

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

Scuola di Scienze  
Corso di Laurea Magistrale in Fisica

# Transistor elettrochimici tessili come sensori per elettronica indossabile

Relatore:  
Prof.ssa Beatrice Fraboni

Presentata da:  
Andrea Achilli

Correlatore:  
Dott. Isacco Gualandi

Sessione I  
Anno Accademico 2014/2015

## **Abstract**

Questa tesi descrive lo sviluppo di un OECT (Organic Electrochemical Transistor) basato su un polimero conduttore (PEDOT:PSS) stampato su tessuto che può essere utilizzato come sensore fisico e chimico. Il lavoro di tesi si posiziona all'interno della Wearable Technology ossia il mercato emergente dei dispositivi indossabili. Essi sono caratterizzati da innumerevoli ambiti di applicazione tra i quali troviamo le varie forme di pagamento digitale, la gestione della salute e del fitness, dell'Entertainment e l'utilizzo nel mondo della moda. Questa ricerca nello specifico mostra come tali transistor, quando utilizzati come sensori chimici, possano essere impiegati per rivelare e dosare composti redox attivi quali acido ascorbico, adrenalina e dopamina. Tali sostanze sono state scelte per l'importanza che rivestono nel metabolismo umano e la loro presenza in diversi fluidi biologici, quali sudore o sangue, può essere utile per il monitoraggio, la diagnostica e la prevenzione di diverse malattie. I sensori possono essere fabbricati mediante semplici processi di stampa su un tessuto indossabile permettendo così di monitorare tali fattori in tempo reale e con un ingombro estremamente ridotto. Il tempo di vita del dispositivo tessile è stata valutata sottoponendolo a diversi cicli di lavaggio.

# INDICE

<b>INTRODUZIONE.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPITOLO 1</b>	
<b>TESSUTI “INTELLIGENTI” E POLIMERI CONDUTTORI.....</b>	<b>3</b>
1.1 WEREABLE TECHNOLOGY .....	3
1.2 POLIMERI CONDUTTIVI.....	5
1.3 DROGAGGIO DEI POLIMERI.....	8
1.4 PEDOT.....	10
1.5 DROGAGGIO PEDOT:PSS.....	15
1.6 DEPOSIZIONE DEL PEDOT:PSS.....	17
<b>CAPITOLO 2</b>	
<b>TRANSISTORS ELETTROCHIMICI ORGANICI (OECTS) .....</b>	<b>21</b>
2.1 STRUTTURA DEL DISPOSITIVO.....	21
2.2 PRINCIPI DI FUNZIONAMENTO.....	24
2.3 CONFRONTO CON UN FIELD EFFECT TRANSISTOR.....	28
2.4 OECT BASATI SOLAMENTE SU PEDOT:PSS COME MATERIALE CONDUTTORE.....	31
<b>CAPITOLO 3</b>	
<b>PROCEDURE SPERIMENTALI.....</b>	<b>33</b>
3.1 METODO DELLE QUATTRO PUNTE.....	33
3.2 TRATTAMENTO TESSUTI.....	36
3.3 PROCESSO DI LAVAGGIO.....	38
3.4 APPARATO SPERIMENTALE.....	38

## **CAPITOLO 4**

<b>CARATTERIZZAZIONE DELLE PROPRIETÀ ELETTRICHE DI TESSUTI TRATTATI.....</b>	<b>41</b>
4.1 PEDOT DEPOSITATO SU TESSUTO.....	41
4.2 MISURA DELLA SHEET RESISTANCE CON MISURE A 4 PUNTE.....	41
4.3 VARIAZIONE DEL DROGAGGIO CON IL LAVAGGIO.....	48
4.4 RIPRISTINO DELLO STATO DI DROGAGGIO INIZIALE.....	54

## **CAPITOLO 5**

<b>CARATTERIZZAZIONE DEI TRANSISTOR TESSILI.....</b>	<b>57</b>
5.1 TRANSISTOR NON CONFINATI.....	57
5.2 TRANSISTOR CON CONFINAMENTO .....	61
5.3 CONSUMO DELL'ANALITA IN SOLUZIONE DURANTE IL PROCESSO DI RILEVAZIONE.....	65
5.4 TARATURA DEL SENSORE.....	67
5.5 PRESTAZIONE DEI DISPOSITIVI.....	73
<b>CONCLUSIONE .....</b>	<b>77</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>78</b>

# INTRODUZIONE

Il lavoro che si va a mostrare tratta la creazione e il funzionamento di transistori elettrochimici organici (OECTs) stampati su tessuto composti da poli (3,4-etilendiossitiolfene) e acido polistirene solfonico, o PEDOT:PSS, e il loro utilizzo come sensori elettrochimici. La scelta di usare come substrato per i transistori un materiale tessile è dovuto alla necessità di collegare la ricerca sugli OECT ad un argomento di ricerca di grande interesse negli ultimi anni: la wearable technology.

Tale ambito di ricerca ha subito recentemente un rapido sviluppo perché i dispositivi elettronici si sono evoluti e rimpiccioliti a tal punto da aumentare la loro portabilità. Tale caratteristica fa sì che per i prossimi anni si prevede che la quantità di dispositivi mobili sia maggiore del numero di persone sul pianeta. La portata di questa evoluzione può avere grandi sviluppi nella qualità della vita: i miglioramenti che possono essere portati riguardano infatti principalmente la salute e la medicina. Tali apparecchiature possono infatti essere trasportate con facilità o addirittura collegate al paziente e questo porterebbe ad un monitoraggio in tempo reale dei parametri vitali o di specifiche misure relative al livello di salute.

Questa crescita ha portato la ricerca e l'industria a riprodurre in versione portatile i dispositivi elettronici attualmente esistenti.

Lo scopo della ricerca in questione è l'applicazione di sensori elettrochimici su tessuto precedentemente testati su un substrato isolante come il vetro. La scelta di usare il tessuto come substrato è dovuta desiderio alla necessità di utilizzare dei sensori elettrochimici implementati in abiti con il fine di rilevare la presenza di determinate sostanze direttamente a contatto con la pelle, sia di un atleta sia di una persona affetta da patologia. Inoltre rendere elettricamente conduttori i tessuti permettere di eliminare gli elementi conduttivi metallici necessari a connettere i vari sensori utilizzati nei tessuti smart e, cosa ancora più rilevante, con la giusta configurazione è possibile creare direttamente su tessuto transistori elettrochimici.

Nel primo capitolo sono presentati i polimeri conduttivi, esaminandoli puri o drogati, e descrivendo le loro caratteristiche chimiche ed elettriche. In particolar modo sono state elencate le proprietà che hanno portato a scegliere il PEDOT:PSS come costituente per i nostri sensori elettrochimici.

Nel secondo capitolo ci si è anche soffermati sulle procedure che permettono il funzionamento dei transistor e in particolar modo sul drogaggio del polimero conduttivo.

Nel terzo capitolo abbiamo riportato le procedure sperimentali per preparare i transistor ed effettuare le misure elettriche di caratterizzazione.

Nel quarto capitolo viene presentata la caratterizzazione dei tessuti derivatizzati con PEDOT:PSS. I tessuti resi conduttivi attraverso un trattamento con PEDOT:PSS presentano valori di resistenza superficiale di  $34\Omega$  nettamente inferiori a  $250K\Omega$  registrati per il materiale grezzo. Per avere una valutazione della stabilità operativa dei nostri dispositivi in condizioni operative reali i tessuti conduttivi sono stati sottoposti a diversi cicli di lavaggio e la resistenza superficiale è stata misurata. Sin dalle prime misure si è notata una variazione della resistenza superficiale che dopo pochi cicli raggiunge un valore che rimane costante. Tra le possibili cause ci si è soffermati sullo studio della variazione del drogaggio del polimero organico e si è cercato di sfruttarlo per ripristinare le caratteristiche iniziali.

Nel quinto capitolo si è andati a studiare le condizioni di utilizzo dei transistor elettrochimici registrando le loro curve caratteristiche e trans caratteristiche. Inoltre gli OECT sono stati impiegati come sensori elettrochimici per acido ascorbico, adrenalina e dopamina. Tale utilizzo è poi stato ripetuto variando la dimensione e la configurazione dei transistor elettrochimici e i risultati sono stati confrontati per stabilire come si ottiene un funzionamento ottimale.

# Capitolo 1

## Tessuti “Intelligenti” e polimeri conduttori

### 1.1 Wearable Technology

La Wearable technology è la branca della tecnologia che sviluppa dispositivi elettronici implementati su indumenti o accessori indossabili.

Negli ultimi anni la ricerca relativa agli smartphone, ai dispositivi portatili, ha portato alla miniaturizzazione dei circuiti e dei sensori raggiungendo livelli tali da poter introdurre sul mercato una nuova generazione di prodotti elettronici indossabili.<sup>[1]</sup>

Questi dispositivi, a partire dai più noti smartwatch, sono molto studiati negli ultimi anni a motivo della loro ampia gamma di utilizzi.<sup>[2]</sup>

Grazie alla loro elevata portabilità questi dispositivi sono stati proposti come sensori nel campo della:

- Medicina
- Salute
- Tecnologia

Le tecnologie indossabili possono essere la soluzione migliore per coniugare salute, medicina e tecnologia poiché sono in grado di parametri coniugare diverse soluzioni per portare alla completa personalizzazione dei dispositivi sia per scopi medici sia sportivi.

Il livello di personalizzazione di tali dispositivi è dato dalla facilità con il quale è possibile settare i parametri specifici da controllare per ogni utente. Questo permette anche un monitoraggio su misura per ciascun dispositivo con un controllo in tempo reale realizzato con dispositivi wireless come smartphone o da remoto rendendo possibile un dialogo diretto con un dottore o uno specialista riguardo i propri dati.

Infine in ambito sportivo la condivisione globale dei dati stimolerà gli utenti a migliorare le proprie performance attraverso uno stimolo psicologico.

L'adozione di dispositivi indossabili connessi potrebbe essere un passo significativo nel coinvolgimento del paziente e porterebbe a un miglioramento nella salute della popolazione.

Come afferma David Peterson (CMO Emdeon Inc.) in un'intervista: “...*wearable health technology brings three distinctly beneficial trends to the table – connected information, community, and gamification*”.

- Connected Information

L'informazione per quanto riguarda la salute è stata sempre abbastanza chiusa. Trovare il modo per integrare, aggregare e analizzare i diversi dati può essere difficile e costoso, ma è necessario per spostare i trattamenti verso un costo-efficacia che sia sostenibile e che abbia risultati evidenti. Per impiegare con successo tecnologie indossabili, l'industria deve trovare un modo per sviluppare le reti che consentono l'accesso alle informazioni e fornire supporto sul back-end.<sup>[3]</sup> Avere un network dove le persone possono connettersi e far confluire i dati potrebbe aiutare, soprattutto se pensiamo alle collaborazioni che potranno esserci tra organizzazioni, fornitori, aziende e sistemi sanitari nazionali.

