

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

Scuola di Scienze  
Corso di Laurea in Fisica

## Studio di transistor elettrochimici e loro applicazioni

Relatore:  
Prof.ssa Beatrice Fraboni

Presentata da:  
Francesco Decataldo

Correlatore:  
Dott. Marco Marzocchi

Sessione II  
Anno Accademico 2013/2014

*A mia zia, Maria Angela Decataldo*

# Indice

RIASSUNTO .....	4
INTRODUZIONE .....	5
<b>1 POLIMERI CONDUTTIVI E PEDOT .....</b>	<b>6</b>
1.1 POLIMERI CONDUTTIVI .....	6
1.2 PEDOT.....	7
1.2.1 Sintesi e polimerizzazione del PEDOT e derivati dal monomero EDOT .....	8
1.2.2 Proprietà del PEDOT.....	9
1.2.3 Applicazioni.....	9
1.3 PEDOT:PSS.....	10
1.3.1 Deposizione PEDOT:PSS .....	10
<b>2 BIOELETTRONICA ORGANICA .....</b>	<b>12</b>
2.1 ELETTRONICA ORGANICA E BIOLOGIA .....	12
2.2 PROPRIETÀ DELLA BIOELETTRONICA ORGANICA .....	13
2.3 POSSIBILI USI E APPLICAZIONI DEI MATERIALI ELETTRONICI ORGANICI.....	13
2.3.1 Elettrodi.....	13
2.3.2 Biosensori.....	14
2.3.3 Controllo di eventi biologici: crescita cellulare .....	14
2.3.4 Diffusione dei farmaci.....	15
2.3.5 Protesi, microfluidica e altre applicazioni.....	16
<b>3 TRANSISTOR ELETTRONICI ORGANICI (OECTS).....</b>	<b>18</b>
3.1 STRUTTURA .....	18
3.2 FUNZIONAMENTO .....	19
3.2.1 Comportamento statico .....	20
3.2.2 Comportamento dinamico.....	21
3.2.3 Confronto con un Field Effect Transistor .....	23
3.3 PEDOT:PSS NEGLI OECT .....	24
3.3.1 Meccanismi di funzionamento.....	24
3.3.2 Applicazioni.....	26
<b>4 MATERIALI E METODI .....</b>	<b>29</b>
4.1 FABBRICAZIONE OECTS.....	29
4.1.1 Deposizione del PEDOT:PSS.....	29
4.1.2 Applicazione della well e inserimento dell'elettrolita.....	30
4.1.3 Funzionalizzazione con il ferrocene .....	32
4.2 APPARATO SPERIMENTALE E RACCOLTA DATI.....	33
4.2.1 Misure effettuate .....	33
4.2.2 Misure su probe station .....	35
4.2.3 Misure con potenziostato ed elettrodo di riferimento .....	37

<b>5 ANALISI DATI .....</b>	<b>39</b>
5.1 CARATTERIZZAZIONE DEI TRANSISTOR A DIVERSE CONCENTRAZIONI DI PBS.....	39
5.2 CONTROLLO DELLA STABILITÀ NEL TEMPO DEI TRANSISTOR A DISTANZA DI UN MESE .....	43
5.3 RISPOSTA AL GLUCOSIO DEL TRANSISTOR FUNZIONALIZZATO CON FERROCENE .....	45
<b>CONCLUSIONI .....</b>	<b>48</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>49</b>

# Riassunto

In questa tesi, utilizzando le particolari proprietà del polimero conduttivo poli(3,4-etilenediossiofene) drogato con polistirene sulfonato, o PEDOT:PSS, sono stati realizzati dei transistor elettrochimici organici (OECTs), in cui il gate e canale source-drain sono stati realizzati depositando su substrato di vetro film sottili di questo polimero. I dispositivi realizzati sono stati caratterizzati, per comprenderne meglio le funzionalità e le proprietà per possibili applicazioni future, in particolare come sensori di glucosio.

Il PEDOT:PSS è uno dei materiali più studiati per applicazioni della bioelettronica in virtù della sua grande stabilità chimica e termica, della reversibilità del suo processo di drogaggio, della grande conducibilità e delle sue proprietà elettrochimiche, nonché della sua attività in un vasto range di pH. Vengono trattate nell'elaborato anche le tecniche di deposizione di questo polimero per la creazione di film sottili, necessari per le varie applicazioni nell'ambito della bioelettronica organica, la quale si propone di unire la biologia e l'elettronica in un mutuale scambio di informazioni e segnali. Questa interazione si sta verificando soprattutto nel campo sanitario, come si può evincere dagli esempi riportati nella trattazione. Si conclude la parte teorica con una descrizione degli OECTs: viene spiegata la loro struttura, la capacità di connettere conducibilità ionica ed elettronica e il loro funzionamento, inserendo anche un confronto con i FET ("Field Effect Transistor"), per agevolare la comprensione dei meccanismi presenti in questi strumenti.

Per la parte sperimentale si presenta invece una descrizione dettagliata dei procedimenti, degli strumenti e degli accorgimenti usati nel fabbricare i transistor sui quali si è lavorato in laboratorio, riportando anche una piccola esposizione sulle principali misure effettuate: curve caratteristiche I-V, transcaratteristiche e misure di corrente nel tempo sono le principali acquisizioni fatte per studiare i dispositivi. È stata studiata la diversa risposta degli OECTs al variare della concentrazione di PBS in soluzione, mostrando un generale rallentamento dei processi e una diminuzione della capacità di modificare la corrente source-drain al calare della concentrazione. In seguito, è stato effettuato un confronto tra transistor appena fatti e gli stessi analizzati dopo un mese, osservando una riduzione della corrente e quindi della conducibilità, seppur senza una modifica qualitativa delle curve caratteristiche (che mantengono il loro andamento). Per quanto riguarda la possibilità di usare questi dispositivi come sensori di glucosio, si introduce uno studio preliminare sulla risposta di un transistor, il cui gate è stato funzionalizzato con ferrocene, alla presenza di glucosio e glucosio ossidasi, un enzima necessario al trasferimento di elettroni, nella soluzione elettrolitica, seppur con qualche difficoltà, per via della mancanza di informazioni sui parametri da utilizzare e il range in cui compiere le misure (tuttora oggetto di ricerca).

# Introduzione

Questa tesi tratta della fabbricazione e del funzionamento dei transistor elettrochimici organici (OEETs) composti da film sottili di poli(3,4-etilenediossiofene), drogato con acido polistirene sulfonato, o PEDOT:PSS. Si inizia anche uno studio preliminare sui transistor funzionalizzati con ferrocene, al fine di utilizzarli come sensori di glucosio.

L'elaborato inizia con una sezione dedicata ai polimeri conduttivi organici, il cui studio si è sviluppato negli ultimi decenni del ventesimo secolo e ha attratto numerosi scienziati, in virtù della loro facile processabilità, della produzione a basso costo, della stabilità dello stato conduttivo e della possibilità di interfacciare la biologia con i dispositivi elettronici. Questo è l'argomento che viene presentato nel secondo capitolo della tesi, dove si tratta la bioelettronica organica. L'idea di usare segnali elettrici per interagire con sistemi biologici, che ha come pioniere Luigi Galvani con i suoi esperimenti, ci ha aiutato negli anni ad avere intuizioni riguardo ai diversi meccanismi di trasmissione dei segnali negli organismi viventi e ci ha conferito vari strumenti terapeutici importanti. In particolare, sono qui riportate diverse applicazioni nelle quali i dispositivi organici possono essere impiegati, in prevalenza nell'ambito sanitario.

Tra i polimeri conduttivi prevale il PEDOT, che presenta accessibilità d'uso, ottima stabilità nello stato drogato, mantiene l'attività in un vasto range di pH ed ha una alta conduttività, ma non è solubile in acqua. Questo problema è stato risolto disperdendo il polimero con acido polistirene sulfonato (PSS). Le proprietà di questo composto sono molto promettenti e ancora oggetto di studio, soprattutto per il vasto range di applicazioni tecniche, per le quali però necessita della deposizione su substrato. Alcune di queste tecniche che consentono la creazione di strati di PEDOT:PSS vengono perciò riportate nell'elaborato.

E' nella terza sezione che si arriva a parlare in modo esauriente degli OEETs: qui se ne descrive la struttura, il funzionamento nei regimi statico e dinamico, li si confronta con i più conosciuti FETs ("field effect transistors") e si introducono idee sugli usi futuri di questi dispositivi, soprattutto come sensori di analiti. Tra questi spicca la possibilità di creare dei sensori di glucosio, funzionanti tramite la saliva, che permetterebbero un facile controllo del livello del glucosio nel sangue dei diabetici in un modo non invasivo, né stressante.

Nel capitolo 4 vengono riportate le procedure utilizzate per creare i transistor che sono stati utilizzati per le misure sperimentali: si tratta la deposizione del PEDOT:PSS su vetrino tramite spin coating, l'applicazione della well per delimitare l'area dove si inserisce l'elettrolita e la funzionalizzazione con ferrocene. Come elettrolita si utilizza il PBS ("phosphate buffer solution", soluzione tampone fosfato), che libera in soluzione sia ioni positivi che negativi, che servono per controllare la conducibilità del canale attraverso l'applicazione di una tensione di gate. Si passa infine ad una panoramica delle misure effettuate, degli apparati sperimentali utilizzati e degli accorgimenti presi durante l'acquisizione dei dati.

Si conclude l'elaborato con l'analisi dati, divisa in tre paragrafi: nel primo si riportano le curve del transistor per diverse concentrazioni di PBS, nel secondo si verifica la funzionalità di un transistor a distanza di un mese dalla sua fabbricazione e si finisce con un accenno alla modifica della conducibilità e della corrente che si osservano in un transistor il cui gate è stato funzionalizzato con ferrocene se vengono inseriti in soluzione glucosio e glucosio ossidasi, un enzima che ne catalizza il trasferimento di elettroni.

# Capitolo 1

## Polimeri conduttivi e PEDOT

### 1.1 Polimeri conduttivi

Secondo la definizione IUPAC, con il termine polimero si intende:

“Una molecola con massa molecolare relativamente alta, la cui struttura è essenzialmente data da una ripetizione multipla di unità che derivano da composti di massa molecolare relativamente bassa”.

Quindi un polimero è in pratica una macromolecola composta da una catena di unità ripetitive, chiamate monomeri, attaccati tra loro da legami covalenti lungo la “spina dorsale del polimero”(polymer backbone), formatasi attraverso il processo chimico di polimerizzazione. [1]

Da quando Shirakawa e collaboratori scoprirono che il poliacetilene può raggiungere alte conduttività elettriche, il campo dei polimeri conduttivi attrasse l'interesse di migliaia di scienziati. Molti sforzi di ricerca di industrie, accademie e governi furono diretti verso lo sviluppo di materiali con applicazioni stabili nello stato conduttivo, facilmente processabili e relativamente semplici da produrre a basso costo. [2] Allo scopo di usare questi polimeri per la produzione di strumenti elettronici per la misura di parametri biologici, di particolare interesse sono i polimeri organici conduttivi, dove il termine organico implica la presenza di una catena composta principalmente da atomi di carbonio.

Per quanto riguarda la conduttività, invece, essa è una caratteristica che si presenta solamente nei polimeri coniugati, a differenza di quelli saturi, che sono isolanti. Nonostante l'atomo di carbonio alla base della struttura organica del polimero abbia una struttura elettronica del 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 dei polimeri saturi, come il polietilene, tutti gli elettroni di valenza sono usati in legami covalenti di tipo  $\sigma$  (ibridizzazione del carbonio di tipo  $2p^3$ ). Perciò, il gap energetico tra la banda di valenza e quella di conduzione è molto largo e il materiale mostra proprietà tipicamente isolanti. Nei polimeri coniugati viene formato un sistema  $\pi$  lungo la spina dorsale del polimero. Gli atomi di carbonio coinvolti nella formazione del polimero formano, in genere, due o tre legami  $\sigma$  con gli atomi vicini (l'ibridizzazione del carbonio è del tipo  $sp$  o  $sp^2$ , rispettivamente) e l'orbitale p rimanente, generalmente descritto come orbitale  $p_z$ , crea una sovrapposizione di tipo  $\pi$  con l'orbitale dell'atomo più vicino con la stessa ibridizzazione. Alcuni dei polimeri coniugati più comuni sono mostrati in Figura 1.1. Similmente ai semiconduttori inorganici, come il silicio, i polimeri coniugati mostrano basse conduttività nel loro stato originario (puro). Dato che sono molecole organiche però, esiste una grande varietà di modi per introdurre cariche in questi materiali e cambiarne le proprietà elettroniche, che vedremo brevemente in seguito. Questo processo è detto drogaggio, termine originario della fisica dello stato solido che indica l'introduzione di impurità nel reticolo e quindi un cambiamento nella struttura elettronica dello stesso; esso porta alla creazione di nuovi stati elettronici, trasformando il materiale da semiconduttivo a conduttivo, e si riferisce ad una reazione chimica di riduzione o ossidazione. Il drogaggio comporta spesso l'utilizzo di elementi droganti, necessari per introdurre cariche nella catena polimerica, i quali possono essere di tipo n, ovvero donatori di elettroni (agenti riducenti), o di tipo p, accettori di elettroni (agenti ossidanti).

Di questi tempi il termine polimero conduttivo è usato nella letteratura scientifica con due significati diversi: polimeri conduttivi *estrinseci*, realizzati mescolando additivi elettricamente conduttivi (come fibre metalliche o carbone nella sua modifica in grafite) con polimeri non conduttivi, e polimeri conduttivi *intrinseci*, realizzati introducendo cariche elettriche chimicamente o elettrochimicamente in un polimero coniugato. [3]

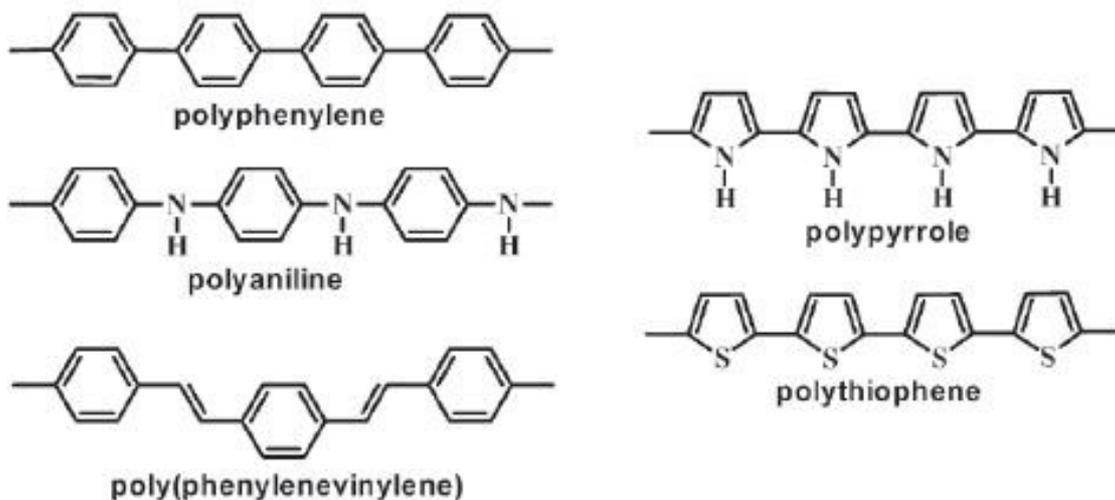


Figura 1.1: Struttura chimica dei polimeri coniugati selezionati.

Si possono infine elencare e descrivere qualitativamente i principali tipi di drogaggio: drogaggio chimico, dove il trasferimento della carica del drogante al reticolo polimerico avviene tramite una reazione redox; drogaggio elettrochimico, che prevede l'uso di un elettrodo polarizzato per fornire la carica, ovvero un flusso di ioni da (o verso) l'elettrolita circostante, per la reazione di redox al polimero; drogaggio tramite reazione acido-base, dove una reazione acido-base porta ad un processo di redox interno al polimero e da come risultato uno stato metallico; fotodrogaggio, nel quale il polimero è ossidato e ridotto tramite fotoassorbimento e conseguente separazione di cariche (creazione coppie lacuna-elettrone e separazione in portatori liberi); iniezione di carica, che comporta l'iniezione di elettroni e lacune attraverso un contatto metallico. [4]

## 1.2 Pedot

Durante la seconda metà del 1980, gli scienziati dei laboratori di ricerca Bayer AG in Germania svilupparono un nuovo derivato del politiofene, Poli(3,4-etilenediossitiufene) (PEDOT). [3]

Il PEDOT è un polimero coniugato intrinsecamente conduttivo, insolubile, composto da una catena di monomeri di 3,4-etilenediossitiufene (EDOT), come mostra la Figura 1.2.

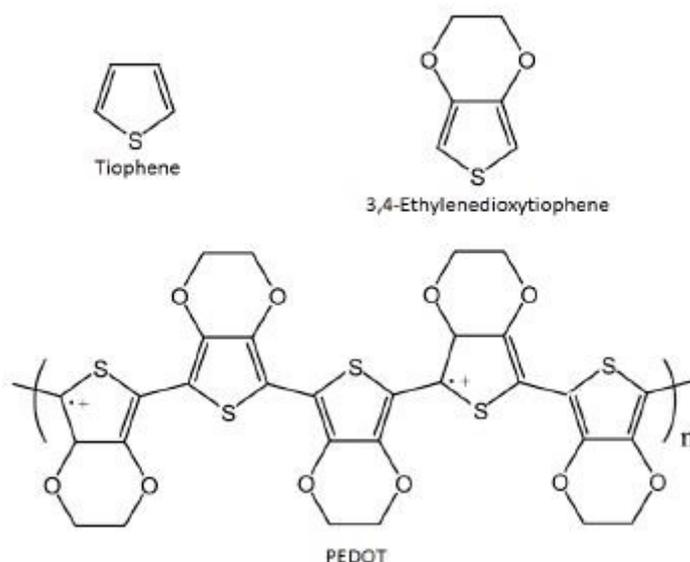


Figura 1.2: La struttura chimica di tiofene, 3,4-etilenediossitiolfene (EDOT) e poli(3,4-etilenediossitiolfene) (PEDOT). I polaroni positivi sono indicati sulla struttura del tiofene. [5]

### 1.2.1 Sintesi e polimerizzazione del PEDOT e derivati dal monomero EDOT

La sintesi del PEDOT può essere divisa in tre diversi tipi di reazioni di polimerizzazione: [2]

- Polimerizzazione chimica ossidativa di monomeri basati sull'EDOT:** in questo caso possono essere usati diversi metodi e ossidanti. Il metodo classico usa agenti ossidanti quali il  $\text{FeCl}_3$  o  $\text{Fe}(\text{OTs})_3$  e permette di ottenere un composto nero, infusibile ed insolubile di PEDOT, difficoltoso da caratterizzare, ma che può produrre film supportati da substrati con proprietà elettriche e ottiche potenzialmente utili. Un secondo metodo di polimerizzazione dell'EDOT è stato riportato da Leeuw e collaboratori: utilizzando  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OTs})_3$  ad alte temperature con imidazolo come base, si otteneva un film di PEDOT nero, insolubile ed infusibile che esibiva conduttività fino a 550 S/cm. Il terzo metodo di polimerizzazione per l'EDOT è la sintesi BAYTRON P. Questo compie la polimerizzazione dell'EDOT in una soluzione di polielettrolita acquoso (in genere PSS, acido polistirene sulfonato) usando  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  come agente ossidante. Questa reazione, a temperatura ambiente, porta ad una dispersione di PEDOT/PSS blu scuro nello stato liquido, che è disponibile commercialmente dalla Bayes AG sotto il nome di BAYTRON P. Un aspetto interessante di quest'ultimo è che, dopo essersi asciugato, il rimanente film di PEDOT/PSS è altamente conduttivo, trasparente, meccanicamente resistente e insolubile nei comuni solventi.
- Polimerizzazione elettrochimica di monomeri basati sull'EDOT:** questo metodo si basa sull'ossidazione elettrochimica dei monomeri basati sull'EDOT ricchi di elettroni. Esso richiede solo un piccolo quantitativo di monomeri, piccoli tempi di polimerizzazione e può dare vita a film supportati (o non) dall'elettrodo. Nel caso dell'EDOT stesso, la polimerizzazione elettrochimica porta alla formazione all'anodo di un film di PEDOT drogato altamente trasmissivo e dal colore blu cielo. Un metodo leggermente modificato di polimerizzazione elettrochimica è la desililazione elettrochimica, che usa monomeri basati sull'EDOT  $\alpha,\omega$ -disililati. Questo procedimento, basato sulla perdita di un gruppo trimetilsilile (TMS), crea polimeri con le stesse unità ripetitive che hanno quelli ottenuti dalla polimerizzazione dei monomeri "genitori" e da due benefici: primo, il film aderisce

più fortemente alla superficie dell'elettrodo a base di ossido, aumentandone le proprietà di "switch"; secondo, preparando monomeri più complessi e larghi a più anelli, la derivatizzazione TMS aumenta la loro solubilità, aumentando di conseguenza le loro caratteristiche di polimerizzazine.

- **Polimerizzazione di dialo derivati dell'EDOT catalizzata da metalli di transizione:** molti polimeri basati sul tiofene sono stati preparati nel corso degli anni attraverso reazioni di accoppiamento catalizzate da un metallo di transizione attivato formando un complesso organometallico. Yamamoto e collaboratori hanno recentemente applicato questa metodologia alla formazione diretta del PEDOT neutro.

