

## **Posudek dizertační práce**

Dizertant: **Ing. Lukáš Mraček**

Název dizertace: **Zlepšení stability organického elektrochemického tranzistoru omezením vlivu redoxní vrstvy**

Autor předložil poměrně rozsáhlou disertační práci o více než sto stranách navíc s jednou přílohou. Zabývá se některými aspekty organické elektroniky konkrétně aktivním prvkem v této technologii.

Po zasvěceném úvodu se shrnutím problematiky v širších souvislostech jsou stanoveny cíle disertace. Tyto jsou celkem rozumné, zaměření na stabilitu je správné a co je podstatné jsou dizertabilní. Otázka využití jiných materiálů než jsou dosud užívané PEDOTy je trochu předčasná, s ohledem na vysoce ceněnou variabilitu organických látek se ale nabízí.

V kapitole 2. jsou probrány organické konjugované polymery jakožto nositelé základních vlastností těchto materiálů zejména s ohledem na přenos náboje a způsob dopování.

Principům samotného elektrochemického tranzistoru (dále jen OEET) je věnována kapitola 3. Vysvětlení vlastností této součástky je na úrovni současného stavu poznání. Ve mně však vyvolávají doplňovací otázky. Takže: i tento tranzistor musí být vřazen do „rodiny“ ostatních tranzistorů a to zejména vzhledem k obvodovým parametrům a jejich popisu. Zřejmě je svými vlastnostmi blízký MISFETům, ovšem jeho vstupní impedance je jiná. Autor se této otázce okrajově věnuje v kapitole 3.5, při obhajobě by měl své úvahy rozvinout.

Další část práce má již technologický charakter. Ve čtvrté kapitole jsou shrnuty vlastnosti prvních dvou generací OEET. Tato část je poměrně stručná a přechod ke 3. generaci je poněkud násilný. Uvozuje totiž část práce, která je vlastním přínosem autora.

V kapitole 5. jsou uvedeny vlastní přínosy autora. Velmi přínosná je část věnovaná vlivu elektrolytu jako vlastního nositele děje v součástce. Přednost dává autor tuhému elektrolytu, zde mi však chybí přesvědčivější odůvodnění. To by měl autor při obhajobě doplnit. Jistým vyvrcholením dizertantova úsilí je kapitola 5.2 týkající se redoxní fronty. Ta je v rozhodující míře odpovědná za stabilitu (a nebo také nestabilitu) součástky. Tato část je původní a velmi cenná.

Některé otázky jsou uvedeny v předchozím textu. K nim připojuji ještě otázku o typu kanálu (P nebo N). Konjugované polymery mají jako polovodiče svou povahou vodivost děrovou. Autor by měl vysvětlit jak tedy fungují v dizertaci okrajově zmiňované součástky s N kanalem.

Co se týká publikací autor uvádí jednu položku v bodovaném časopise a dalších šest ve sbornících to na disertaci stačí. Vzhledem k tomu, že články mají více autorů, slušelo by se aby dizertant specifikoval svůj podíl.

Závěrem mohu konstatovat, že cíle práce byly splněny a že tato splňuje požadavky kladené na disertaci, proto ji doporučuji k obhajobě a po jejím úspěšném průběhu udělení titulu PhD.

Ve Zlivi, 8. března 2019



## Posudek disertační práce

Předkladatel disertační práce: Ing. Lukáš Mraček

Název disertační práce:

**Zlepšení stability organického elektrochemického tranzistoru omezením vlivu redoxní fronty**

Studijní obor: Elektronika

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

Oponent: Ing. Lubomír Kubáč, Ph.D.

Práce má 95 stran a 1 přílohu na 3 stranách. Práce se zabývá konstrukcí a optimalizací materiálového složení organických elektrochemických tranzistorů (OECT) s cílem snížit spínací ON/OFF čas a prodloužit trvanlivost těchto tranzistorů. Jako klíčové se ukázalo omezení šíření tzv. „redoxní fronty“, která postupně vzniká v průběhu funkce tranzistorů. Jedná se o důsledek reziduí kationtů ve vrstvě organického polovodiče (PEDOT/PSS), který se projevuje omezením red/ox stavu tohoto materiálu.