- Community

La creazione di community per quanto riguarda la sanità è un modo prezioso per raccogliere dati importanti e aggregarli. Ad esempio, i dati inseriti in cartelle cliniche elettroniche in ambulatori e ospedali potrebbero rivelare le allergie, la “storia sanitaria” e l'uso di farmaci dei pazienti. Grazie alla combinazione di questi dati con le informazioni raccolte attraverso device indossabili i fornitori avranno dati più completi ed essenzialmente in tempo reale per trattare e gestire la salute dei singoli pazienti, così come per gruppi di persone con problematiche simili. Nel settore della sanità, l'esponenziale aumento dei dati su una condizione di salute o di una popolazione potrebbe rivelarsi estremamente potente.

- Gamification

Con le informazioni disponibili e la community creata, il passo verso l'adozione di processi di gamification applicati ai device wearable è breve.

Tutte le persone amano la competizione ed in questo caso la possibilità di raggiungere condizioni di salute potrebbe essere l'incentivo giusto per cominciare a fare una sana attività fisica, monitorando i valori con dispositivi indossabili e condividendo i risultati con conoscenti o specialisti.

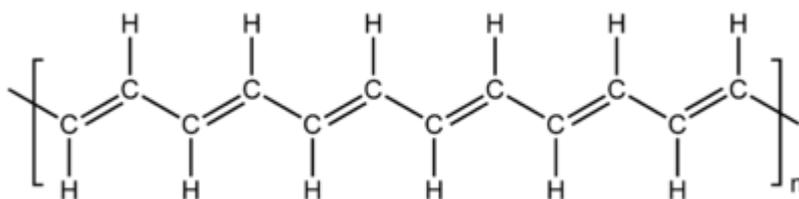
I dati del report di Cisco Visual Networking sono chiari e prevedono che i numeri dei dispositivi mobili e delle connessioni passerà dai 7 miliardi del 2013 ai 10 miliardi del 2018, ovvero 1,4 volte maggiore il numero di persone viventi sul pianeta secondo le Nazioni Unite.<sup>[4]</sup> Il prepotente ingresso delle tecnologie indossabili nelle nostre vite porterà ad un effetto mainstream che andrà a coinvolgere una sfera importante della vita delle persone: la salute e la prevenzione della stessa.<sup>[5]</sup>

Questo porterebbe a benefici per:

- per l'economia
- gli utenti
- i sistemi sanitari nazionali
- le aziende

## **1.2 Polimeri Conduttivi**

Per polimero si intende comunemente una macromolecola composta da una catena di elementi ripetuti uniti tra loro da legami covalenti. Tali elementi ripetuti prendono il nome di monomeri e il processo chimico attraverso il quale si formano i legami chimici che formeranno il polimero prende il nome di polimerizzazione. In natura si trovano diversi polimeri come il caucciù, la cellulosa e l'amido. Il loro studio ha portato ha portato alla creazione di polimeri più comunemente conosciuti ed utilizzati, quali nylon, gomme sintetiche e materie plastiche in generale.



*Figura 1.1: Struttura del poliacetilene, esempio di polimero organico conduttivo.*

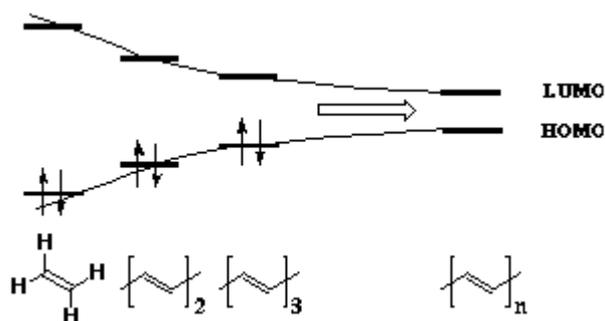
I polimeri si dividono in polimeri coniugati, di cui troviamo l'esempio del poliacetilene in figura 1.1, e polimeri saturi. La conducibilità è una caratteristica che riguarda solamente i primi mentre i secondi sono principalmente isolanti.<sup>[6]</sup> Nonostante l'atomo di carbonio alla base della struttura organica del polimero abbia una struttura elettronica di tipo  $1s^2 2s^2 2p^2$ , a causa dell'ibridizzazione degli orbitali s e p può formare fino a quattro legami covalenti con gli atomi vicini. Nel caso di polimeri saturati l'ibridizzazione del carbonio è di tipo  $sp^3$  e ciò significa che i legami covalenti nella catena del polimero sono tutti di tipo  $\sigma$ . L'alta energia di gap di un legame di tale tipo rende questi materiali isolanti. Per quanto riguarda invece i polimeri coniugati, l'ibridizzazione del carbonio è di tipo  $sp^2$  (o  $sp$ ), pertanto si hanno solamente tre legami di tipo  $\sigma$ . L'orbitale atomico p che non partecipa all'ibridazione  $sp^2$  è disponibile per formare un orbitale molecolare di tipo  $\pi$ .<sup>[7]</sup> Considerato che ogni atomo di carbonio della catena polimerica ha idealmente a disposizione un orbitale di p, si forma un sistema  $\pi$  coniugato, evidenziato nella formula struttura di questi polimeri da un'alternanza di legami singoli e doppi legami. Questo genera una banda elettronica unidimensionale che si sviluppa lungo la catena polimerica e che presenta un'ampiezza di gap tra 1 e 4 eV circa, inferiore a quella osservabile in presenza di legami di tipo  $\sigma$ . Quanto detto implica quindi un comportamento da semiconduttore.

## 1.2.1 Caratteristiche fisiche dei polimeri

Nell'ambito dei semiconduttori organici, l'HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) rappresenta l'analogo della banda di valenza dei conduttori inorganici, mentre il LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) presenta analogia con la banda di conduzione. La differenza di energia HOMO/LUMO rappresenta il gap di banda.

Quando due monomeri reagiscono per formare un dimero o un aggregato polimerico, si formano sistemi  $\pi$  altamente coniugati che portano a un minore separazione dei livelli energetici HOMO/LUMO. Questa separazione genera degli orbitali molecolari

caratterizzati da un proprio valore di energia, leggermente differente l'uno dall'altro. Il numero di orbitali molecolari ottenuti è legato al numero totale di orbitali p che sono stati utilizzati per la loro formazione. Quando il numero di atomi di carbonio coinvolti nella formazione del sistema coniugato, e quindi di orbitali p utilizzati nella formazione degli orbitali molecolari, è sufficientemente elevato si otterrà un continuum energetico che può essere definito da un sistema a "bande energetiche".



*Figura 1.2: Livelli energetici relativi a molecole e macromolecole organiche caratterizzate da legami  $\pi$  coniugati.*

Nel dettaglio si può dire che l'orbitale molecolare è la funzione d'onda degli elettroni condivisi tra i diversi atomi per formare un legame. Una volta definiti i legami sigma, di cui non ci occuperemo, è possibile definire gli orbitali molecolari  $\pi$  come combinazione lineare degli orbitali p degli atomi di carbonio di partenza. Per il sistema più semplice costituito da solo due atomi di carbonio (etilene) avremo 2 orbitali molecolari, una di legame e una di antilegame. Passando da un monomero a un dimero il numero di orbitali atomici raddoppia e quindi le possibili configurazioni di orbitale molecolare passano da 2 (1 di legame e 1 di antilegame) a 4 (2 di le legame e 2 di antilegame). Per ordinare su una scala di energia gli orbitali molecolari ci basiamo sulla relazione che c'è tra la quantità di nodi, cioè i punti in cui si presenta un'inversione di probabilità, e l'energia dell'orbitale. Si viene quindi a creare uno spostamento graduale dell'HOMO e del LUMO ed esternamente ad essi abbiamo un aumento graduale di sottostati che vanno a formare due bande energetiche come mostrato in figura 1.2.

## 1.3 Drogaggio dei polimeri

La caratteristica principale dei polimeri coniugati è la loro conduttività elettrica, che può essere aumentata tramite drogaggio fino ad ottenere valori paragonabili a quelli registrati per i metalli.

Il termine drogaggio trova ampio utilizzo nella fisica dello stato solido dove si riferisce a impurità presenti principalmente nei materiali semiconduttori che ne aumentano la conducibilità. Quando ci si riferisce a polimeri coniugati il drogaggio è il processo che porta alla creazione di nuovi portatori di carica nella banda di valenza attraverso un processo chimico di riduzione o ossidazione.<sup>[8]</sup>

Il drogaggio dei polimeri coniugati avviene nella maggior parte dei casi con elementi droganti che iniettano cariche sotto forma di nella catena polimerica. Possiamo individuare due tipologie di drogaggio:

- I. tipo n : nei polimeri drogati n i portatori di carica sono elettroni e si ottiene attraverso agenti riducenti,
- II. tipo p: nei polimeri drogati p i portatori di carica sono lacune, e lo si può ottenere trattando il polimero con agenti ossidanti.

Diversi processi chimici possono portare a una riduzione o un'ossidazione del polimero e quindi variare il suo stato di ossidazione:

1. **Drogaggio chimico.** I portatori di carica vengono iniettati dal drogante al polimero tramite una reazione redox. Il processo è combinato in modo tale da avere il drogaggio di tipo p/n con l'introduzione di un anione/catione all'interno del polimero. Il raggiungimento di una conduzione elettronica di tipo metallico si ha per livelli di drogaggio sufficientemente alti. Questo processo è difficilmente controllabile poiché un drogaggio con una concentrazione massima è possibile solo con materiali con poche impurezze e presenta nella maggior parte dei casi disomogeneità.
2. **Drogaggio elettrochimico.** In questa tipologia di drogaggio l'iniezione di portatori avviene tramite una riduzione/ossidazione elettrochimica. Anche in questo caso il processo di drogaggio è accoppiato a un flusso di ioni.<sup>[9]</sup>

3. **Drogaggio tramite reazione acido-base.** Una reazione acido-base può avviare un processo di redox interno al polimero che porta alla variazione dello spin degli elettroni nei polimeri, senza però variarne il numero. Ciò che si ottiene è uno stato simile a quello metallico che nella quale si presenta una carica positiva in ogni unità ripetitiva, alla quale è associata una permanenza nel polimero del relativo controione necessario alla reazione redox.
4. **Fotodrogaggio.** Come noto il processo di fotoassorbimento in alcuni materiali porta alla separazione delle cariche ovvero alla produzione di coppie elettrone-lacuna. In tale processo essi giocano il ruolo di portatori liberi che ossidano e riducono il polimero nel quale sono stati prodotti.
5. **Iniezione di carica.** Elettroni e ioni vengono iniettati nel polimero tramite un contatto metallico ottenendo uno stato di ossidazione o riduzione. A differenza dei drogaggi chimici o elettrochimici mostrati in precedenza non gli si abbina alcun controione quindi è un processo non bilanciato e irreversibile.