## 1.2.2 Proprietà del PEDOT

Le proprietà che rendono il PEDOT un polimero tanto promettente sono le seguenti: [6]

**Stato di drogaggio reversibile** Il PEDOT può essere ripetutamente drogato e riportato al suo stato originario, senza causare effetti permanenti. Inoltre è facile identificare visivamente il suo stato di drogaggio tramite opacità e colore: esso infatti si presenta blu scuro e opaco nel suo stato neutro, mentre nello stato ossidato diventa trasparente e blu chiaro. Questo cambio di tonalità al variare dello stato di drogaggio lo rende un ottimo candidato per applicazioni ottiche, come i displays elettrocromici.

**Eccellente stabilità** Il PEDOT presenta un'ottima stabilità termica (si ha una degradazione sopra 150°C) e chimica, inoltre le sue proprietà inerenti alla conducibilità elettrica sembrano rimanere pressochè invariate allo scorrere del tempo in condizioni ambientali.

**Struttura regolare** Il PEDOT ha una struttura molto regolare, dovuta alla lunghezza ridotta delle catene del gruppo alkoxilico.

**Piccolo gap tra le bande e alta conducibilità** Il PEDOT ha un gap energetico tra la banda di valenza e quella di conduzione di circa 1.6-1.7 eV [2]. Nello stato drogato questo gap diminuisce ulteriormente, fino ad essere inferiore ad 1 eV nello stato metallico. Questo comporta un'alta conducibilità elettrica (550 S/cm).

**Proprietà elettrochimiche** Se confrontati agli altri polimeri conduttivi, i film di PEDOT sintetizzati elettrochimicamente hanno bassi potenziali di riduzione ed ossidazione e una grande stabilità nel loro stato drogato, poiché i picchi redox rimangono pressochè invariati nel corso di vari cicli della voltammetria ciclica.

Per quanto il PEDOT presenti inoltre una buona stabilità all'umidità dell'aria, come già accennato esso risulta insolubile nella forma drogata. Per ovviare a questo inconveniente si giunse a sintetizzare il PEDOT:PSS, come vedremo nel prossimo paragrafo.

## 1.2.3 Applicazioni

In questi anni il PEDOT e i suoi derivati stanno ricevendo diverse attenzioni per una grande varietà di applicazioni. Una delle prevalenti è quella in cui un layer di PEDOT è impiegato come buffer conduttivo tra l'ITO (indium tin oxide, ossido di indio-stagno) otticamente trasparente e i materiali che emettono luce o trasportano lacune nei LEDs organici. Il PEDOT è anche stato usato per migliorare il rate di trasferimento di carica tra un elettrodo e una coppia redox nelle celle fotoelettrochimiche. Inoltre, gli studi sull'elettrochimica del PEDOT nei tamponi fosfato hanno

mostrato un alto livello di stabilità confrontato al polipirrolo, suggerendo che questa famiglia di polimeri possa essere utilizzata in biosensori e altre applicazioni usando mezzi biologici. Vi sono ulteriori usi per questo polimero e i suoi derivati, dei quali riportiamo solo una piccola parte: possono essere usati come elettrodi in condensatori ad elettrolita solido, strati iniettori di lacune su substrati di ITO per dispositivi elettroluminescenti organici, elettrodi trasparenti per dispositivi elettroluminescenti o sensori; si possono applicare nelle batterie ricaricabili, nei fotodiodi, nelle finestre elettrocromatiche o nei dispositivi fotovoltaici. [2]

## 1.3 PEDOT:PSS

Come già accennato, per risolvere il problema dell'insolubilità del PEDOT, si utilizzò un polielettrolita, l'acido polistirene sulfonato (PSS), come elemento drogante e bilanciatore di cariche durante la polimerizzazione per arrivare al PEDOT:PSS, la cui struttura viene riportata in Figura 1.3.

Questa combinazione diede un polielettrolita complesso (PEC), preparato nella forma di dispersione stabile, solubile in acqua, con buone proprietà "film-forming", alta conduttività, alta trasmittività di luce visibile, una eccellente stabilità e riproducibile in scala industriale. [2] Tra i vantaggi relativi all'utilizzo del PSS come controione per il PEDOT, oltre alla solubilità in acqua, meritano di essere citati anche la larga disponibilità commerciale, la formazione di film duraturi e la trasparenza. L'utilizzo del PSS è fondamentale: poiché il PEDOT è insolubile in qualsiasi solvente, la catena cationica del PEDOT può essere ottenuta soltanto come polielettrolita complesso, quindi in presenza di un polianione, il PSS.

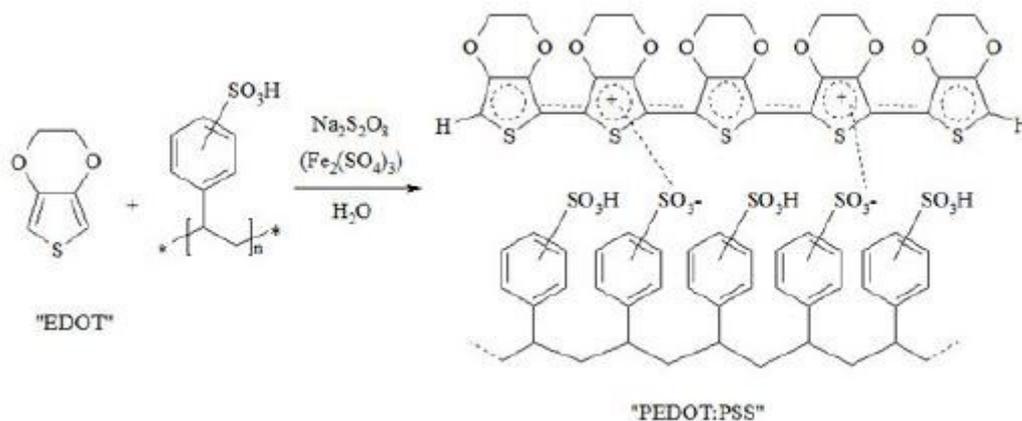


Figura 1.3: Polimerizzazione del monomero di EDOT tramite PSS e struttura chimica del PSS.

### 1.3.1 Deposizione PEDOT:PSS

Per il PEDOT:PSS sono presenti molte tecniche di deposizione, che si differenziano per la viscosità della soluzione, la rapidità del processo di deposizione, la possibilità di ottenere un film con un pattern predefinito, lo spreco di soluzione e per spessore, omogeneità e aderenza al substrato del film ottenuto. Queste proprietà sono legate alle caratteristiche della soluzione utilizzata, la quale deve essere scelta in base alla tecnica di deposizione che si vuole usare. [7]

I modi principali di deposizione si suddividono tra tecniche di ricoprimento, dette di "coating", e tecniche di stampa, dette di "printing": esse si distinguono dal fatto che il printing trasferisce al substrato uno strato di inchiostro (così viene chiamata la soluzione) con una forma ben precisa e già preformato, mentre il coating ricopre tutta l'area a disposizione. Tra le tecniche di coating

ricordiamo spin coating, spray coating, painting, slit coating e bar coating, mentre per il printing si annoverano screen printing, flexographic printing, pad printing, ink-jet printing e nozzle printing. Infine, esistono anche tecniche di elettrodeposizione. [7]

Ai fini di questo elaborato, è utile analizzare 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, che, a seguire, viene fatto ruotare alla velocità angolare prescelta, al fine di cospargere l'inchiostro sull'area a disposizione, formando un film sottile, il cui spessore rimane entro i 100  $\mu\text{m}$ . Il film ottenuto è omogeneo, altamente riproducibile, in quanto le sue caratteristiche principali (spessore e morfologia della superficie) dipendono dalla velocità di rotazione, dal tempo di rotazione e dalla preparazione dell'inchiostro. Inoltre questa tecnica presenta un fattore di spreco di soluzione abbastanza alto, ma siccome è richiesto un piccolo volume di inchiostro, questo aspetto non è critico, perlomeno per le applicazioni da laboratorio. [7]

**Ink-jet Printing** Questa è l'unica tecnica di printing che non ha uno strato preformato da trasferire e che quindi risulta come una sorta di coating controllato. La tecnica si basa sulla formazione di una minuscola goccia di inchiostro, o attraverso un ago, oppure tramite riscaldamento dell'inchiostro, la quale viene poi depositata sul substrato. È importante che essa sia carica elettrostaticamente, per poter essere accelerata tramite campo elettrico verso il substrato. Inoltre, per garantire la riuscita di questo processo, la viscosità dell'inchiostro deve essere bassa e la tensione superficiale alta, così che si generi una sorta di vapore di goccioline; pertanto la preparazione della soluzione deve avvenire con cautela. Con questo metodo lo spreco di soluzione è minimo, vista la precisione della tecnica, e si possono raggiungere spessori del film depositato tra 1 e 500  $\mu\text{m}$ . [7]

**Elettrodeposizione** L'elettrodeposizione è una tecnica di polimerizzazione "in situ" ovvero dove la deposizione del PEDOT avviene tramite la polimerizzazione dei monomeri EDOT sul substrato. Il processo avviene immergendo due elettrodi in una soluzione elettrolitica acquosa, contenente il monomero EDOT e il dopante PSS. Un elettrodo funge da substrato, mentre l'altro è usato come contro elettrodo per polarizzare la soluzione. A questo si applica un voltaggio positivo variabile entro pochi volt che può essere mantenuto costante oppure variato ciclicamente da  $V = 0 \text{ V}$  a  $V = V_{\text{max}}$ . L'elettrodeposizione richiede uno strato conduttivo per depositare il PEDOT:PSS, mentre molte applicazioni dei film sottili necessitano di uno strato isolante. Per evitare il problema si può utilizzare uno strato isolante (ad esempio un vetrino) su cui è già stato depositato del PEDOT:PSS attraverso altre tecniche. Questo diventa così un doppio processo di deposizione che risulta molto utile quando si vuole depositare PEDOT:PSS funzionalizzato con altre sostanze (ad esempio col ferrocene), utili per l'utilizzo del polimero come sensore.

# Capitolo 2

## Bioelettronica Organica

### 2.1 Elettronica organica e biologia

L'elettronica organica si basa sull'applicazione di semiconduttori basati sul carbonio in forma di piccole molecole coniugate e polimeri nell'elettronica e nella optoelettronica. Questi materiali hanno attratto un grande interesse in virtù della possibilità di modificare le loro proprietà elettroniche in fase di sintesi, delle basse temperature di lavorazione e delle loro nuove o migliori caratteristiche elettroattive e optoelettroniche. Negli ultimi vent'anni le pubblicazioni e gli studi in questi campi hanno avuto un forte incremento: "organic light-emitting diodes" (OLEDs), "organic thin-film transistor" (OTFTs) e "organic photovoltaics" (OPVs) sono stati oggetto di intense ricerche. In particolare, nell'ultimo decennio si è inoltre assistito allo sviluppo della connessione tra l'elettronica organica e la biologia. [8]

Infatti, tutti i sistemi biologici sono regolati da molteplici segnali. Questi comandano i cicli vitali delle singole cellule, ma controllano anche le funzioni di sistemi multicellulari, come organi e tessuti. Dentro ad un organismo essi possono essere trasportati attraverso il flusso sanguigno o tramite i neuroni, dove passano da un neurone all'altro attraverso le fessure sinaptiche. Inoltre, i segnali possono essere trasmessi tra larghi gruppi di cellule, strettamente connesse l'una all'altra. Si capisce così che essi sono ritrasmessi da un grande numero di molecole di diverse dimensioni e struttura. Accanto a questi segnali intercellulari, ce ne sono altri, che influiscono sulla forma e le funzioni della cellula, che possono originarsi dall'ambiente extracellulare. Le interazioni tra cellule e superfici artificiali o biologiche sono mediate da complessi proteici endogeni. Questi segnali, combinati con quelli intercellulari dentro agli organi e quelli provenienti dagli altri tessuti, contribuiscono alla completa struttura e morfologia del tessuto. E' quindi evidente la complessa natura della trasmissione dei segnali nei sistemi biologici e la varietà delle entità in gioco in questi processi.

I dispositivi elettronici ed elettrochimici a stato solido basano il loro funzionamento sull'iniezione di cariche elettroniche, effetti di campo elettrico o cambiamenti elettrochimici ottenuti in architetture basate su materiali organici o inorganici. Per avere una buona interazione tra i dispositivi e le cellule viventi, sono della massima importanza la biocompatibilità e la biostabilità, le quali includono la traduzione di biosegnali nei loro equivalenti elettronici e viceversa. L'idoneità del materiale dipende da vari fattori, quali il percorso di sintesi dei materiali bioorganici, la natura complessiva del polimero coniugato (per esempio la sua composizione chimica, le cariche superficiali, l'acidità...), la topografia della superficie (che influisce sull'interazione con la cellula) e l'organizzazione delle proteine sulla superficie (che regola l'adesione cellulare e altre proprietà). Infine, l'interfaccia tra la cellula e il materiale deve essere tale da preservare il funzionamento biologico originale della cellula.

Il termine "bioelettronica organica", coniato da Berggren e Richter-Dahlfors, si riferisce proprio a questi studi e descrive l'accoppiamento tra dispositivi elettronici organici e il mondo biologico, accoppiamento che funziona in due direzioni: da un lato, una reazione o un processo biologico può trasferire una segnale ad un dispositivo elettronico organico, ad esempio una reazione enzimatica modifica la corrente che scorre in un transistor polimerico; dall'altro, un dispositivo elettronico organico può avviare una reazione biochimica o un processo biologico, ad esempio l'applicazione di una polarizzazione su un elettrodo polimerico conduttivo stimola un neurone a lanciare un potenziale d'azione. [8]

## 2.2 Proprietà della bioelettronica organica

Ci sono diverse caratteristiche che rendono lo studio dell'elettronica organica di grande interesse. Innanzitutto questi sistemi sono in genere flessibili e possono essere fabbricati usando varie tecniche di stampa. Inoltre i polimeri coniugati possiedono delle peculiari proprietà che li rendono unici e promettenti nell'ambito della bioelettronica: [8, 10]

- Si possono definire le funzionalità al livello del materiale, ad esempio i biosegnali chimici possono essere tradotti in segnali elettronici dentro il materiale stesso;
- Nello stato di film sottile questi materiali sono spesso trasparenti, permettendo così la trasmissione ottica di immagini e l'uso di varie tecniche basate sulla microscopia quando si analizzano campioni biologici che interagiscono col dispositivo;
- Sono morbidi e questo permette una compatibilità migliore con i tessuti rispetto ai materiali elettronici "duri" e una migliore compatibilità con i substrati flessibili, potendo essere assemblati ed organizzati per imitare le strutture biologiche;
- Possono essere decorati con gruppi laterali di (bio-)molecole per aumentare la vitalità cellulare;
- I legami di van der Waals portano ad interfacce ben definite con gli elettroliti, senza "dangling bonds" o ossidi.

Si può notare dunque come i loro vantaggi sui materiali tradizionali siano molteplici e siano la causa del recente sviluppo degli studi su questi materiali.

## 2.3 Possibili usi e applicazioni dei materiali elettronici organici

Sono stati pensati e progettati diversi usi per i materiali elettronici organici, in particolare nel campo sanitario.

### 2.3.1 Elettrodi

Forse il più semplice dispositivo elettronico è un elettrodo in contatto diretto o in prossimità di un mezzo che è misurato o stimolato. In questo caso i polimeri coniugati offrono diversi vantaggi rispetto agli elettrodi metallici, ad esempio nella selettività e sensibilità. Inoltre un elettrodo di polimero coniugato può reprimere molte reazioni parassite nell'interfaccia e da la possibilità di immobilizzare una vasta schiera di molecole indicatori lungo la superficie o dentro il volume del polimero.

Nel 1986, il polipirrolo(PPy) venne impiegato come materiale esterno all'elettrodo per le applicazioni di protesi neurali. Infatti, si dimostrò che il PPy cresciuto su fili di platino fissati su vetro migliorava la capacità di "charge-pulsing" in confronto ai fili di platino scoperti. [10]

Uno dei maggiori campi di applicazione per gli elettrodi con polimeri coniugati è lo studio del comportamento delle cellule neuronali. L'attivazione e il rilevamento dell'attività neuronale sono state studiate *in vitro*. Questo vale anche per molti test di biocompatibilità fatti sui materiali bioelettronici organici. Il tessuto neurale spesso reagisce ad un elettrodo impiantato, come dimostrano la risposta infiammatoria, l'aumento di filamenti proteici intermedi e l'ispessimento del tessuto circostante. Può accadere che questi effetti isolino l'elettrodo dal tessuto neuronale bersaglio, portando ad una diminuzione del livello del segnale trasferito. Alcune tecniche per la modifica delle superfici, ad esempio l'aggiunta di determinate biomolecole che migliorano l'adesione

dell'elettrodo ad un certo tessuto, sono state utilizzate con successo per migliorare ulteriormente la biocompatibilità dei materiali polimerici.

I tessuti di un organismo sono raramente disposti in interfacce planari, nè lo sono i segnali associati. E' dunque desiderabile sviluppare elettrodi con impalcature morbide in tre dimensioni che abbiano struttura porosa, al fine di permettere la crescita cellulare dentro all'impalcatura con conseguente abilitazione di una rapida diffusione delle molecole analita e delle sostanze segnale. [10] Accanto all'uso degli elettrodi rivestiti di polimeri come convertitori di segnali elettrici in stimolazioni di sistemi cellulari, è previsto anche l'utilizzo degli elettrodi per catturare e tradurre i segnali emessi dalle cellule come risultati di specifiche situazioni fisiologiche. Elettrodi basati su polimeri sono stati sviluppati per percepire un gran numero di analiti rilevanti. Un esempio sono gli immunosensori, che possono essere usati per monitorare risposte immunologiche in maniera veloce, sensibile e selettiva. [10]

### 2.3.2 Biosensori

In natura è presente un corredo di biomateriali che sono capaci di "riconoscimento", quali enzimi che metabolizzano substrati e oligonucleotidi che ibridizzano con elementi complementari. Si è pensato di accoppiare tali biomateriali con dispositivi elettronici per costruire dei biosensori. In questo caso, il biomateriale costituisce l'elemento che attua il bioriconoscimento e fornisce la specificità, mentre il dispositivo elettronico è il mezzo che traduce l'evento "riconoscimento" in un segnale misurabile. Il fattore chiave è quello di creare l'accoppiamento in modo tale da massimizzare il trasferimento di informazioni riguardo al riconoscimento. [8]

Un tipo di biosensore sul quale sono stati fatti molti sforzi è il monitor di glucosio, che si propone di misurare il livello di quest'ultimo nel sangue dei diabetici, utilizzando un enzima redox, la glucosio ossidasi (GOx), per percepire il glucosio. Questo enzima metabolizza il glucosio in un ciclo che coinvolge il trasferimento degli elettroni, i quali possono essere raccolti da un elettrodo metallico, producendo una corrente che dipende dalla concentrazione di glucosio (Figura 2.1).[8]

Negli anni '80 si è scoperto che il ferrocene agisce come un ottimo mediatore nel trasferimento di elettroni tra Gox e l'elettrodo metallico, migliorando le performance del sensore, aprendo una via per gli studi futuri. [8]

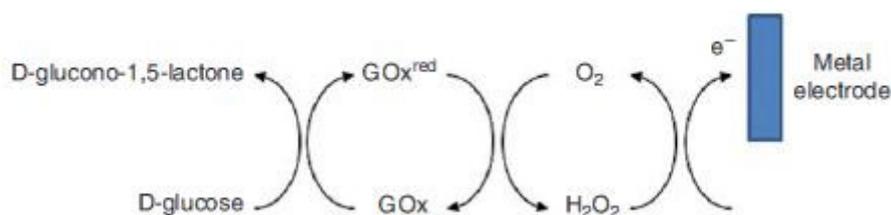


Figura 2.1: Reazione coinvolta nella misura della concentrazione di glucosio. Il glucosio viene ossidato dall'enzima glucosio ossidasi (Gox), il quale si riduce e ritorna allo stato normale producendo perossido di idrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> può ossidarsi depositando un elettrone su una superficie metallica idonea. La corrente che fluisce nell'elettrodo metallico riflette la concentrazione di glucosio. [8]

### 2.3.3 Controllo di eventi biologici: crescita cellulare

L'elettronica può essere usata anche per controllare eventi e processi biologici, al fine di ottenere tecnologie biomediche avanzate, in particolare attraverso i materiali elettronici organici e i polimeri conduttivi. Un possibile aspetto del controllo è quello legato all'ingegneria dei tessuti e alla

proliferazione e differenziazione delle cellule sulle strutture dei polimeri conduttivi. Ad esempio nel 1994 Langer e altri collaboratori scoprirono che le cellule endoteliali aortiche crescevano in modo diverso sui film di polipirrolo ossidati e su quelli ridotti: le cellule aderivano e si stendevano sul film di polipirrolo ossidato, mentre la conversione al suo stato neutro portava ad una prevenzione della distribuzione delle cellule. [8]

Inizialmente furono usati polimeri come il polipirrolo e la polianilina, mentre negli ultimi anni si è fatto strada il PEDOT drogato per via della sua più alta stabilità ossidativa e della maggiore conduttività nonché per avere mostrato una tossicità bassa o nulla verso vari tipi di cellule (endoteliali, epiteliali, neuronali, ...). [8]

Il gradiente nella densità cellulare controlla le funzioni dei tessuti normali o patologici, regolando la qualità e la quantità di interazioni cellula-cellula. Wan e altri collaboratori descrissero un dispositivo che poteva realizzare un gradiente di densità cellulare controllabile: esso consisteva in una striscia di ossido di indio e stagno rivestito di un sottile strato di PEDOT:TOS (TOS sta per p-toluenesulfonato). Al sistema, immerso nel mezzo di crescita cellulare, veniva poi applicata una polarizzazione che portava alla creazione di un gradiente redox lineare nel film di PEDOT. Le cellule normali e quelle cancerogene seminate sul dispositivo potevano così crescere, dando vita ad un gradiente di densità che variava da regioni di bassa densità, dove le singole cellule erano separate una dall'altra, a regioni dove le cellule iniziavano a formare un monostrato confluyente. [8] Berggren e altri collaboratori ottennero risultati simili con culture di cellule epiteliali sul canale di un transistor elettrochimico organico (OECT) di PEDOT:TOS planare. Per la crescita cellulare, i dispositivi elettronici organici hanno come vantaggi la semplicità e il controllo elettrico, senza bisogno dell'uso di segnali chimici sulla superficie; il gradiente redox è stabilito automaticamente e la polarizzazione ne controlla la direzione e l'offset. Il meccanismo in azione non è ancora perfettamente capito e molti fattori (cambi della superficie topografica, rilascio di agenti droganti,...) sono ancora oggetto di studio. In particolare si stanno cercando di esplorare le strutture 3D dei polimeri conduttivi. [8]

### 2.3.4 Diffusione dei farmaci

Un altro esempio di controllo elettronico nel campo della biologia coinvolge la distribuzione di stimolanti/inibitori chimici e farmaci in generale nell'organismo.

