Pc(SO_3Na)_{1-3}$  na relativní vlhkosti při různých okolních teplotách,  $f = 1$  kHz

### Al(OH)PcS<sub>2-3</sub>



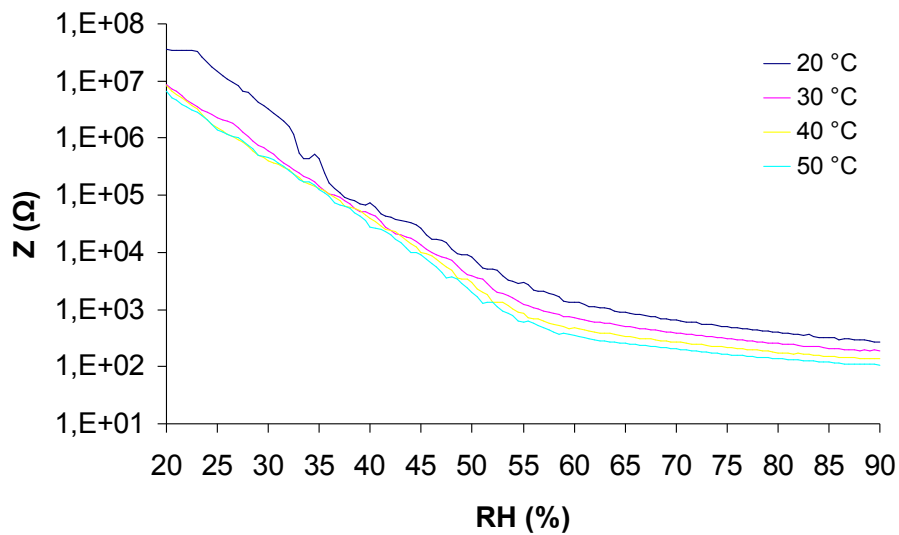
Obr. VIII: Graf závislosti impedance vrstvy  $Al(OH)Pc(SO_3Na)_{2-3}$  na relativní vlhkosti při různých okolních teplotách,  $f = 1$  kHz

### NiPcSu<sub>1-2</sub>S<sub>0,5</sub>



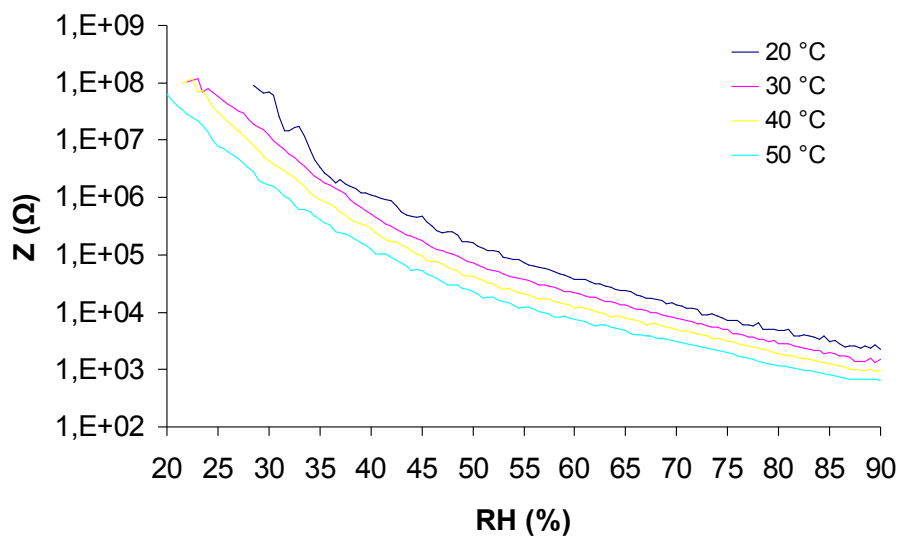
Obr. IX: Graf závislosti impedance vrstvy  $\text{NiPc}(\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_{1-2}(\text{SO}_3\text{Na})_{0,5}$  na relativní vlhkosti při různých okolních teplotách,  $f = 1 \text{ kHz}$

### NiPcSu<sub>1-2</sub>S<sub>1</sub>



Obr. X: Graf závislosti impedance vrstvy  $\text{NiPc}(\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_{1-2}(\text{SO}_3\text{Na})_1$  na relativní vlhkosti při různých okolních teplotách,  $f = 1 \text{ kHz}$

### NiPcSu<sub>1-2</sub>S<sub>1-2</sub>



Obr. XI: Graf závislosti impedance vrstvy NiPc(SO<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>1-2</sub>(SO<sub>3</sub>Na)<sub>1-2</sub> na relativní vlhkosti při různých okolních teplotách,  $f = 1$  kHz