I primi tre tipi di drogaggio descritti inducono una conduttività elettrica permanente, a differenza degli ultimi due. Infatti, la fotoconduttività esiste fintanto che la separazione delle cariche è sollecitata, questo perché il tendono a ricombinarsi e a voler tornare al loro stato fondamentale e questo glielo impedisce. Allo stesso modo l'iniezione di carica all'interfaccia metallo-semiconduttore è efficace solo se viene applicata una differenza di potenziale tra i due materiali a contatto.

I transistor elettrochimici a base organica funzionano attraverso un drogaggio di tipo elettrochimico, che viene indotto applicando una differenza di potenziale idealmente rispetto a un elettrodo di riferimento.

### 1.3.1 Potenziale di riferimento

La conducibilità elettrica di un polimero conduttore può essere variata variando il suo potenziale elettrochimico misurato rispetto ad un elettrodo di riferimento. Tale potenziale è legato allo stato di ossidazione del semiconduttore organico attraverso la termodinamica.

Il lavoro non di espansione generabile da una reazione chimica è dato dall'  $\Delta G$  della reazione stessa. Pertanto il  $\Delta G$  sarà legato al potenziale  $E^0$  della reazione di ossido riduzione attraverso la legge

$\Delta G = -n E^0 F$  dove  $n$  è il numero di moli di elettroni per moli di prodotto,  $F$  è la costante di Faraday pari a 96485 C/mol.

Per misurare lo stato del drogaggio si valuta la differenza di potenziale tra lo stato di ossidazione del PEDOT su tessuto e il potenziale standard utilizzato come riferimento. Il valore che si ottiene lo si può identificare come  $\Delta E$  e mostra il livello del drogaggio e delle relative semireazioni di ossidoriduzione che lo coinvolgono.

In ambito teorico come potenziale di riferimento standard si utilizza l'elettrodo standard a idrogeno (noto come SHE) ma nel nostro caso è stato utilizzato un elettrodo del quale si conosce con esattezza la differenza potenziale rispetto all'elettrodo standard a idrogeno. Questo è possibile perché in bibliografia sono noti i valori di tutte le semireazioni riferite all'elettrodo standard a idrogeno, nello specifico le riduzioni, e sapendo che nel nostro elettrodo di riferimento avviene l'ossidazione  $Hg_2^+ - Cl_2$  siamo in grado di ottenere con precisione il valore di potenziale al quale facciamo riferimento durante le nostre misure di  $\Delta E$ .

## 1.4 PEDOT

Il PEDOT, ovvero poly(3,4-ethylenedioxythiophene), è uno dei polimeri organici più studiati e utilizzati nella ricerca. Sintetizzato nell'aprile del 1988 dai laboratori della BayerAG, il PEDOT è un derivato del politiofene, risultato della polimerizzazione del monomero EDOT (ethylenedioxythiophene), entrambi visibili in figura 1.3. Il PEDOT mostra alta conduttività intrinseca e buona stabilità nel suo stato drogato.<sup>[10]</sup>

L'esigenza di sviluppare un polimero con queste proprietà nasce dal fatto che il polythiophene, pur essendo maggiormente stabile rispetto agli altri polimeri conduttivi non mostrava grandi potenzialità in ambito industriale in quanto la sua conduttività non presentava stabilità nell'arco di lunghi periodi di tempo. Questo problema poteva essere risolto diminuendo il potenziale di ossidazione del polimero, ovvero introducendo un gruppo alcoxilico, cioè con carattere di donatore di elettroni, in sostituzione del thiophene. La presenza di catene polimeriche troppo lunghe però causa una ridotta

conduttività e ciò porta in conclusione alla scelta di un polimero con catene più corte, come il PEDOT.

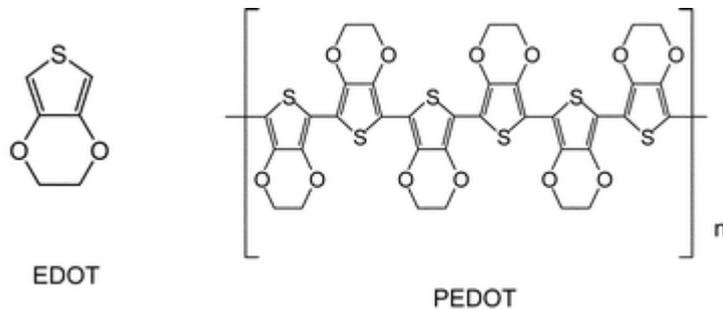


Figura 1.3: Struttura chimica del monomero EDOT e del polimero PEDOT.

Le principali proprietà che rendono il PEDOT tanto utilizzato negli ultimi anni sono le seguenti<sup>[10]</sup>:

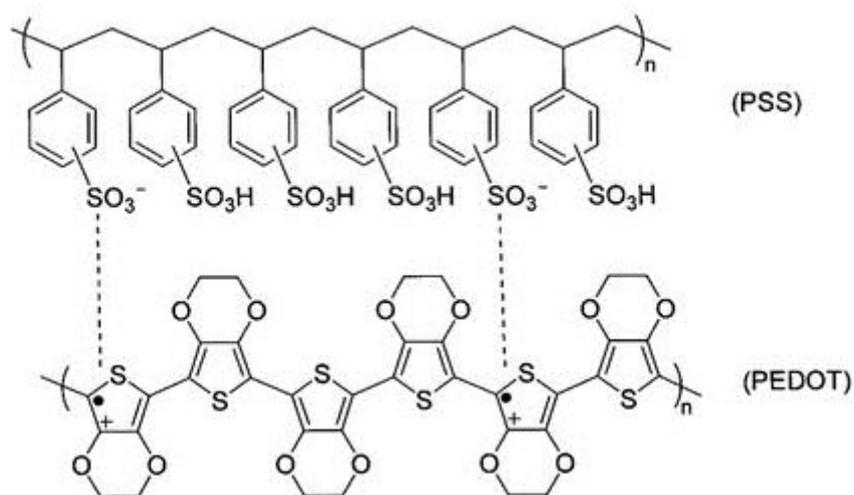
- Stato di drogaggio reversibile  
Il PEDOT può essere ripetutamente drogato e riportato al suo stato originario senza incorrere in effetti permanenti. Inoltre è facile identificare visivamente il suo stato di drogaggio tramite opacità e colore: il PEDOT è infatti blu scuro e opaco nel suo stato neutro, ma, una volta ossidato, diventa trasparente e blu chiaro. Esso è dovuto alla variazione di energy gap nella regione di energie nella regione del visibile ed esso lo candida come ottimo componente per applicazioni ottiche.
- Eccellente stabilità  
Il PEDOT presenta un'ottima stabilità sia termica, sia chimica e le sue proprietà inerenti la conducibilità elettrica sembrano rimanere pressoché invariate allo scorrere del tempo.
- Struttura regolare  
Il PEDOT presenta una struttura molto regolare, dovuta alla lunghezza ridotta delle catene del gruppo alcoxilico. Inoltre con specifici solventi, per esempio glicole etilenico o metanolo, può essere sottoposto a trattamenti in grado di modificare la struttura polimerica e la relativa conformazione andandone in alcuni casi a migliorare la conducibilità.<sup>[11]</sup>

- Alta conduttività  
Rispetto al polythiophene, il PEDOT mostra di avere un band gap inferiore, di circa 1.5-1.6 eV. Nello stato drogato, questo gap diminuisce ulteriormente fino ad essere inferiore ad 1 eV nello stato metallico. Questo comporta un'alta conducibilità elettrica (circa 550 S/cm).
- Proprietà elettrochimiche
- Film di PEDOT sintetizzati elettrochimicamente presentano non solo bassi potenziali di riduzione e ossidazione, ma anche un'eccellente stabilità nel loro stato drogato, tanto che i picchi di redox rimangono pressoché invariati nel corso dei vari cicli della voltammetria ciclica.

Per quanto il PEDOT presenti ottime proprietà risulta totalmente insolubile. Per ovviare a questo inconveniente si giunse a sintetizzare il PEDOT:PSS.

### **1.4.1 PEDOT:PSS**

Per quanto il PEDOT presenti ottime proprietà come polimero conduttore risulta insolubile in acqua. Per ovviare a questo inconveniente si giunse a sintetizzare il PEDOT:PSS, la cui struttura chimica è mostrata in figura 1.4. Esso è un polielettrolita complesso formato da PEDOT e polystyrenesulfonic acid (PSS) per ottenere una dispersione stabile. Un polielettrolita complesso (PEC) è normalmente formato da un mix di soluzioni acquose di polianioni e policationi e può risultare sia un complesso solubile in acqua, sia un precipitato insolubile. Inoltre il PSS interagisce con le singole unità ripetenti della catena polimerica del PEDOT rendendolo neutro elettricamente, altrimenti i sarebbe presente cariche positive.



*Figura 1.4: Struttura chimica del PEDOT:PSS.*

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

- larga disponibilità commerciale;
- formazione di una sospensione stabile in acqua;
- formazione di film duraturi;
- trasparenza.

## **1.4.2 Drogaggio secondario del PEDOT:PSS con glicole etilenico**

Le proprietà conduttive del PEDOT:PSS possono essere maggiormente migliorate andando a modificare la soluzione in cui è sospeso. Questo processo prende il nome di drogaggio secondario.<sup>[12]</sup>

Andando ad aggiungere all'acqua il glicole etilenico si va a modificare l'ambiente in cui si trova il polimero e la relativa tensione superficiale.