Cílem práce bylo navrhnout tištěný OECT tak, aby postup jeho tisku byl procesně jednoduchý a bylo možno jej snadno převést do standardních tiskových technik jako je sítotisk. Koncept práce je postaven jednak na optimalizaci konstrukce tranzistoru, kdy byla upřednostněna planární struktura jako snadněji tisknutelná varianta a současně optimalizace složení klíčové části OECT, elektrolytu. Pro elektrolyt bylo testováno celkově 15 typů iontových kapalin v kombinaci třech typů imidazolových kationtů a 8 typů aniontů.

V úvodních kapitolách je velmi obšírně popsána problematika organických tranzistorů se zaměřením na OECT, způsob jejich konstrukce i materiály pro dané typy tranzistorů využívané. Je diskutována otázka konstrukce a materiálového složení elektrod, S, D, G. Pro tyto elektrody jsou popsány vodivé materiály, jako je zlato, platina, stříbro, ale i uhlík. Kanál mezi S a D elektrodami je pak na bázi tzv. vodivých polymerů. Je přiměřeně popsán princip fungování těchto materiálů, jejichž vodivost je řízena elektrochemickými změnami, kdy polymery v oxidovaném a redukovaném stavu vykazují řádové rozdíly ve vodivosti. Teoretická část jednoznačně zdůvodňuje proč je používán především vodivý polymer PEDOT/PSS. Jedná se o komerčně dostupný dostatečně popsaný materiál, který je v oblasti tzv. tištěné či organické elektroniky široce využíván z důvodu vysoké stability a dobrých elektronických vlastností. Z práce je jednoznačně patrné, že pro dobrou funkci OECT je klíčová nejen jeho konstrukce, ale také složení a chování elektrolytu. Složení elektrolytu je pak závislé na konstrukci OECT.

Od kapitoly 5 je popsána vlastní experimentální práce. Nejprve je popsán postup výzkumu konstrukce tištěných OECT. Jedná se o tranzistory první a druhé generace. V rámci této části práce bylo potvrzeno, že tranzistory s vertikální topologií vykazují vyšší rychlost spínání, než tranzistory s topologií laterální. Nicméně vhodnou změnou konstrukce plošného uspořádání lze dosáhnout také vysoké rychlosti spínání, kdy po optimalizaci popsané v další části textu (tranzistory třetí generace) dosahovaly časy ON/OFF až 5 až 20 ms a OFF/ON okolo 50 ms. V rámci této části práce bylo ověřeno, že tranzistor je možno celoplošně tisknout a to pomocí sítotisku. Elektrody byly tištěny z vodivého uhlíku, kanál byl tištěn z PEDOT/PSS, okrajově byl testován in situ připravený PEDOT/Tos a elektrolyt byl tvořen směsí UV tvrditelného polymeru a iontové kapaliny. Složení s ohledem na přípravu patentové ochrany není možno zveřejnit.

Těžiště práce je postaveno na výběru vhodného typu iontové kapaliny. Byla testována kombinace třech typů imidazolů jako kationtů s devíti typů aniontů. Jako optimální se jeví použití iontové kapaliny s označením B4, 1-Butyl-3-Imidazolium trifluoromethansulfonát. Při výběru bylo zohledňován spínací čas, spínací poměr a stabilita systému. Výběr dané iontové kapaliny se zdá být správný, i když není úplně jasně popsáno na základě, jakých informací byl výběr proveden. V určité části práce se jeví jako vhodný i aniont tetrafluoroborát.



Při měření byl při testech dlouhodobé stability identifikován vznik tzv. „redoxních front“. Byly ověřeny dva způsoby jejich omezení, z nichž změna konstrukce D elektrody popsána také v literatuře se ukázala jako jednodušší a účinnější.

