

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Corso di Laurea in Fisica

Transistors elettrochimici organici e la loro applicazione come sensori

Relatore:
Prof.ssa Beatrice Fraboni

Presentata da:
Serena Morselli

Sessione II
Anno Accademico 2012/2013

Indice

Introduzione	iv
1 Polimeri conduttivi e PEDOT	1
1.1 Polimeri conduttivi	1
1.1.1 Polimeri puri	1
1.1.2 Drogaggio dei polimeri	2
1.2 PEDOT:PSS	3
1.2.1 PEDOT	3
1.2.2 Dispersione: il PEDOT:PSS	5
1.2.3 Deposizione del PEDOT:PSS	6
2 Transistors elettrochimici organici (OECTs)	8
2.1 Struttura	8
2.2 Funzionamento	9
2.2.1 Principi di funzionamento	9
2.2.2 Comportamento statico	11
2.2.3 Comportamento dinamico	12
2.2.4 Confronto con un Field Effect Transistor	13
2.3 Applicazioni	14
2.3.1 Sensori di glucosio	14
3 Materiali e metodi	17
3.1 Fabbricazione di un OECT	17
3.1.1 Deposizione del PEDOT:PSS	17
3.1.2 Applicazione della well	19
3.1.3 OETCs di altra fabbricazione	20
3.2 Apparato sperimentale e raccolta dati	20
3.2.1 Misure effettuate e risposte attese	20
3.2.2 Strumentazione e set up	21

<i>INDICE</i>	iii
4 Analisi dati	24
4.1 OECTs con PEDOT:PSS depositato tramite spin-coating	24
4.1.1 Comportamento statico in dipendenza dalla geometria	25
4.1.2 Comportamento statico in dipendenza dalla concentrazione	29
4.1.3 Comportamento dinamico in dipendenza dalla concentrazione	29
Conclusioni	37
Bibliografia	38

Introduzione

La presente tesi tratta della fabbricazione e del funzionamento di transistori elettrochimici organici (OECTs) composti da film sottili di poly(3,4-ethylenedioxythiophene) disperso con polystyrenesulfonic acid, o PEDOT:PSS, oltre che del loro possibile utilizzo come sensori.

La trattazione si apre con una panoramica sui polimeri conduttivi, siano essi puri o drogati, e sulle loro caratteristiche chimiche ed elettriche: diversi metodi di drogaggio consentono il loro utilizzo come semiconduttori. Tra questi polimeri, il PEDOT è uno dei più utilizzati poiché presenta accessibilità d'uso e ottima stabilità nel suo stato drogato, pur risultando insolubile in acqua; per ovviare a questo problema lo si polimerizza con PSS. Le proprietà di questo composto sono poi ampiamente discusse, soprattutto in ambito di applicazioni tecniche, per le quali è necessario che il polimero in soluzione sia depositato su un substrato. A questo scopo vengono presentate le principali tecniche che consentono la deposizione, permettendo di creare film sottili di materiale da utilizzarsi, nell'ambito di questa tesi, come gate e canale dei transistori elettrochimici.

A seguire viene esposta la struttura degli OECTs e spiegato il loro funzionamento, modellizzando i dispositivi con un semplice circuito elettrico. Il confronto dei meno noti OECTs con i meglio conosciuti transistori a effetto campo semplifica la comprensione del funzionamento dei primi, i quali sono rilevanti ai fini di questa trattazione per il loro possibile funzionamento come sensori.

In seguito alla spiegazione teorica, vengono illustrati i metodi seguiti per la deposizione di film sottili di PEDOT:PSS tramite Spin Coating e per la fabbricazione degli OECTs su cui sono state effettuate le misure, le quali sono state scelte e presentate in base ai risultati già ottenuti in letteratura e a seconda dei dati ritenuti necessari alla caratterizzazione del transistor elettrochimico nell'ottica di un suo possibile utilizzo come sensore. Perciò sono state eseguite misure amperometriche in funzione delle tensioni di gate e di drain, alternatamente tenendo costante una e variando l'altra, oltre che in funzione della concentrazione di elettrolita, dell'area del canale e del tempo.

In conclusione sono presentati i dati sperimentali ottenuti ed una loro analisi.

Capitolo 1

Polimeri conduttivi e PEDOT

1.1 Polimeri conduttivi

1.1.1 Polimeri puri

Con il termine *polimero* si intende comunemente una macromolecola composta da una catena di unità ripetitive vincolate da legami covalenti, formata tramite il processo chimico di *polimerizzazione* dei monomeri (i reagenti della reazione).

Lo studio di polimeri naturali come caucciù, cellulosa, acidi nucleici o proteine ha portato alla sintetizzazione in laboratorio dei polimeri più comunemente conosciuti ed utilizzati, quali nylon, gomme sintetiche e materie plastiche in generale.

Allo scopo di utilizzare tali polimeri per la produzione di strumenti elettronici per la misura di parametri biologici, di particolare interesse sono i polimeri organici conduttivi. La struttura più comune che rende un polimero *organico* è la presenza di una catena composta principalmente da atomi di carbonio.

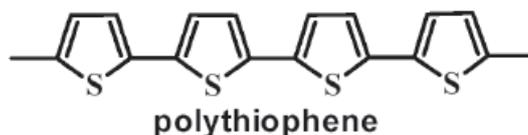


Figura 1.1: Polythiophene, esempio di polimero organico.

La conduttività, invece, è una caratteristica che si presenta solamente nei *polimeri coniugati*, a differenza dei *polimeri saturati*, che sono isolanti. Nonostante l'atomo di carbonio alla base della struttura organica del polimero abbia una struttura elettronica di tipo $1s^2 2s^2 2p^2$, a causa dell'ibridizzazione degli orbitali *s* e *p* può formare fino a quattro legami covalenti con gli atomi vicini. Nel caso di polimeri saturati l'ibridizzazione del

carbonio è di tipo sp^3 e ciò significa che i legami covalenti nella catena del polimero sono tutti di tipo σ . Data l'alta energia di gap di un legame di tale tipo, si ha la giustificazione del perchè i polimeri saturati siano isolanti. Per quanto riguarda invece i polimeri coniugati, l'ibridizzazione del carbonio è di tipo sp^2 (o sp), pertanto si hanno solamente tre (o due) legami di tipo σ e l'orbitale atomico rimanente crea una sovrapposizione di tipo π con l'orbitale corrispondente del vicino più prossimo con la stessa ibridizzazione. Ciò genera una banda elettronica unidimensionale che si sviluppa lungo la catena polimerica e che presenta un'ampiezza di gap tra 1 e 4 eV circa, inferiore a quella osservabile in presenza di legami di tipo σ . [1] Quanto detto implica quindi un comportamento da semiconduttore.

1.1.2 Drogaggio dei polimeri

La conduttività del polimero coniugato può essere aumentata tramite drogaggio, fino ad ottenere un comportamento di tipo metallico. Il termine drogaggio, originario della fisica dello stato solido, dove indica l'introduzione di impurità nel reticolo e quindi un cambiamento nella struttura elettronica dello stesso, nei polimeri coniugati è il processo che porta alla creazione di nuovi stati elettronici e si riferisce ad una reazione chimica di riduzione o ossidazione. Il drogaggio dei polimeri coniugati comporta spesso l'utilizzo di elementi droganti, necessari per introdurre cariche nella catena polimerica, i quali possono essere di due tipi: *tipo n*, quindi donatori di elettroni, detti agenti riducenti, oppure *tipo p*, accettori di elettroni, pertanto agenti ossidanti. [2]

A seguire una breve panoramica delle possibili modalità di drogaggio: [3]

Drogaggio chimico Il trasferimento della carica dal drogante al reticolo polimerico avviene tramite una reazione redox. L'ossidazione produce un drogaggio di *tipo p* mentre la riduzione di *tipo n*. Il raggiungimento di una struttura elettronica di tipo metallico si ha per livelli di drogaggio sufficientemente alti. Questo metodo è però di difficile controllo perchè un drogaggio alla massima concentrazione richiede materiali di altissima qualità, mentre un livello di drogaggio intermedio comporta spesso inomogeneità.

Drogaggio elettrochimico Sviluppatosi per far fronte alle difficoltà presentate dal drogaggio chimico, questo metodo prevede l'uso di un elettrodo per fornire la carica per la reazione di redox al polimero. Tramite polarizzazione dell'elettrodo si produce un flusso di ioni, provenienti dall'elettrolita circostante, da (o verso) il polimero stesso, tendente a mantenere neutralità elettrica nel polimero. Il livello di drogaggio è qui determinato dalla differenza di potenziale tra il polimero e il contro elettrodo. All'annullarsi della corrente nella cella elettrolitica si ha equilibrio elettrochimico, che indica il completamento del processo di drogaggio.

Drogaggio tramite reazione acido-base Tramite una reazione acido-base si ha un processo di redox interno al polimero che induce una variazione dello spin degli elettroni nelle unità ripetitive del polimero, senza però variare il numero di elettroni. Il risultato è uno stato metallico che vede la presenza di una carica positiva in ogni unità ripetitiva, oltre che permanenza nel polimero del controione associato, necessario per la reazione.

Fotodrogaggio Il polimero è qui ossidato e ridotto tramite fotoassorbimento e conseguente separazione di cariche, in modo così da produrre coppie elettrone-lacuna e quindi portatori liberi.

Iniezione di carica Elettroni e lacune vengono iniettati tramite contatto metallico, ottenendo uno stato di ossidazione o riduzione del polimero, senza però avere alcun controione, a differenza dei drogaggi chimici o elettrochimici.

I primi tre tipi di drogaggio descritti inducono una conduttività elettrica permanente, a differenza degli ultimi due.[4] Infatti, la fotoconduttività permane soltanto finché la separazione di cariche è sollecitata, così da impedirne la ricombinazione ed il ritorno allo stato fondamentale. Similmente, l'iniezione di carica all'interfaccia metallo-semiconduttore è effettiva solo sotto applicazione della differenza di potenziale tra i due materiali a contatto.[3]

1.2 PEDOT:PSS

1.2.1 PEDOT

Il PEDOT, ovvero poly(3,4-ethylenedioxythiophene), è oggi uno dei polimeri organici più utilizzati e promettenti. Sintetizzato nell'aprile del 1988 dai laboratori della Bayer AG, il PEDOT è un derivato del polythiophene, risultato della polimerizzazione del monomero EDOT (ethylenedioxythiophene), che mostra, in particolare, alta conduttività intrinseca e buona stabilità nel suo stato drogato.[2]

L'esigenza, infatti, di ottenere un polimero con queste caratteristiche nacque storicamente dal fatto che il polythiophene, pur mostrando una certa stabilità rispetto agli altri polimeri conduttivi, è limitato nella sua applicazione industriale per il decrescere della sua conduttività nell'arco di lunghi periodi di tempo. A questo problema si poté far fronte diminuendo il potenziale di ossidazione del polimero, ovvero introducendo un gruppo alcoxilico, cioè con carattere di donatore di elettroni, in sostituzione del thiophene. Catene troppo lunghe di questo sostituito, però, causano una ridotta conduttività del polimero e ciò conduce in conclusione alla scelta di un polimero con catene più corte, come il PEDOT.[5]

Più nel dettaglio, le proprietà che rendono il PEDOT tanto promettente sono le seguenti:[5]

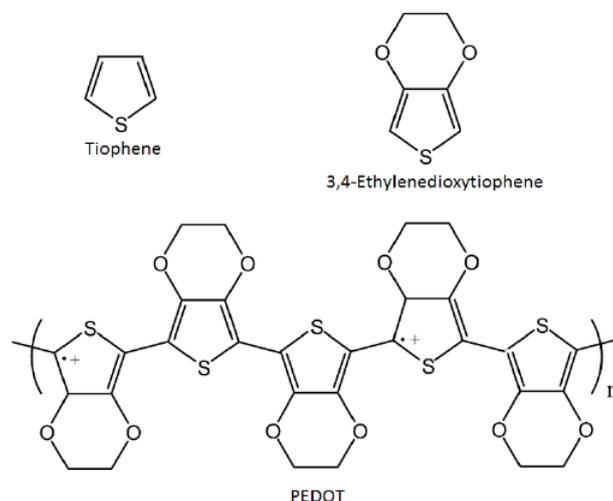


Figura 1.2: Struttura chimica del thiophene, del 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) e del poly(3,4- ethylenedioxythiophene) (PEDOT).

Stato di drogaggio reversibile Il PEDOT può essere ripetutamente drogato e riportato al suo stato originario senza causare ulteriori effetti permanenti. Inoltre è facile identificare visivamente il suo stato di drogaggio tramite opacità e colore: il PEDOT è infatti blu scuro e opaco nel suo stato neutro, ma, una volta ossidato, diventa trasparente e blu chiaro. Ciò lo candida come ottimo costituente per applicazioni ottiche.

Eccellente stabilità Il PEDOT presenta un'ottima stabilità sia termica, sia chimica e le sue proprietà inerenti la conducibilità elettrica sembrano rimanere pressoché invariate allo scorrere del tempo.