Questo porta il polimero ad assumere una differente configurazione in cui la conduzione è favorita in quanto in quanto i monomeri sono orientati lungo l'asse  $\sigma$ , vedi figura 1.5.<sup>[13]</sup>

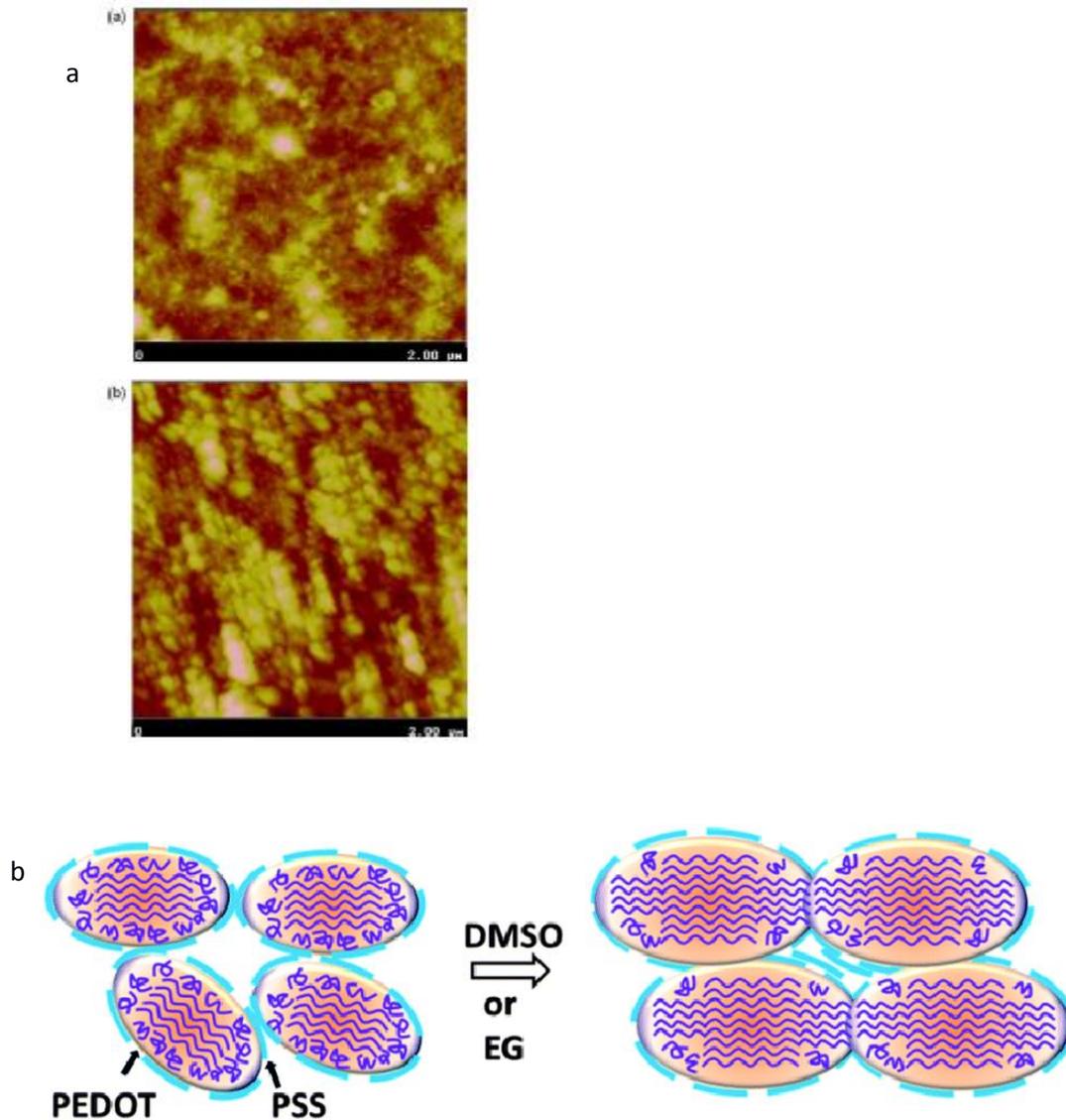
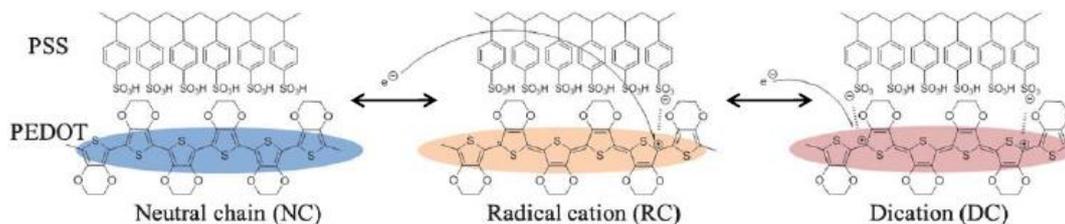


Figura 1.5: Effetti del glicole etilenico sulla microstruttura del PEDOT:PSS, a) confronto tra immagine AFM del polimero di PEDOT:PSS ottenuto da una sospensione con e senza glicole etilenico, b) rappresentazione schematica della conformazione del PEDOT:PSS in presenza di glicole etilenico.

## 1.5 Drogaggio PEDOT:PSS



*Figura 1.6: Rappresentazione di tre principali processi chimici che coinvolgono il drogaggio del PEDOT:PSS*

Vengono ora mostrati i differenti processi chimici che portano al drogaggio del PEDOT:PSS di cui troviamo tre esempi in figura 1.6. La tipologia di drogaggio ottimale nel nostro caso è quello per via elettrochimica data la reversibilità del procedimento e gli risultati ottenuti nel miglioramento della conducibilità elettrica.

Tale drogaggio inoltre può essere effettuato sia tramite agenti ossidanti sia tramite detreminate reazioni elettrochimiche.

A differenza dei semiconduttori classici che possono essere arricchiti di cariche o lacune, i semiconduttori organici durante un drogaggio elettrochimico scambiano in contemporanea diverse cariche e ioni che bilanciandosi svolgono un processo paragonabile a un ossidoriduzione in una cella elettrolitica.

In figura 1.7 è mostrato lo schema riassuntivo di un processo di ossidoriduzione di un semiconduttore organico e come mostrato in legenda avvengono tre diversi processi: i) scambio di elettroni, ii) scambio di ioni e iii) scambio di molecole di solvente. <sup>[14]</sup>

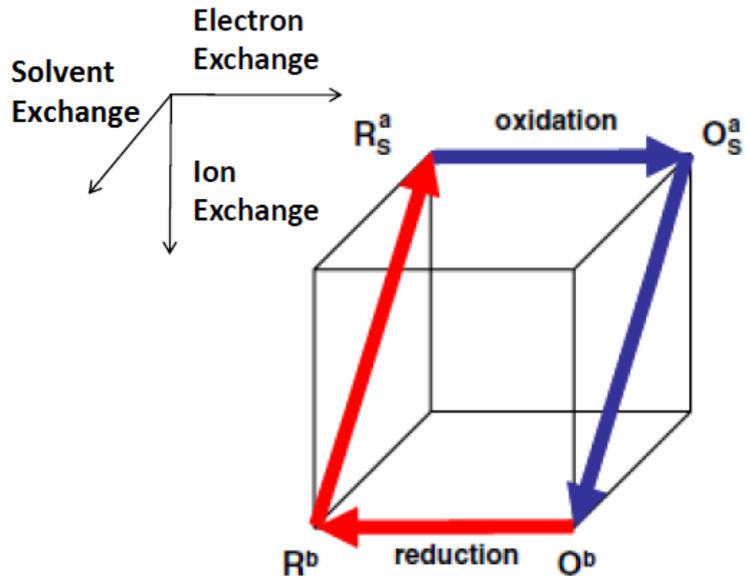


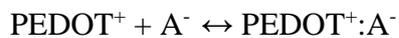
Figura 1.7: scambio di cariche durante il processo di ossidoriduzione di un polimero organico

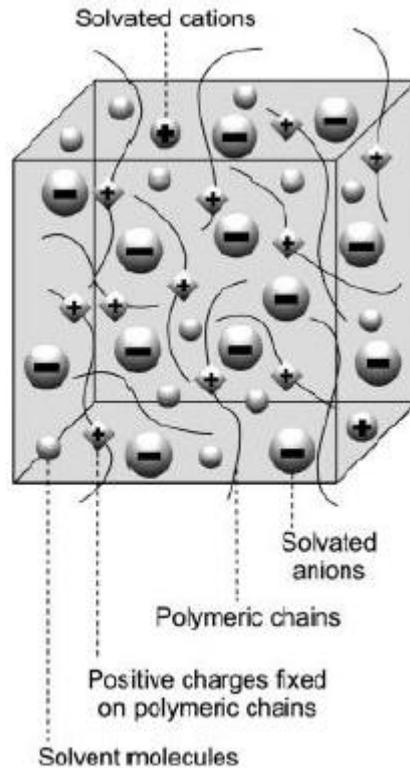
L'ossidoriduzione del polimero avviene lungo l'asse relativo allo scambio di elettroni. Per mantenere l'elettroneutralità del polimero avviene anche uno scambio di ioni che coinvolge anche le molecole di solvente della sfera di solvatazione come schematizzato in figura 1.8.

Nel caso specifico del PEDOT:PSS il processo di drogaggio elettrochimico si divide in due passaggi. Per prima cosa il PEDOT si ossida rilasciando un elettrone sull'elettrodo

$$\text{PEDOT} \leftrightarrow \text{PEDOT}^+ + e^-$$

Il secondo passaggio corrisponde nella migrazione in soluzione degli ioni per bilanciare la carica positiva sul PEDOT





*Figura 1.8: Immagine schematizzata del reticolo polimerico del PEDOT:PSS in uno stato drogato.*

## 1.6 Deposizione del PEDOT:PSS

Il PEDOT:PSS lo si trova in commercio sotto forma di liquida sospensione solitamente acquosa e la maggior parte degli utilizzi che lo vedono coinvolto hanno bisogno di averlo sotto forma di solido. Si trovano in circolazione svariate tecniche di deposizione o polimerizzazione le quali si differenziano per:

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

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

I principali metodi di deposizione sono relativi a substrati solidi e si dividono tra tecniche di ricoprimento, dette di coating, e tecniche di stampa, ovvero di printing, le quali si distinguono per il fatto che trasferiscono al substrato uno strato con una forma ben precisa e già preformato, mentre il coating ricopre semplicemente, con metodi diversi, tutta l'area a disposizione. Tra le tecniche di coating troviamo: spin coating, spray coating, painting; mentre tra quelle di printing includono: screen printing, exographic printing, pad printing. L'unica tecnica di printing che non ha uno strato preformato da trasferire e che quindi risulta come una sorta di coating controllato è l'Ink-jet printing. Ai fini di questo elaborato, è utile analizzare più nello specifico alcune di queste metodologie di deposizione come l'elettrodeposizione e la serigrafia che verranno usate per depositare il PEDOT su un substrato di tessuto.

Nella descrizione delle tecniche di deposizione si utilizzerà il termine "inchiostro" perché ciascun processo di deposizione prevede uno specifico trattamento del PEDOT:PSS al fine di ottimizzare il legame con il substrato o il facilitarne la distribuzione.

## **Spin Coating**

Lo Spin Coating è una tecnica che prevede l'applicazione dell'inchiostro liquido sul substrato e a seguire l'accelerazione del sistema alla velocità angolare prescelta per cospargere l'inchiostro su tutta l'area a disposizione, rimuovendo quello in eccesso e lasciando solo un film sottile. Il film così ottenuto è omogeneo, anche su ampie aree, e altamente. Questa tecnica presenta un fattore relativo di spreco di soluzione abbastanza alto, ma siccome è richiesto un volume molto piccolo di inchiostro, questo aspetto non è critico. Il range di spessore del film consentito da questo metodo di deposizione è entro i 100  $\mu\text{m}$ .