Minoritní část práce byla věnována přípravě kanálu pomocí PEDOT/Tos. Z hlediska tisku obtížně realizovatelný postup, kdy je nutno provést tzv. in situ polymeraci směsi EDOT a tosylátu železitého a následně provést vmytí zbylých iontů. Práce neprokázala dobrou účinnost takto připraveného kanálu. Je nutno mít na paměti, že správné provedení in situ polymerace si vyžaduje zajištění optimálních podmínek teploty, relativní vlhkosti, jakož o koncentrace směsi. To je podle mého soudu nad rámec této práce.

#### **Připomínky a dotazy:**

Práce je přehledně a jasně sepsána, nicméně se předkladatel nevyhnul několika nepřesnostem, které částečně mohou pramenit z toho, že zaměření práce je multioborové a předkladatel je především odborníkem v oblasti elektroniky a měření:

- Obrázek 3 na straně 17 – u struktur jsou uvedeny popisky hovořící o polymerech, vzorce PEDOT a P3HT však odpovídají strukturám substituovaných monomolekulárních derivátů.
- Na straně 30 je popisována rozpustnost PEDOT/PSS. Toto však není přesné. Dopované deriváty PEDOT nejsou nikdy rozpustné. V případě PEDOT/PSS hovoříme o vodných disperzích, kdy polymery tvoří jemné nerozpustné gely. Polystyrenulfonát skutečně zlepšuje dispergovatelnost PEDOT ve vodě a zlepšuje vlastnosti a stabilitu připravovaných tenkých vrstev.
- Na straně 32 je tosylát popisován jako rozpouštědlo. Toto není přesné. In situ polymerace je popisována tak, že monomer, EDOT, je smíchán s roztokem tosylátu železitého v butanolu a směs je aplikována ve formě tenkého filmu. Během odpařování butanolu se postupně spouští in situ polymerace, kdy vzniká tosylát železnatý a PEDOT dopovaný tosylátem. Přítomnost 4-tolensulfonové kyseliny má katalytické účinky na průběh polymerace.
- V textu popisujícím výběr vhodné iontové kapaliny není zcela jasné, proč se při finální optimalizaci nepoužíval jako aniont také tetrafluoroborát, přestože vykazoval dobré vlastnosti se všemi testovanými imidazolovými kationty.
- Připomínka nad rámec práce. Autor v souladu se současnými poznatky pracuje s PEDOT/PSS a správně uvažuje, že v důsledku red/ox reakcí migruje mezi elektrolytem a vrstvou PEDOT/PSS kationt, tedy imidazol z důvodu velké objemnosti polystyren sulfonátu. Samotný imidazol je však také relativně objemná molekula. Uvažoval autor o možnosti jiných PEDOT systémů, ve kterých by dopující aniont byl shodný s aniontem běžným v iontových kapalinách, např. tetrafluoroborát? Bylo by pak možno uvažovat o tom, že migrujícím iontem je tento aniont?

#### **Závěr:**

Předložená práce svým rozsahem i kvalitou odpovídá stanoveným cílům. Bylo dosaženo cíle, tištěné OECT vykazuje rychlost spínání na úrovni současné světové špičky při zachování jejich dostatečné stability. Předkladatel kvalitu práce doplňuje publikační aktivitou a zaměřením na reálné výstupy, 1 článek v impaktovaném časopise, 6 příspěvků ve sborníku a dva funkční vzorky na dané téma. Mimo to se v rámci svého studia podílel na 6 příspěvcích na konferencích a přípravě 10 funkčních vzorků.

Disertační práci „Zlepšení stability organického elektrochemického tranzistoru omezením vlivu redoxní fronty“ splňuje podmínky dle zákona č. 111/1998 Sb. §47 a **doporučuji ji k obhajobě.**



Posudek oponenta disertační práce s názvem:  
**Zlepšení stability organického elektrochemického tranzistoru omezením vlivu  
redoxní fronty**

**Autor: Ing. Lukáš Mraček**

Práce obsahuje 107 textových stran, 1 přílohu, 79 obrázků, 10 tabulek. Seznam literatury má 104 položek. Publikace autora v impaktovaných či recenzovaných časopisech – 1, publikace k tématu práce – 10, ostatní – 7, funkční vzorky – 12.