Struttura regolare Il PEDOT presenta una struttura molto regolare, dovuta alla lunghezza ridotta delle catene del gruppo alcoxilico.

Alta conduttività Rispetto al polythiophene, il PEDOT mostra di avere un *band gap* inferiore, di circa 1.5-1.6 eV. Nello stato drogato, questo gap diminuisce ulteriormente fino ad essere inferiore ad 1 eV nello stato metallico. Questo comporta un'alta conducibilità elettrica (circa 550 S/cm).

Proprietà elettrochimiche Film di PEDOT sintetizzati elettrochimicamente presentano non solo bassi potenziali di riduzione e ossidazione, ma anche un'eccellente stabilità nel loro stato drogato, tanto che i picchi di redox rimangono pressoché invariati nel corso dei vari cicli della voltammetria ciclica.

Per quanto il PEDOT presenti inoltre una buona stabilità all'umidità dell'aria, al contrario del polythiophene che viene degradato dall'acqua, risulta però totalmente insolubile nella sua forma drogata. Per ovviare a questo inconveniente si giunse a sintetizzare il PEDOT:PSS.

1.2.2 Dispersione: il PEDOT:PSS

Come accennato, la risposta della ricerca all'insolubilità del PEDOT fu quella di creare un polielettrolita complesso formato da PEDOT e *polystyrenesulfonic acid* (PSS) per ottenere una dispersione stabile. Un polielettrolita complesso (PEC) è normalmente formato da un mix di soluzioni acquose di polianioni e policazioni e può risultare sia un complesso solubile in acqua, sia un precipitato insolubile.

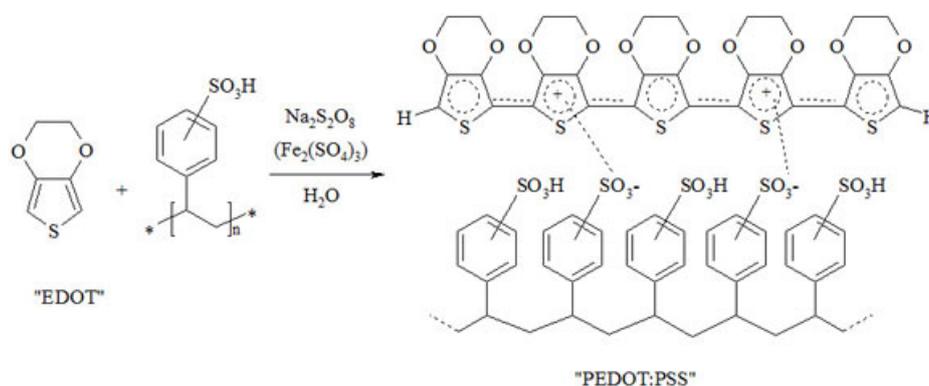


Figura 1.3: Polimerizzazione del monomero di EDOT tramite PSS e struttura chimica finale del PEDOT:PSS.

Il PSS è storicamente il primo polielettrolita utilizzato per un PEC con il PEDOT e dal 1990 è rimasto poi uno standard industriale. I vantaggi relativi all'utilizzo del PSS come controione per il PEDOT sono vari; tra questi:

- larga disponibilità commerciale;
- solubilità in acqua;
- formazione di film duraturi;
- trasparenza.

Il suo utilizzo è fondamentale proprio per la polimerizzazione del PEDOT in quanto quest'ultimo è insolubile in qualsiasi solvente, pertanto la catena cationica di PEDOT può essere ottenuta soltanto come polielettrolita complesso, quindi in presenza di un polianione, in questo caso il PSS. L'aspetto positivo del PEDOT:PSS così formato è la sua solubilità in acqua, la quale è inerte a gran parte degli agenti ossidanti e riducenti.

1.2.3 Deposizione del PEDOT:PSS

Poichè il PEDOT:PSS è disponibile commercialmente sotto forma di soluzione, sono attualmente in uso molteplici tecniche di deposizione, le quali si differenziano per:[6]

- Difficoltà di preparazione della soluzione e viscosità della stessa;
- Rapidità del processo di deposizione;
- Possibilità di ottenere un film con un pattern predefinito;
- Spreco di soluzione;
- Spessore, omogeneità e aderenza al substrato del film ottenuto.

Queste proprietà sono strettamente legate alle caratteristiche della soluzione utilizzata, la quale dev'essere attentamente selezionata in base alla tecnica di deposizione prescelta.

Principalmente i modi di deposizione si suddividono tra tecniche di *ricoprimento*, dette di *coating*, e tecniche di *stampa*, ovvero di *printing*, le quali si distinguono per il fatto che il *printing* trasferisce al substrato uno strato d'inchiostro (viene così chiamata la soluzione) con una forma ben precisa e già preformato, mentre il *coating* ricopre semplicemente, con metodi diversi, tutta l'area a disposizione. Tra le tecniche di *coating* ricordiamo: spin coating, spray coating, painting; mentre tra le tecniche di *printing* si annoverano: screen printing, flexographic printing, pad printing. L'unica tecnica di *printing* che non ha uno strato preformato da trasferire e che quindi risulta come una sorta di *coating* controllato è l'Ink-jet printing.[6] Infine esistono anche tecniche di elettrodeposizione.

Ai fini di questo elaborato, è utile analizzare più nello specifico alcune di queste metodologie di deposizione, utilizzate poi in seguito.

Spin Coating Lo Spin Coating è una tecnica che prevede l'applicazione dell'inchiostro liquido sul substrato e a seguire l'accelerazione del sistema alla velocità angolare prescelta per cospargere l'inchiostro su tutta l'area a disposizione, rimuovendo quello in eccesso e lasciando solo un film sottile. Il film così ottenuto è molto omogeneo, anche su ampie aree, e altamente riproducibile perché le sue caratteristiche principali, ovvero spessore, morfologia e topologia della superficie, dipendono in gran parte dalla velocità di rotazione e dalla preparazione dell'inchiostro. La quantità di soluzione depositata prima dello spin coating, invece, così come il tempo di spinning, sono i parametri della procedura meno controllabili, ma fortunatamente hanno influenza minima sul film prodotto. Questa tecnica presenta un fattore relativo di spreco di soluzione abbastanza alto, ma siccome è richiesto un volume molto piccolo di inchiostro, questo aspetto non è critico. Il range di spessore del film consentito da questo metodo di deposizione è entro i 100 μm . [6]

Ink-jet Printing La tecnica di stampa Ink-jet è di facile comprensione se si pensa alle stampanti da ufficio. In realtà il funzionamento è più complesso perché richiede la formazione di una minuscola goccia di inchiostro, che viene poi depositata sul substrato. La formazione della gocciolina avviene o attraverso un ago, oppure per riscaldamento dell'inchiostro ed è importante che sia carica elettrostaticamente per poter essere accelerata verso il substrato tramite campo elettrico. Inoltre, per garantire la riuscita di questo processo, la viscosità dell'inchiostro dev'essere bassa e la tensione superficiale alta, così che si possa generare una sorta di vapore di goccioline. Pertanto la preparazione della soluzione deve avvenire con cautela. In compenso, lo spreco di sostanza è minimo, vista la grande precisione della tecnica. Il range di spessore del film consentito da questo metodo di deposizione è tra 1 e 500 μm . [6]

Elettrodeposizione L'elettrodeposizione è una tecnica di polimerizzazione *in situ*, dove cioè la deposizione del PEDOT avviene proprio grazie alla polimerizzazione del monomero EDOT sul substrato. Il processo di elettrodeposizione avviene mediante l'immersione di due elettrodi in una soluzione elettrolitica acquosa, contenente il monomero EDOT e il dopante PSS: un elettrodo funge da substrato del PEDOT:PSS e uno è utilizzato come contro elettrodo per polarizzare la soluzione. Si applica poi un voltaggio positivo variabile entro pochi Volt alla soluzione elettrolitica mediante il contro elettrodo e lo si fa ciclicamente e progressivamente passare da $V = 0\text{V}$ a $V = V_{max}$. Si noti che l'elettrodeposizione richiede un substrato conduttivo per il PEDOT:PSS, mentre parte delle applicazioni dei film sottili di PEDOT, come i transistor, necessitano di un substrato isolante. Un modo di ovviare a tale problema è utilizzare come substrato un vetrino isolante con un film sottile di PEDOT:PSS, quindi conduttore, già depositato sopra tramite altre tecniche (spin coating o Ink-jet printing). Il PEDOT viene quindi elettrodepositato sul film sottile preesistente. Il processo di elettrodeposizione consente inoltre di depositare PEDOT:PSS funzionalizzato con altre sostanze, utili ad esempio per l'utilizzo del polimero per attività di *sensing*.

Capitolo 2

Transistors elettrochimici organici (OECTs)

I transistors elettrochimici organici (OECTs) sono una delle applicazioni più proficue del PEDOT:PSS nella sua forma di film sottile e la loro accessibilità è dovuta alla facilità di produzione degli stessi e al basso voltaggio che è necessario applicare per il loro funzionamento.

2.1 Struttura

I transistors elettrochimici si compongono di due parti fondamentali: *canale* e *gate*. Il canale, un film sottile di polimero semiconduttore (in questo caso PEDOT:PSS) depositato su un substrato isolante, presenta ai capi i due contatti di *source* e *drain*, esattamente come nei transistors a effetto di campo, con i quali condividono anche le curve caratteristiche. Il gate, invece, si può presentare in due diverse forme:

- **Elettrodo metallico:** immerso nella soluzione elettrolitica in cui si trova il canale, le fornisce tensione di gate. L'elettrodo e il canale in PEDOT non entrano in contatto tra loro.
- **Film sottile di PEDOT:PSS:** depositato sullo stesso substrato del canale, è isolato rispetto ad esso in assenza di soluzione elettrolitica. Per il funzionamento del transistor questa è però necessaria a contattare i due film di PEDOT e ciò può avvenire sia immergendo l'intero substrato nella soluzione elettrolitica, sia depositando una piccola quantità di quest'ultima sul vetrino.

Nel secondo caso, i contatti possono essere invertiti e si può utilizzare il gate come canale e viceversa. Questo scambio è utile per capire l'influenza della geometria del transistor sul passaggio di corrente. Infatti, la presenza di un gate con superficie maggiore

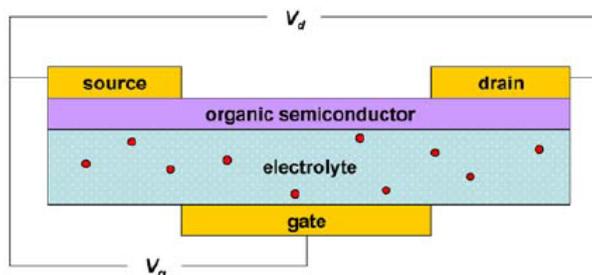


Figura 2.1: Raffigurazione schematica di un transistor elettrochimico.

rispetto a quella del canale comporta il fatto che l'elettrolita, a transistor *on*, si trovi ad un potenziale prossimo a quello di gate; ciò implica una grande caduta di potenziale tra elettrolita e canale e conseguentemente la modulazione della corrente di drain risulta migliore rispetto al caso opposto di un transistor con canale più grande rispetto al gate. Quest'ultima configurazione è infatti sfavorevole perchè il potenziale dell'elettrolita è pressochè uguale a quello del canale: questo riduce sensibilmente la possibilità di modulare la corrente che vi scorre attraverso. [7]

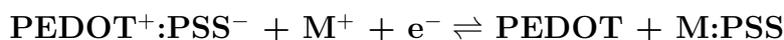
2.2 Funzionamento

2.2.1 Principi di funzionamento

I transistor elettrochimici funzionano grazie alla modulazione del grado di conduttività del polimero organico che costituisce il canale tramite un flusso di ioni tra l'elettrolita e il film organico. Gli OECTs possono funzionare sia ad arricchimento, sia a svuotamento. Siccome i transistor utilizzati in seguito per le misure lavorano a svuotamento, la trattazione seguente verterà su questa modalità.

Come la maggior parte dei semiconduttori organici utilizzati per gli OECTs, il PEDOT:PSS funziona a trasporto di lacune, mentre gli ioni accettori sono spazialmente fissi. Le lacune del PEDOT, infatti, sono compensate dagli accettori (SO_3^-) del PSS. Si dice quindi che si ha un drogaggio di tipo *p*. L'analisi per il caso di materiali a trasporto di elettroni è analoga.

Il processo d'interesse è quello di modulazione della **corrente di drain** I_d che scorre attraverso il canale in funzione della **tensione di gate** V_g applicata. In particolare, una tensione V_g positiva comporta un processo di *de-doping* del canale tramite iniezione di cationi provenienti dall'elettrolita, come mostrato nella Figura 2.2c, inibendo la conducibilità del polimero e diminuendo la corrente di drain I_d . La reazione elettrochimica di base è:



Per meglio comprendere il comportamento di un transistor elettrochimico, si può pensare di dividerlo in un circuito ionico, che descrive il trasporto di ioni nell'elettrolita, e in un circuito elettronico, che tratta il trasporto di lacune nel canale.