I composti farmaceutici spaziano da piccoli ioni a molecole e proteine grandi e complesse. Per avere la giusta reazione ad un trattamento, i farmaci devono essere rilasciati nel corpo ad un rate opportuno e, in certi casi, in zone definite. Nella Figura 2.2 vengono mostrate le curve della concentrazione di un farmaco in funzione del tempo in seguito a somministrazione endovenosa. Per ogni sistema di rilascio ci sono due limiti critici per la concentrazione del siero, rappresentati dalle linee tratteggiate in Figura: un limite inferiore, sotto il quale il farmaco smette di produrre l'effetto terapeutico, e un limite superiore, al di sopra del quale il farmaco esercita diversi gradi di tossicità nell'organismo. Affinchè un medicinale rimanga terapeuticamente efficace senza effetti tossici, la sua concentrazione deve stare tra le due linee tratteggiate per un opportuno lasso di tempo, come mostrato nella curva C. [9] I sistemi di diffusione dei farmaci sono stati sviluppati al fine di permettere il lento e graduale rilascio di questi ultimi nell'organismo.

I dispositivi e i materiali per il rilascio dei farmaci sono usati in varie cure. I polimeri conduttivi possono essere sottoposti a reazioni redox controllabili e reversibili, nelle quali un cambiamento dello stato di ossidoriduzione causa variazioni nella carica del polimero, nella conduttività e nel volume. Utilizzando questi cambiamenti si può controllare e modificare il rilascio della sostanza nell'organismo. Una grande sfida è quella di sviluppare un sistema per il rilascio di farmaci basato sui polimeri conduttivi che permetta un forte controllo sullo stato ON/OFF. [10] Inoltre, questo dispositivo deve essere capace di diffondere la sostanza farmaceutica alle dosi richieste per ottenere l'effetto terapeutico.

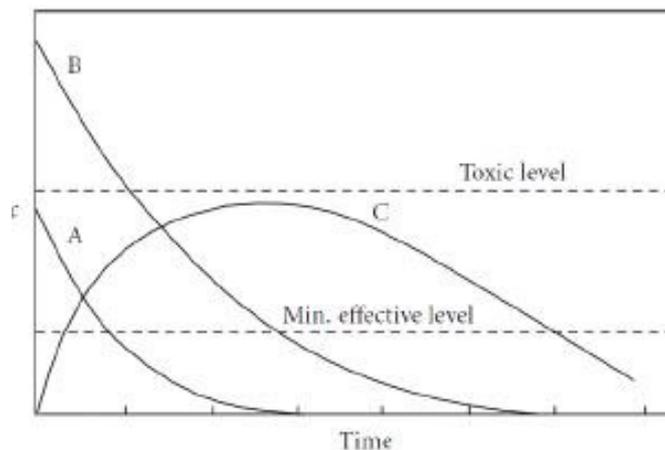


Figura 2.2: Concentrazioni del farmaco in funzione del tempo per due diverse dosi.  $c$  è la concentrazione del farmaco nel plasma. A e B sono le curve per le applicazioni convenzionali a diverse dosi; C è la curva che corrisponde ad una applicazione lenta. [9]

Uno tra i più sofisticati dispositivi per il rilascio controllato di sostanze biochimiche inventato recentemente è la pompa ionica elettronica organica (OEIP). Questo dispositivo, sviluppato da Berggren e collaboratori consiste in due blocchi di PEDOT:PSS, ognuno dei due in contatto con il suo serbatoio di elettrolita. I due film sono connessi ad un materiale che è un conduttore di ioni ma non di elettroni. Una volta applicato un potenziale ai due blocchi, la corrente elettronica del circuito esterno è bilanciata da quella ionica che scorre tra i due elettrodi, causando un trasferimento di ioni tra i due serbatoi. Le OEIPs presentano diverse caratteristiche ricercate nel campo del rilascio dei farmaci: i dosaggi possono essere controllati precisamente, hanno un bassissimo trasporto di disturbo in virtù della mancanza di un flusso di fluido e permettono uno “switch” ON/OFF elettronico molto veloce. Per questi motivi essi mostrano un grande potenziale come piattaforma terapeutica. [8]

### 2.3.5 Protesi, microfluidica e altre applicazioni

Sono presenti altri campi in cui si stanno utilizzando i materiali elettronici organici. Tra questi occorre menzionare il tentativo di connetterli con il sistema nervoso, che coinvolge sia la registrazione che la stimolazione dell'attività elettrica dei neuroni. Negli ultimi anni in particolare l'attenzione si è spostata sul tentativo di migliorare l'interfaccia tra elettrodi e neuroni. Lo sviluppo delle neuroprotesi è importante non solo per aumentare la comprensione del sistema nervoso, ma anche per combattere malattie quali epilessia, sordità, cecità e paralisi. Le esigenze in questo ambito sono molteplici e includono un contatto diretto con una larga area superficiale di cellule, una bassa impedenza elettrica per registrazioni in alta qualità e stimolazioni efficienti e l'abilità di mantenersi in attività per lunghi periodi. Infine, una grande spinta all'uso dell'elettronica organica in questo ambito viene dalla possibilità di evitare le infiammazioni causate dall'inserimento delle sonde di silicio. [8]

Dato che i dispositivi elettronici organici funzionano bene su un vasto range di substrati, ci si aspetta che si inseriscano facilmente nella microfluidica. L'elettronica organica è stata connessa alla microfluidica per rilevare e registrare diverse specie di analiti. Viceversa, essa può essere usata anche per regolare il flusso di un analita in un canale, facendolo mescolare con diversi reagenti nell'ordine voluto. Variando lo stato elettrochimico del polimero coniugato, il suo carattere chimico può essere controllato. Questo influenza la tensione superficiale, la quale può essere usata per controllare movimento e flusso dei liquidi. [10]

Un'ulteriore opportunità che merita di essere citata è quella di incorporare i dispositivi elettronici organici nei materiali tessili, poiché il fattore di forma di questi ultimi è particolarmente compatibile con la natura non planare degli organi (per esempio una buona fasciatura deve conformarsi alla pelle). Infine un'altra possibilità è quella dell'utilizzo di mezzi elettromeccanici organici, nei quali la modifica subita dal volume in seguito al drogaggio o meno di un polimero conduttivo viene utilizzata per azioni meccaniche. Esempi di applicazioni interfacciate alla biologia sono pelle elettronica, muscoli artificiali, valvole per il sistema di rilascio di farmaci e altri. [8]

# Capitolo 3

## Transistor elettrochimici organici (OECTs)

I transistor organici a film sottile (OTFTs), dove piccole molecole (come il pentacene) o polimeri (come il politiofene) sono usati come semiconduttori, hanno attratto un grande interesse per le loro potenziali applicazioni nell'elettronica e nella optoelettronica a basso costo e flessibile.[11] Una classe interessante di OTFTs sono i transistor elettrochimici organici (OECTs). Questi dispositivi sono stati usati e studiati in questi anni in virtù delle loro caratteristiche: hanno una struttura semplice e facile da fabbricare; funzionano in ambienti acquosi, fattore essenziale per le applicazioni biologiche; operano a bassi voltaggi, limitando il rischio di idrolisi; “traducono” ioni in elettroni in modo efficiente. Le precedenti proprietà li rendono adatti ad essere integrati con la microfluidica e per una grande varietà di applicazioni, specialmente come sensori. [12]

### 3.1 Struttura

Inventati da Wrington negli anni '80, tipicamente gli OECTs consistono in un canale formato da un sottile film di un polimero semiconduttore nel suo stato drogato (e quindi di conduzione) e depositato su un substrato che funge da supporto, dai contatti di “source”, “drain” e “gate” e da un elettrolita in contatto sia col canale che col gate (Figura 3.1). I contatti di source e drain sono posti ai lati del canale, mentre l'elettrodo di gate è collegato al canale grazie all'elettrolita e controlla il livello del drogaggio del polimero conduttore tra i due elettrodi source e drain. [11,12]

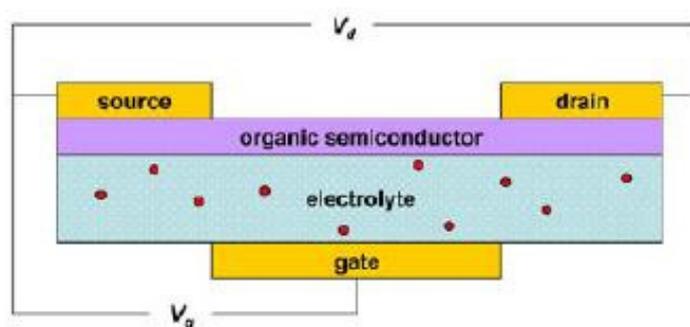


Figura 3.1: Rappresentazione schematica di un transistor elettrochimico.

Nel caso in cui il canale sia composto da un polimero altamente conduttore, quest'ultimo può essere usato anche per i contatti di source e drain. In questi dispositivi, il mezzo elettrolita può essere un solido, un liquido o un gel (in base al tipo di applicazione per la quale è progettato). [12]

Il gate può presentarsi in due forme diverse: esso può essere costituito da un elettrodo metallico, oppure può essere fatto dallo stesso polimero di cui è fatto il canale. In entrambi i casi l'elettrolita permette il collegamento tra gate e canale.

## 3.2 Funzionamento

Gli OEECTs funzionano in modo elettrochimico, perché la conduttività del film polimerico è modulata dall'ossidazione e dalla riduzione del polimero. Il processo di drogaggio è reversibile e si basa sullo spostamento degli ioni dentro o fuori dal polimero, cosa che comporta la modifica del suo stato di ossidazione. Gli OEECTs agiscono perciò da convertitori di ioni in elettroni, costituendo così un ponte tra il mondo delle biomolecole e i dispositivi elettronici. [12]

In generale gli OEECTs 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.

Il funzionamento degli OEECTs è basato sull'applicazione di un voltaggio di gate ( $V_g$ ), che propagandosi attraverso l'elettrolita causa una variazione nella corrente del canale ( $I_d$ ). Nello specifico, dando un piccolo voltaggio al gate, gli ioni dall'elettrolita migrano dentro o fuori dal film polimerico, alterando il livello del drogaggio dell'area attiva (Figura 3.2). Questo comporta un cambio nella conduttività del canale, che può essere studiato tramite una misura della corrente. [12]

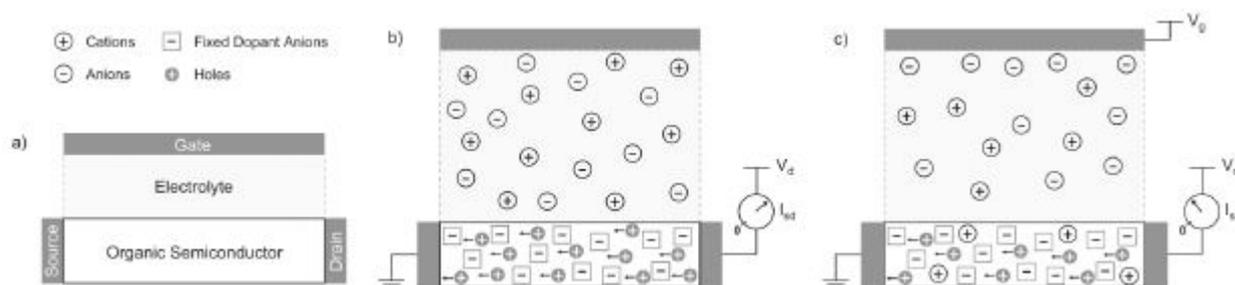


Figura 3.2: Funzionamento di un transistor elettrochimico: a) Struttura schematica dell'OEECT con nomenclatura convenzionale; b) Funzionamento dell'OEECT senza aver applicato la tensione di gate, dove la corrente è determinata dalla conducibilità intrinseca del materiale; c) Funzionamento dell'OEECT con tensione di gate  $V_g$  applicata: il livello del drogaggio del canale e quindi la corrente di drain  $I_d$  sono determinati da  $V_g$ . [13]

Da ciò, in base alla geometria del transistor, una piccola corrente nell'elettrodo di gate controlla una corrente più grande che fluisce attraverso il canale del polimero conduttore. Il vantaggio principale degli OEECTs è quindi l'amplificazione del segnale, che fa intuire la possibilità di produrre sensori con limiti di rivelazione più bassi e sensibilità più alte, rispetto ai sensori conduttometrici e potenziometrici. [8]

In generale, l'applicazione di un voltaggio sul gate comporta che l'OEECT venga acceso (alta corrente tra source e drain) o spento (bassa corrente tra source e drain), in base al livello iniziale di drogaggio e al segno della differenza di potenziale inviata. Il tempo di "switch" tra gli stati "on" e "off" è in genere limitato dal movimento degli ioni, perciò la scelta dell'elettrolita è cruciale. Per avere risposte veloci della modulazione della corrente conviene avere un elettrolita che comprende ioni piccoli, che possano migrare velocemente dentro o fuori dal polimero.

Per analizzare e comprendere il comportamento di un OEECT, si può pensare di dividerlo in un circuito ionico e uno elettronico. Dato che buona parte dei polimeri conduttori usati negli OEECTs sono trasportatori di lacune, le analisi seguenti si riferiscono ad un drogaggio di tipo p. Il circuito ionico descrive il comportamento degli ioni nell'elettrolita e può essere schematizzato come una resistenza ( $R_s$ ) e un condensatore ( $C_d$ ) in serie: la prima descrive la conduttività dell'elettrolita e ne misura la forza ionica; il condensatore, invece, rappresenta la polarizzazione alle interfacce canale-elettrolita e gate-elettrolita. Il circuito elettronico consiste in un film di semiconduttore organico drogato p che trasporta lacune tra gli elettrodi di source e drain ed è descritto dalla legge di Ohm:

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

dove  $J$  è il flusso di corrente,  $q$  è la carica elementare,  $\mu$  è la mobilità (trattata come costante),  $p$  è la densità delle lacune e  $\frac{dV(x)}{dx}$  è 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 uscente dal source (per  $V_d > 0$ ) non viene rimpiazzata tramite iniezione dal drain. Ciò comporta una variazione della densità effettiva di drogaggio. Iniettati i 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. [13]

### 3.2.1 Comportamento statico

Con comportamento statico si intende la situazione in cui al transistor viene applicata una tensione  $V_g$  costante nel tempo e si misura la corrente di drain  $I_d$  in funzione del potenziale dato al canale source-drain  $V_d$  (o  $V_{ds}$ ).

Il processo di de-doping avviene in maniera pressochè uniforme in tutto il film (e non si limita solo alle regioni vicino ai contatti). Questo avviene sia perché 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 nel film che induce il moto della carica prodotta tramite il de-doping elettrochimico.

L'equazione che governa il comportamento del transistor elettrochimico organico è:

$$J(x) = q\mu p_0 \left[ 1 - \frac{V_g - V(x)}{V_p} \right] \frac{dV(x)}{dx}$$

dove  $V_p$  è la tensione di pinch-off, definita come  $qp_0T/C_d$ . La risoluzione di questa equazione, per ottenere l'andamento della corrente nel canale in funzione di  $V_g$  e  $V_d$ , non è unica: essa, pur essendo una funzione continua delle due tensioni, va valutata in tre regimi diversi in rapporto al valore di  $V_d$  (matenendo  $V_g > 0$ ):

- $V_d > 0, V_d < V_g$  : il de-doping avviene in tutto il film e l'equazione può essere risolta in termini di corrente ponendo il source a  $x=0$  e il drain a  $x=L$  :

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

dove  $G=q\mu p_0WT/L$ , è la conduttanza del polimero organico, con  $W$  ed  $T$  che rappresentano la larghezza e lo spessore del film, mentre  $L$  rappresenta la lunghezza del canale. [13]

- $V_d > 0, V_d > V_g$  : la condizione per cui il transistor possa funzionare a svuotamento (e quindi in cui avviene il de-doping) è verificata solo laddove  $V(x) < V_g$ . Il regime è descritto da:

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

dove la corrente è lineare rispetto a  $V_d$  a partire dall'istante in cui  $V_d = V_g$ . [13]

- $V_d < 0$ ,  $V_d \leq V_d^{sat}$ : la tensione di saturazione 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 a quella del drogaggio intrinseco del semiconduttore. Matematicamente, ciò si verifica quando  $(V_g - V_d) \geq V_p$ , perciò la tensione di drain critica di saturazione è  $V_d^{sat} = V_g - V_p$ . Per film organici abbastanza lunghi, all'aumentare di  $V_d$  oltre la soglia di saturazione, la “depletion region”, originatasi sul contatto di drain, si estenderà lentamente verso il source e la corrente risulterà saturata (per dispositivi con canale source-drain corto, invece, la depletion region si espande significativamente e la corrente continua a crescere). Perciò, nel limite di lunghi canali, per  $V_d \leq V_d^{sat}$ , si ha:

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

Le curve in Figura 3.3 mostrano le caratteristiche statiche corrente-potenziale ottenute sperimentalmente per un OECT con canale costituito da PEDOT:PSS. [13]

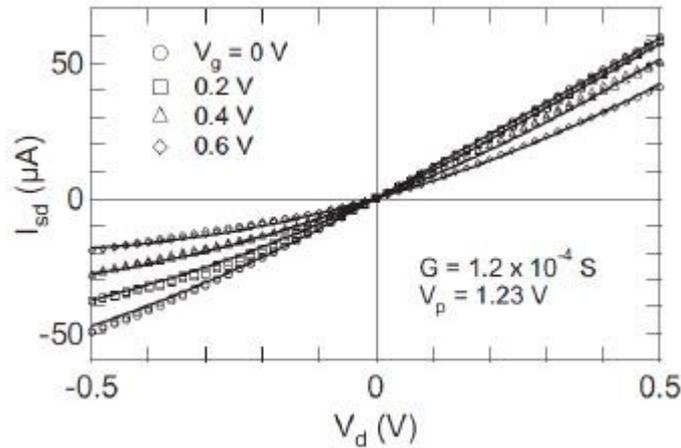


Figura 3.3: Caratteristica di un OECT della corrente in funzione della tensione di drain  $V_d$  per diversi valori della tensione di gate  $V_g$  e fit dei punti sperimentali, individuato dalla linea continua, con  $G=1.2 \times 10^{-4}$  S e  $V_p=1.23$  V. [13]

### 3.2.2 Comportamento dinamico

Con comportamento dinamico si intende valutare la risposta in corrente dell'OECT in condizioni di  $V_d$  costante e sotto l'applicazione di un voltaggio di gate costante per un tempo finito, ritornando poi a  $V_g = 0$  V. La Figura 3.4 mostra il comportamentamento dinamico ottenuto sperimentalmente.

Per semplicità consideriamo il caso in cui il de-doping avvenga dappertutto nel film organico, senza effetti di saturazione, e poniamo una caduta di potenziale media tra il film organico e l'elettrodo di gate ( $\Delta V = V_g - 1/2V_d$ ), per assicurare che il comportamento dinamico sia consistente con quello statico. Otteniamo un'equazione per l'OECT del tipo:

$$I(t, V_g) = I_{ss}(V_g) + \Delta I_{ss} \left(1 - f \frac{\tau_e}{\tau_i}\right) e^{-\frac{t}{\tau_i}}$$

dove  $I_{ss}(V_g)$  è la corrente tra source-drain nel caso dinamico con  $V_g$  come potenziale sul gate,  $\Delta I_{ss} = I_{ss}(V_g=0) - I_{ss}(V_g)$ ,  $f$  è una costante di proporzionalità per tener conto della non uniformità spaziale del processo di de-doping,  $\tau_i$  e  $\tau_e$  sono il tempo di risposta ionico ed elettronico rispettivamente.