Předložená disertační práce Ing. Mračka vychází ze snah nalézt vhodné organické materiály a uspořádání umožňující realizovat organické elektrochemické tranzistory (dále jen OECT) v elektronické výrobě založené na využití tiskových technologií. O aktuálnosti tématu svědčí i stále narůstající počet literárních pramenů informujících o nových organických polymerních materiálech. Přítom komplexní znalosti o jejich zejména mechanických i elektrických vlastnostech důležitých pro aplikace jsou často omezené. Cíle disertační práce uvedené v kap. 1 právě sledují studium vlivu výběru klíčového materiálu – elektrolytu na vlastnosti OECT, stabilitu parametrů, i ve vazbě na další materiály, jako je PEDOT:PSS a jeho varianty (PEDOT:Tos) pro kanál OECT.

Členění posuzované disertační práce odpovídá systematickému postupu řešení úkolu – rozsáhlá část rešeršní, navazující experimentální činnost s diskuzemi dílčích výsledků. Rozbor vlivů snižujících stabilitu parametrů (vliv redoxní fronty) vyústil do zavedení "rozptylového parametru  $\alpha$ " do vztahu pro matematický popis. Byla ověřena i účinná metoda omezení vlivu redoxní fronty vhodnou volbou pracovních napětí a rychlosti spínání řídicího napětí.

Cíle uvedené v kap. 1 byly dosaženy. Dosažené základní parametry (doba vypnutí/zapnutí) jsou srovnatelné s výsledky světových výzkumných týmů. Dlouhodobá stabilita byla ověřena měřením parametrů po více než roční době skladování.

Za disertabilní výsledky považují ověření různých typů elektrolytů pro funkční oblasti OECT, zavedení rozptylového parametru  $\alpha$ , ověření alternativního materiálu pro kanál OECT a optimalizaci pracovních napětí jako prostředku omezujícího negativní vliv redoxní fronty.

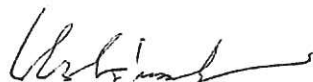
Hodnocená disertační práce je příkladná co do přehlednosti, uspořádání, grafické a formální úpravy i jazykové úrovně.

Drobné výtky lze vyslovit k:

- 1) soustavnému užívání termínu "měrná (elektrická) vodivost", který je zastaralý, jedině správný termín je "konduktivita".
- 2) mnohokrát se vyskytující chybnému psaní kombinace výrazů složených z číslic a slov např. "... po 19-ti měsících..." viz str. 58. Má být: "... po 19 měsících ..., bez mezer, spojovníku, nevpisuje se koncová část číslovky, neboť slabika *-ti-* je už obsažena ve tvaru číslovky (Akademická příručka českého jazyka, ACADEMIA Praha 2014.)
- 3) "3 - 6 eV", má být "(3 až 6) eV" nebo "(3 – 6) eV"
- 4) str.25 – když "nefaradaický režim" tak i "faradaický" a ne "faradický".

Publikační činnost doktoranda pany Mračka je velmi obsáhlá, seznam obsahuje celkem 26 položek. S tématem práce bezprostředně souvisí 10 položek. Jedna publikace je v bodovaném periodiku. Dosvědčují dlouhodobé sledování problematiky a dodržování zásady "make, finish, publish".

Disertační práce pana Ing. Lukáše Mračka na téma "Zlepšení stability organického elektrochemického tranzistoru omezením vlivu redoxní fronty" splňuje podmínky dle zákona č. 111/1998 Sb., §47 a doporučuji ji k obhajobě.



V Praze dne 17. března 2019

Doc. Ing. Jan Urbánek, CSc.