Circuito ionico Il circuito ionico, che analizza il trasporto dei cationi nell'elettrolita in direzione del canale, può essere modellizzato come una resistenza e un condensatore in serie. La resistenza descrive la conduttività dell'elettrolita e ne misura la forza ionica. Il condensatore, invece, rappresenta la polarizzazione alle interfacce canale-elettrolita e gate-elettrolita.

Circuito elettronico Il circuito elettronico può essere modellizzato tramite la legge di Ohm:

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

dove J è il flusso di corrente, q la carica elementare, μ la mobilità (trattata come costante) e p la densità delle lacune, $dV(x)/dx$ il campo elettrico. Il processo di *de-doping* avviene tramite conservazione della neutralità elettrica, poiché per ogni catione che entra nel film organico, una lacuna "assorbita" dal source (per $V_d > 0$) non viene rimpiazzata tramite iniezione dal drain. Ciò comporta una variazione della densità effettiva di drogaggio: iniettati cationi per una carica totale Q in un volume v , la densità effettiva di drogaggio risulta:

$$p = p_0 \left(1 - \frac{Q}{qp_0v} \right)$$

dove p_0 è la densità di lacune iniziale [8].

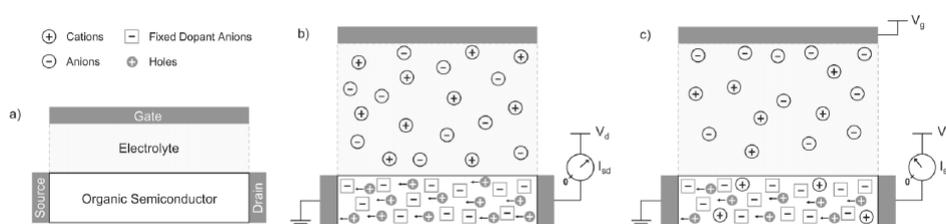


Figura 2.2: Funzionamento di un transistor elettrochimico: a) Struttura schematica dell'OECT con nomenclatura convenzionale; b) Funzionamento dell'OECT senza aver applicato tensione di gate: la corrente è determinata dalla conducibilità intrinseca del materiale; c) Funzionamento dell'OECT con tensione di gate V_g applicata: il livello di drogaggio del canale e quindi la corrente di drain I_d sono determinati da V_g .

2.2.2 Comportamento statico

Con comportamento statico si intende la situazione in cui al transistor viene applicata una tensione V_g costante nel tempo e si valuta la corrente di drain I_d in funzione di V_d .

Innanzitutto si nota che il processo di *de-doping* avviene in maniera pressochè uniforme in tutto il film, sia perchè nella configurazione operativa tutto o gran parte del film sottile è a contatto con la soluzione elettrolitica, sia per l'alta densità di carica elettronica entro il film che induce il moto della carica prodotta tramite il *de-doping* elettrochimico.

L'equazione che governa l'andamento della corrente nel canale in funzione di V_g e V_d non è unica: pur essendo una funzione continua delle due tensioni, la corrente va valutata in tre differenti regimi in rapporto al valore di V_d . L'andamento atteso è mostrato in Figura 2.3 [8].

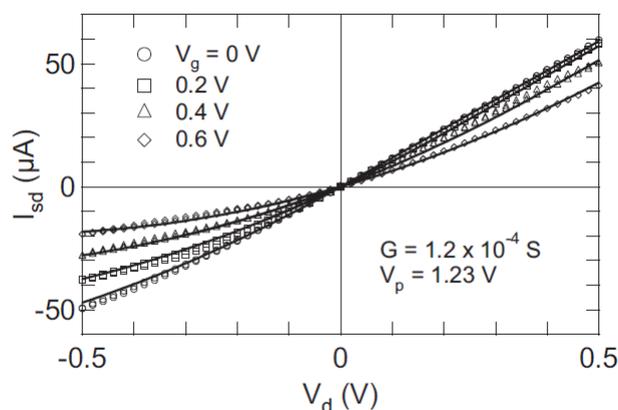


Figura 2.3: Caratteristica di un OECT della corrente in funzione della tensione di drain V_d per diversi valori della tensione di gate V_g e fit dei punti sperimentali, individuato dalla linea continua.

- $V_d > 0, V_d < V_g$: in questo regime il *de-doping* avviene in tutto il film, pertanto l'andamento della corrente è del tipo:

$$I = G \left[1 - \frac{V_g - 1/2V_d}{V_p} \right] V_d$$

dove V_p è la tensione di pinch-off e G la conduttanza del polimero organico.

- $V_d > 0, V_d > V_g$: per $V_d > V_g$, la condizione per cui il transistor possa funzionare a svuotamento è verificata soltanto laddove $V(x) < V_g$. La regione di spazio in cui ciò è possibile aumenta con V_g e diminuisce al crescere di V_d . In generale la

corrente sarà

$$I = G \left[V_d - \frac{V_g^2}{2V_p} \right]$$

ovvero lineare rispetto a V_d a partire dall'istante in cui $V_d = V_g$.

- $V_d \leq V_d^{sat}$: la tensione di saturazione V_d^{sat} è definita come il voltaggio di drain critico al raggiungimento del quale in una porzione del film organico il drogaggio può essere completamente annullato, ovvero la densità locale di cationi iniettati equivale quella del drogaggio intrinseco del semiconduttore. Matematicamente questo avviene quando $(V_g - V_d) \geq V_p$, perciò la tensione di drain critica di saturazione risulta essere $V_d^{sat} = V_g - V_p$. All'aumentare di V_d oltre V_d^{sat} , la *depletion region* (il cui significato è quello comunemente noto per i FET), originatasi sul contatto di drain, si estenderà verso il source e la corrente risulterà saturata. Per $V_d \leq V_d^{sat}$, invece, si ha:

$$I = - \frac{G \cdot V_d^{sat2}}{2V_p}.$$

2.2.3 Comportamento dinamico

Con comportamento dinamico si intende la risposta in corrente dell'OECS in condizioni di V_d costante e sotto l'applicazione di un voltaggio di gate costante per un tempo finito, ritornando poi a $V_g = 0V$.

Ottenendo sperimentalmente l'andamento mostrato in Figura 2.4, si spiega tale comportamento valutando come un decadimento monotono indichi che la risposta elettronica del film organico (ovvero quanto rapidamente le lacune possano essere estratte dal film) sia sufficientemente rapida da poter essere ignorata nel considerare la risposta dinamica complessiva. Ciò è tipicamente il caso di dispositivi con un canale "corto" e/o con alta V_d . Se invece la corrente è piccata in corrispondenza dell'applicazione di V_g per poi subire un lento *recovery*, allora si può supporre che il trasporto di lacune nel film organico avvenga a velocità relativamente lenta e che quindi la corrente nel caso dinamico sia dominata dall'estrazione di lacune dal film. Questo caso si presenta in condizioni di V_d non molto elevata o negativa.

È anche rilevante valutare la dipendenza della risposta dell'OECS dalla concentrazione di ioni nell'elettrolita. Come detto, una risposta piccata implica il prevalere del tempo di risposta elettronico τ_e mentre un andamento più graduale è indice di un tempo di risposta ionico τ_i dominante; il rapporto tra queste due grandezze è $\tau_e/\tau_i \sim C^{1/2}L^2/\mu V_d l$, dove C è la concentrazione, L la lunghezza del canale, μ la mobilità delle lacune e l la distanza tra gate e canale. Si nota, quindi, come una concentrazione più elevata concorra a favore di un andamento piccato e viceversa [8].

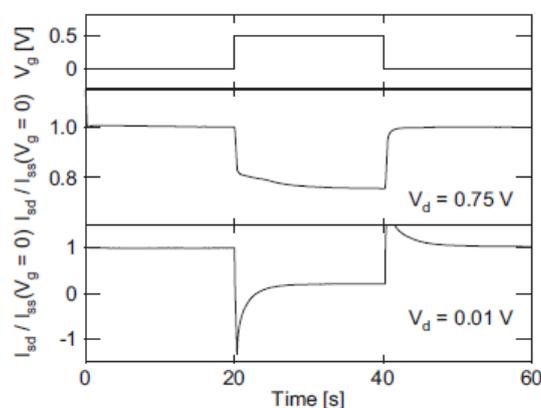


Figura 2.4: Andamento della corrente di drain I_{sd} a V_d costante in funzione del tempo, sotto applicazione di una tensione di gate V_g . I_{ss} è la corrente di drain in condizioni statiche per $V_g = 0$

2.2.4 Confronto con un Field Effect Transistor

Per una migliore comprensione del funzionamento degli OECTs si può fare un confronto con i meglio noti transistor ad effetto campo o FET.

Gli OECTs presentano le stesse componenti fondamentali dei FET, ovvero il canale, in cui fluisce la corrente per mezzo di una differenza di potenziale applicata ai contatti di source e drain, e il gate, responsabile della modulazione della corrente. OECTs e FET hanno anche in comune le curve caratteristiche. Se però nei FET l'applicazione di una tensione di gate appropriata consente la penetrazione della depletion region, dovuta alla giunzione tra gate e canale, all'interno di quest'ultimo, variando progressivamente la dimensione fisica della regione conduttiva del canale per effetto diretto, negli OECTs la questione è diversa: la tensione di gate agisce sul canale per mezzo dell'elettrolita, anziché direttamente, e varia la conducibilità del canale tramite effetti *bulk*, poiché gli ioni della soluzione elettrolitica vengono spinti all'interno del film sottile, modificando il semiconduttore in maniera pressoché spazialmente uniforme.

Quindi da una parte si ha una variazione della dimensione della regione conduttiva in cui passa la corrente, la quale si modifica di conseguenza (FET), mentre dall'altra si ha un cambiamento nella composizione del film sottile per inserimento o estrazione di ioni, perciò si modifica la conducibilità dell'intero canale, senza che a nessuna regione sia fisicamente precluso il passaggio di corrente.

Poiché negli OECTs l'intervento della tensione di gate sulla conducibilità avviene a livello bulk, i tempi di risposta per un tale processo sono molto più lunghi rispetto a quelli degli effetti superficiali che portano all'azione del gate nei FET. In compenso gli OECTs necessitano di tensioni molto basse ($<1V$) per l'assenza di un layer isolante, a

differenza dei FET, nei quali tale layer è presente e che pertanto richiedono l'applicazione di una tensione di gate anche di decine di Volt.

2.3 Applicazioni

L'applicazione degli OECTs che ha prevalso in termini di interesse e di risultati nell'ambito della ricerca è il loro utilizzo come sensori chimici e biologici. Rispondono infatti all'esigenza di fabbricare dispositivi di sensing che siano piccoli, maneggevoli ed economici. Questi requisiti sono soddisfatti dalle molte proprietà dei semiconduttori organici, i quali, tra l'altro, possono essere depositati tramite processi a basse temperature su una grande varietà di substrati, tra cui quelli flessibili. Questo rende tutti gli OTFTs (Organic Thin Film Transistors, ovvero OECTs, ma anche OFETs, Organic Field Effect Transistors) economici da produrre, perciò possibili strumenti usa-e-getta, e molto maneggevoli, anche per quanto riguarda la miniaturizzazione. La risposta in corrente che fornisce un OECT è inoltre facilmente misurabile.

Altro pregio dei semiconduttori organici, e quindi degli OECTs, è l'essere passibili di modifica delle loro proprietà chimiche e fisiche tramite sintesi organiche ben definite per garantire la detezione di analiti specifici, anche a basse concentrazioni, con alte sensibilità e selettività. L'analita, infatti, può indurre cambiamenti nella densità di carica dei portatori o nella loro mobilità, nella densità di trappole come nell'iniezione di cariche, e in tanti altri parametri che alterano la corrente di drain I_d , influenzando la risposta del sensore. Affinchè il polimero reagisca adeguatamente all'analita, lo si può funzionalizzare, ovvero possono essere integrati nel film sottile elementi di riconoscimento dell'analita, che quindi interagiscono specificatamente con esso. Inoltre, siccome queste ottimali proprietà dei semiconduttori organici sono sfruttate all'interno di un transistor, le risposte beneficiano dell'effetto di amplificazione del segnale caratteristico di questo tipo di dispositivi.

Detto ciò, risulta evidente che il tipo di analita a cui l'OECT è sensibile dipenderà dalla combinazione del semiconduttore organico di cui è costituito il substrato attivo, ovvero il canale, con l'elemento di riconoscimento con cui viene funzionalizzato il polimero. Si ottengono così sensori che possono rivelare ioni (H^+ , K^+), molecole di piccola dimensione (H_2 , O_2 , SO_2 , H_2O_2) e molecole più complesse (glucosio, penicillina, DNA, trigliceridi). [9]

2.3.1 Sensori di glucosio

Gli OECTs a base di PEDOT:PSS funzionalizzato con ferrocene ($Fe(C_5H_5)_2$, brevemente Fc) rappresentano degli ottimi sensori di glucosio, non invasivi poichè funzionano tramite saliva e allo stesso tempo molto sensibili, dato che il range tipico di glucosio nella saliva è di 0.008-0.21 mM [10].