## **Ink-jet Printing**

Il funzionamento consiste nella formazione di una minuscola goccia di inchiostro che viene poi depositata sul substrato. La formazione della gocciolina avviene o attraverso un ago, oppure per riscaldamento dell'inchiostro ed è importante che sia carica elettrostaticamente per poter essere accelerata verso il substrato tramite campo elettrico. Inoltre, per garantire la riuscita di questo processo, la viscosità dell'inchiostro dev'essere

bassa e la tensione superficiale alta, così che si possa generare una sorta di vapore di goccioline. Lo spreco di sostanza è minimo data la grande precisione della tecnica.

Il range di spessore del film consentito da questo metodo di deposizione è tra 1 e 500  $\mu\text{m}$ .

## **Elettrodeposizione**

L'elettrodeposizione è una tecnica di polimerizzazione in situ, dove cioè la deposizione del PEDOT avviene proprio grazie alla polimerizzazione del monomero EDOT sul substrato. Il processo di elettrodeposizione avviene mediante l'immersione di due elettrodi in una soluzione elettrolitica acquosa, contenente il monomero EDOT e il dopante PSS. Un elettrodo funge da substrato del PEDOT:PSS e uno è utilizzato come contro elettrodo per polarizzare la soluzione.

Nel caso in cui si voglia depositare direttamente su una superficie non conduttiva come per esempio tessuto, opzione che verrà analizzata meglio nei prossimi capitoli, applicandogli un trattamento preliminare che lo rende conduttivo è possibile usare come elettrodo direttamente un lembo del tessuto.<sup>[15]</sup> Questo perché l'elettrodeposizione richiede un substrato conduttivo per il PEDOT:PSS. Ne caso dei tessuti viene depositata uno strato di PEDOT per immersione e asciugato dopo aver rimosso l'inchiostro in eccesso. Il PEDOT viene quindi elettrodepositato sul film sottile preesistente. Il processo di elettrodeposizione consente inoltre di depositare PEDOT:PSS funzionalizzato con altre sostanze, utili ad esempio per l'utilizzo del polimero per attività di sensing.

## **Serigrafia**

Questo ultimo processo mostrato è quello risultato ottimale per creare i transistor su tessuto che si è andati ad analizzare in questo elaborato.

La serigrafia è una procedura utilizzata ampiamente in ambito industriale che consiste nel depositare dell'inchiostro su tessuto in aree ben delimitate. Ciò è possibile grazie all'impermeabilizzazione che consente ad un inchiostro posto sopra tale tessuto di permeare attraverso il tessuto lasciato libero e passare sulla superficie posta sotto il quadro serigrafico

Il passaggio o permeazione dell'inchiostro avviene tramite un passaggio con una leggera pressione di una spatola che si appoggia sull'inchiostro e preme quest'ultimo attraverso

il tessuto da stampa tramite un movimento di scorrimento. Per permettere all'inchiostro di rimanere confinato con precisione la sua viscosità tale che non subisca il processo di capillarità all'interno del tessuto e si disperda oltre i limiti imposti.

Gli OECT di PEDOT sono stati stampati su tessuto tramite serigrafia. È stato necessario attuare delle modifiche per trasformare il nostro polimero in un inchiostro perché come accennato precedentemente per definirsi tale l'inchiostro deve avere una certa viscosità mentre quello che si vuole depositare su tessuto, ovvero il PEDOT:PSS + Glicole etilenico, è sotto forma di liquido.

Per aumentare la viscosità di tale soluzione è stato aggiunto alla soluzione, in 1% di peso, del reticolante per PEDOT ovvero un agente che aumenta il numero di legami tra le catene che formano il polimero. Tale elemento, il 3-glicidossipropil trimetossisilano, incrementa inoltre la resistenza del materiale alla degradazione a contatto con l'acqua.

## Capitolo 2

# Transistors elettrochimici organici (OECTs)

Il PEDOT:PSS è noto per avere diverse applicazioni, tra le più importanti troviamo l'utilizzo nella formazione di transistor elettrochimici organici (OECT).<sup>[16]</sup> L'interesse relativo ad essi è dovuto principalmente alla loro facilità di produzione e alla bassa tensione necessaria a farli funzionare.

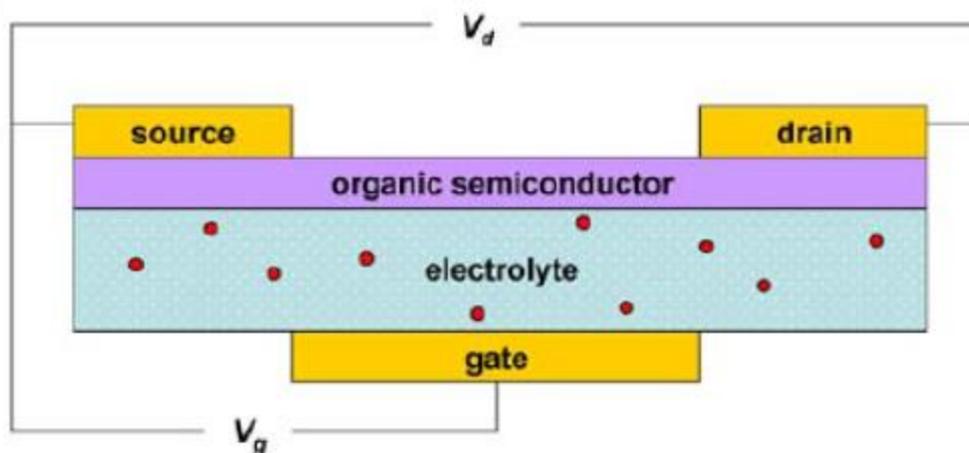


Figura 2.1: Rappresentazione schematica di un transistor elettrochimico

### 2.1 Struttura del dispositivo

I transistor elettrochimici hanno una architettura simile ai transistor tradizionali e sono composti da tre contatti: il source, il drain e il gate come raffigurato in figura 2.1. Source e drain sono connessi tra loro dal canale che è composto da una striscia di polimero conduttore depositato su un substrato isolante. La corrente che fluisce nel canale è controllata dall'elettrodo di gate a cui viene applicato un potenziale rispetto al source analogamente a quanto accade nei transistor a effetto di campo. I transistor elettrochimici organici vengono caratterizzati registrando le curve caratteristiche e transcaratteristiche.

A differenza dei transistor classici le cariche tra il gate e il canale non si trasmettono tramite un semiconduttore drogato ma tramite una soluzione elettrolitica in grado di trasportare ioni da un elemento all'altro.

Il gate può essere di due tipi:

- Elettrodo metallico: immerso nella soluzione elettrolitica in cui si trova il canale.
- Film sottile di materiale conduttivo: depositato sullo stesso substrato isolante del canale e isolato rispetto ad esso in assenza di soluzione elettrolitica.<sup>[17]</sup>

Per il corretto funzionamento del transistor è necessario connettere elettricamente i due elementi principali del transistor e questo può avvenire in due modi differenti: i) immergendo l'intero substrato nella soluzione elettrolitica ii) depositando una quantità di soluzione elettrolitica sufficiente a connettere, anche solo parzialmente, il gate con il canale.<sup>[18]</sup>

Nel funzionamento di transistor basati solamente su PEDOT:PSS come materiale conduttore ricopre un ruolo fondamentale il rapporto tra la superficie del gate e del canale che sono immerse nella soluzione elettrolitica e tale relazione è stata analizzata nel dettaglio in figura 2.2.<sup>[19]</sup> Si nota infatti che la presenza di un gate con un'area attiva maggiore rispetto a quella del canale porta ad avere l'elettrolita ad un potenziale prossimo a quello di gate; ciò implica una maggiore caduta di potenziale tra elettrolita e canale e conseguentemente la modulazione della corrente di drain risulta essere migliore rispetto al caso in cui il canale è più grande del gate. Quest'ultima configurazione è infatti sfavorevole dal punto di vista della modulazione della corrente perché il potenziale dell'elettrolita è pressoché uguale a quello del canale: questo riduce sensibilmente la possibilità di modulare la corrente che vi scorre attraverso.<sup>[20]</sup>

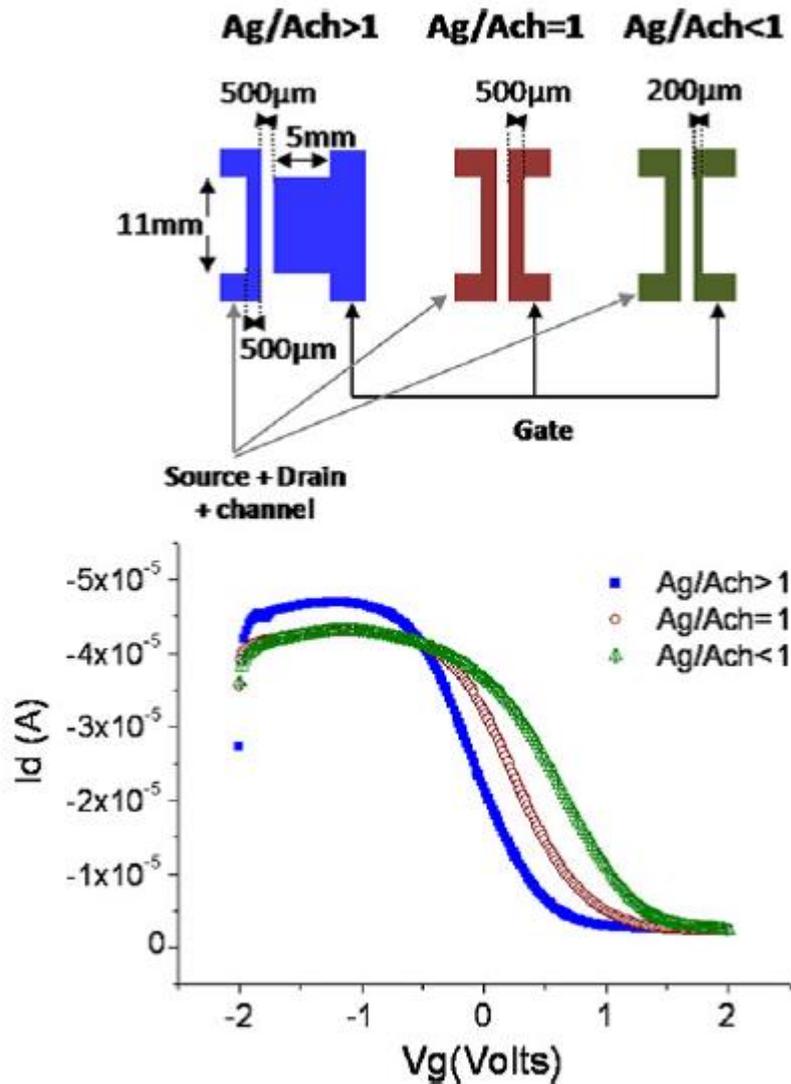


Figura 2.2: Variazione di risposta di transistor organici in relazione al rapporto tra la superficie del gate e del canale.