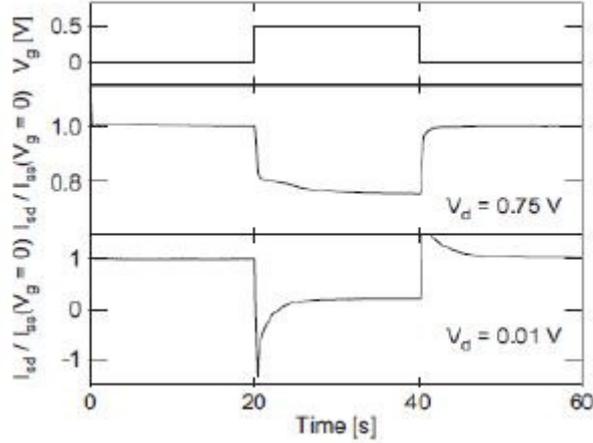


Figura 3.4: Andamento della corrente di drain  $I_{sd}$  a  $V_d$  costante in funzione del tempo, sotto l'applicazione di una tensione di gate  $V_g$ .  $I_{ss}$  è la corrente di drain in condizioni statiche per  $V_g = 0$ . [13]

Come mostrato dalla Figura 3.5, il comportamento dinamico del transistor all'applicazione di una differenza di potenziale sul gate non è univoco, ma può essere o un decadimento monotono ( $\tau_i > \tau_e$ ) o uno "spike-and-recovery" ( $\tau_i < \tau_e$ ). [13]

Qualitativamente, un decadimento monotono indica che la risposta elettronica del film organico (ovvero quanto velocemente le lacune possono essere estratte dal film) è sufficientemente veloce da poter essere ignorata quando si considera la risposta dinamica complessiva. Questo è tipicamente il caso dei dispositivi con un corto canale source-drain o con  $V_d$  grande. Un comportamento "spike-and-recovery" significa, invece, che il trasporto di lacune nel film organico avviene ad un rate lento e quindi la corrente nel caso dinamico è dominata dall'estrazione di lacune dal film. Questo caso si presenta in condizioni di  $V_d$  non molto elevata o negativa. [13]

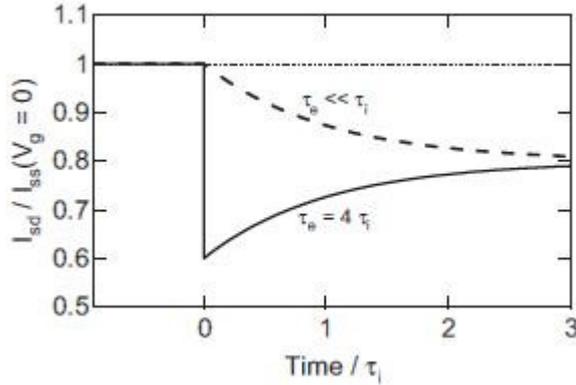


Figura 3.5: Corrente dinamica tra source e drain per una differenza di potenziale sul drain costante con  $\Delta I$  arbitrario e il fattore geometrico è fissato a  $f=1/2$ . Si vedono due differenti risposte caratteristiche. [13]

E' evidente che la risposta dinamica del transistor può essere caratterizzata dal valore di due parametri ( $\tau_i$  e  $\tau_e$ ) che descrivono le scale di tempi per il trasporto. La costante di tempo caratteristica per il trasporto ionico nell'elettrolita ( $\tau_i$ ) è determinata da resistenza e capacità del doppio strato ionico e può essere scritta come  $\tau_i \sim l/C^{1/2}$ , dove  $l$  è la distanza tra il film organico e l'elettrodo di gate e  $C$  è la concentrazione ionica. La costante di tempo caratteristica per il

trasporto elettronico vale invece  $\tau_e = L^2/\mu V_d$ , dove  $L$  è la lunghezza del canale e  $\mu$  è la mobilità delle lacune. Come visto in precedenza, una risposta piccata implica il prevalere del tempo di risposta elettronico, mentre un andamento più graduale è indice di un tempo di risposta ionico prevalente; è perciò interessante analizzarne il rapporto:  $\tau_e/\tau_i \sim C^{1/2}L^2/\mu V_d l$ . Si capisce quindi che la risposta transiente può essere modificata variando questi parametri. Ad esempio una concentrazione più elevata concorre a favore di un andamento piccato e viceversa. O ancora variando la  $V_d$ , la caratteristica dinamica può essere alterata, come mostrato in Figura 3.4: come ci si aspetta, al calare di  $V_d$  il regime passa da decadimento monotono ad un andamento piccato. [13]

### 3.2.3 Confronto con un Field Effect Transistor

Può essere utile, al fine di comprendere meglio il comportamento degli OEECTs, confrontarli con i transistor ad effetto campo o FET.

I FET presentano le stesse componenti degli OEECTs, ovvero il canale, formato da un semiconduttore, nel quale scorre la corrente per mezzo di una differenza di potenziale applicata tra source e drain, e il gate, che modula la densità di carica del canale (e di conseguenza la corrente) tramite l'applicazione di un campo elettrico che agisce sul canale attraverso uno strato di dielettrico (isolante), come si può osservare in Figura 3.6.

Inoltre essi presentano anche le stesse curve caratteristiche.

Tuttavia è diverso il meccanismo con il quale si controlla il funzionamento del dispositivo. Nel FET l'applicazione di una tensione di gate appropriata consente la penetrazione della depletion region, dovuta alla giunzione tra il dielettrico e il canale, all'interno di quest'ultimo, variando la dimensione fisica della regione conduttiva (diminuisce fisicamente lo spessore del canale facendo aumentare la resistenza al passaggio di carica). Negli OEECTs, invece, la tensione di gate agisce sul canale attraverso l'elettrolita 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 pressochè spazialmente uniforme.

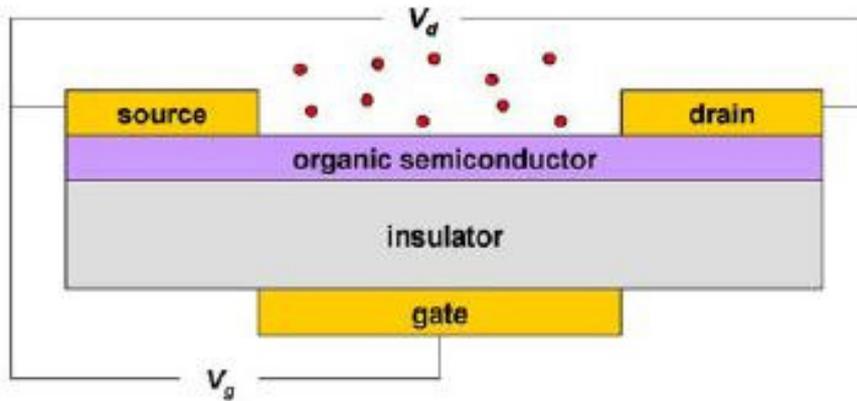


Figura 3.6: Sezione schematica di un transistor ad effetto di campo organico. [14]

Per quanto riguarda i transistor ad effetto di campo si ha dunque una variazione della dimensione della regione conduttiva in cui passa corrente, mentre negli OEECT si verifica 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 OEECTs 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. Tuttavia, per quanto riguarda le tensioni di

gate, sono gli OECTs a risultare favoriti: infatti, essi necessitano di tensioni molto basse ( $<1V$ ) per l'assenza di uno strato isolante, mentre i FET, a causa della presenza del dielettrico, necessitano l'applicazione di tensioni anche di decine di Volt.

### 3.3 PEDOT:PSS negli OECT

I polimeri conduttori sono stati largamente usati negli OECTs; tra questi ricordiamo polianilina, polipirrolo, policarbazolo, politiofene e derivati. Tuttavia, questi elementi presentano delle limitazioni: ad esempio la conduttività del polipirrolo viene irreversibilmente distrutta se esposto a  $H_2O_2$ , limitando il suo uso con enzimi che lo producono, come la glucosioossidasi (Gox); la polianilina a PH più alti di 5 perde la sua attività elettrochimica e la sua abilità di percepire gli analiti. [12]

Uno dei polimeri che ha sicuramente ottenuto, ed ottiene tuttora, più successo per le sue caratteristiche e che viene utilizzato in vari tipi di applicazioni è il poli(3,4-etilenediossiofene) (PEDOT), non presentando inconvenienti simili a quelli descritti precedentemente. Questo polimero conduttore è elettrochimicamente attivo, ovvero può condurre ioni e subire cambiamenti elettrochimici; inoltre, esibisce una alta stabilità ambientale e mantiene la sua attività in un vasto range di pH. Queste proprietà fanno del PEDOT un ottimo candidato per fare dei sensori e altri dispositivi, perciò sono stati fatti vari tentativi per incorporarlo nei transistor, riscuotendo un discreto successo. Il PEDOT con drogaggio di tipo p può mostrare un range di conduttività di  $1-100 S cm^{-1}$ ; l'uso dell'acido poli(stirene sulfonato) (PSS) produce un aumento di conduttività di  $10 S cm^{-1}$ , permette al PEDOT di diventare una sospensione stabile (dato che esso è insolubile) ed aumenta la sua processabilità. [12]

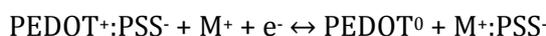
PEDOT:PSS è stato utilizzato in diversi dispositivi elettrochimici e nella bioelettronica come elettrodo o canale del transistor nei sensori elettrochimici. Variando il suo stato di ossidazione, la conduttività può essere controllata su circa cinque ordini di grandezza, rendendo il materiale adatto come traduttore di ioni in elettroni. [10]

Il PEDOT:PSS è disponibile in commercio sotto forma di soluzione acquosa in uno stato altamente conduttivo ("p-doped state"). Questa soluzione permette di creare film sottili con una eccellente stabilità alle condizioni ambientali e che funziona in un vasto range di pH. [12]

#### 3.3.1 Meccanismi di funzionamento

In un OECT basato sul PEDOT:PSS, quest'ultimo è nel suo stato puro che è altamente conduttivo e può servire come materiale nell'elettrodo di source (S), drain (D) e gate (G) del transistor. Nel film di PEDOT:PSS le lacune mobili del PEDOT sono compensate dagli ioni accettori ( $SO_3^-$ , ioni sulfonato) del PSS. Il transistor, quando il potenziale sul gate è nullo ( $V_g=0 V$  rispetto alla terra), è praticamente nello stato "on", nel quale fluisce una alta corrente attraverso il canale ( $I_{sd}$ ). In seguito all'applicazione di una piccola tensione positiva sul gate, il transistor si spegne (passa allo stato "off"), poiché i cationi dall'elettrolita sono spinti nel canale. Questa migrazione causa il de-doping del PEDOT, quindi la diminuzione di corrente. L'effetto di de-doping non è uniforme: i punti del film vicini al source verranno probabilmente ridotti in quantità maggiore rispetto a quelli vicino al drain, che è a tensione positiva rispetto alla terra. Questo è indicato in Figura 3.7 dalla graduale variazione del colore del canale di PEDOT:PSS vicino agli elettrodi. [12]

La riduzione della forma altamente conduttiva del  $PEDOT^+$  (stato ossidato) in quella meno conduttiva  $PEDOT^0$  (stato neutro) è reversibile e si sviluppa secondo la seguente reazione:



dove  $M^+$  è un catione nell'elettrolita ed  $e^-$  è un elettrone dall'elettrodo di source. La migrazione di  $M^+$  nel canale causa la riduzione del film di PEDOT:PSS, mentre gli ioni  $PSS^-$  sono troppo larghi per andare fuori dalla matrice polimerica. Se il potenziale di gate viene rimosso, gli ioni  $M^+$  diffondono indietro nell'elettrolita e si ripristina la conduttività originaria dello strato attivo. Questo cambiamento nello stato del PEDOT provoca una modifica della conducibilità su diversi ordini di grandezza e può essere ottenuta con l'applicazione di pochi volts. [12]

Curve I-V tipiche, che mostrano il comportamento del dispositivo, per diversi potenziali di gate sono quelle riportate in Figura 3.8.

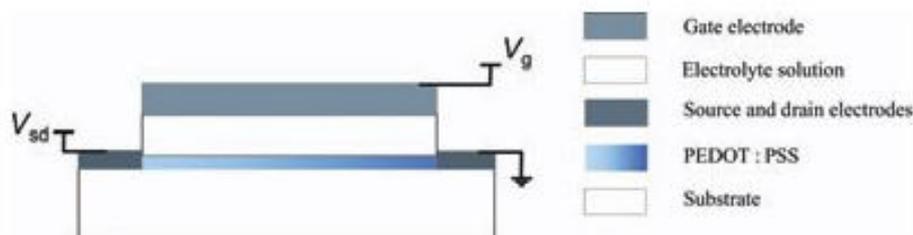


Figura 3.7: Rappresentazione schematica di un tipico transistor elettrochimico organico. Il cambio di colorazione nel canale source-drain indica che il processo di de-doping non è uniforme, per via della variazione del potenziale lungo il canale. [12]

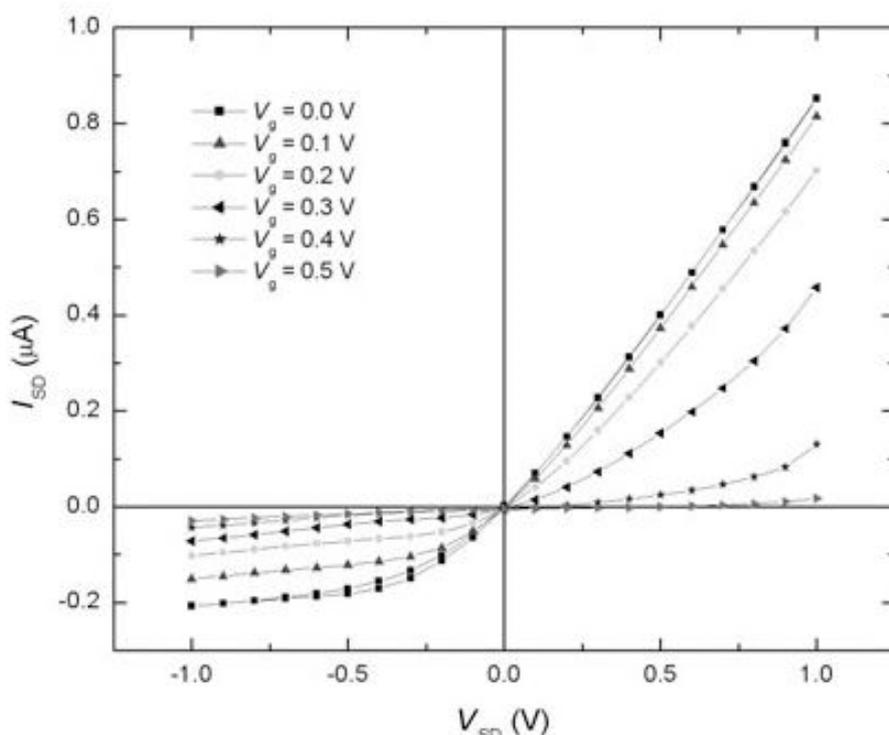


Figura 3.8: Corrente tra source e drain in funzione del potenziale applicato al drain (curve caratteristiche  $I_d - V_d$ ) per diversi valori del potenziale del gate. [12]

La relazione tra  $I_{sd}$  e  $V_{sd}$  è circa lineare per valori in modulo bassi dei potenziali source-drain e per tutti i  $V_g$ . Con l'applicazione di  $V_{sd}$  più alti e positivi (primo quadrante) la corrente si alza fino a che non si raggiunge una sovraossidazione dell'area attiva del PEDOT:PSS, che porta ad uno stato irreversibile nel quale il transistor non funziona più correttamente. Se viene invece mandata una tensione altrettanto alta ma negativa (terzo quadrante), la corrente inizia a saturare ed

eventualmente rimane costante per voltaggi tra source e drain più alti. In Figura 3.8 si vede che con  $V_g = 0$  V il PEDOT:PSS è nello stato “on” e la corrente è alta, mentre per potenziali positivi c’è una significativa diminuzione di corrente. Questa è attribuita alla combinazione di due meccanismi: quando i cationi migrano nel canale di PEDOT:PSS, l’incanalamento delle lacune viene distrutto, facendone diminuire la mobilità (meccanismo “ion-leverage”); la migrazione dei cationi causa anche la riduzione del materiale nel canale, facendo diminuire la densità delle lacune (meccanismo elettrochimico). [12]

### 3.3.2 Applicazioni

I transistor elettrochimici organici fatti di PEDOT:PSS sono stati usati come elementi logici, incorporati nella microfluidica, accoppiati con membrane a due strati con canali ionici, e come sensori di vapore acqueo, acido desossiribonucleico e glucosio. Tratteremo di seguito solo l’applicazione degli OECTs come sensori, essendo questo il campo in cui essi hanno suscitato maggior interesse e mostrato migliori risultati. Infatti questi rispondono all’esigenza di fabbricare dispositivi di sensing che siano piccoli, maneggevoli (anche per quello che riguarda la miniaturizzazione) ed economici da produrre, rendendoli possibili strumenti usa-e-getta. Inoltre, il loro basso voltaggio di funzionamento, la facilità nella fabbricazione, la biocompatibilità, così come l’abilità di tradurre ioni in elettroni e la capacità di fornire una risposta in corrente facilmente misurabile (in virtù dell’amplificazione di segnale caratteristico dei transistor) li rendono candidati primari per lo sviluppo di array di sensori.[4,14]

Un 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 una detenzione 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 interagiscono specificamente con esso. [14] Ad esempio, è stato recentemente dimostrato che elementi di bioriconoscimento come gli enzimi possono essere incorporati nelle soluzioni di PEDOT:PSS e possono anche essere stampati a getto termico con una perdita minimale dell’attività dell’enzima. [12]

Il tipo di analita a cui l’OECT sarà sensibile dipende dalla combinazione del semiconduttore organico di cui è costituito il substrato attivo con l’elemento di riconoscimento: si ottengono così sensori di ioni ( $H^+$ ,  $K^+$ ), molecole di piccole dimensioni ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2O_2$ ) e altre più complesse (glucosio, penicillina, DNA, trigliceridi). [14]

#### Sensori di glucosio

L’integrazione di enzimi in transistori elettrochimici organici porta allo sviluppo di eccellenti dispositivi di riconoscimento per analisi cliniche e diagnostiche. Tra questi, l’enzima più usato è sicuramente la glucosioossidasi (o GOx), per via della forte domanda di biosensori di glucosio commercialmente disponibili, che offrano una via facile e rapida per monitorare gli individui diabetici.

Un esempio di questa idea è stato il lavoro svolto da Zhu e collaboratori, che utilizzarono un transistor dove il canale attivo, source e drain erano stati fatti depositando il PEDOT:PSS tramite “spin-coating”. Un filo di platino era usato come elettrodo di gate e il mezzo elettrolita consisteva in un tampone fosfato salino. L’applicazione di un voltaggio sul gate portava ad una piccola diminuzione della corrente nel canale, anche con l’aggiunta dell’enzima glucosioossidasi. Con l’aggiunta del glucosio nella soluzione contenente la GOx, si verificava però un forte abbassamento della corrente. [12]

Negli ultimi anni si sono sviluppati transistor più semplici ed economici, dove la base di PEDOT:PSS viene funzionalizzata con il ferrocene ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , o brevemente Fc). Questi sensori non sono invasivi perché possono essere usati per analizzare la saliva e sono molto sensibili (il range di glucosio nella saliva è tipicamente di 0.008-0.21 mM). [12]

La reazione che avviene in questi dispositivi è quella mostrata in Figura 3.9.

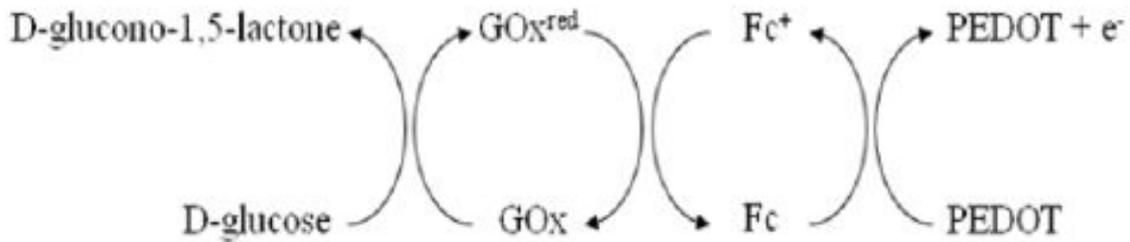


Figura 3.9: Reazione chimica che governa il processo di sensing del glucosio tramite OECT in PEDOT:PSS.

La glucosio ossidasi, reagendo col glucosio, produce gluconolattone, una reazione che comporta la riduzione dell'enzima, il quale per tornare al suo stato neutro cede un elettrone allo ione di ferrocene  $\text{Fc}^+$ . La coppia redox  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  ha quindi il compito di trasferire elettroni dall'enzima ridotto all'elettrodo di PEDOT:PSS, modificando lo stato elettronico di quest'ultimo, cosa che si traduce in una risposta alterata di corrente.

La misura effettuata per quantificare questo cambiamento è un rilavamento amperometrico in funzione del tempo, con tensione source-drain costante e tensione di gate variabile. La Figura 3.10 mostra risposte in corrente in funzione di  $V_g$ .

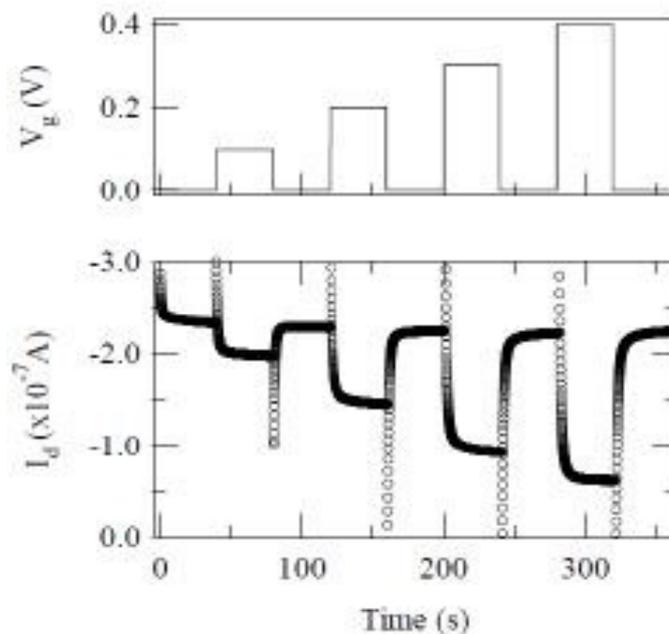


Figura 3.10:  $V_g$  applicata e risposta in corrente misurata per un OECT funzionante come sensore di glucosio.

Se la misura illustrata viene ripetuta più volte con diverse concentrazioni di glucosio, si nota che la risposta del transistor è diversa e si può pertanto calibrare lo strumento: per una stessa  $V_g$ , si considera la risposta in corrente normalizzata con il transistor funzionalizzato col ferrocene e senza, mostrando che varia al variare della concentrazione di glucosio, come si può osservare nella Figura 3.11.