In questi transistor, sia il canale sia l'elettrodo di gate sono realizzati in PEDOT:PSS e un sensore di questo tipo rappresenta un'evoluzione più semplice ed economica dei transistor con gate in platino sviluppati alcuni anni prima, che funzionano in maniera simile a quanto spiegato in seguito. La reazione chiave di questo particolare processo di sensing è quella mostrata in Figura 2.5.

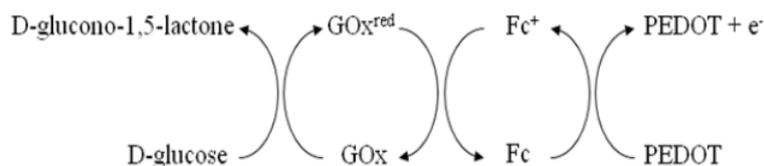


Figura 2.5: Reazione chimica che governa il processo di sensing del glucosio tramite OECT in PEDOT:PSS.

In soluzione è presente glucosio-ossidasi o GOx, l'enzima che reagisce col glucosio producendo gluconolattone. Questa reazione comporta che l'enzima si riduca, per poi, però, tornare al suo stato neutro, cedendo un elettrone allo ione di ferrocene Fc^+ . La coppia redox Fc/Fc^+ ha quindi il compito di trasferire gli elettroni dall'enzima ridotto all'elettrodo di PEDOT:PSS.

Pertanto si ha che la reazione del glucosio con il suo specifico enzima catalizzatore induce tramite ferrocene una modifica dello stato elettronico del PEDOT:PSS, che si traduce in una risposta alterata di corrente.

La misura effettuata per quantificare questo cambiamento è un rilevamento amperometrico in funzione del tempo, con tensione source-drain costante e tensione di gate variabile. La Figura 2.6 mostra la risposta in corrente in funzione di V_g .

Se la misura illustrata viene ripetuta per diverse concentrazioni (note) di glucosio, si nota che la risposta del transistor è diversa e si può pertanto calibrare lo strumento, valutando le variazioni come segue: per una stessa V_g , si considera la risposta in corrente normalizzata per tensione di gate nulla e non, mostrando così che tale ΔI è diverso per le varie concentrazioni, come è evidente in Figura 2.7.

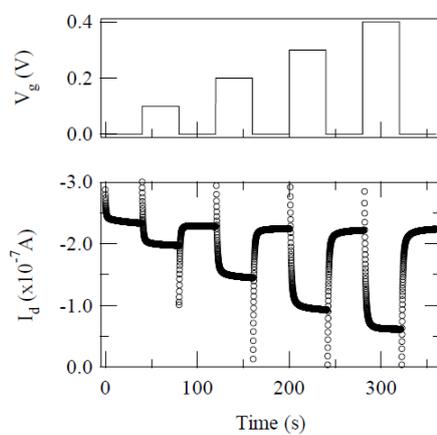


Figura 2.6: V_g applicata e risposta in corrente misurata per un OECT funzionante come sensore di glucosio.

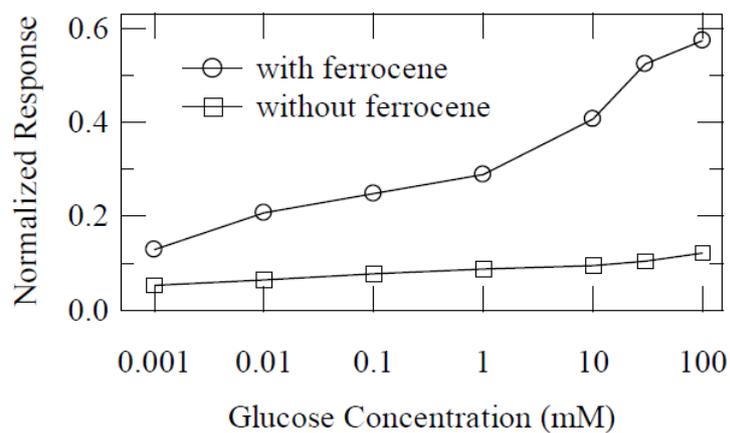


Figura 2.7: Risposta di un OECT in PEDOT:PSS, funzionalizzato (e non) con ferrocene, a diverse concentrazioni di glucosio.

Capitolo 3

Materiali e metodi

3.1 Fabbricazione di un OECT

Gli esperimenti realizzati per ottenere i dati riportati nel capitolo successivo sono stati effettuati su transistori prodotti in loco. Verrà quindi di seguito illustrato il metodo utilizzato per la loro fabbricazione in modo da rendere l'esperienza perfettamente riproducibile. La loro struttura essenziale e la facilità di produzione sono sorprendenti.

3.1.1 Deposizione del PEDOT:PSS

La deposizione del PEDOT:PSS su un substrato isolante, in questo caso vetro, avviene tramite *spin coating*.

Il vetrino viene pulito con acetone o propanolo, asciugato su una *hotplate* (vedi Figura 3.2a.) e trattato con lampada UV per garantire l'assenza di polvere e la massima adesione del polimero al substrato. In seguito, tramite nastro adesivo isolante, che non consente alla soluzione polimerica di penetrarvi al di sotto, vengono delimitate sul vetrino le aree destinate ad ospitare gate e canale; il vetrino così ottenuto (vedi Figura 3.1a) è inserito nell'apposito vano dello **spin coater** e fissato, come mostrano le Figure 3.2b e 3.2c.

Il PEDOT:PSS in soluzione acquosa (mostrato in Figura 3.1b) viene depositato in eccesso sul vetrino tramite pipetta approssimativamente negli spazi delimitati. Il tempo di *spin coating* è di 2 o 3 secondi a velocità di circa 1000 rpm per togliere la soluzione in eccesso e lasciare soltanto un film sottile sul substrato.

Il sistema viene poi asciugato sulla piastra in due tempi:

- per circa 5 minuti a 60 °C con il nastro adesivo ancora presente sul vetrino per evitare che il PEDOT:PSS depositato si espanda oltre le aree volute;
- per abbondanti 15 minuti a 140 °C una volta rimosso il nastro adesivo, che altrimenti si scioglierebbe, per completare l'asciugatura del PEDOT:PSS.

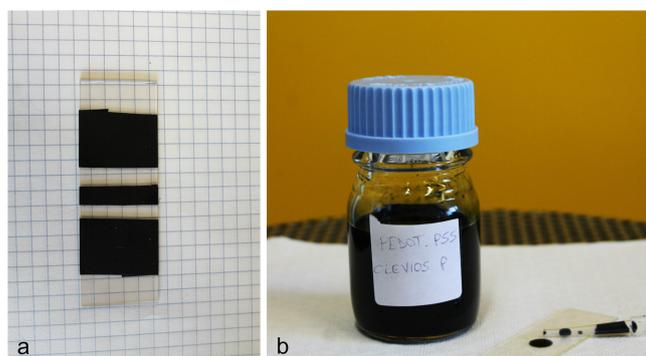


Figura 3.1: a) Vetrino con aree di gate e canale delimitate da nastro adesivo isolante; b) PEDOT:PSS in soluzione.

Le due estremità dei film sottili così ottenuti vengono quindi ricoperte di pasta d'argento. Questa attenzione è necessaria affinché, una volta posizionate le sonde dei Source Meter utilizzati per l'alimentazione e le misure di corrente, esse posino con certezza su una zona conduttrice che non possa essere facilmente danneggiata o grattata via accidentalmente, ma soprattutto ciò consente di diminuire la resistenza di contatto. La pasta d'argento è lasciata ad asciugare all'aria per circa quindici minuti.

È importante controllare che i film sottili conducano bene e questo può essere effettuato tramite multimetro digitale. Una resistenza accettabile è dell'ordine di qualche Kiloohm. Inoltre è prioritario che gate e canale siano isolati tra loro.

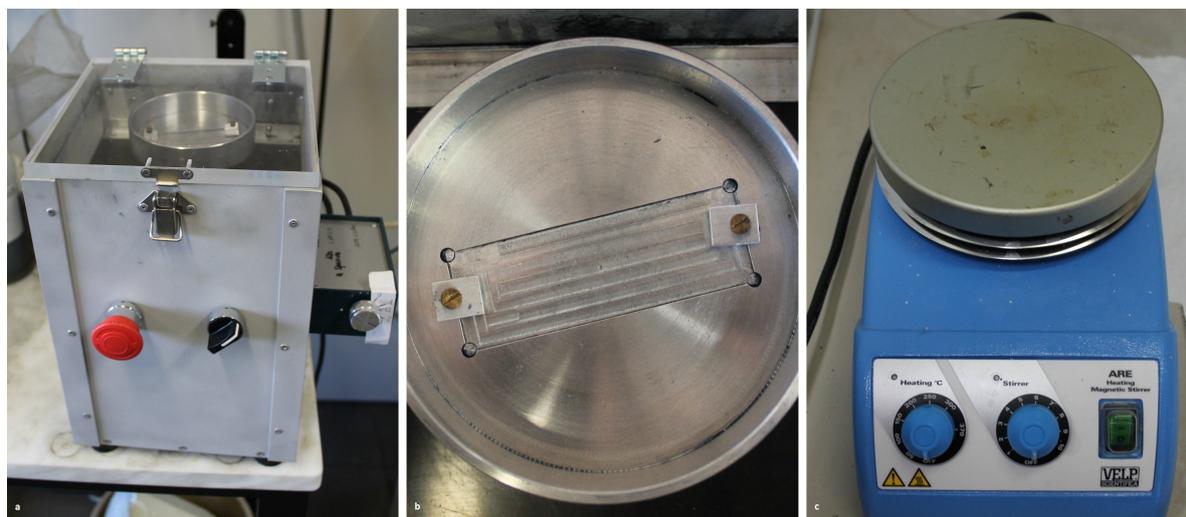


Figura 3.2: a) Spincoater; b) vano portavetrino dello spincoater con fermi; c) hot plate.

3.1.2 Applicazione della well

Si è scelto di applicare un piccolo pozzetto sopra il vetrino per poter delimitare l'area di contatto dell'OECT con la soluzione elettrolitica evitando che si espanda eccessivamente, sia per avere un eventuale parametro geometrico (area immersa in soluzione/quantità di elettrolita) per valutare la risposta in corrente.

Gli aspetti fondamentali da rispettare sono:

- il pozzetto deve essere isolante elettricamente ed impedire il passaggio della soluzione elettrolitica;
- la disposizione della well sul vetrino dev'essere tale da lasciare sufficiente area di gate e canale scoperta e da non sovrapporsi alla pasta d'argento (che rimane all'esterno del pozzetto) necessaria per i contatti con gli strumenti;
- il collante con cui si applica il pozzetto sul vetrino non deve interagire chimicamente con il film sottile né modificarne le proprietà.

Si è scelto quindi di utilizzare cornici realizzate in Polydimethylsiloxane (PDMS), un silicone gelatinoso, ricavate da fogli di PDMS di 3-4 mm di spessore e tagliate a mano a seconda dell'esigenza.

Come collante si utilizza lo stesso elastomero PDMS ancora liquido miscelato con agente indurente in proporzione 10:1. L'asciugatura del collante avviene su piastra preriscaldata a 160 °C per almeno 15 minuti.

Ciò che in conclusione viene fabbricato è mostrato schematicamente nella Figura 3.3.

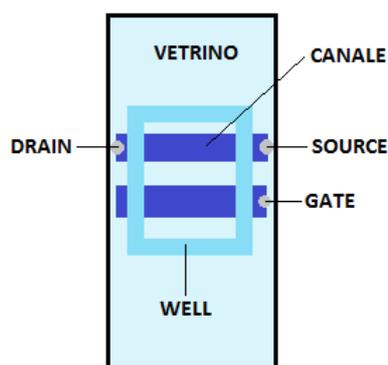


Figura 3.3: Rappresentazione schematica degli OECTs fabbricati con gate e canale in PEDOT:PSS e well in PDMS su substrato in vetro e contatti in pasta d'argento.

3.1.3 OETCs di altra fabbricazione

Altri tipi di OETCs, testati in maniera analoga a quelli autoprodotti, sono i transistori realizzati con PEDOT:PSS depositato tramite Ink-jet Printing.

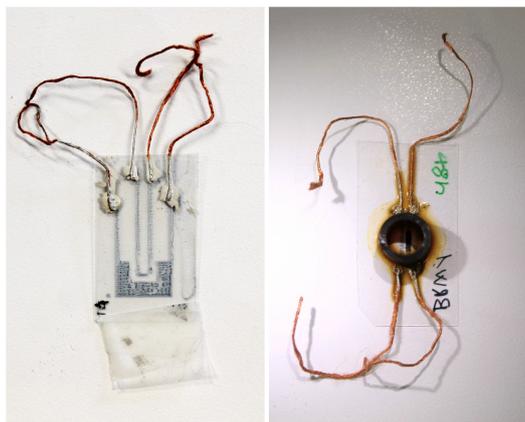


Figura 3.4: Sinistra: OECT in PEDOT:PSS depositato tramite Ink-jet printing. Si distinguono nettamente due film distinti che possono essere utilizzati a piacere come gate o come canale. I contatti di source, drain e gate sono in rame e pasta d'argento. Destra: OECT in PEDOT:PSS funzionalizzato con ferrocene e well in plastica applicata.