Nel caso in cui la dimensione del gate e del canale fossero confrontabili si possono comunque ottenere delle ottime prestazioni aumentando sia tensione drain che la tensione di gate. Bisogna in tal caso fare attenzione a non raggiungere tensioni troppo elevate altrimenti la corrente nel canale non sarà omogenea ma coinvolgerà solamente una parte di esso.<sup>[21]</sup>

Come già accennato il canale è costituito dal PEDOT depositato tra il contatto di Drain e il contatto di Source. Quello che si cerca per ottenere delle buone prestazioni dal nostro dispositivo è una corrente di drain ( $I_d$ ) tale da poter vedere una variazione nel

funzionamento del transistor, in particolare vedere le condizioni di spegnimento essendo esso composto da un polimero conduttivo.

Se si applica una tensione di drogaggio elevata il nostro sensore avrà una maggiore precisione ma funzionerà in un regime di quasi spegnimento e quindi si avranno correnti poco intense. Mentre se si volessero utilizzare tensioni di drogaggio inferiori e quindi diminuire di poco la conduttività iniziale le correnti sarebbero talmente alte da non poter valutare con precisione le variazioni della  $I_d$  che ci si aspetta dal transistor.

## 2.2 Principi di funzionamento

Nei transistor elettrochimici la corrente che fluisce nel canale costituito da un polimero conduttore è controllata dallo scambio di ioni tra l'elettrolita e la superficie organica come mostrato in figura 2.3.<sup>[20]</sup> Gli OECTs possono funzionare sia in un regime di arricchimento in cui si iniettano portatori nel canale, sia in un regime di svuotamento in cui i portatori di carica vengono estratti dal canale. Siccome i transistor utilizzati in seguito per le misure lavorano in regime di svuotamento, la trattazione seguente verterà su questa modalità.

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

### Circuito ionico

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

### Circuito elettronico

L'area composta dal semiconduttore organico, nel nostro caso PEDOT:PSS, è paragonabile a un circuito elettronico e può essere modellizzato tramite la legge di Ohm:

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

dove  $J$  è il flusso di corrente,  $q$  la carica elementare,  $\mu$  la mobilità (trattata come costante) e  $p$  la densità delle lacune,  $dV(x)/dx$  il campo elettrico.<sup>[22]</sup> Il processo di dedoping avviene tramite conservazione della neutralità elettrica, poiché per ogni catione che entra nel polimero, una lacuna “assorbita” dal source (per  $V_d > 0$ ) non viene rimpiazzata tramite iniezione dal drain. Ciò comporta una variazione della densità effettiva di drogaggio: iniettati cationi per una carica totale  $Q$  in un volume  $V$ , la densità effettiva di drogaggio risulta:

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

dove  $p_0$  è la densità di lacune iniziale .

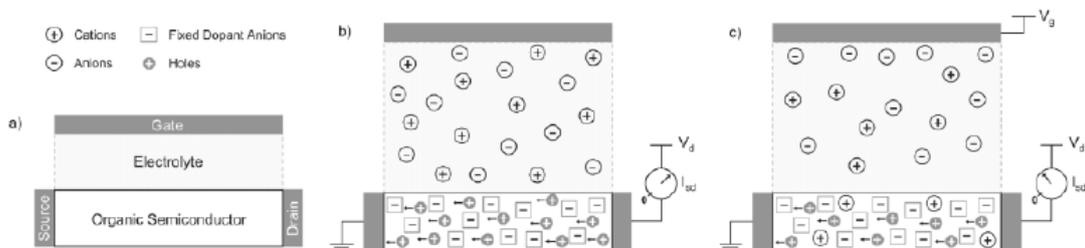


Figura 2.3: Funzionamento di un transistor elettrochimico:

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

## 2.2.1 Comportamento statico (Caratteristica)

Il comportamento statico di un transistor si presenta quando gli viene applicata una tensione di gate ( $V_g$ ) costante nel tempo e si valuta la corrente di drain ( $I_d$ ) in funzione della tensione di drain ( $V_d$ ).

Innanzitutto si nota che il processo di drogaggio avviene in maniera pressoché uniforme su tutta la superficie del semiconduttore organico immerso nella soluzione elettrolitica. L'uniformità è data anche dall'elevata densità di carica elettronica che induce il moto della carica prodotta tramite il drogaggio elettrochimico.

L'equazione che governa l'andamento della corrente nel canale in funzione di  $V_g$  e  $V_d$  non è unica: pur essendo una funzione continua delle due tensioni, si possono individuare tre differenti regimi in rapporto al valore di  $V_d$ . L'andamento atteso è mostrato in figura 2.4.

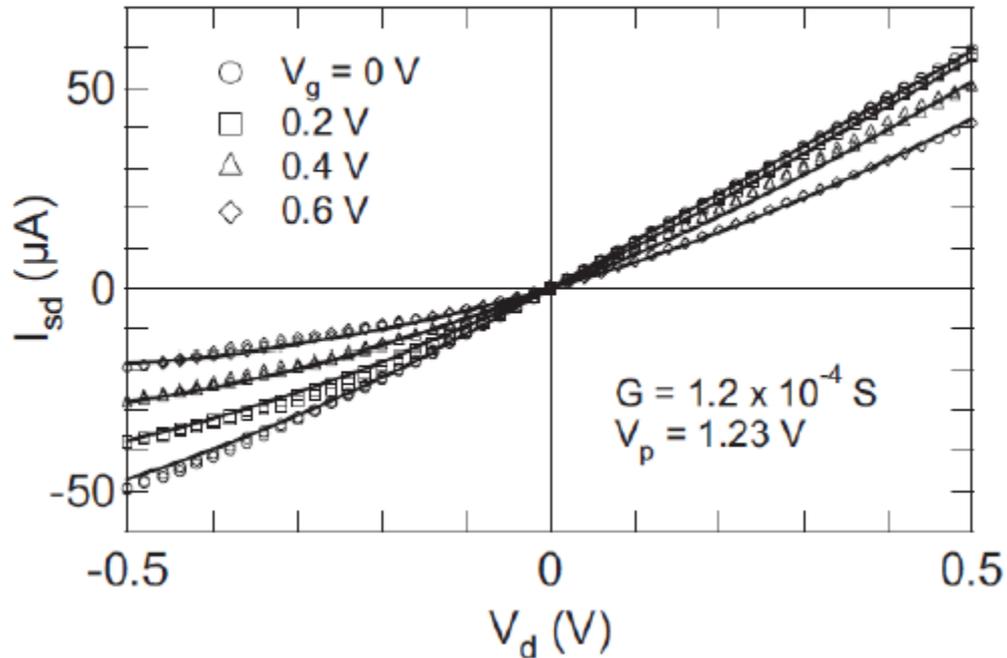


Figura 2.4: Caratteristica di un OEET della corrente in funzione della tensione di drain  $V_d$  per diversi valori della tensione di gate  $V_g$  e fit dei punti sperimentali, individuato dalla linea continua.

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

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

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

- $V_d > 0; V_d > V_g$  : per  $V_d > V_g$ , la condizione per cui il transistor possa funzionare a svuotamento è verificata soltanto laddove  $V(x) < V_g$ . La regione di spazio in cui

ciò è possibile aumenta con  $V_g$  e diminuisce al crescere di  $V_d$ . In generale la corrente sarà

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

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

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

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

## 2.2.2 Transcaratteristica

La registrazione della curva transcaratteristica è un ulteriore metodo per caratterizzare il funzionamento del transistor in diverse soluzioni elettrolitiche. In particolare è utile per individuare il punto di spegnimento (corrente di cut-off) del transistor e quindi si studia la conducibilità del canale al variare del drogaggio.

Tale curva si ottiene impostando una  $V_d$  e registrando  $I_d$  al variare di  $V_g$ . Aggiungendo all'elettrolita l'analita solitamente si cambia osserva una variazione del punto di spegnimento del transistor perché la loro presenza altera i processi elettrochimici che sono alla base del funzionamento del transistor.

In figura 2.5 troviamo un esempio di curva caratteristica e transcaratteristica di un OECT con PBS e uno specifico analita.<sup>[23]</sup>

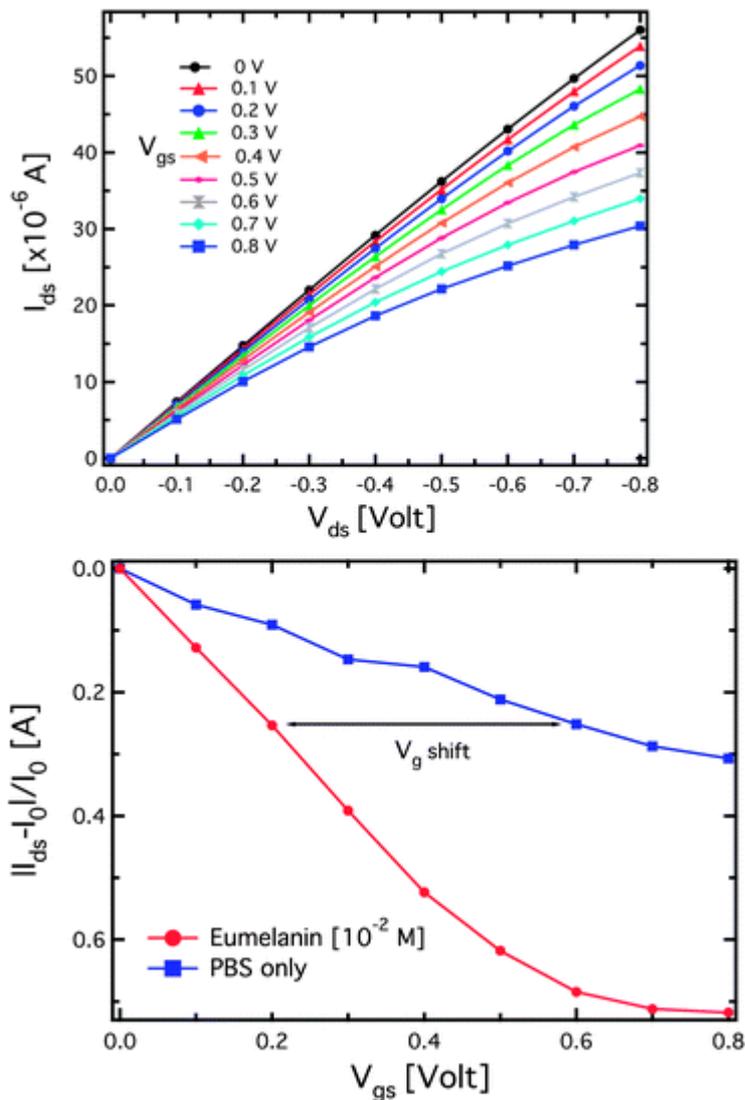


Figura 2.5: Curva Caratteristica e Transcaratteristica di un OEET in una soluzione di PBS e eumelanina.

## 2.3 Confronto con un Field Effect Transistor

Per una migliore comprensione del funzionamento degli OEETs si può fare un confronto con i transistor ad effetto campo o FET che sono stati ampiamente studiati.