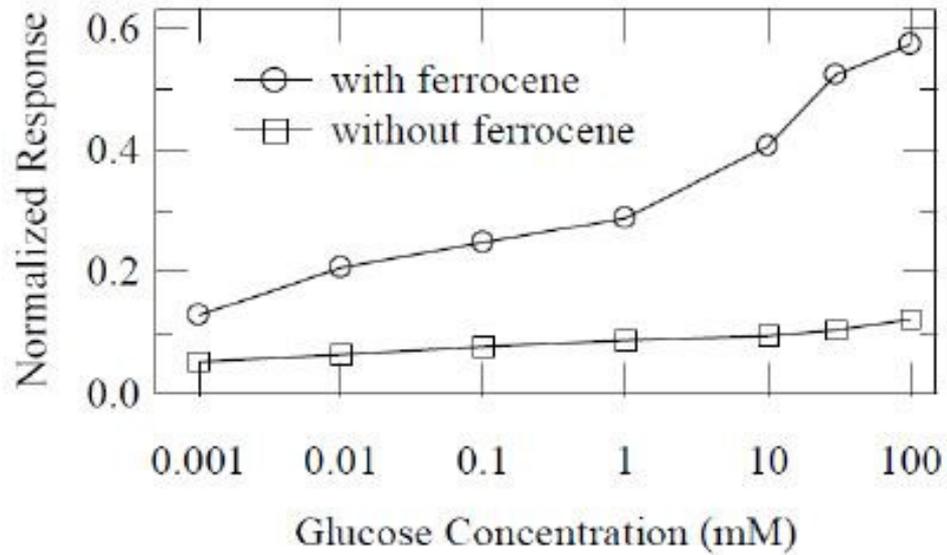


Figura 3.11: Risposta di un OECT in PEDOT:PSS, funzionalizzato (e non) con ferrocene a diverse concentrazioni di glucosio

# Capitolo 4

## Materiali e metodi

### 4.1 Fabbricazione OECTs

Gli esperimenti e le misure fatte nel capitolo successivo sono stati realizzati con transistor costruiti in loco. Verrà riportato il metodo seguito per la fabbricazione di un OECT per rendere l'esperienza perfettamente riproducibile.

#### 4.1.1 Deposizione del PEDOT:PSS

Il PEDOT:PSS utilizzato per la deposizione è il Clevios PH1000, commercializzato dalla Heraeus, a cui abbiamo aggiunto glicole etilenico (20% in volume), acido dodecilbenzene sulfonico (0.01% in volume) e Glicidossipropil-trimetossisilano (1% in volume). Questi additivi vengono usati rispettivamente per aumentare la conducibilità del PEDOT:PSS, facilitarne la deposizione su vetro e aumentare la resistenza alla delaminazione dovuta all'esposizione a una soluzione acquosa.

La deposizione del polimero viene fatta tramite spin coating.

Innanzitutto, prima di depositare il PEDOT:PSS, occorre pulire il substrato che si vuole utilizzare, in questo caso il vetro. Si prende un vetrino, lo si inserisce in un contenitore cilindrico, all'interno del quale è presente una soluzione di acqua e sapone (dove il sapone è 1/10 del volume della soluzione), e si deposita quest'ultimo in un bagno ultrasonico per circa 5-10 minuti. Si ripete la procedura poi mettendo il vetrino nell'acetone. Estratto il vetrino, lo si fa asciugare per circa 5 minuti su una hot plate, visibile in Figura 4.2c. Con del nastro adesivo isolante si coprono le aree su cui non si vuole depositare il PEDOT:PSS, delimitando le aree del gate e del canale sul substrato (vedi Figura 4.1a). Ora, il vetrino può essere inserito nello spin coater, riportato nelle Figure 4.2a e 4.2b. In particolare, esso viene appoggiato sul supporto centrale, visibile in Figura 4.2b, che presenta un foro attraverso il quale una pompa crea il vuoto sotto al vetrino, permettendogli di rimanere fisso durante il processo di spin coating.

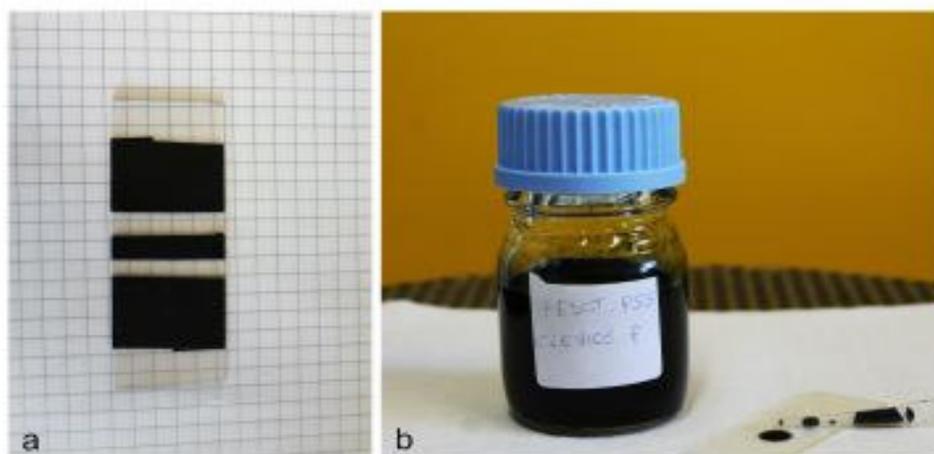


Figura 4.1: a) Vetrino con aree di gate e canale delimitate da nastro adesivo isolante; b) PEDOT:PSS in soluzione.



Figura 4.2: (a) Spincoater; b) Vano portavetrino dello spincoater; c) Hot-plate.

Il PEDOT:PSS in soluzione acquosa (mostrato in Figura 4.1a) è in realtà una sospensione, pertanto, prima di depositarlo in eccesso con una pipetta sulle aree lasciate scoperte dal nastro, occorre lasciarlo circa 10 minuti nel bagno ultrasonico, che facendolo vibrare rende la sospensione più omogenea. La soluzione viene infine filtrata utilizzando un filtro in acetato di cellulosa con pori del diametro di  $1.2\ \mu\text{m}$ . Il tempo di spin coating è circa 3-4 secondi per una velocità angolare di 700 rpm per togliere la soluzione in eccesso e lasciarne soltanto uno strato sottile sul substrato. Conclusa questa operazione il sistema viene asciugato in due passaggi sulla piastra: inizialmente lo si lascia per 5 minuti a  $60-70^\circ\text{C}$  con il nastro adesivo ancora adesivo per evitare che il PEDOT:PSS si espanda oltre le aree volute; poi, lo si fa asciugare completamente per abbondanti 15 minuti a  $140^\circ\text{C}$ , una volta rimosso il nastro, che altrimenti si scioglierebbe a quelle temperature.

Lo spessore dei film ottenuti in questo modo è di circa 500 nm.

Alle estremità dei canali ottenuti viene ora depositata un po' di pasta di argento. Questa attenzione è volta a far sì che, una volta posizionate le sonde del Source Meter utilizzate per l'alimentazione e le misure di corrente, esse posino con certezza su una zona conduttrice e che non possa facilmente essere danneggiata o grattata via accidentalmente, come potrebbe succedere con lo strato di PEDOT:PSS, e soprattutto ciò consente di diminuire la resistenza di contatto. La pasta d'argento viene lasciata asciugare all'aria per circa 15 minuti.

Infine è importante controllare che i film sottili abbiano una buona conducibilità e che le strisce siano tra loro isolate elettricamente, ovvero che ci sia una alta resistenza tra le due, perché l'unica conduttività che serve tra canale e gate è quella dell'elettrolita. Per farlo possiamo utilizzare un multimetro digitale. Una resistenza accettabile tra gli estremi della stessa striscia di PEDOT:PSS è dell'ordine di qualche kiloOhm, mentre tra il gate e il canale si deve avere una resistenza superiore ai MegaOhm.

#### 4.1.2 Applicazione della well e inserimento dell'elettrolita

Per delimitare la zona di contatto dell'OECT con l'elettrolita, evitando che quest'ultimo si espanda eccessivamente, si è deciso di applicare un piccolo pozzetto (o "well") sopra il vetrino.

Gli aspetti fondamentali da rispettare in questo caso sono: il pozzetto deve essere isolante elettricamente ed impedire il passaggio della soluzione elettrolitica; la disposizione della vaschetta sul vetrino deve essere tale da lasciare sufficiente area di gate e canale scoperta (il canale deve essere totalmente scoperto in larghezza, mentre il gate può non esserlo totalmente) e da non sovrapporsi alla pasta d'argento necessaria per i contatti con gli strumenti; il collante con cui si applica il pozzetto sul vetrino non deve interagire chimicamente col film sottile né modificarne le proprietà. In Figura 4.3 viene mostrata una realizzazione ideale del transistor.

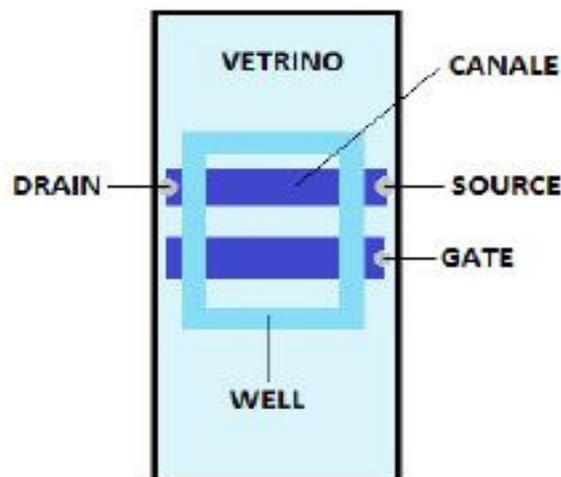


Figura 4.3: Rappresentazione schematica degli OEETs fabbricati con gate e canale in PEDOT:PSS e well in PDMS sul substrato di vetro e contatti in pasta d'argento.

Si è scelto in questo caso di utilizzare delle well realizzate con Polidimetilsilossano (PDMS), un silicone gelatinoso. Esse sono state ritagliate a forma di finestra, da fogli di PDMS di 3-4 mm di spessore.

Come collante si utilizza lo stesso elastomero PDMS ancora liquido miscelato con un agente indurente in proporzioni 10:1. Una volta depositata la well sul transistor, si lascia poi asciugare il sistema sulla hotplate a 160°C per almeno 15 minuti.

Si riportano in Figura 4.4 dei tipici transistors su vetrino creati in laboratorio col metodo precedentemente descritto.

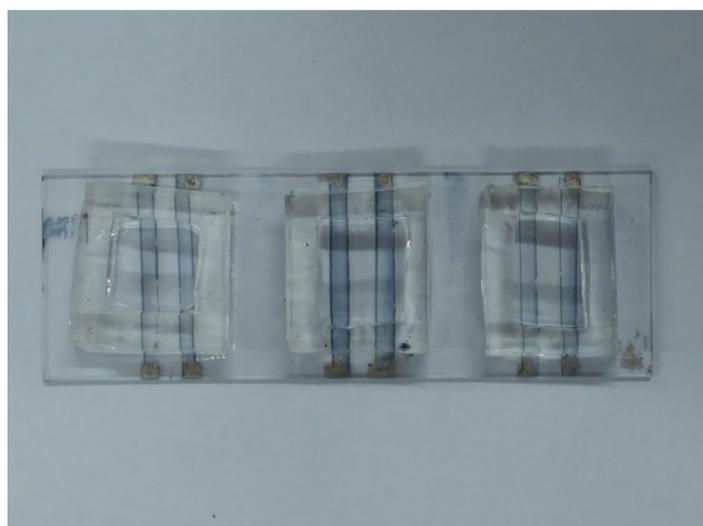


Figura 4.4: Transistors fabbricati usando il metodo descritto nei paragrafi 4.1.1 e 4.1.2. Il supporto (vetrino) è stato usato per creare tre dispositivi vicini e questo ha portato ad avere un film polimerico più sottile ai lati, che non al centro, come si può notare dal cambio di colorazione del PEDOT:PSS, per via della diversa velocità di rotazione angolare subita durante il processo di spin-coating.

Infine, per completare il transistor, si può aggiungere l'elettrolita. Come soluzione si è usato il PBS (Phosphate buffer solution = soluzione tampone fosfato), una soluzione tampone di fosfato monobasico a cui è stato aggiunto KOH (idrossido di potassio), così da avere sia ioni positivi che negativi. La sua concentrazione nell'acqua non è sempre stata lasciata costante, ma è stata modificata per vedere la conseguente risposta del transistor.

### 4.1.3 Funzionalizzazione con il ferrocene

Il film di PEDOT:PSS funzionalizzato chimicamente con ferrocene viene preparato attraverso tre step di sintesi chimica ed elettrochimica. Il primo passaggio è la sintesi dell'azide metil derivato del 3,4-etilendiossitiolfene (EDOT-N<sub>3</sub>) a partire dal Clorometil derivato del 3,4-etilendiossitiolfene (EDOT-Cl) che è commercializzato dalla Sigma Aldrich (reazione in Figura 4.5). L'EDOT-N<sub>3</sub> viene elettropolimerizzato in condizioni potenziometriche su un film conduttore predepositato di PEDOT PH 1000 allo scopo di formare uno strato superficiale di PEDOT-N<sub>3</sub>. La reazione di click (reazione in Figura 4.6) tra il gruppo alchilico dell'etilferrocene e il gruppo azide (N<sub>3</sub>) sul PEDOT permette di legare covalentemente il ferrocene alla catena polimerica.

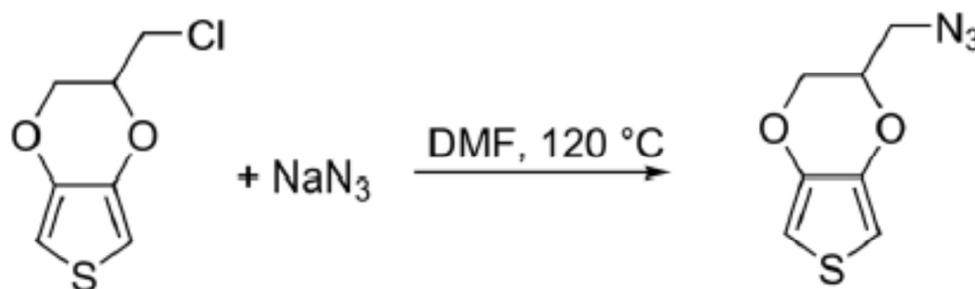


Figura 4.5: Sintesi del EDOT-N<sub>3</sub>.

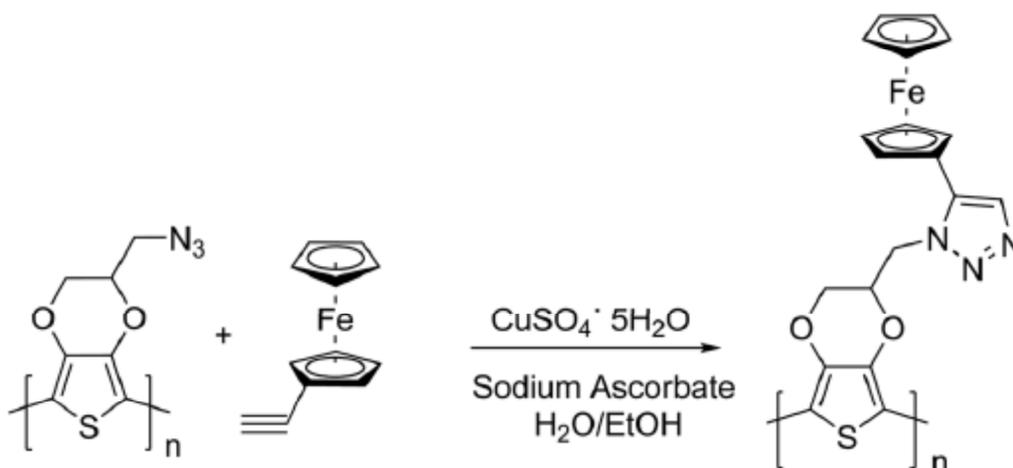


Figura 4.6 : Reazione di click tra etinil ferrocene e PEDOT-N<sub>3</sub>.<sup>12</sup>

## 4.2 Apparato sperimentale e raccolta dati

### 4.2.1 Misure effettuate

Per valutare il funzionamento dei transistor e raccogliere dati sono state fatti essenzialmente tre tipi di misure:

- **Curve caratteristiche (I-V)** Queste misure sono state realizzate osservando la corrente nel canale ( $I_d$ ) in funzione della tensione sul drain ( $V_d$ ), mentre la tensione sul gate ( $V_g$ ) aveva un valore costante, studiando praticamente le curve caratteristiche dei transistor. La tensione sul drain cambiava da 0.1 V a -1 V con step di 0.05 V, mentre la tensione sul gate veniva modificata alla fine di ogni acquisizione e andava da 0 a 1.5 V e da 0 a -1 V con step di 0.5 V, per un totale di sette misure diverse. Ci si attendeva di vedere, per  $V_d < 0$ , il transistor spegnersi per tensioni sul gate positive, ovvero osservare la corrente saturare. Questo effetto è sempre più evidente, e quindi avviene a  $V_d$  sempre minori, al crescere della tensione di gate. Questa tipologia di misura viene effettuata per valutare le possibilità di amplificazione in corrente del transistor e la sua integrità strutturale. In Figura 4.7 viene mostrato l'andamento delle curve. Come da attesa, il transistor tende a spegnersi (la corrente diminuisce) al crescere del valore positivo di  $V_g$ , mentre la conducibilità del canale aumenta leggermente per  $V_g$  negativi.

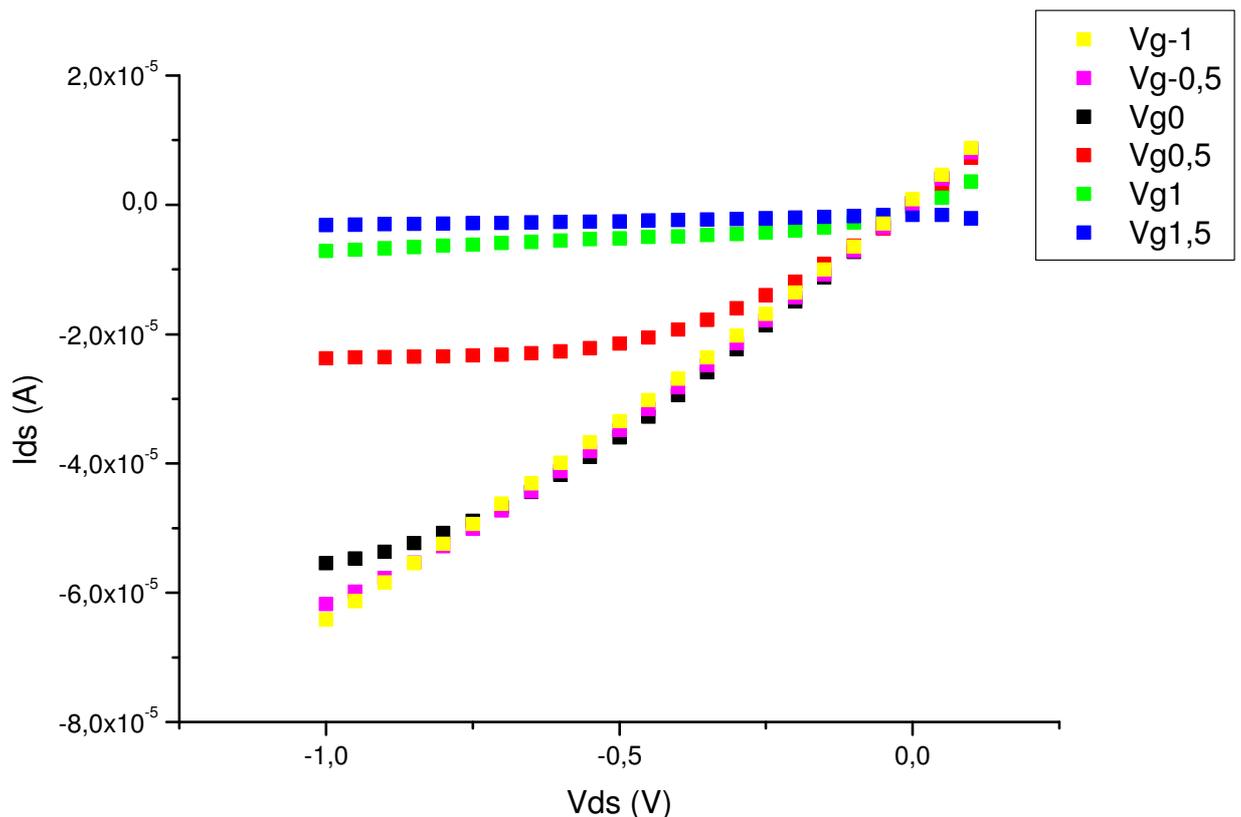


Figura 4.7: Grafico I-V per diversi valori della tensione di gate. Elettrolita: PBS 0,01 M.

- Curve transcaratteristiche** Le curve transcaratteristiche sono fatte misurando la corrente di drain in funzione della tensione di gate, lasciando costante  $V_d$ . A quest'ultima viene dato il valore di  $-0.9$  V, mentre  $V_g$  è fatta variare tra  $-1$  V e  $1$  V con step di  $0.05$  V. I dati vengono presi anche in senso inverso (da  $1$  V a  $-1$  V). In questo modo si studia la modifica dell'andamento della curva nei due percorsi, osservando un grafico di isteresi. Si può osservare un esempio di misura nella Figura 4.8.