Come mostrato in Figura 3.4, si individuano chiaramente due aree distinte di gate e canale, di dimensioni diverse e interscambiabili tra loro. Sono stati realizzati contatti in rame e pasta d'argento per l'alimentazione tramite coccodrilli ed è stata applicata una well costituita da una sezione di un tubicino di plastica.

Il PEDOT:PSS depositato con Ink-jet è stato inoltre utilizzato come substrato conduttivo per l'elettrodeposizione di ulteriore polimero, questo però funzionalizzato alla detezione di glucosio, perciò contenente ferrocene. Si nota infatti come la well abbia assorbito gran parte del ferrocene e sia diventata di colore bronzo-rossastro, vanificando la funzionalizzazione del PEDOT:PSS e probabilmente modificando anche le specifiche elettriche del film sottile in quanto tali transistori mostravano un'altissima resistenza e pessima conducibilità, motivo per cui non verranno trattati in seguito.

3.2 Apparato sperimentale e raccolta dati

3.2.1 Misure effettuate e risposte attese

Volendo valutare il funzionamento degli OECTs nell'ottica di un loro possibile utilizzo come sensori, è importante la risposta della corrente di drain I_d al variare della tensione di drain V_d e della tensione di gate V_g applicate, sia mantenendo quest'ultima costante nel

tempo e percorrendo un intervallo di possibili V_d , sia variando V_g con step lenti e regolari a fronte di un voltaggio source-drain costante.

Per funzionare, il transistor elettrochimico necessita di una soluzione elettrolitica che connetta gate e canale. Qui è stato usato PBS (Phosphate buffered saline=tampone fosfato salino), una soluzione salina tampone che contiene cloruro di sodio, sodio fosfato e potassio fosfato.

La prima misura citata, ovvero I_d con $-1V < V_d < +0,2V$ e V_g costante, equivale a tracciare la curva caratteristica del transistor. Se eseguita per valori diversi della tensione di gate (da $-1V$ a $+1,5V$ con step di $0,5V$), ci si attenderà di vedere, per $V_d < 0$, la curva “spegnersi” lentamente, ovvero la corrente saturare a V_d sempre minori assumendo valori sempre più prossimi allo zero. Questo effetto di *cut-off* è atteso a partire da tensioni di gate positive e ci si aspetta che si intensifichi con il modulo di V_g . Il grafico di Figura 2.3 mostra l’andamento previsto. Questo tipo di misura è volto a valutare le possibilità di amplificazione di corrente del transistor e la sua integrità strutturale.

Eseguendo invece una misura di corrente in funzione del tempo e ad una tensione di drain V_d costante, si ha interesse a valutare la risposta del transistor per applicazioni di V_g sempre crescente in un intervallo da $-0,6V$ a $+1V$ con step di $0,2V$. Tra un’applicazione di V_g e l’altra si passa sempre per $V_g = 0$ e si può quindi analizzare il ΔI_d tra la corrente a $V_g = 0$ e a $V_g \neq 0$, valutando quanto la corrente di drain I_d si modifichi con l’applicazione di una tensione di gate. V_d è fissa a $0,9V$.

Inoltre si può osservare come varia il tempo necessario alla corrente per stabilizzarsi in funzione della concentrazione della soluzione elettrolitica, una volta applicato $V_g \neq 0$. Ci si aspetta che sia tanto maggiore quanto minore è la concentrazione perché gli ioni molto diluiti sono “meno reperibili” rispetto ad una soluzione concentrata. Nondimeno varia la corrente I_d ad una V_g data in funzione della concentrazione dell’elettrolita e tramite questa misura si può valutare anche tale andamento.

La curva che ci si attende è come quella mostrata in Figura 3.5, dove l’andamento della corrente per applicazioni di V_g può essere un lenta stabilizzazione progressiva o un picco con successiva *recovery* graduale a seconda della concentrazione, come spiegato nel paragrafo 2.2.3.

3.2.2 Strumentazione e set up

Per eseguire le misure illustrate nella sezione 3.2.1 si fa uso di due SourceMeter Keithley 2400.

Il set up consiste nel posizionare, tramite manopole di precisione, tre punte conduttrici sui contatti di pasta d’argento alle estremità delle strisce di film sottile ed in particolare si ha una punta, che fornirà tensione di gate V_g , ad uno dei capi del film designato come gate, che verrà così uniformemente polarizzato; una punta su un’estremità del canale a

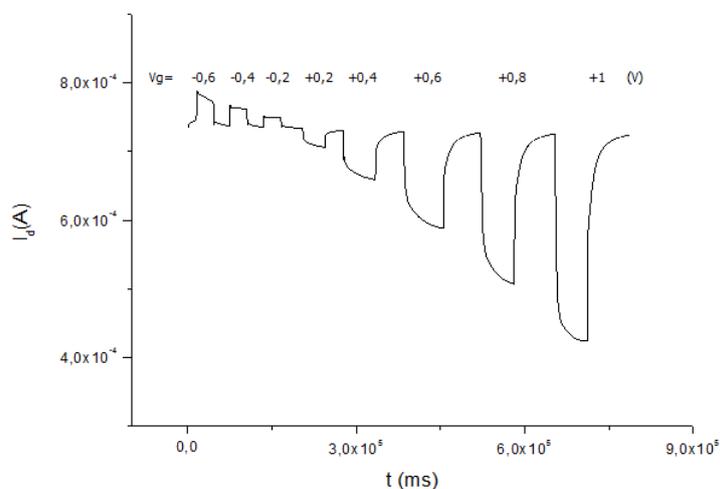


Figura 3.5: Andamento atteso per la misura della corrente I_d in funzione del tempo, con V_d costante e applicazione temporanea di $V_g \neq 0$.

cui sarà fornita tensione V_d ; la terza punta invece, collegata a terra, è in contatto con l'altra estremità del canale in modo da sottoporre le lacune mobili del polimero ad una differenza di potenziale.

Le tip così posizionate sono collegate ai due SourceMeter 2400, i quali hanno due uscite/ingressi ciascuno ed in particolare:

- primo SourceMeter: collegato alla tip di terra e alla tip che fornisce V_d ;
- secondo SourceMeter: collegato alla terra dell'altro SourceMeter e alla tip che fornisce V_g .

La Figura 3.6 mostra quanto spiegato.

Una volta eseguito il set up si può procedere a mettere la soluzione elettrolitica nella well del transistor. Con una pipetta si depositano poche gocce avendo cura di coprire tutta l'area all'interno del pozzetto e prestando attenzione a non toccare con la pipetta il semiconduttore, che altrimenti verrebbe grattato via riducendo la conducibilità del film sottile e danneggiando il transistor.

I programmi di presa dati sono sviluppati tramite LabView appositamente per fare misure di corrente a V_g o a V_d costanti e l'interfaccia utente è quella mostrata in Figura 3.7.

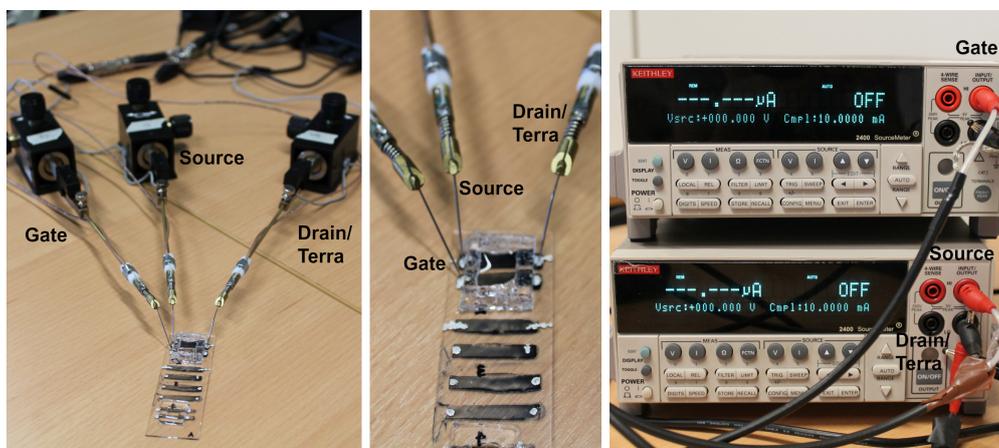


Figura 3.6: Setup delle punte conduttrici e collegamento ai due Source Meter.

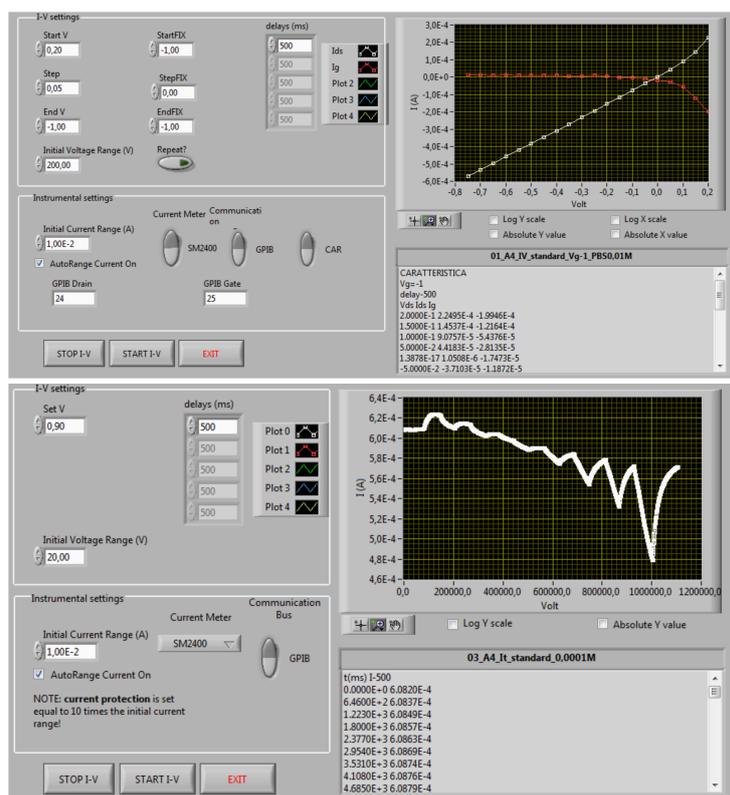


Figura 3.7: Interfacce dei programmi in LabView utilizzati per la raccolta dati. Sopra: corrente in funzione della tensione di source-drain; sotto: corrente in funzione del tempo per diverse applicazioni di V_g .

Capitolo 4

Analisi dati

4.1 OECTs con PEDOT:PSS depositato tramite spin-coating

I transistor utilizzati per le misure discusse in seguito sono mostrati in Figura 4.1.

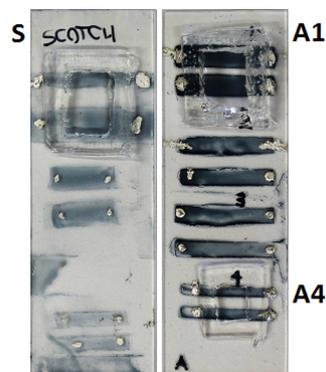


Figura 4.1: Dispositivi utilizzati. Sinistra, in alto: S. Destra, in alto: A1. Destra, in basso: A4.

La scelta di quali dispositivi utilizzare, una volta prodotta una serie di campioni, è avvenuta tramite valutazione della resistenza mostrata dal film sottile al passaggio di corrente. I dati indicati in Tabella 4.1 sono stati ottenuti a transistor vergine, prima di qualsiasi altro tipo di misura che potesse danneggiare o consumare il dispositivo. I criteri di selezione sono stati i bassi valori delle resistenze e la similitudine approssimativa dei valori misurati su gate e canale, che hanno portato alla scelta degli OECTs denominati A1 e A4; oltre a ciò si è scelto di utilizzare il transistor chiamato S per i suoi buoni valori di conducibilità, nonostante il film sia marcatamente più sottile rispetto agli altri

dispositivi, poichè già ad occhio nudo si nota una trasparenza significativa.

OECT	Componente	Resistenza
A1	canale	$(340 \pm 10)\Omega$
A1	gate	$(340 \pm 10)\Omega$
A4	canale	$(980 \pm 10)\Omega$
A4	gate	$(780 \pm 10)\Omega$
S	canale	$(4 \pm 1)k\Omega$
S	gate	$(80 \pm 10)k\Omega$

Tabella 4.1: Resistenze indicative di gate e canale di ciascun transistor utilizzato per le misure.