Gli OEETs presentano le stesse componenti fondamentali dei FET, ovvero il canale, in cui fluisce la corrente per mezzo di una differenza di potenziale applicata ai contatti di source e drain, e il gate, responsabile della modulazione della corrente. OEETs e FET comune possono essere caratterizzati attraverso la registrazione delle curve caratteristiche.

La prima differenza la si può riscontrare nel metodo in cui queste curve vengono ottenute perché a differenza dei FET dove la tensione di gate facilita il passaggio della

corrente nel canale, negli OECT si parte da un canale conduttivo su cui agisce la  $V_g$  dopandolo e variandone la conducibilità si modifica il flusso di cariche che lo attraversa. Un'altra differenza è data dalla natura del fenomeno che permette di controllare la corrente di drain. Nei FET l'applicazione di una tensione di gate appropriata consente la penetrazione della depletion region, dovuta alla giunzione tra gate e canale, all'interno di quest'ultimo, variando progressivamente la dimensione fisica della regione conduttiva del canale per effetto diretto. Negli OECTs la tensione di gate agisce sul canale per mezzo dell'elettrolita, anziché direttamente, e varia la conducibilità del canale tramite effetti bulk, poiché gli ioni della soluzione elettrolitica vengono spinti all'interno del polimero, modificando il semiconduttore in maniera pressoché uniforme da un punto di vista spaziale.

Quindi nei FET si ha una variazione della dimensione della regione conduttiva in cui passa la corrente, mentre negli OECT si ha un cambiamento nella composizione del semiconduttore organico per inserimento o estrazione di ioni, e di conseguenza si modifica la conducibilità dell'intero canale, senza che a nessuna regione sia fisicamente precluso il passaggio di corrente.

Poiché negli OECTs l'intervento della tensione di gate sulla conducibilità avviene a livello di bulk, il tempo di risposta del dispositivo è rispetto maggiori di quello osservato per i FET. D'altra parte gli OETCs operano a tensioni (sia di gate che di drain) molto basse ( $<1V$ ) per l'assenza di un layer isolante, a differenza dei FET, nei quali tale layer è presente e che richiedono l'applicazione di una tensione di gate anche di decine di Volt.

L'utilizzo degli OECTs come sensori chimici e biologici ha prevalso nella ricerca scientifica in termini di interesse e di risultati ottenuti. Gli OECT presentano le caratteristiche necessarie per produrre che siano piccoli, maneggevoli ed economici. Questi requisiti sono soddisfatti dalle molte proprietà dei semiconduttori organici. Inoltre i materiali organici che compongono gli OECT possono essere depositati tramite processi a basse temperature su una grande varietà di substrati, tra cui superfici flessibili come i tessuti. Questo rende tutti gli OTFT (OrganicThin Film Transistor, ovvero OECT, ma anche OFET, Organic Field Effect Transistor) economici da produrre, perciò possibili strumenti a basso costo o addirittura usa-e-getta. Un'altra caratteristica che li contraddistingue è l'estrema maneggevolezza e ciò porta grandi vantaggi anche per quanto riguarda la miniaturizzazione dei sensori. La risposta in corrente che fornisce un

OECT è misurabile attraverso un'elettronica di lettura che è semplice ed economica. Gli OECT sono stati utilizzati per il dosaggio 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  $I_d$ , influenzandola riposta del sensore. Affinché il polimero reagisca adeguatamente all'analita, lo si può funzionalizzare con elementi che permettono il riconoscimento specifico dell'analita. Inoltre, siccome queste proprietà sono sfruttate all'interno di un transistor, le risposte beneficiano dell'effetto di amplificazione del segnale caratteristico di questa tipologia di dispositivi.

Detto ciò, risulta evidente che il tipo di analita a cui l'OECT è sensibile dipenderà dalla combinazione del semiconduttore organico di cui è costituito il substrato attivo, ovvero il canale, con l'elemento di riconoscimento con cui viene funzionalizzato il polimero. Si ottengono così sensori che possono rivelare ioni ( $H^+$ ,  $K^+$ ), molecole di piccola dimensione ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2O_2$ ) e molecole più complesse (glucosio, penicillina, DNA, trigliceridi).<sup>[17]</sup>

## 2.4 OECT basati solamente su PEDOT:PSS come materiale conduttore

Il gruppo di ricerca della prof.ssa Fraboni sta sviluppando OECT costituito completamente da PEDOT:PSS come materiale conduttivo.<sup>[14]</sup> Questi dispositivi sono stati impiegati come sensori chimici. Un esempio di transistor è riportato in figura 2.6.

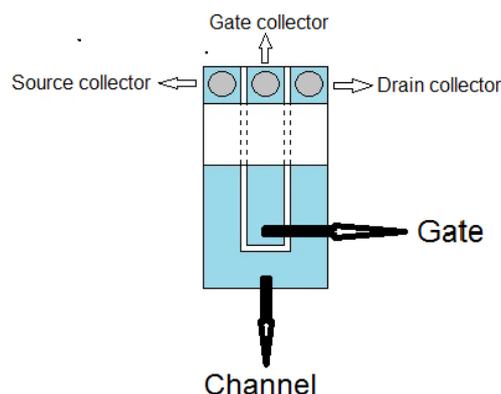


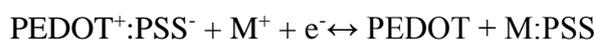
Figura 2.6: OECT di PEDOT:PSS su vetro

Il transistor organico elettrochimico in questione è stato preparato depositando una sospensione di CLEVIOS<sup>TM</sup>PH 1000 (PEDOT:PSS) tramite spin coating direttamente su vetro.

Come già accennato precedentemente la carica tra gate e canale vengono scambiate tramite una soluzione elettrolitica, in questo caso PBS 0,1M.

Come nella maggior parte dei semiconduttori organici utilizzati per gli OECT, il PEDOT:PSS funziona a trasporto di lacune, mentre gli ioni accettori sono spazialmente fissi. Le lacune del PEDOT, infatti, sono compensate dagli accettori ( $\text{SO}_3^-$ ) del PSS. Si dice quindi che si ha un drogaggio di tipo p. L'analisi per il caso di materiali a trasporto di elettroni è analoga.

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



In figura 2.7 è possibile testare il funzionamento di tali OECT come sensori elettrochimici analizzando il segnale di corrente del canale al variare della concentrazione di acido ascorbico all'interno della cella elettrolitica.

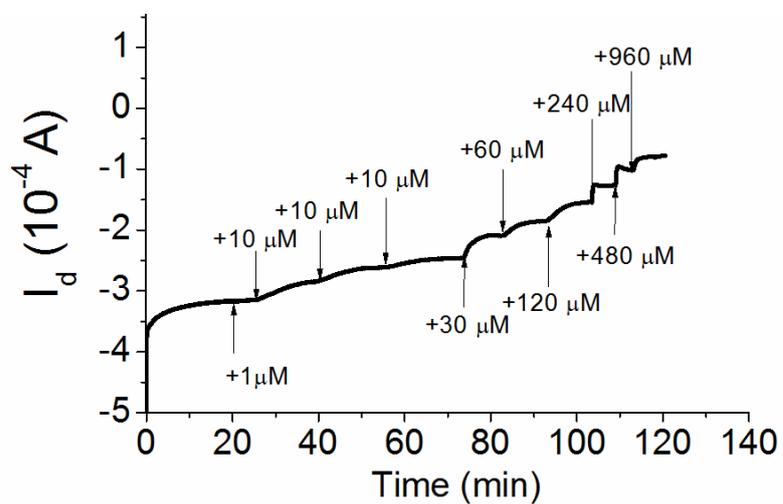


Figura 2.7: Corrente di drain al variare della concentrazione di acido ascorbico nella cella elettrolitica.

# Capitolo 3

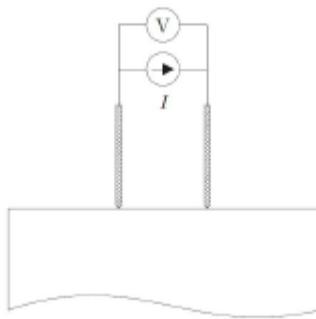
## Procedure sperimentali

### 3.1 Metodo delle quattro punte

Quando si usa un apparato per le misure di resistenza a due punte come quello in figura 3.1 le misure di  $V$  e di  $I$  non sono direttamente collegabili alle proprietà del mezzo conduttore o semiconduttore in esame perché tra le due punte il circuito equivalente a un resistore  $R$  è dato da:

$$R = R_{c1} + R_{c2} + R_M$$

dove  $R_{c1}$  e  $R_{c2}$  sono le resistenze di contatto fra le punte e la superficie e solo  $R_M$  è effettivamente la resistenza propria del materiale.



*Figura 3.1: Schema di una misura a due punte.*

Per superare questo problema si può passare alla configurazione mostrata in Figura 3.2 in cui vengono utilizzati quattro terminali (1,2,3,4) allineati e a una distanza fissa  $s$ .<sup>[24]</sup>

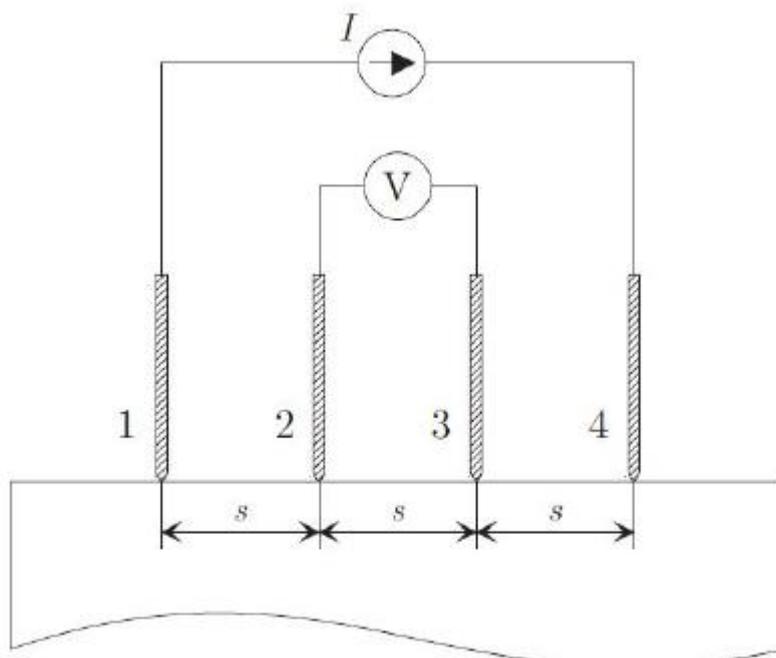


Figura 3.2: Schema di una misura a quattro punte.