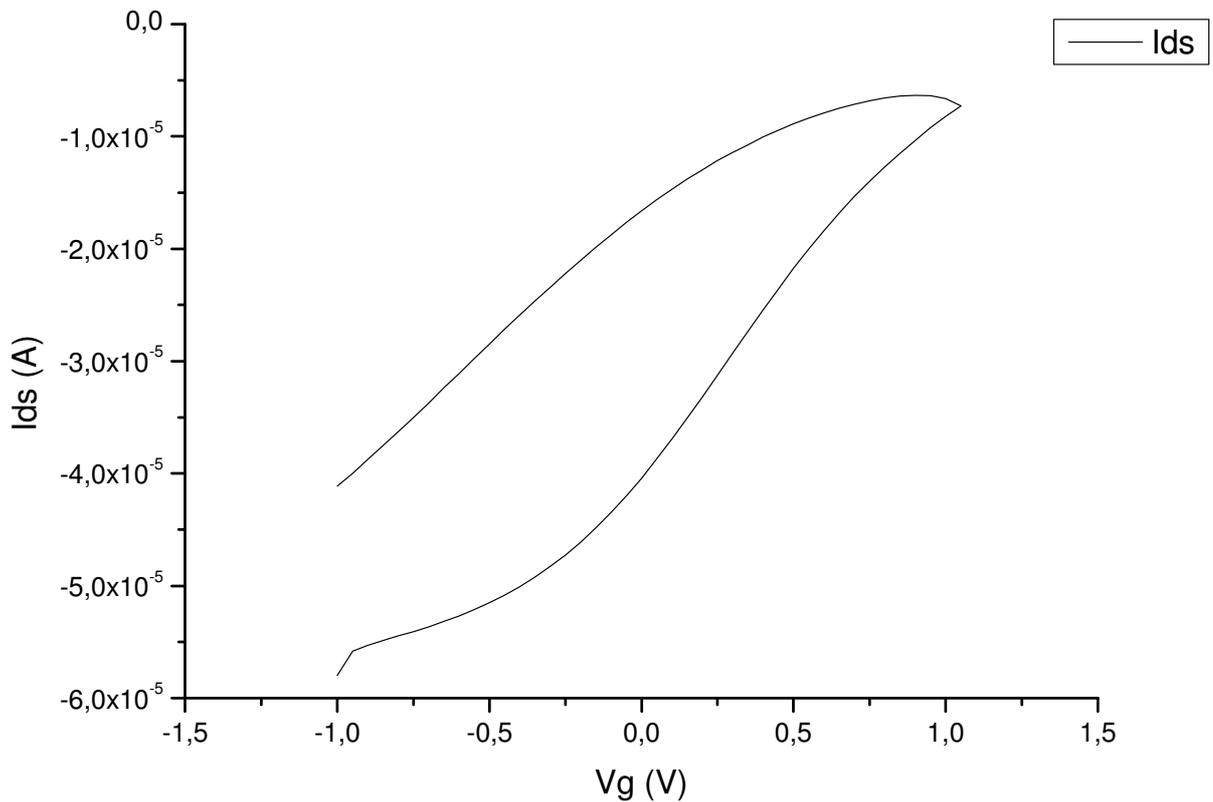


Figura 4.8: Curva transcaratteristica. Elettrolita: PBS  $0,01$  M.  $V_d = -0,9$  V.

- Curve I-t** In questo caso, si misura la corrente nel canale del transistor in funzione del tempo.  $V_d$  viene mantenuta costante al valore di  $-0.9$  V, mentre  $V_g$  viene fatta variare da  $-0.8$  V a  $0.8$  V con step di  $0.2$  V. Tra un'applicazione e l'altra,  $V_g$  viene posta a  $0$  V e si può quindi analizzare il  $\Delta I_d$  tra  $V_g = 0$  e  $V_g \neq 0$ , valutando quanto si modifica la corrente di drain con l'applicazione di una tensione sul gate. Ogni valore di  $V_g$  viene lasciato costante durante l'acquisizione per  $30$  secondi. Un esempio dell'andamento atteso è riportato in Figura 4.9.

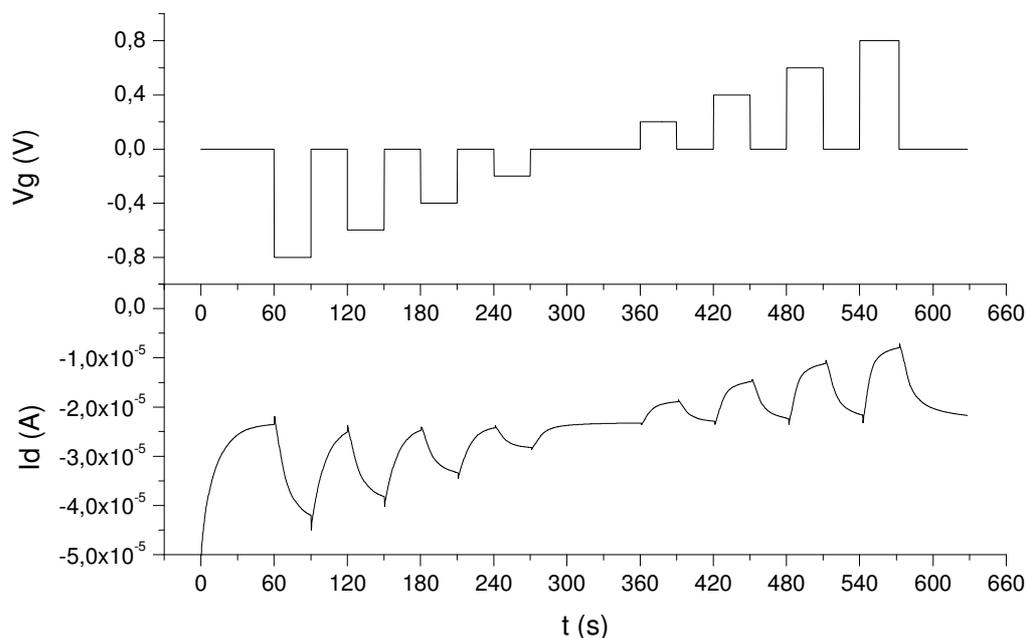


Figura 4.9: Tensione di gate applicata in funzione del tempo e curva  $I_d$ - $t$ . Elettrolita: PBS 0,01 M.  $V_d = -0,9$  V.

#### 4.2.2 Misure su probe station

Per eseguire le misure illustrate precedentemente si fa uso di due SourceMeter Keithley 2400.

Per quanto riguarda il set up, sono state posizionate delle punte conduttive, tramite manopole di precisione, nel seguente modo: una punta era posta a contatto con uno dei due capi del film designato come gate, per dare uniformemente a questa striscia di PEDOT:PSS un certo voltaggio  $V_g$ ; le altre due erano posizionate alle estremità del canale source-drain per dare una differenza di potenziale alle lacune mobili del polimero, collegando una a  $V_d$  e una a terra.

Queste punte vengono poi fissate tramite calamite allo stesso supporto in cui si fissa il vetrino, al fine di limitare le possibili vibrazioni o spostamenti che potrebbero influenzare la misura.

Si collegano ora le punte ai SourceMeter per dare le tensioni volute. Il primo strumento viene collegato alla tip di terra e alla tip che fornisce  $V_d$ , mentre il secondo viene collegato alla terra (in comune con l'altro strumento) e alla tip che fornisce  $V_g$ .

La Figura 4.8 mostra i passaggi spiegati.

A questo punto fissati il vetrino e le punte, si può procedere a mettere la soluzione elettrolitica dentro alla vaschetta. Con una pipetta si deposita qualche goccia di soluzione facendo attenzione a non toccare il film di PEDOT:PSS, che potrebbe danneggiarsi o essere grattato via.

E' utile, prima di iniziare a compiere le misure, verificare che le punte siano ben a contatto con la pasta d'argento e che i contatti, gli strumenti e i cavi siano collegati bene e funzionanti.

I programmi per l'acquisizione dei dati, come già accennato, sono sviluppati tramite LabView appositamente per fare misure con  $V_g$  o  $V_d$  costanti e l'interfaccia utente è quella mostrata in Figura 4.9.

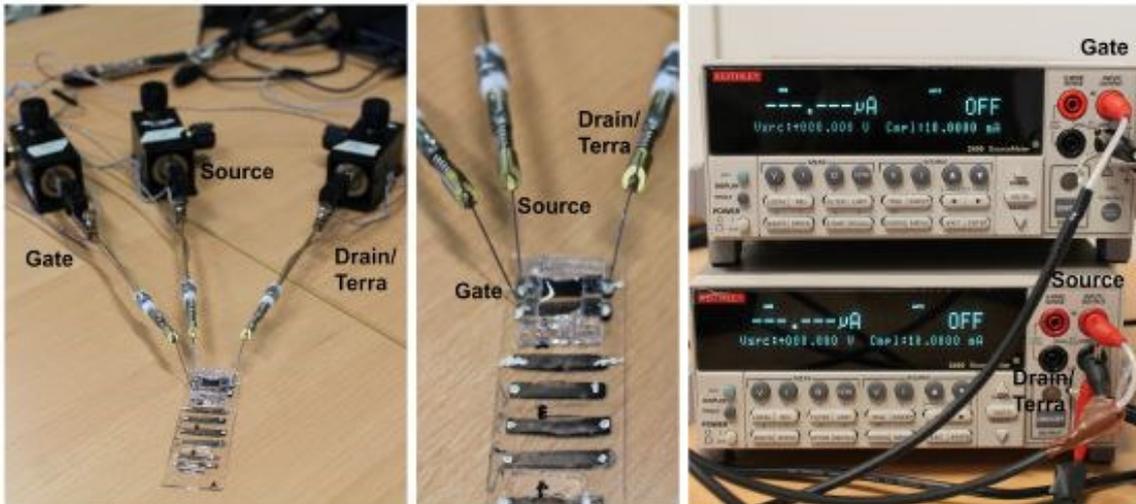


Figura 4.8: Setup delle punte conduttrici e collegamento ai due SourceMeter.13

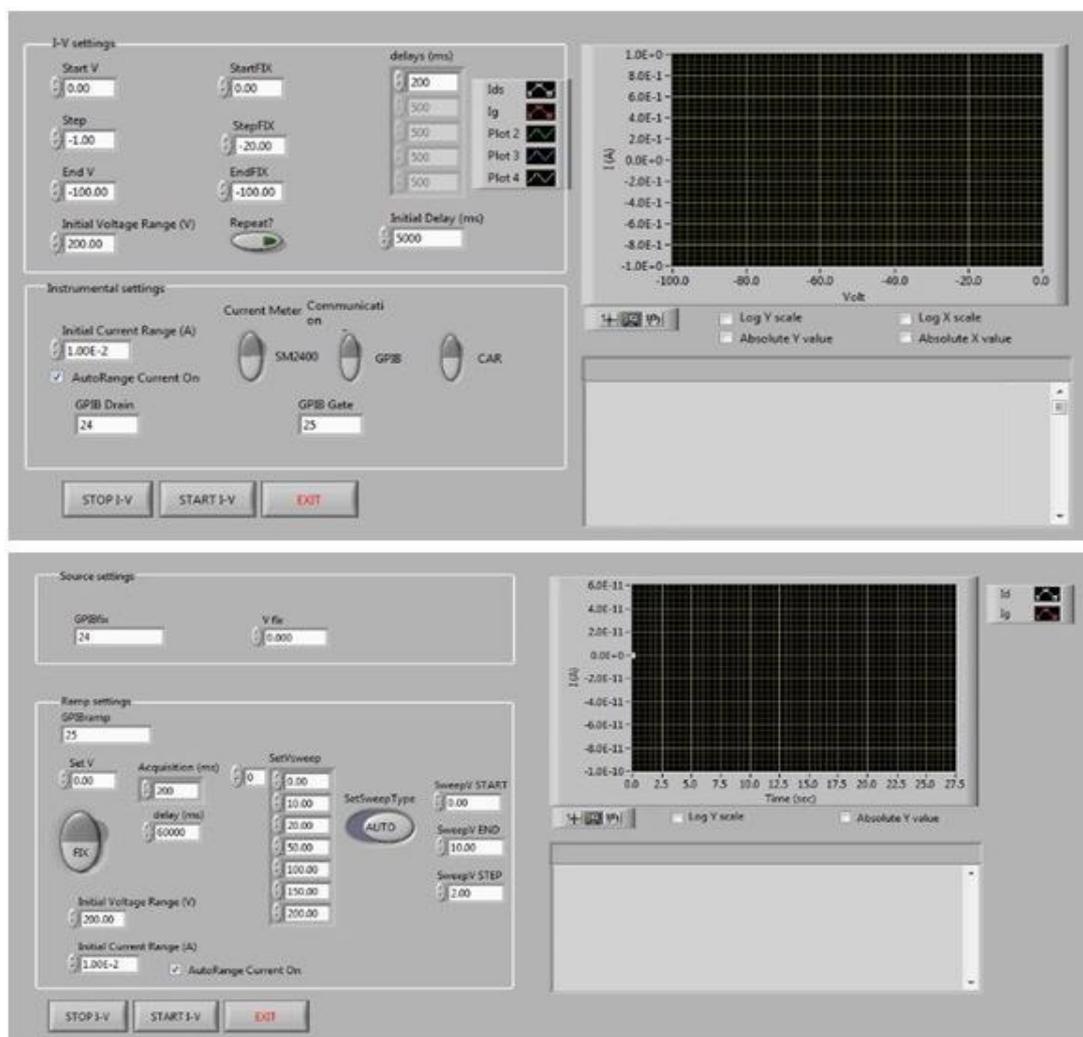


Figura 4.9: Interfacce dei programmi LabView utilizzati per la raccolta dati. Sopra: corrente in funzione della tensione di source-drain. Sotto: corrente in funzione del tempo per diverse applicazioni di  $V_g$ . I dati riportati non sono quelli con cui sono state fatte le misure. [13]

### 4.2.3 Misure con potenziostato ed elettrodo di riferimento

Questo tipo di misure sono state effettuate utilizzando i transistor funzionalizzati con il ferrocene (vedi paragrafo 4.1.3). Di questi, è stata usata come gate solo la parte funzionalizzata (rimuovendo prima la well), mentre un altro vetrino, su cui era stato depositato un film di PEDOT:PSS a forma di U, è stato sfruttato come canale source-drain (vedi Figura 4.10).

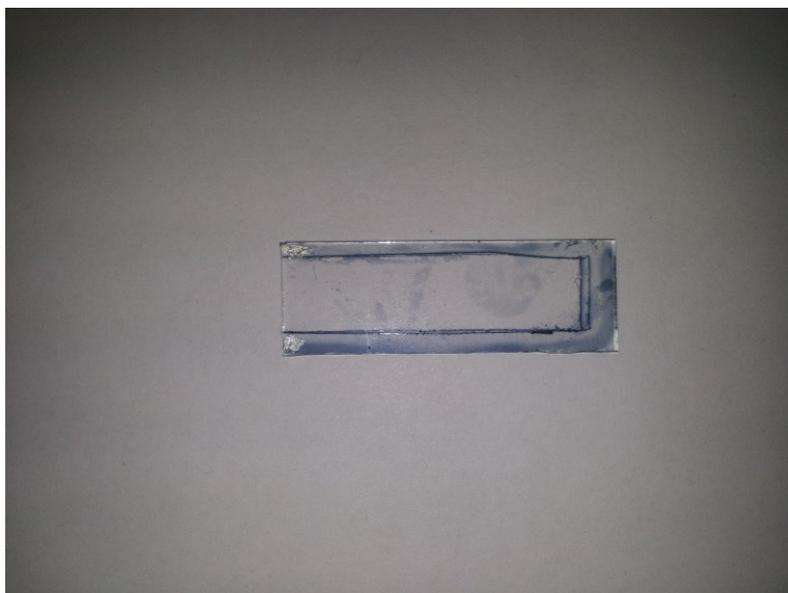


Figura 4.10: Canale di PEDOT:PSS a forma di U, alle cui estremità è stata depositata la pasta d'argento.

Per quanto riguarda il set up delle misure, esso consisteva in un supporto verticale che manteneva fermo su una hotplate un contenitore di vetro con dentro la soluzione. Sopra a questo erano presenti dei fori, che permettevano di inserire nella soluzione vari elementi: gate e canale su due vetrini diversi, elettrodo di riferimento, filo d'oro usato come contro-elettrodo e un tubicino, usato per immettere azoto, liberando la soluzione da buona parte dell'ossigeno presente (che potrebbe alterare le misure). Alcuni di questi dispositivi sono visibili in Figura 4.11b. Sempre per evitare di avere ossigeno in soluzione, i fori non utilizzati venivano tappati. Nella vaschetta era presente anche un magnete, che veniva fatto ruotare dalla hotplate, utilizzata come "stirrer", muovendo la soluzione e rendendo la reazione più rapida. Il filo d'oro e l'elettrodo di riferimento erano collegati con un potenziostato, collegato al gate in modo da utilizzarlo come elettrodo di lavoro. Questo strumento serve a fissare un potenziale tra il gate e l'elettrodo di riferimento, evitando così che le reazioni redox lo modifichino, e questo viene fatto facendo passare la corrente necessaria tra gate e contro-elettrodo, prima dell'inizio dell'acquisizione dati vera e propria. Oppure, utilizzando la stessa configurazione e scollegando il contro-elettrodo, si può misurare il  $\Delta V$  tra gate ed elettrodo di riferimento (come è stato fatto nel grafico riportato nel paragrafo 5.3). Un'immagine di questo strumento è riportata in Figura 4.11a.

La soluzione nella vaschetta era composta inizialmente da PBS 0,1M e da glucosio ossidasi, precedentemente pesata con una bilancia di precisione per conoscere la quantità immersa nel liquido. In seguito, venivano fatte più aggiunte di glucosio disciolto in acqua distillata.

Infine, per quanto riguarda i collegamenti dei SourceMeter, essi sono stati fatti in maniera analoga a quelli per le misure con le punte nel paragrafo 4.2.2, tranne per il fatto che in sostituzione delle punte, sono stati usati dei connettori a "coccodrillo".

Questa disposizione è stata usata per effettuare misure I-t, nelle quali i parametri erano leggermente diversi da quelli riportati in precedenza. La tensione sul gate e sul drain erano lasciate fisse, facendo variare invece la concentrazione di glucosio in soluzione, inserita in vari step: qui  $V_d$  valeva -0,3 V, mentre  $V_g$  veniva impostata in modo da avere il potenziale tra gate e riferimento vicino a 550 mV (valore ottimale per avere una grande quantità di  $Fe^{III}$  sul gate, capace di reagire con la GOx), fissando il suo valore all'interno del range [0,6V-0,9V].

Prima di iniziare le misure è sempre stato verificato il corretto funzionamento del sistema realizzato, facendo una voltammetria ciclica con segnale a rampa triangolare sul gate utilizzando il potenziostato, per osservare l'effettiva presenza del ferrocene, e una misura di una caratteristica I-V, per verificare la conducibilità del canale e l'ohmicità dei contatti.



Figura 4.11: a) Potenziostato con i tre terminali per elettrodo di lavoro (verde), contro-elettrodo (rosso) ed elettrodo di riferimento (giallo); b) Contenitore con coperchio, al cui interno sono presenti i vetrini con canale e gate (in quest'ultimo è ancora presente la well di PDMS, poi rimossa), filo d'oro ed elettrodo di riferimento.

# Capitolo 5

## Analisi dati

In questo capitolo, le misure effettuate con le tecniche descritte nel Capitolo 4 sono state collezionate ed i dati corrispondenti sono stati analizzati e graficati.

### 5.1 Caratterizzazione dei transistor a diverse concentrazioni di PBS

Per osservare la dipendenza del comportamento del transistor dalla concentrazione della soluzione elettrolitica sono state fatte varie misure, modificando la molarità del PBS disciolto in acqua. In particolare, il PBS è stato preso a sei diverse concentrazioni, da  $10^{-6}$  M a  $10^{-1}$  M, crescendo sempre di un ordine di grandezza. Tra una concentrazione e l'altra, la vaschetta veniva risciacquata con acqua distillata più volte, cercando di non danneggiare lo strato di PEDOT:PSS, per rimuovere il PBS utilizzato precedentemente. Anche in caso di piccoli residui di PBS, comunque, non si presentavano grossi problemi, perché la concentrazione della soluzione nella misura successiva era maggiore di quella precedente e gli effetti sulle acquisizioni non erano rilevanti (la maggior quantità di ioni nel passaggio successivo copriva quelli già presenti).

Riportiamo ora alcuni grafici, realizzati utilizzando lo stesso transistor per tutte le misure.

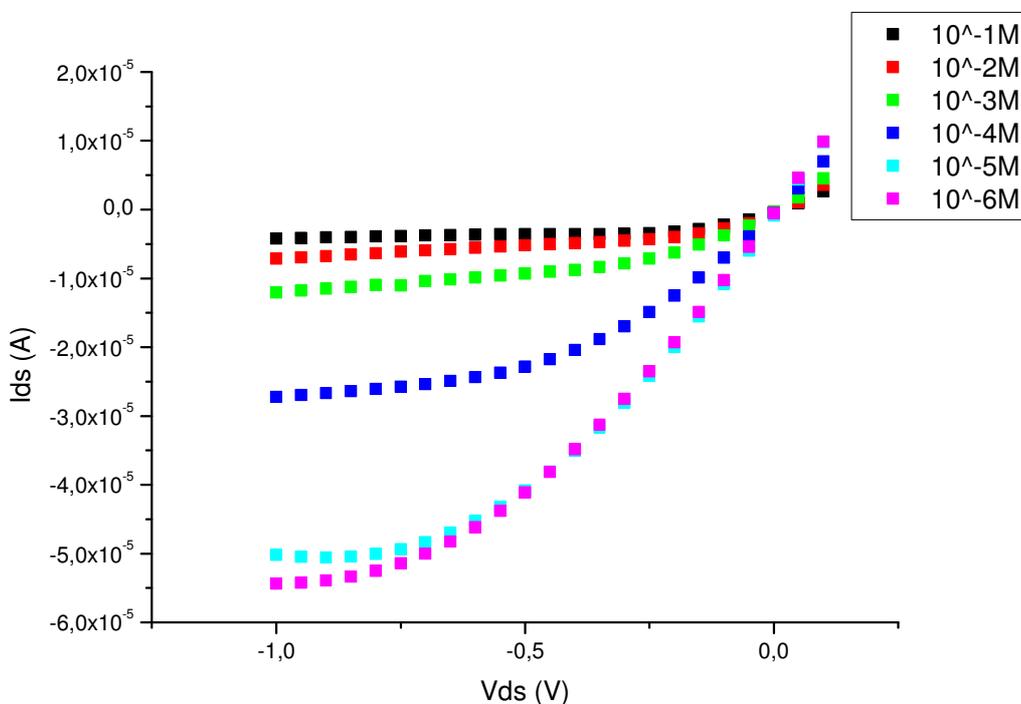


Figura 5.1: Curve I-V, con  $V_g = 1$  V, per diverse concentrazioni di PBS (da 0,1 M a  $10^{-6}$  M).