4.1.1 Comportamento statico in dipendenza dalla geometria

Sono ora presentate e discusse le misure eseguite come indicato nella prima parte della Sezione 3.2.1 sui tre dispositivi precedentemente introdotti. Sono state effettuate misure per diverse concentrazioni di PBS, da 0,1 M a 10^{-6} M. Si è scelto a livello rappresentativo di mostrare i dati rilevati per una concentrazione di PBS di 0,001M, ma quanto segue è applicabile anche a concentrazioni fino a due ordini di grandezza superiori o inferiori. L'analisi del comportamento dell'OECT in funzione della concentrazione dell'elettrolita sarà comunque affrontata più avanti.

Dalle Figure 4.2, 4.3 e 4.4 si nota innanzitutto come tutti e tre gli OECT rispondano come ci si attende, ovvero mostrando una corrente proporzionale alla tensione V_d applicata per V_g negativa o nulla e invece giungendo sempre più rapidamente a saturazione per tensioni di gate positive.

Inoltre si apprezza l'elevata sensibilità dei dispositivi, dato che per variazioni di mezzo Volt si ottiene una corrente fino al millesimo di Ampère, come mostra il grafico in Figura 4.3 relativamente al transistor A1.

Si vuole ora valutare l'influenza della geometria del dispositivo sulla corrente misurata per tensioni di gate costanti. In particolare è preso in analisi il ruolo dell'area di canale nelle risposte dell'OECT.

È necessario prima fare la seguente considerazione: siccome dei tre transistors utilizzati per le misure, A1 e A4 sono sullo stesso vetrino, si ha la certezza che il processo di fabbricazione sia stato esattamente lo stesso per entrambi. Considerando inoltre che, rispetto al centro del vetrino, A1 e A4 si trovano circa alla stessa distanza, si può supporre che la velocità tangenziale subita dal PEDOT:PSS durante lo spincoating, e quindi lo

I-V Transistor S

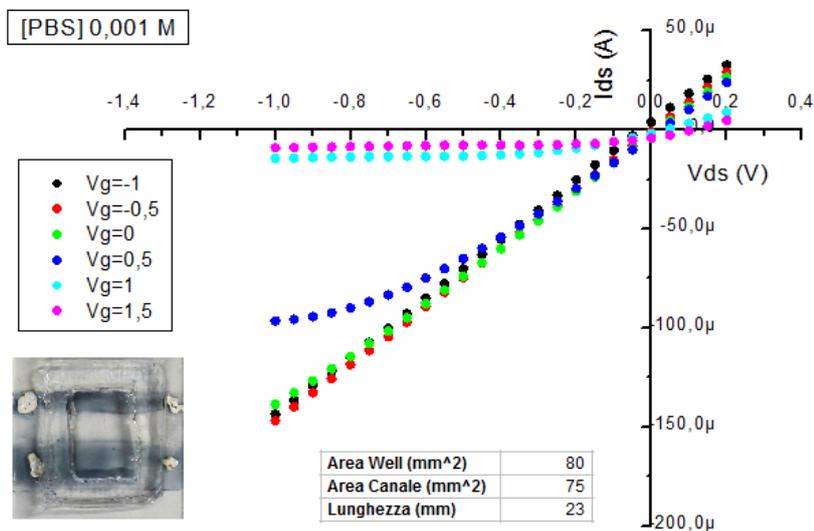


Figura 4.2: Transistor **S**: I_d in funzione di V_d a diversi valori di V_g . Foto e dimensioni del dispositivo utilizzato. Elettrolita: PBS 0,001 M.

I-V Transistor A1

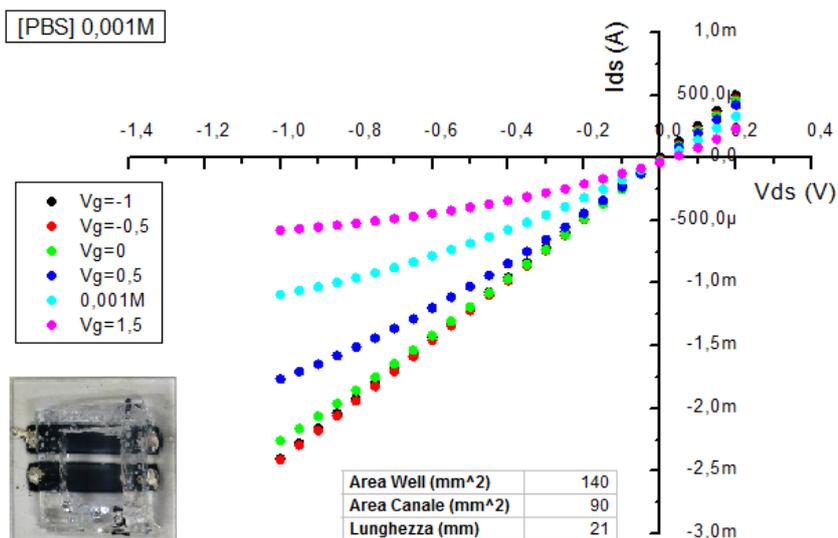


Figura 4.3: Transistor **A1**: I_d in funzione di V_d a diversi valori di V_g . Foto e dimensioni del dispositivo utilizzato. Elettrolita: PBS 0,001 M.

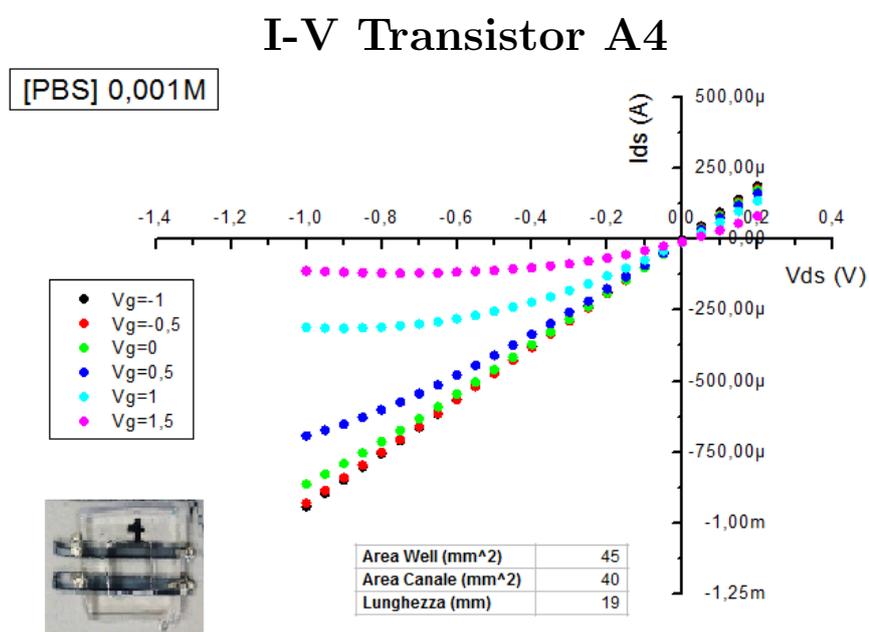


Figura 4.4: Transistor **A4**: I_d in funzione di V_d a diversi valori di V_g . Foto e dimensioni del dispositivo utilizzato. Elettrolita: PBS 0,001 M.

spessore del film, siano pressochè uguali per entrambi i dispositivi. Non si può affermare la stessa cosa per il transistor S, il quale, oltre ad essere su un supporto distinto da quello degli altri due, presenta anche ad occhio nudo tutt'altro colore: una trasparenza così diversa ed accentuata, come si nota in Figura 4.1, lascia supporre la presenza di una minor quantità di polimero e quindi una conducibilità peggiore. Questa ipotesi è confermata dai valori della corrente I_d molto inferiori in S rispetto ad A1 e ad A4, nonostante si siano lasciati invariati tutti i parametri di tensione.

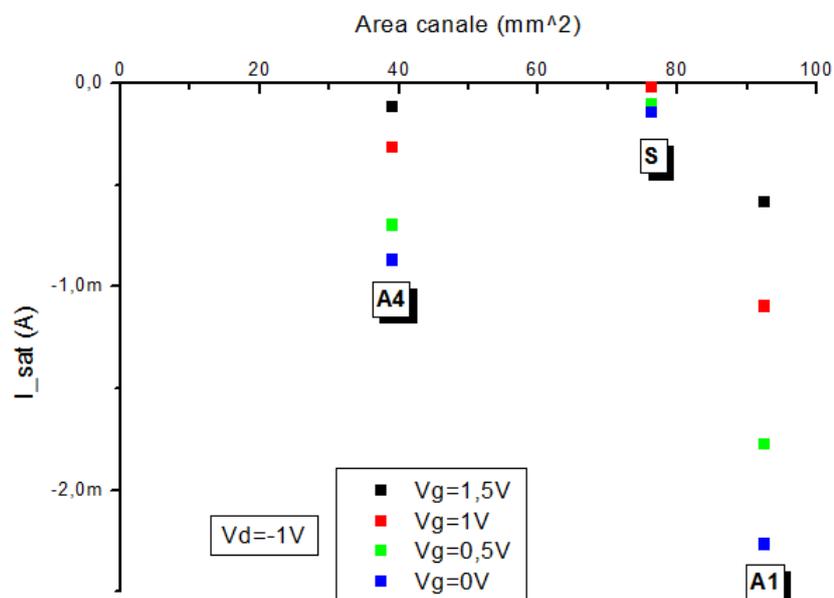


Figura 4.5: Plot di I_d a $V_d = -1V$ per diverse V_g in funzione dell'area del canale del dispositivo.

Sulla base di queste considerazioni si esclude anche un possibile confronto dell'andamento della corrente in relazione all'area del dispositivo per il transistor S, poichè gli spessori diversi dei film imporrebbero un paragone delle correnti in funzione del volume. Si assume quindi che i punti relativi al transistor S siano discostati dall'andamento che i punti di A1 e A4 lasciano supporre, come mostrato in Figura 4.5, unicamente a causa del diverso spessore del film.

Assunto ciò, si può procedere ad un'analisi dell'influenza delle dimensioni del transistor sulla corrente, valutando solamente i dispositivi A1 e A4.

Si è poco prima affermato di poter individuare in Figura 4.5 un andamento della corrente di drain I_d in funzione dell'area del canale in cui i punti relativi al transistor S non possono, a buon senso, essere inclusi. Ciò che, invece, i punti dati dai dispositivi A1

e A4 comunicano è la presenza, ragionevole per altro, di una corrente crescente in modulo all'aumentare dell'area del canale e che tende a zero per area nulla. La motivazione di ciò deriva semplicemente dalla legge di Ohm $R = \rho L/S$: dato che la resistività ρ è presunta uguale mentre il rapporto L/S (lunghezza del canale e sezione trasversale), supposto uguale lo spessore dei film, è minore in A1 rispetto ad A4 (è praticamente la metà), si ottiene in A4 una resistenza di canale R maggiore che in A1. Di conseguenza, si ha che i due grafici di Figura 4.3 e 4.4 hanno un andamento molto simile, se non che i valori raggiunti dalla corrente sono quasi dimezzati per il transistor con canale più piccolo, ovvero A4, a parità di tensioni applicate.

Valutando la saturazione, ovvero il raggiungimento di una corrente non più proporzionale alla V_d applicata, ma costante, si può notare come la corrente tenda a saturare prima in un transistor di dimensioni più piccole: si veda la linea magenta (corrispondente a $V_g = 1,5V$) in Figura 4.4 rispetto a quella di Figura 4.3. Questo a motivo di una minor quantità di ioni necessaria affinché tutte le lacune del semiconduttore (in numero minore su un film ridotto rispetto ad uno più esteso) siano rimpiazzate.

4.1.2 Comportamento statico in dipendenza dalla concentrazione

Un effetto analogo in materia di saturazione si ottiene utilizzando concentrazioni diverse di soluzione elettrolitica per lo stesso dispositivo. Come mostra il grafico di Figura 4.6, mantenendo invariata l'area del canale e aumentando la concentrazione dell'elettrolita si ha che la corrente, per una stessa V_g , satura a tensioni source-drain sempre minori in modulo visto che gli analiti presenti in prossimità del canale sono in numero sempre maggiore al crescere della concentrazione di PBS.

Come si nota da Figura 4.6, la corrente di drain per la concentrazione maggiore, 0,1M, tende a saturare immediatamente e quindi, nel range di V_d preso in considerazione, è pressochè nulla e quasi costante su tutto l'intervallo. Procedendo poi per V_d decrescente, la saturazione ritarda a presentarsi mano a mano che l'elettrolita viene diluito, fino ad ottenere, per PBS 10^{-4} M e successivi, una corrente che non satura affatto per le tensioni considerate e rimane proporzionale alla V_d applicata. Questo effetto è causa della diluizione eccessiva che comporta un numero di analiti insufficiente a saturare il canale.

4.1.3 Comportamento dinamico in dipendenza dalla concentrazione

Si vuole ora valutare la risposta degli OECTs in esame quando sottoposti ad un'analisi di tipo dinamico, ovvero seguendo la procedura illustrata nella seconda parte della sezione 3.2.1.

I-V Transistor A1 [PBS] variabile

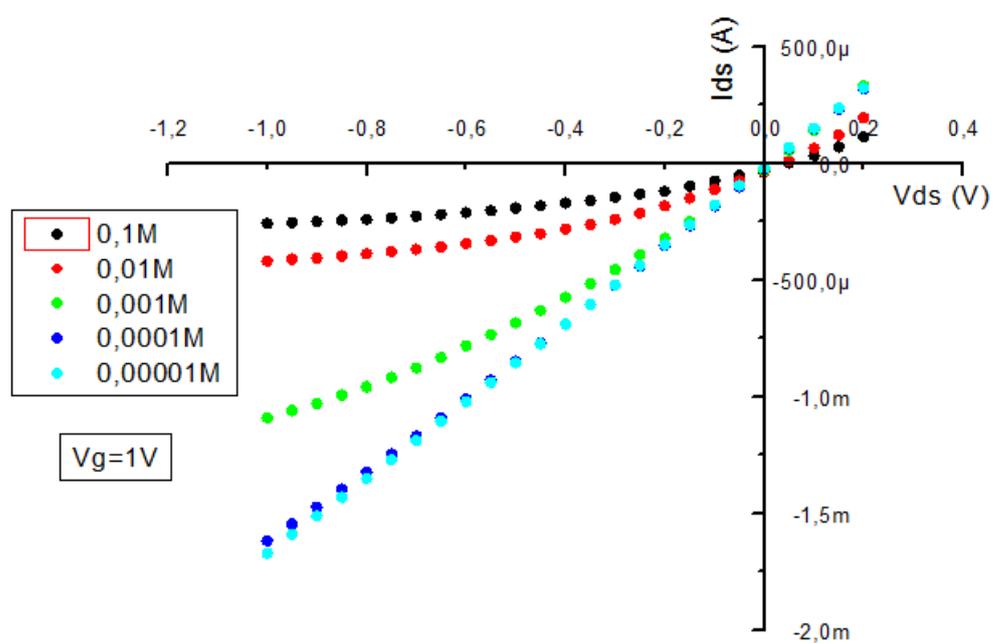


Figura 4.6: Plot della corrente I_d in funzione di V_d per $V_g = 1V$ e diverse concentrazioni (da 0,1M a 10^{-5} M) di PBS. Misure eseguite con il transistor A1.

Come si può notare comparando i grafici mostrati in Figura 4.8 con l'andamento atteso presentato in Figura 3.5, gli OEECTs su cui sono state eseguite le misure rispondono come ci si attende, con picchi di corrente superiori alla linea basale (I_d per $V_g = 0$) per tensioni di gate negative, cadute di corrente per V_g positiva e ampiezza della variazione in aumento con il modulo del voltaggio applicato al gate.

Le misure riportate in Figura 4.8 sono solo parte di quelle effettuate, che sono state svolte con diverse concentrazioni di PBS, e sono mostrate in termini esemplificativi e per una critica qualitativa del corretto funzionamento degli strumenti, in particolare degli OEECTs.

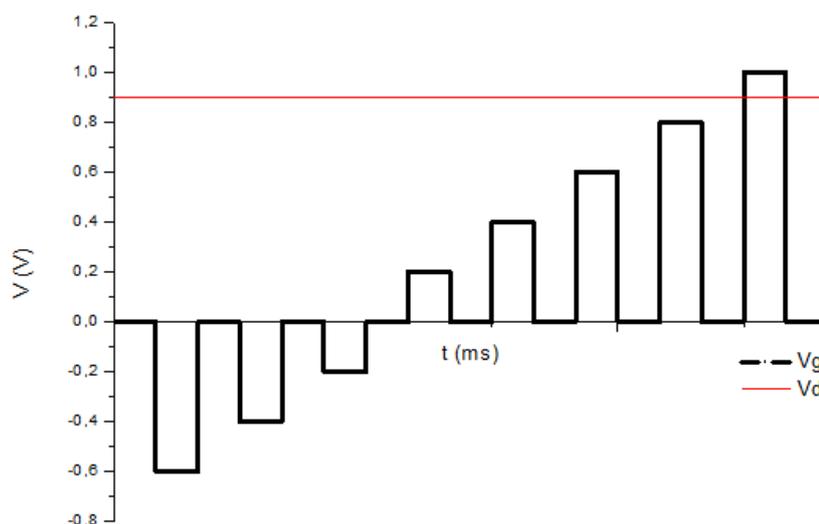


Figura 4.7: V_g e V_d applicate per ottenere le curve $I(t)$ di 4.8 e 4.10

Entrando più nel dettaglio dell'analisi dei dati, si valuta il plot in funzione della tensione di gate dell'ampiezza relativa delle variazioni di corrente, ovvero

$$\Delta I(V_g) = \frac{I_0 - I_d(V_g)}{I_0}$$

dove I_0 è la corrente per $V_g = 0$ misurata prima dell'applicazione di $V_g \neq 0$. Eseguendo un plot di questa quantità per le diverse concentrazioni dell'elettrolita, come avviene in Figura 4.9, si può valutare se e quanto il funzionamento del transistor sia influenzato dalla quantità di analita presente in soluzione. La si confronta infatti con la corrente

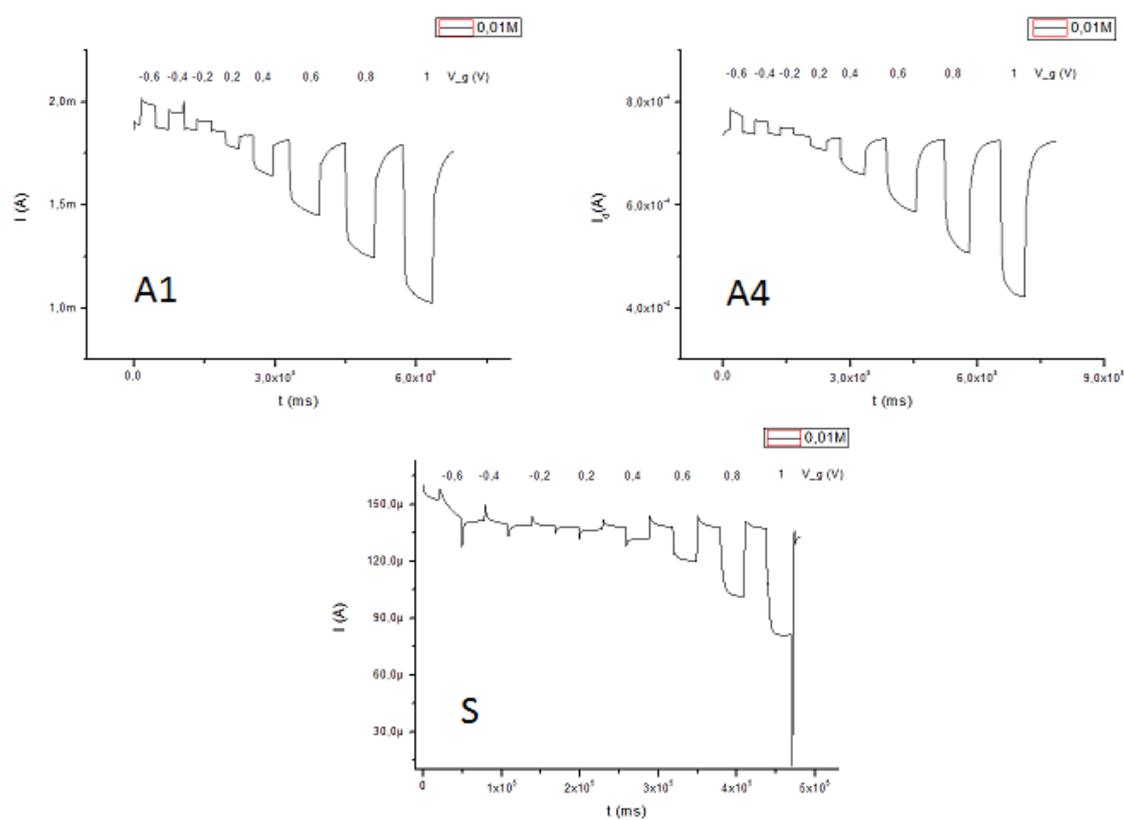


Figura 4.8: Grafici della corrente in funzione del tempo per i tre diversi dispositivi A1, A4, S. V_g applicata da -0,6V a +1V con step di 0,2V e ritorno a 0V successivamente ad ogni step. Soluzione elettrolitica: PBS 0,01M

in assenza di gate, la quale è dovuta solamente alla geometria del canale e alla tensione source drain applicata, quantità che in questa analisi rimangono invariate per tutti i dati messi a confronto.

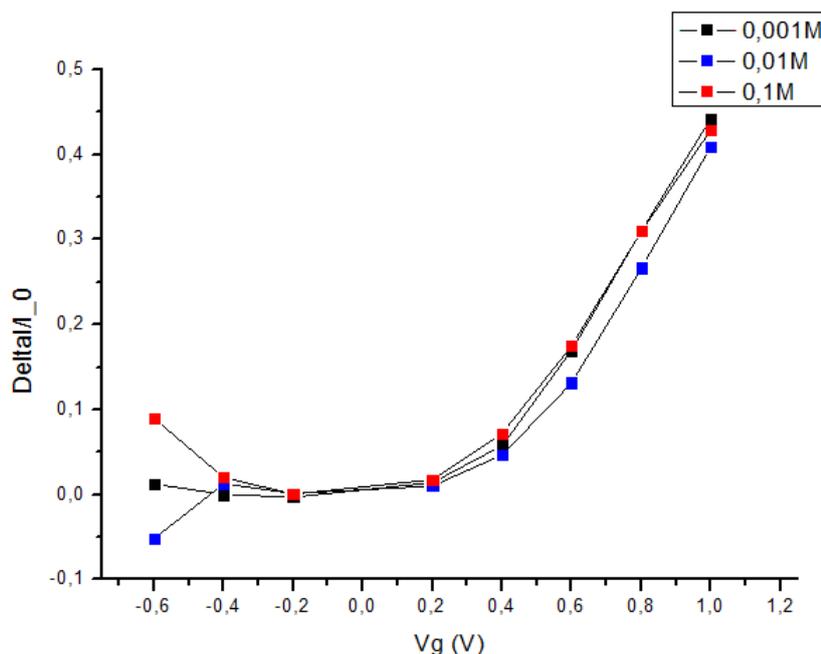


Figura 4.9: Plot di $(I_0 - I)/I_0$ in funzione di V_g per il transistor S a diverse concentrazioni della soluzione elettrolitica.

Osservando il grafico di Figura 4.9 si possono fare principalmente due considerazioni:

- Pur variando la concentrazione dell'elettrolita e quindi la quantità di cationi presenti in soluzione, la risposta relativa dell'OECT non cambia entro i limiti sperimentali. Questo comporta che il dispositivo in esame non sia sensibile alle variazioni di pH della soluzione elettrolitica tramite cui lavora. Si ricorda che si tratta di un OECT con gate e canale in PEDOT:PSS e si fa riferimento unicamente a tale dispositivo, poichè transistor elettrochimici sensibili alle variazioni di pH esistono [9].
- L'indipendenza della corrente relativa ΔI dalla concentrazione di PBS, l'elettrolita utilizzato, è un indice molto promettente per il buon funzionamento degli OECTs in PEDOT:PSS come sensori di glucosio; infatti, in presenza di una soluzione a base di PBS con concentrazione di glucosio ignota, in caso si rilevino delle variazioni della corrente relativa rispetto all'andamento della stessa misurato per solo PBS, si potranno attribuire tali variazioni al glucosio stesso, individuandone così la concentrazione.

Si noti che il primo punto di ciascuna curva è poco attendibile poichè risente degli effetti di accensione dei dispositivi.

Diluendo ulteriormente la concentrazione dell'elettrolita, si ottengono curve leggermente discostate da quelle a concentrazione maggiore, della stessa forma delle prime, ma non ordinate rispetto alla molarità. Questo dato è però poco rilevante perché, mano a mano che si diluisce la soluzione elettrolitica, aumenta il tempo necessario a far stabilizzare I_d una volta applicato V_g ; il valore della corrente utilizzato per il ΔI non è quindi del tutto preciso perchè misurato prima del raggiungimento della stabilità, ottenendo dati sottostimati.

L'ultima considerazione sui dati ottenuti è da farsi valutando il comportamento dinamico di un OECT al variare della concentrazione della soluzione elettrolitica. Le misure presentate sono state effettuate con concentrazioni che spaziano da 10^{-1}M a 10^{-6}M a distanza di potenze di dieci. In Figura 4.10 sono riportati i grafici relativi al transistor A1, con diminuzione progressiva della concentrazione della soluzione elettrolitica. Si possono fare le seguenti osservazioni:

Shape dei picchi Come commentato a livello teorico nella Sezione 2.2.3, si può notare come, al diminuire della concentrazione dell'elettrolita, l'andamento della corrente per applicazioni di V_g negative passi progressivamente dall'essere di tipo "picco e assestamento" ad avere una crescita (o decrescita, per $V_g > 0$) graduale fino al raggiungimento di un valore stabile.