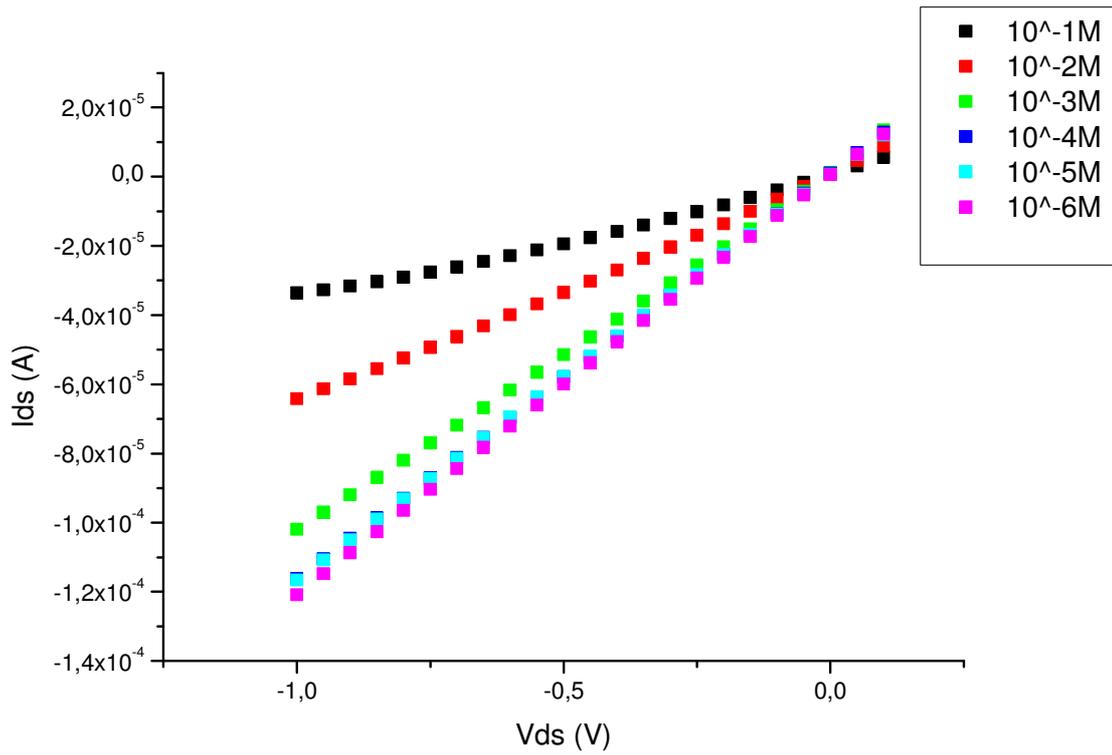


Figura 5.2: Curve I-V, con  $V_g = -1$  V, per diverse concentrazioni di PBS (da 0,1 M a  $10^{-6}$  M).

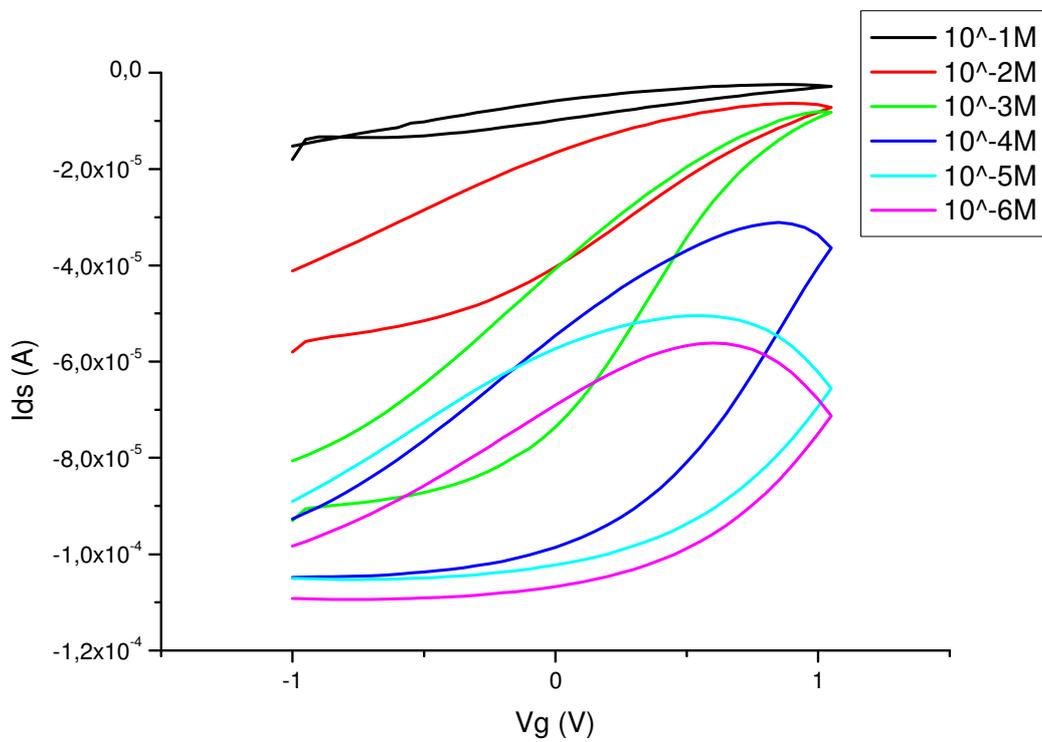


Figura 5.3: Curve I-V transcaratteristiche, per diverse concentrazioni di PBS (da 0,1 M a  $10^{-6}$  M).

Nel corso dell'analisi dati, si è poi valutata l'ampiezza relativa delle variazioni di corrente in funzione della tensione di gate, ovvero

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

dove  $I_0$  è la corrente per  $V_g = 0$  V, mentre i punti  $I_d(V_g)$  vengono presi dopo 30s dall'applicazione della tensione di gate. Studiando un plot di questa quantità per le diverse concentrazioni dell'elettrolita, si può valutare se e quanto il funzionamento del transistor sia influenzato dalla quantità di analita presente in soluzione.

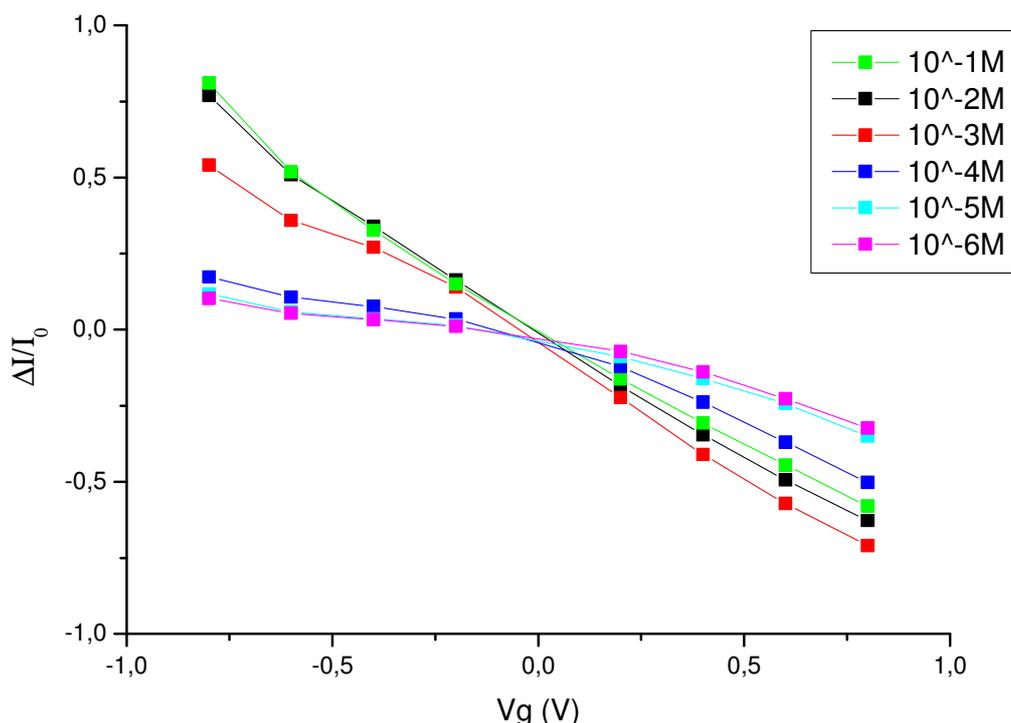


Figura 5.4: Grafico di  $\Delta I/I_0$  in funzione della tensione applicata al gate, per diverse concentrazioni di PBS (da 0,1 M a  $10^{-6}$  M).

Come si può notare dalla Figura 5.1, una maggiore concentrazione dell'elettrolita rende più rapido lo spegnimento del transistor (ovviamente per tensioni di gate positive, in questo caso  $V_g = 1$  V). La curva caratteristica infatti tende ad avere derivata nulla per valori di  $V_d$  minori in modulo, raggiungendo subito o quasi la saturazione (con il PBS 0,1M ad esempio, già per  $V_d = -0,25$  V la curva può essere considerata piatta). Questo è dovuto ad un alto numero di ioni positivi per forti concentrazioni di PBS, che, entrando nel film di PEDOT:PSS e reagendo come spiegato nel paragrafo 3.3.1, riducono la conduttività del polimero, diminuendo la corrente che vi fluisce attraverso. Infatti, anche il valore delle correnti, per gli stessi valori di  $V_d$ , è diverso: per  $V_d = -1$  (ultimo punto acquisito) si hanno correnti nel range da 5  $\mu$ A fino a 50  $\mu$ A, passando rispettivamente da 0,1 M a  $10^{-6}$  M. Le differenze più significative si vedono per i valori delle concentrazioni né troppo alti né troppo bassi, mentre agli estremi le curve tendono a sovrapporsi, indicando, da un lato la presenza di pochi ioni per vedere variazioni significative (basse

concentrazioni), dall'altro uno spegnimento quasi analogo dovuto al fatto che il film polimerico non può ridursi oltre ad una certa quantità (alte concentrazioni).

Per quanto riguarda la Figura 5.2, ci si aspetterebbero curve diverse: infatti, si è portati a pensare che una maggiore quantità di elettrolita, e di conseguenza una maggiore quantità di ioni negativi, porti questa volta ad una ossidazione del PEDOT:PSS e ad un aumento della percentuale di PEDOT<sup>+</sup>, più conduttivo. Invece, le curve nel grafico mostrano chiaramente uno spegnimento al crescere della concentrazione del PBS in soluzione. Questo fatto può essere spiegato se si pensa che le curve prese con  $V_g = -1$  V sono state ottenute dopo aver fatto quelle con tensioni di gate positive (come spiegato nel paragrafo 4.2.1). Alla luce di questa considerazione, la bassa corrente per alte concentrazioni di PBS può essere dovuta all'influenza delle misure precedenti, che hanno ridotto la conducibilità del film polimerico in base alla concentrazione. Sembrerebbe dunque che l'effetto per potenziali dati al gate positivi condizioni anche le acquisizioni successive. Un discorso a parte andrebbe fatto per le tre curve a concentrazioni minori di PBS, le quali per poco non si sovrappongono. Proprio per via della bassa quantità di ioni in soluzione, quando il potenziale sul gate diventa negativo si riescono ad estrarre in poco tempo gli ioni positivi che durante le misure precedenti sono entrati nel film di PEDOT:PSS, ristabilendo così le condizioni iniziali oltre le quali si verifica poi un aumento di corrente nel canale grazie al voltaggio sul gate.

Nella Figura 5.3 sono invece riportate le curve transcaratteristiche del transistor utilizzato, per diversi livelli della concentrazione della soluzione elettrolitica. Si nota subito che le curve di isteresi sono sfasate l'una dall'altra in verticale: questo è dovuto all'aumento delle correnti al diminuire della concentrazione di PBS, perché l'effetto della tensione di gate sul canale si riduce in virtù di una minore presenza di ioni positivi da mandare nel film polimerico. Al tempo stesso, accanto a questo fatto, si verifica anche un allargamento dell'isteresi coll'abbassarsi della concentrazione, perché il processo risulta più lento. Se infatti per PBS 0,1 M si ha il percorso di andata e quello di ritorno che tendono quasi a sovrapporsi ed hanno una differenza massima in corrente di circa  $0,5 \times 10^{-5}$  A, la curva con PBS  $10^{-6}$  M presenta tra andata e ritorno una differenza massima di circa  $4 \times 10^{-5}$ , otto volte superiore a quella con la concentrazione più alta.

Si passa infine all'analisi della Figura 5.4, dove si possono notare due caratteristiche principali. Innanzitutto le curve sono lineari, indicando una proporzionalità diretta tra  $\Delta I/I_0$  e  $V_g$ : ad una crescita in modulo della tensione di gate applicata, corrisponde una differenza maggiore della corrente, in virtù della "spinta" più forte che ricevono gli ioni in soluzione. In particolare, a tensioni positive corrispondono  $\Delta I$  negativi, ovvero diminuzioni della corrente, e viceversa, come ci si aspetta se si ricordano le considerazioni fatte nel paragrafo 3.3.1. Si osserva, poi, che queste variazioni di corrente sono diverse in base alle concentrazioni dell'elettrolita. Infatti, si nota come la diminuzione della concentrazione di PBS porti le curve ad appiattirsi: l'effetto della tensione di gate applicata diventa sempre meno rilevante al calare della quantità di ioni con i quali può interagire e questo si manifesta in una bassa capacità di modificare la corrente. Questo non è sempre vero: va infatti osservato che le curve corrispondenti a concentrazioni di PBS 0,1M e 0,01M sono quasi coincidenti. In prima analisi però si può considerare la tendenza delle curve  $\Delta I/I_0(V_g)$  ad appiattirsi come dipendente dalla diminuzione della concentrazione. Si conclude notando che anche in questo caso, come era stato fatto presente in Figura 5.1, le curve a concentrazioni più alte e quelle a concentrazioni più basse sono quasi sovrapponibili e mostrano variazioni poco significative.

In generale si è visto quindi una riduzione della velocità dei processi, dello spegnimento e dell'accensione del transistor al diminuire della concentrazione di PBS in soluzione, nonché una riduzione nella possibilità di modificare la corrente al variare della tensione applicata sul gate. Tutto questo però è stato visto soprattutto per alte e medie concentrazioni, mentre le basse mostravano differenze poco significative e curve spesso sovrapposte (anche nelle transcaratteristiche si vede come i valori per il PBS  $10^{-5}$  M e  $10^{-6}$  M siano poco distanti e simili tra loro).

## 5.2 Controllo della stabilità nel tempo dei transistor a distanza di un mese

Per controllare le variazioni nel funzionamento di un OECT nel tempo, sono state fatte le misure citate nel paragrafo 4.2.1 su transistor appena realizzati e sugli stessi a distanza di un mese. In queste acquisizioni la concentrazione dell'elettrolita PBS è stata lasciata costante e pari a 0,01 M, così da vedere solo l'effetto che il tempo aveva esercitato sui dispositivi.

In Figura 5.5 si osservano le curve caratteristiche I-V, per diversi valori di  $V_g$ . Sono da confrontare tra loro le curve corrispondenti a pari tensione di gate applicata. Da queste è possibile notare subito che l'andamento della caratteristica del transistor è mantenuto, tuttavia si abbassano i valori delle correnti, fatto dovuto al danneggiamento subito dal film di PEDOT:PSS nel corso del tempo, che ne causa una diminuzione di conducibilità. In particolare si vede che le curve con tensione di gate positiva rispettano la condizione di spegnimento del transistor, ma, in virtù della minore conducibilità del materiale a distanza di un mese, i valori di  $V_d$  corrispondenti all'appiattirsi della curva nell'analisi di controllo sono più bassi in modulo (già a -0.20 V la curva si può considerare a derivata nulla, mentre per il transistor appena fatto si vede una certa pendenza fino quasi a -0.40 V). La differenza più grande la si ha invece per  $V_g = 0$  V, dove le due curve, pur partendo da valori simili, arrivano a  $V_d = -1$  V con valori di corrente l'uno il doppio dell'altro.

Prevedibilmente un abbassamento dei valori delle correnti si manifesta anche nelle curve transcaratteristiche. Lo si può evincere osservando la Figura 5.6, nella quale sono sempre i valori per  $V_d = -1$  V a mostrare una maggiore lontananza per i due cicli (circa di  $10^{-4}$  A). Questa Figura mostra anche una isteresi diversa nei due casi. Infatti, la "pancia" della curva di controllo è più allargata di quella standard, fatto che comporta un rallentamento del processo complessivo, probabilmente anch'esso dovuto alla degradazione del film polimerico, lasciato esposto all'aria. Quest'ultima è anche responsabile del piccolo innalzamento della corrente per  $V_g$  positivi e vicini ad 1 V, in quanto l'effetto di spegnimento funziona meno a distanza di un mese.

In ultima analisi si osserva il comportamento dinamico del transistor ed in particolare si costruisce il grafico con le ampiezze relative delle variazioni di corrente in funzione della tensione di gate. Come si può vedere nella Figura 5.7, il transistor "vecchio" presenta correnti minori, come in tutti i casi analizzati precedentemente, ma mantiene curve quasi rette, evidenziando sempre una dipendenza lineare tra  $\Delta I/I_0$  e  $V_g$ . Questa dipendenza però subisce una riduzione nel fattore di proporzionalità, perché la curva di controllo presenta una pendenza minore. Questo comporta variazioni della corrente più piccole e più lente, per un dato  $V_g$ , rispetto a quelle che si verificano se il transistor è stato fabbricato da poco tempo: si ha dunque una diminuzione della ampiezza e della velocità di risposta.

In generale, abbiamo visto nelle Figure 5.5, 5.6, 5.7 che il transistor adoperato a distanza di un mese dalla fabbricazione mantiene le sue proprietà, presentando curve analoghe a quelle viste per dispositivi di fresca realizzazione, tuttavia mostra in tutti i casi una diminuzione dell'ampiezza delle correnti e della velocità delle risposte. Infatti, l'effetto dell'umidità e della luce (in particolare raggi UV) è di degradare (ovvero rompere) i legami tra le catene polimeriche, cosa che comporta per le cariche un aumento della difficoltà a passare da una catena all'altra e perciò si ottiene una maggiore resistenza.

Questo implica che i dispositivi sono ancora utilizzabili, ma devono essere controllati e devono essere ricalcolati i valori delle correnti e della conducibilità che presentano. Se fossero usati come sensori (di glucosio, ad esempio) questo fattore sarebbe essenziale, perché si avrebbe una riduzione generale dei parametri misurati di cui si dovrebbe tener conto per calcolare la concentrazione dell'analita in esame.

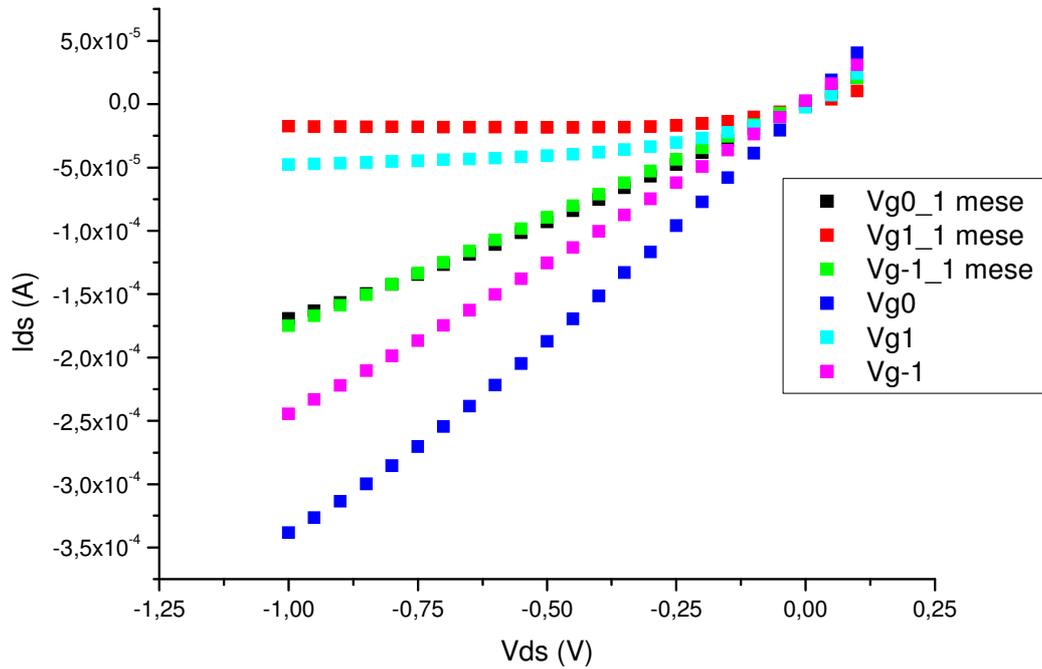


Figura 5.5: Grafico I-V di controllo funzionalità a distanza di un mese, con  $V_g = 0, 1, -1$ . Nella didascalia l'etichetta "1 mese" si riferisce alle curve del transistor misurate sperimentalmente un mese dopo le altre acquisizioni.

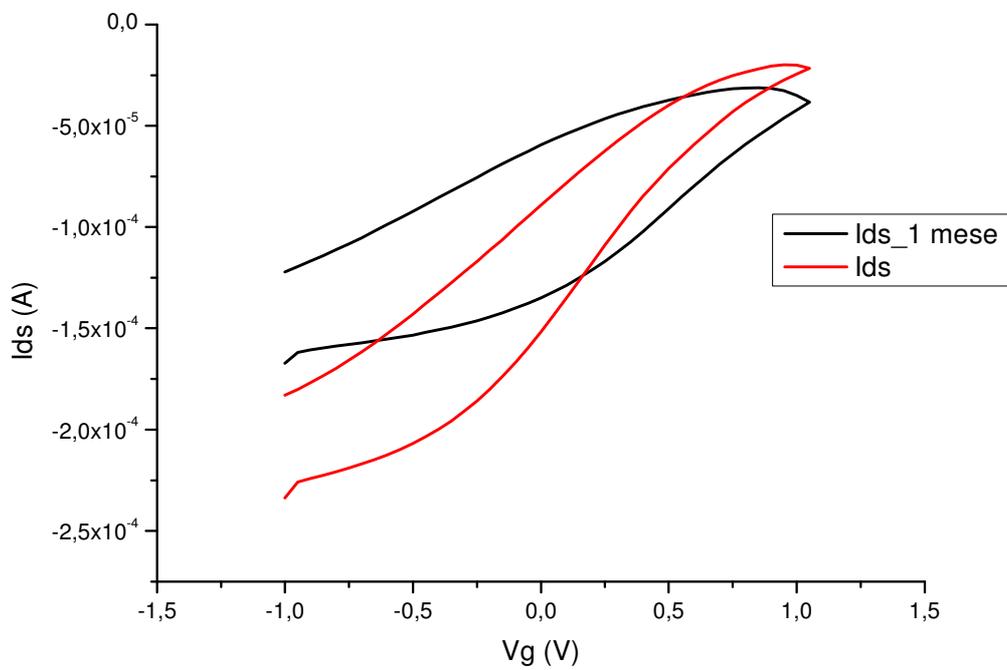


Figura 5.6: Grafico I-V transcaratteristica di controllo funzionalità a distanza di un mese. Nella didascalia l'etichetta "1 mese" si riferisce alla curva del transistor misurata sperimentalmente un mese dopo l'altra acquisizione.

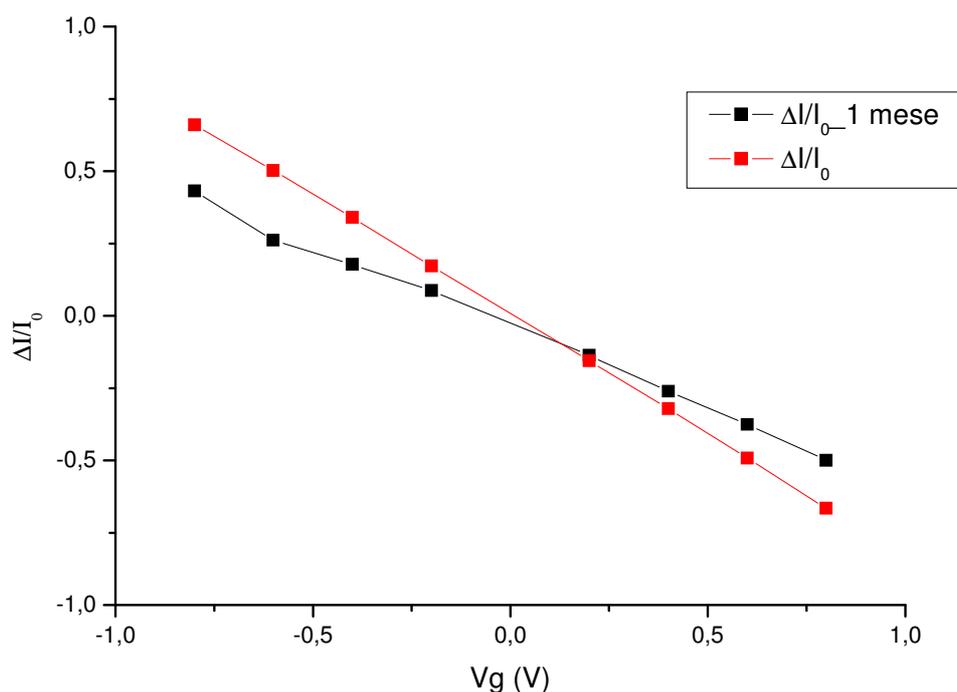


Figura 5.7: Grafico  $\Delta I/I_0 - V_g$  di controllo funzionalità a distanza di un mese. Nella didascalia l'etichetta "1 mese" si riferisce alla curva del transistor misurata sperimentalmente un mese dopo l'altra acquisizione.

### 5.3 Risposta al glucosio del transistor funzionalizzato con ferrocene

Per osservare il comportamento di un transistor con il gate funzionalizzato con ferrocene in presenza di glucosio in soluzione sono state fatte le misure trattate nel paragrafo 4.2.3. In particolare, sono state prese in considerazione anche aggiunte di PBS e di acqua distillata, per confrontarle con quelle di glucosio.

Inizialmente, si è partiti con 5mL di soluzione di PBS 0,1M e con 1,16 mg di glucosio ossidasi all'interno e si è fatta partire l'acquisizione. Dopo 200s, sono stati introdotti tramite una pipetta 100 $\mu$ L di PBS 0,1M ed è stato notato un conseguente cambio di pendenza della curva, corrispondente ad un leggero aumento nel valore della corrente. Dopo altri 120s, sono stati aggiunti 100 $\mu$ L di acqua distillata, cosa che ha portato ad un altro piccolo innalzamento di corrente. Essendo variazioni così piccole (circa l'1% della corrente), non necessariamente esse sono attribuibili alle aggiunte fatte, ma potrebbero essere dovute all'immissione (involontaria) di ossigeno durante l'inserimento tramite pipetta.

Il grafico in Figura 5.8 riporta quanto detto. Al fine di renderli più visibili, i cambi di pendenza sono evidenziati con un riquadro colorato.

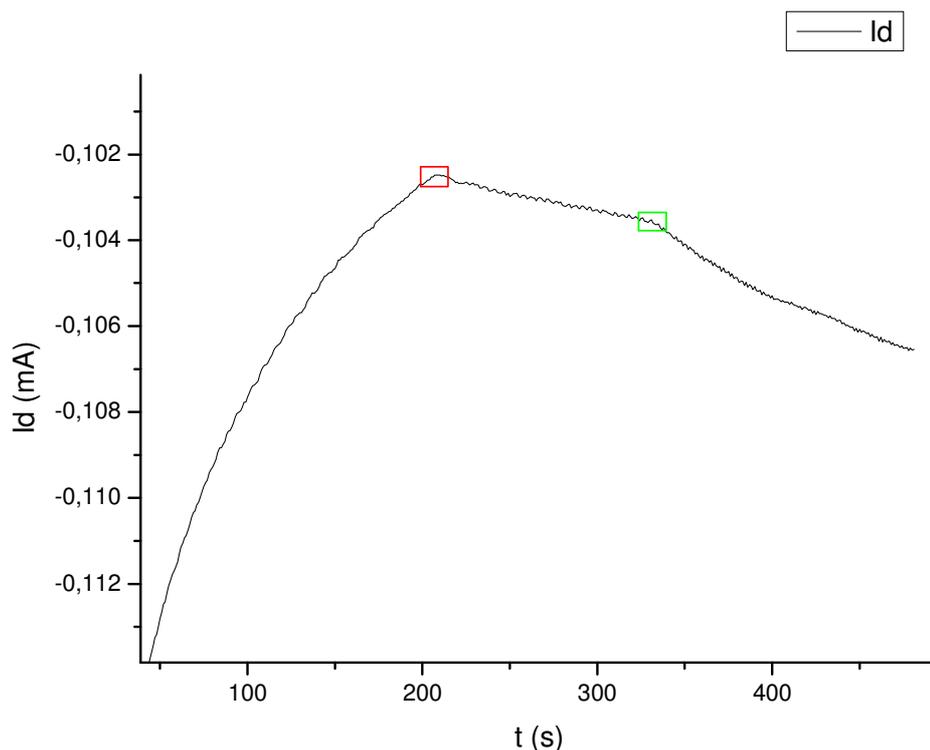


Figura 5.8: Transistor con gate funzionalizzato con ferrocene, soluzione con PBS 0,1M e 1,16 mg di glucosio ossidasi. I rettangolini rosso e verde si riferiscono rispettivamente alle aggiunte di 100 $\mu$ L di PBS 0,1M e di 100 $\mu$ L di acqua distillata.

Questa stessa soluzione è stata poi utilizzata in una seconda misura, riportata nel grafico 5.9. Qui sono state fatte due aggiunte di 100 $\mu$ L di glucosio 50mM, rispettivamente dopo 100 e 1600 secondi dall'inizio dell'acquisizione. Nel primo caso, si vede un forte cambio di pendenza della curva, la quale inizialmente era stabile e con derivata quasi nulla, mentre in seguito all'aggiunta di glucosio inizia a salire in maniera netta senza mai raggiungere una stabilizzazione. Si è verificato quindi un abbassamento di corrente con l'introduzione del glucosio in soluzione, proprio come ci si aspettava dalle considerazioni fatte nel paragrafo 3.3.2, confermando la possibilità di utilizzare i transistor come sensori di glucosio. Questa risposta si osserva anche sulla corrente nel gate, ma, essendo questa variazione molto piccola, non viene riportata nell'elaborato. Per quanto riguarda la seconda aggiunta invece, essa modifica di pochissimo la pendenza della curva, portandoci a pensare che si sia giunti nella zona di saturazione della reazione enzimatica, dove cioè la concentrazione di glucosio in soluzione è abbastanza alta da non influire sulla velocità della reazione, non stimolando alcuna (o quasi) risposta da parte del transistor.

E' da notare tuttavia che la risposta alla prima introduzione del glucosio è leggermente ritardata: dall'inserito in Figura 5.9 si nota inizialmente una discesa verso il basso della curva (e quindi un aumento di corrente) e la sua successiva risalita, dopo circa 20s dall'aggiunta. Questo fatto potrebbe essere dovuto alla immissione di ossigeno nel momento in cui il glucosio è inserito tramite la pipetta, come osservato in precedenza.

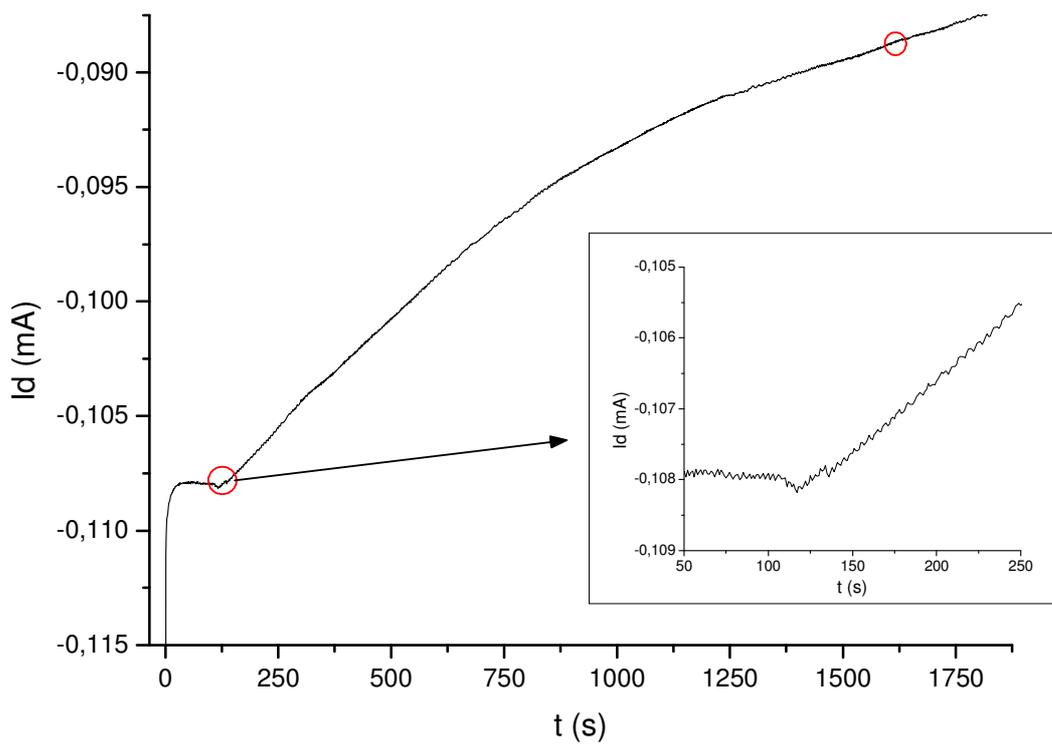


Figura 5.9: Transistor con gate funzionalizzato con ferrocene; la soluzione è quella utilizzata nel grafico 5.8 con le due aggiunte. I cerchi rossi evidenziano i punti in cui sono stati aggiunti  $100\mu\text{L}$  di glucosio  $50\text{mM}$ . Nell'inserto è mostrato un ingrandimento della curva in corrispondenza della prima aggiunta di glucosio.

# Conclusioni

Nella presente tesi ci si è occupati di transistor elettrochimici organici (OECTs) realizzati con film di PEDOT:PSS e delle loro possibili applicazioni, in particolare come sensori. Al fine di valutare la risposta in corrente di questi ultimi e la modifica della loro conducibilità in varie condizioni sono state eseguite diverse misure: per studiare le curve caratteristiche dei transistor sono state fatte delle misure amperometriche variando la tensione sul drain e lasciando costante quella sul gate (per diversi valori di  $V_g$ ); sono state studiate anche le curve transcaratteristiche, dove il ruolo di  $V_g$  e  $V_d$  si inverte; infine, è stato studiato l'andamento della corrente  $I_d$  nel tempo in diverse condizioni per capire la risposta dell'OECT al glucosio.

Nella prima parte dell'analisi dati, paragrafo 5.1, ci si occupa dello studio di un transistor facendo variare la concentrazione dell'elettrolita in soluzione (soluzione tampone fosfato, PBS). I risultati ottenuti rivelano come in tutte le curve si nota una riduzione della velocità dei processi al diminuire della concentrazione (visibile dall'isteresi in Figura 5.3) e anche un calo della possibilità di modificare il flusso di corrente (come si evince dall'appiattirsi delle curve in Figura 5.4), essendo disponibili meno ioni da "comandare" tramite la tensione applicata al gate. Si nota infine una riduzione evidente dello spegnimento dei transistor per  $V_g > 0$  per basse concentrazioni di PBS, poiché non ci sono sufficienti ioni in soluzione per limitare la conducibilità del dispositivo entrando all'interno del film polimerico.

Nel paragrafo 5.2 si osserva invece la modifica della funzionalità di un transistor a distanza di un mese dalla sua fabbricazione, elemento essenziale se si vogliono avere sensori duraturi e funzionanti nel tempo. I risultati ottenuti mostrano un generale mantenimento delle proprietà e delle risposte canoniche del transistor, anche se si evidenzia un abbassamento delle correnti in tutti i tipi di misure, fatto che può essere dovuto all'usura e alla degradazione del film polimerico del transistor utilizzato. Questo elemento deve essere tenuto in considerazione se si vogliono costruire sensori di analiti specifici, perché una modifica dei parametri del transistor si traduce, in questi casi, in una modifica del riconoscimento dell'analita in esame, o meglio in una modifica del calcolo della quantità dell'analita presente.

Si passa infine alla parte più complicata ed interessante che riguarda lo studio di transistor il cui gate era stato funzionalizzato con ferrocene, al fine di rilevare la presenza di glucosio in soluzione. Queste misure hanno lasciato pochi dati presentabili, in quanto l'ottimizzazione del processo di misura è ancora in corso, ma un risultato preliminare è presentato in Figura 5.9. In particolare è visibile la prima risposta del dispositivo, che porta ad una diminuzione della corrente  $I_d$  in seguito ad un'aggiunta di glucosio, come spiegato nel paragrafo 3.3.2 (sensori di glucosio), mentre ulteriori aggiunte non generano lo stesso risultato. Si è portati a pensare che questo fatto sia dovuto al raggiungimento della zona di saturazione nella reazione enzimatica.

Alla luce dei nostri dati e dello studio riportato in questo elaborato, gli OECTs sono utilizzabili come sensori di glucosio, anche se devono essere presi degli accorgimenti, che riguardano l'invecchiamento dei dispositivi e la quantità di elettrolita in soluzione, e devono essere fatti nuovi e dettagliati studi in questo campo. Infatti, le nostre misure sono comunque solo l'inizio di una ricerca più ampia, che vorrebbe portare gli OECTs a diventare sensori precisi, facilmente fabbricabili e a basso costo. Per farlo il prossimo passo è quello di inserire la glucosiosidasi, l'enzima che permette il riconoscimento del glucosio, sul substrato insieme al ferrocene, così da richiedere in soluzione solo la quantità di glucosio che si vuole misurare.

# Bibliografia

- [1] A. D. Jenkins, P. Kratochvil, R. F. T. Stepto, U. W. Suter. *Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996)*. Pure Appl. Chem., 68:2287-2311, 1996.
- [2] L. Groenedaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J.R. Reynolds. *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present and future*. Adv. Mater., 12(7):481-494, 2000.
- [3] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Loevenich, U. Merker, K Reuter. *PEDOT: principles and application of intrinsically conductive polymer*. CRC Press, 2011.
- [4] Alan J. Heeger. *Noble lecture: Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials*. Reviews of modern physics, volume 73, July 2001.
- [5] J. Ouyang, Q. Xu, C. Chu, Y. Yang, G. Li, J. Shinar. *On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment*. Polymer, 45:8443-8450, 2004.
- [6] Y. Wang. *Research progress on a novel conductive polymer – poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)*. J. Phys.:Conf. Ser., 152:012023,2009.
- [7] F.C. Krebs. *Fabrication and processing of polymer solar cells: a review of printing and coating techniques*. Solar energy materials & solar cells 93:394-412, 2009.
- [8] R.M. Owens, G.G. Malliaras. *Organic electronics at the interface with biology*. MRS Bulletin, 35:449-456, 2010.
- [9] E.W. Neuse. *Synthetic polymers as drug-delivery vehicles in medicine*. Metal-based drugs, 2008(469531):1-19, 2008.
- [10] M. Berggren and A. Richter-Dahlfors. *Organic bioelectronics*. Adv. Mat., 19:3201-3213, 2007.
- [11] Z.T. Zhu, J.T. Mabeck, C.C. Zhu, N.C. Cady, C.A. Batt, G.G. Malliaras. *A simple poly(3,4-ethylene dioxythiophene)/poly(styrene sulfonic acid) transistor for glucose sensing at neutral PH*. Chem. Commun., 13:1556-1557, 2004.
- [12] M. Nikolou, G.G. Malliaras. *Applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(styrene sulfonic acid) transistors in chemical and biological sensors*. Chem. Rec., 8:13-22, 2008.
- [13] D.A. Bernardis, G.G. Malliaras. *Steady-state and transient behavior of organic electrochemical transistors*. Adv. Funct. Mater., 17:3538-3544, 2007.
- [14] J.T. Mabeck, G.G. Malliaras. *Chemical and biological sensors based on organic thin-film transistors*. Anal. Bioanal. Chem., 384(2):343-353, 2006.

# Ringraziamenti

Vorrei a questo punto ringraziare le persone che mi hanno aiutato e supportato fino al raggiungimento di questo traguardo.

Innanzitutto ringrazio la mia relatrice, la Professoressa Beatrice Fraboni, per avermi guidato nella scelta dell'argomento della tesi e per avermi dato questa opportunità di crescita e di studio.

In secondo luogo, vorrei ringraziare il mio correlatore, Marco Marzocchi, per la grande disponibilità manifestata e l'aiuto che mi ha dato durante il tirocinio e la stesura della tesi.

Non posso poi non essere grato alla mia famiglia ed in particolare ai miei genitori, Maurizio e Franca, che hanno sempre sostenuto e difeso le mie scelte, sia nella vita privata che in quella scolastica e universitaria. Senza il loro supporto il mio percorso sarebbe stato sicuramente più complicato e non altrettanto soddisfacente.

Colgo l'occasione per ringraziare i miei compagni di corso, con i quali ho condiviso questi tre anni, ed in particolare Tommaso, Raul, Giovanni, Elena, Saverio, Eleonora, Matteo, Mauro, Grazia, Elisa, Chiara, Andrea, Luca Ambroz e Luca Mantani, con i quali ho passato dei bei momenti sia in dipartimento, sia all'esterno dell'università.

Ringrazio i miei amici, che mi sono sempre stati vicini e con i quali mi sono divertito e ho sorriso anche nei momenti di difficoltà: Andrea, Matteo, Serena, Paolo, Fabio, Mattia, Marco, Yuri Riccardo, Claudio, Filippo Medici e Filippo Quarantini.

Infine, desidero ringraziare la mia ragazza, Giulia, per l'affettuoso aiuto che mi ha sempre dato durante questi mesi e per la sua insostituibile presenza al mio fianco.