Questo cambiamento del tipo di risposta in corrente è indice, nel primo caso, della prevalenza del tempo di risposta elettronico τ_e rispetto a quello ionico τ_i , viceversa nel secondo caso. Come atteso, la presenza di cationi in numero maggiore in soluzione comporta una conduzione maggiore da parte dell'elettrolita, il quale, subendo una polarizzazione negativa da parte del gate, attrae le lacune fuori dal canale tramite l'interfaccia film-elettrolita, producendo come effetto un aumento dell'estrazione di lacune dal source. Ciò genera un picco acuto di corrente che si ristabilisce dopo poco tempo per effetto del flusso di cationi dall'elettrolita al canale.

A parità di concentrazione, questo effetto si attenua con il crescere della tensione di gate. Allo stesso modo, diminuendo la concentrazione di PBS, l'estrazione di lacune all'interfaccia film-elettrolita è meno rapida vista la minor conducibilità della soluzione, pertanto il flusso di elettroni prevale più rapidamente e a tensioni di gate minori.

Tempo di stabilizzazione Con tempo di stabilizzazione si intende il tempo necessario affinché la corrente assuma un valore pressochè costante a seguito dell'accensione del gate. Tale tempo aumenta in concomitanza di due fattori: tensione di gate

crescente e concentrazione di elettrolita calante. Se la dipendenza da V_g è qualitativamente difficile da notare perchè minima, visto che si rimane comunque in un range ristretto di valori di tensione, l'influenza della concentrazione è ben più evidente: considerando principalmente le diminuzioni di corrente corrispondenti alle V_g maggiori, si nota come si abbia una curva sempre più appuntita al calare della molarità. Questo significa che, pur lasciando trascorrere approssimativamente lo stesso tempo tra l'accensione e lo spegnimento del gate ad ogni sua applicazione (dai 30 secondi ai 2-3 minuti), I_d arrivi a stabilizzarsi per la soluzione 0,1 M, quindi la curva giunga all'istante di switch on-off con andamento praticamente orizzontale, mentre, al diminuire della concentrazione, I_d abbia una pendenza sempre più verticale al momento dello spegnimento del gate, mostrando la necessità di un tempo sempre maggiore per stabilizzarsi.

Questo effetto può essere spiegato considerando che la minor densità di cationi in soluzione comporta un numero di ioni inferiore nelle dirette vicinanze dell'interfaccia canale-elettrolita. Pertanto per reperire gli ioni necessari a far stabilizzare la corrente bisogna attendere l'arrivo di quelli più distanti e questa operazione richiede ovviamente più tempo.

Tempo di risposta alla tensione di gate Se si considera la rapidità con cui la corrente varia (principalmente come *cala*, perchè l'effetto è significativo per tensioni di gate positive) in funzione del tempo, si noterà che, appena viene acceso il gate, per concentrazioni alte la corrente crolla repentinamente, mentre a concentrazioni inferiori procede tracciando una curva a derivata finita e via via minore in modulo. Questo significa che l'effetto della tensione di gate, la quale si propaga tramite l'elettrolita, sulle lacune del canale è ritardato dalla minor concentrazione di ioni in soluzione, che sono a tutti gli effetti le cariche mobili del ponte elettrochimico tra gate e canale. La ragione di ciò è che un elettrolita a bassa concentrazione rappresenta un'alta resistenza al passaggio di corrente, comportando una maggior caduta di potenziale lungo la soluzione elettrolitica rispetto a casi con concentrazioni più elevate. Pertanto, a basse molarità, la tensione effettiva di cui risentono i cationi vicini all'interfaccia canale-elettrolita è molto minore rispetto a quella di gate applicata e ciò giustifica i tempi di risposta lenti.

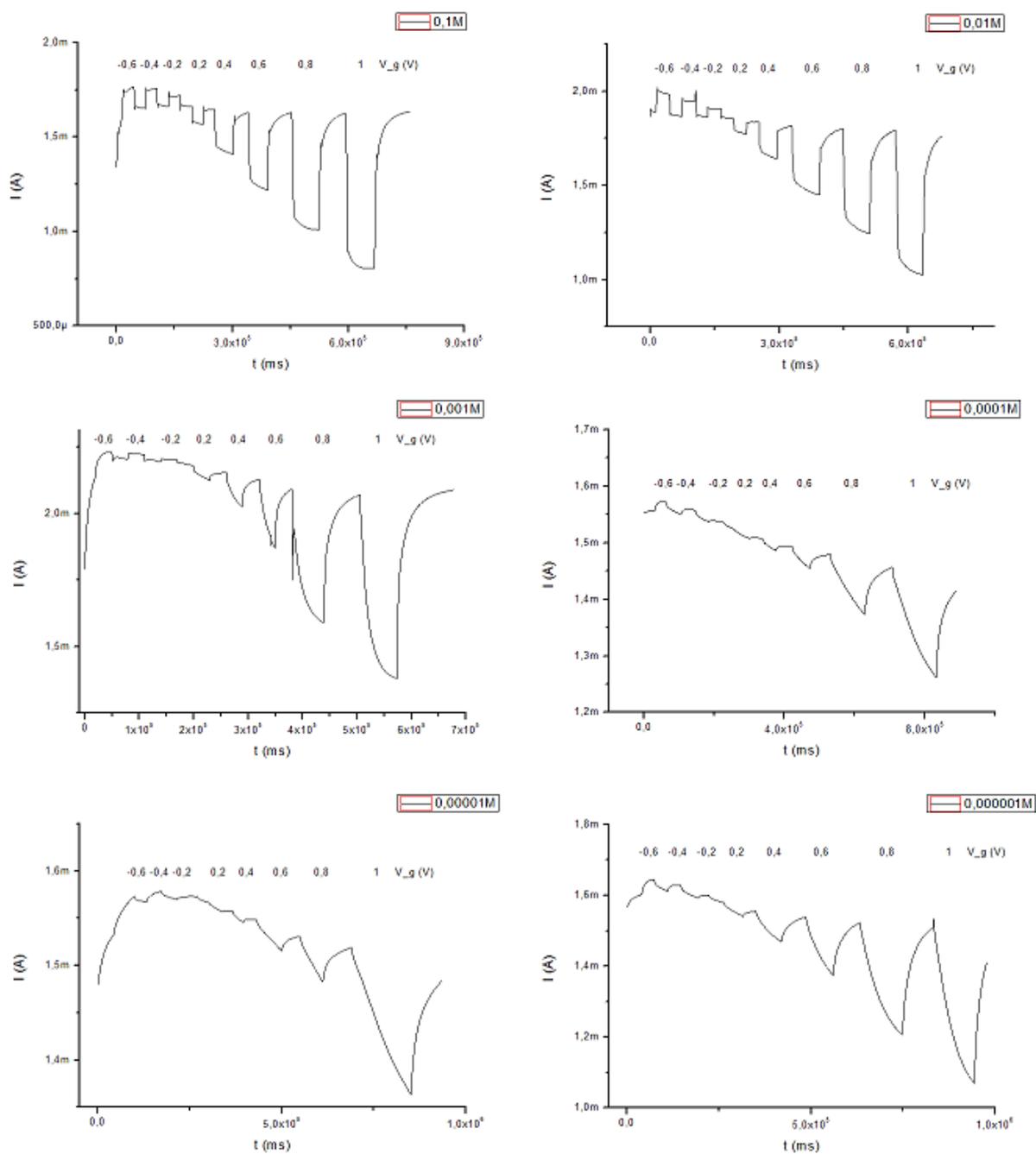


Figura 4.10: $I_d(t)$ per concentrazioni decrescenti dell'elettrolita dell'OECT **A1**. Da sinistra a destra e dall'altro al basso: PBS da 10^{-1} M a 10^{-6} M variando di un fattore 10.

Conclusioni

La presente tesi si è occupata di transistori elettrochimici organici (OECTs) composti da film sottili di PEDOT:PSS e del loro possibile utilizzo come sensori. Volendo valutare la risposta in corrente di tali dispositivi sotto varie condizioni e avendo lo scopo di capire se una base in PBS (Phosphate buffered saline) per la soluzione elettrolitica contenente la molecola da rilevare tramite il sensore fosse opportuna, sono state eseguite misure amperometriche variando con diverse combinazioni tensioni di gate V_g e source-drain V_d , area del canale e concentrazione dell'elettrolita.

Il primo tipo di misura consiste nel valutare la corrente di drain I_d in funzione della tensione applicata ai capi del canale V_d per diverse tensioni di gate V_g . La risposta attesa, che prevedeva un andamento lineare della corrente in funzione di V_d per gate negativo o nullo ed un progressivo spegnimento del dispositivo per V_g positiva crescente, con correnti che giunge a saturazione per V_d negative sempre minori in modulo e assume un valore sempre più basso, è stata pienamente verificata. Inoltre, effettuando questa rilevazione su campioni diversi con una concentrazione di elettrolita costante, si sono potute avanzare considerazioni sull'influenza dell'area del canale sulla corrente, che hanno portato a classificare il comportamento dei dispositivi, per spessori del film sottile confrontabili, concorde con la legge di Ohm $R = \rho L/S$. Se invece l'area del canale è mantenuta costante e si valuta la dipendenza della corrente dalla concentrazione dell'elettrolita, si osserva come la saturazione di cui detto prima si verifichi soltanto per le concentrazioni più elevate, mentre le soluzioni maggiormente diluite tendano a non aver influenza sulla corrente di drain.

Il secondo set di misure è stato invece effettuato mantenendo costante V_d e variando la tensione di gate tra 0V e un valore progressivo nell'intervallo -0,6/+1V. La corrente misurata allo scorrere del tempo ha un andamento come atteso, con variazioni dalla corrente per $V_g=0$ positive per gate negativo e viceversa, mostrando un'ampiezza di tale discostamento crescente con il modulo della tensione applicata. La forma stessa dei picchi concorda con le previsioni teoriche e conferma la validità dell'ipotesi che il processo

sia dato dalla concomitanza di un flusso ionico nell'elettrolita e un flusso elettronico nel canale, i quali generano una risposta in corrente che risulta essere una combinazione lineare dei singoli effetti di questi due moti di cariche. Se, per finire, si considera l'ampiezza normalizzata della variazione di I_d rispetto alla corrente in assenza di gate, si ottiene una curva in funzione di V_g che non dipende dalla concentrazione della soluzione elettrolitica utilizzata e si può concludere che, sebbene il dispositivo non sia sensibile alle variazioni di pH, il PBS sia però un'ottima base per soluzioni contenenti la molecola o il composto oggetto di sensing in quanto non contribuisce alle variazioni della risposta in corrente.

L'utilizzo degli OEECTs come sensori è pertanto possibile, a seguito della funzionalizzazione del PEDOT:PSS per consentirgli di reagire adeguatamente con la molecola desiderata disciolta in PBS, ottenendo una risposta in corrente molto ben amplificata da questi dispositivi di facile ed economica produzione, semplice funzionamento e basso voltaggio di alimentazione.

Bibliografia

- [1] W. R. Salaneck et al. *Electronic structure of conjugated polymers: consequence of electron-lattice coupling*. Physics Reports 319 (1999) 231-251.
- [2] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Loevenich, U. Merker, K. Reuter. *PEDOT: Principles and Applications of Intrinsically Conductive Polymer*. CRC Press, 2011
- [3] A. J. Heeger. *Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials*. Reviews of Modern Physics, Volume 73, July 2001
- [4] M. J. Winokur. *Structural studies on conducting polymers*. Handbook of Conducting Polymers, Second Edition; Marcel Dekker. Inc.
- [5] Y. Wang. *Research progress on a novel conductive polymer - poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)*. J. Phys.: Conf. Ser., 152:012023, 2009
- [6] F. C. Krebs *Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques*. Solar Energy Materials & Solar Cells 93(2009)394412
- [7] O. Yaghmazadeh, F. Cicoira, D. A. Bernards, S. Y. Yang, Y. Bonmassieux, G. G. Malliaras. *Optimisation of Organic Electrochemical Transistors for Sensor Application*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics 2011, 49, 34-39
- [8] D. A. Bernards, G. G. Malliaras. *Steady-State and Transient Behavior of Organic Electrochemical Transistors*. Adv. Funct. Mater. 2007, 17, 3538-3544
- [9] J. T. Mabeck, G. G. Malliaras. *Chemical and biological sensors based on organic thin-film transistors*. Anal Bioanal Chem (2006) 384: 343353
- [10] N. Y. Shim, D. A. Bernards, D. J. Macaya, J. A. DeFranco, M. Nikolou, R. M. Owens and G. G. Malliaras. *All-Plastic Electrochemical Transistor for Glucose Sensing Using a Ferrocene Mediator*. Sensors 2009, 9, 9896-9902