Le punte esterne sono collegate a un generatore di corrente, mentre quelle interne a un misuratore di tensione. Quest'ultimo viene considerato idealmente ad impedenza di ingresso infinita, in modo tale da non risentire delle resistenze di contatto  $R_C$  delle punte interne. Per ricavare ora una relazione che leghi la resistività alle due quantità misurate,  $V$  ed  $I$ , occorre considerare il materiale in esame come un semispazio (infinitamente esteso al di sotto delle punte), in cui la resistività sia la stessa in ogni punto. Si fa inoltre l'ipotesi che il diametro di contatto delle punte sia trascurabile rispetto alla distanza  $s$ . Attraverso le punte 1 e 4 si avrà una distribuzione di densità di corrente  $J$  nel volume del materiale che può essere determinata sovrapponendo le distribuzioni dovute alle punte separatamente. La densità di corrente dovuta a una singola punta si scrive come

$$\vec{J} = \sigma \cdot \vec{E} = -\sigma \frac{dV(r)}{dr} \hat{u}_r$$

dove  $\sigma$  è la conducibilità del mezzo,  $E$  è il campo elettrico,  $V$  è il potenziale,  $r$  è la distanza dalla punta e  $u_r$  è il versore associato alla coordinata  $r$ . L'intensità di corrente  $I$  si ottiene integrando l'equazione sulla semisfera di raggio  $r$  attraverso cui fluisce  $J$ :

$$I = -\sigma \frac{dV(r)}{dr} 2\pi r^2$$

Questa equazione differenziale in  $V(r)$  si può facilmente risolvere attraverso il metodo della separazione di variabili ottenendo l'espressione per il potenziale

$$V(r) = \frac{I}{\sigma 2\pi r} = \frac{I\rho}{2\pi r}$$

Procedendo allo stesso modo per la punta 1 si giunge a un risultato analogo per il potenziale  $V'(r')$ :

$$V'(r') = -\frac{I\rho}{2\pi r}$$

tenendo conto che la corrente ora è uguale a  $I$ , poiché uscente dal mezzo. Sovrapponendo ora gli effetti si ottengono i valori del potenziale  $V_2$  della punta 2 e del potenziale  $V_3$  della punta 3:

$$\begin{cases} V_3 = V(s) + V'(2s) = \frac{I\rho}{2\pi s} - \frac{I\rho}{2\pi 2s} = \frac{I\rho}{4\pi s} \\ V_2 = V(2s) + V'(s) = \frac{I\rho}{2\pi 2s} - \frac{I\rho}{2\pi s} = -\frac{I\rho}{4\pi s} \end{cases}$$

La differenza di potenziale tra le punte 2 e 3 è quindi:

$$V = V_3 - V_2 = \frac{I\rho}{2\pi s}$$

Da questa relazione è possibile ottenere la resistività in funzione delle grandezze misurate  $V$  ed  $I$ :

$$\rho = \frac{V}{I} 2\pi s$$

In casi pratici e reali, a causa delle dimensioni finite del campione studiato, occorre inserire un fattore di correzione  $F$ :

$$\rho = \frac{V}{I} 2\pi F s$$

Un caso semplice in cui è possibile calcolare il fattore di correzione è quello di un campione infinito nel piano ma con uno spessore  $t$  molto piccolo rispetto alla distanza

tra le punte come in figura 3.3.

In questo caso, infatti, possiamo supporre che a una certa distanza  $r_0$  dal punto di ingresso della corrente, con  $r_0 \ll s$ , le linee di corrente siano parallele alla superficie dello strato. Si ha:

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln(2)} \frac{V}{I}$$

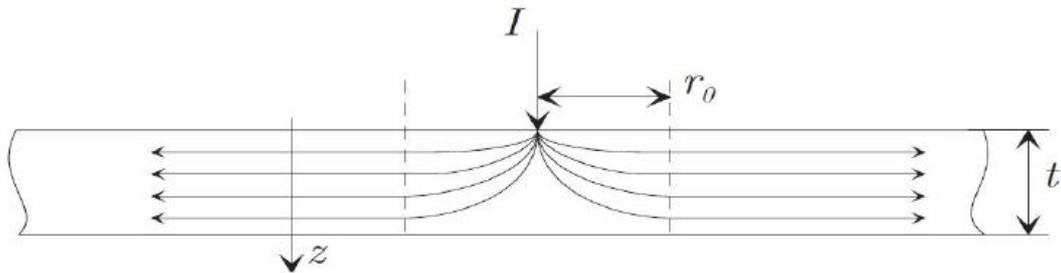


Figura 3.3: Distribuzione della corrente in un campione con spessore ridotto

Se ora si vuole conoscere la resistenza superficiale  $R_S$  basta dividere per lo spessore  $t$ , ottenendo:

$$R_S = \frac{\rho}{t} = \frac{1}{\sigma t} = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{V}{I} = \mathcal{A} \frac{V}{I}$$

con  $\mathcal{A} = 4,532$  fattore di correzione geometrico.

## 3.2 Trattamento tessuti

Nel dettaglio, il processo svolto per rendere conduttivi tali tessuti consta di un primo passaggio che riguarda la preparazione del PEDOT:PSS esso non viene direttamente immerso sul tessuto ma viene modificato in modo tale da rendere il polimero maggiormente conduttivo una volta depositato su tessuto. Viene utilizzato il PEDOT PH500 con un aggiunta del 33% di glicole etilenico per migliorare la conducibilità e viene aggiunto l'1% di reticolante per permettere al PEDOT:PSS di resistere maggiormente all'usura una volta depositato ad esso. Il reticolante è un agente chimico che forma legami covalenti tra le catene che formano il polimero, incrementando quindi la resistenza del materiale alla degradazione a contatto con l'acqua.

### **3.2.1 Deposizione per immersione**

Per depositare il PEDOT su tessuto si è immerso completamente il tessuto nella soluzione per poi rimuovere il liquido in eccesso.

I tessuti bagnati sono stati lasciati riscaldare a 100°C finché il tessuto non si è del tutto asciugato e il polimero si è completamente stabilizzato all'interno del campione.

Sperimentalmente si è notato che a differenza della formulazione commerciale di PEDOT in cui il solvente richiede poco tempo per evaporare completamente, il glicole necessita di un tempo maggiore per asciugarsi.

### **3.2.2 Deposizione tramite serigrafia**

Una volta perfezionata la tecnica per rendere conduttivo un tessuto tramite la deposizione di PEDOT:PSS si è andati a creare un processo di stampa che permettesse di depositarlo con precisione per formare geometrie specifiche.

Inizialmente per depositare il PEDOT:PSS su tessuto, conferendogli una geometria desiderata, è stata utilizzata una procedura simile alla litografia in cui l'area di tessuto che si voleva rendere conduttiva veniva confinata con del gel di PDMS (polidimetilsilossano).

Il gel è stato rimosso immergendo i campioni in isopropanolo, ma abbiamo osservato che il silicone non veniva completamente asportato dalla superficie del tessuto rendendola idrofobica.

In seguito si è sviluppata una tecnica in grado di delineare con maggiore precisione la regione di tessuto trattata e tramite ad essa si è andati a stampare i transistor successivamente usati come OECT.

La tecnica di stampa in questione è simile alla serigrafia perché sfrutta una sagoma per marcare la regione da trattare, e con un movimento costante di una spatola si imprime una leggera pressione all'inchiostro che riveste uniformemente il tessuto con il PEDOT.

Il PEDOT utilizzato per questo processo non può essere troppo fluido altrimenti per capillarità si diffonderebbe all'interno delle fibre del tessuto, quindi è stato prima reso più viscoso tramite reticolante e poi steso quando la consistenza ottenuta è diventata simile a quella dell'inchiostro per la stampa.

### **3.2.3 Deposizione per elettropolimerizzazione**

Il processo di elettropolimerizzazione consiste nella formazione di un polimero, in questo caso PEDOT, direttamente su una superficie conduttiva attraverso un processo indotto dall'applicazione di un potenziale controllato rispetto a un elettrodo di riferimento. Tale operazione è stata effettuata su dei tessuti resi inizialmente conduttivi tramite l'immersione in PEDOT e successivamente inseriti in una cella elettrolitica in modo tale che il polimero si depositasse prodotti partendo dal monomero per reazione agli elettrodi di una cella elettrolitica. Come mostrato nel primo capitolo la formazione del polimero è dovuta al fatto che il tessuto reso conduttivo funge da anodo nella soluzione elettrolitica. La formazione di legami tra due o più monomeri porta alla formazione di macromolecole che essendo insolubili si depositano portando alla formazione di una copertura di PEDOT totalmente omogenea.

### **3.3 Processo di lavaggio**

Il processo di lavaggio prevede l'immersione dei campioni in una soluzione di detergente per tessuto composto da sapone per capi delicati e acqua. Per studiare solamente l'effetto del si sono immersi i campioni ripetutamente avendo l'accortezza di non piegarli evitando così che lo stress meccanico deteriorasse lo strato superficiale di PEDOT.

Si è inoltre notato che una volta ricoperto il tessuto con il PEDOT:PSS esso tende a creare regioni superficiali in cui il polimero si concentra nella fase di solidificazione e assume la forma di uno strato bulk di PEDOT:PSS che se piegato o stressato tende a frantumarsi andando a diminuire notevolmente le capacità conduttive del materiale.

Dopo aver immerso ripetutamente nel detergente i campioni essi vengono sciacquati in acqua per poi essere asciugati a una temperatura di 60°C per evitare che un calore troppo intenso possa solidificare o addirittura bruciare il tessuto o il polimero su di esso.

### **3.4 Apparato sperimentale**

Nell'ambito di questo lavoro il setup sperimentale per misure a 4 punte è stato basato sull'acquisizione dati attraverso un Keithley Sourcemeter 2400 come quello in figura 3.4. Tale strumento può operare sia come generatore di tensione e corrente continua (DC), sia come multimetro, in grado di misurare tensioni, intensità di correnti o

resistenze.<sup>[25]</sup>

In tutte le configurazioni si presenta molto stabile e preciso, con un basso rumore di fondo. Ha un errore strumentale dello 0,015% per le tensioni, dello 0,035% per le correnti e dello 0,04% per le resistenze, con una risoluzione di 5-digit e mezzo.



Figura 3.4: Keithley 2400 series Sourcemeter<sup>®</sup>.

I range di funzionamento dello strumento sono:

- Sorgente di tensione da  $\mu\text{V}$  a 210V; Misure di tensione da  $\mu\text{V}$  a 211V.
- Sorgente di corrente da 50pA a 1; 05A; Misure di corrente da 10pA a 1; 055A.
- Misure di resistenze da 100 $\mu$  a 211.

Per le misure di resistenza i campioni sono stati collegati al pannello frontale attraverso una connessione a 4 punte, come mostrato in figura 3.5, mentre per le misure di corrente e tensione relative agli OECT il canale ed il gate sono stati collegati con la configurazione mostrata in figura 3.6.

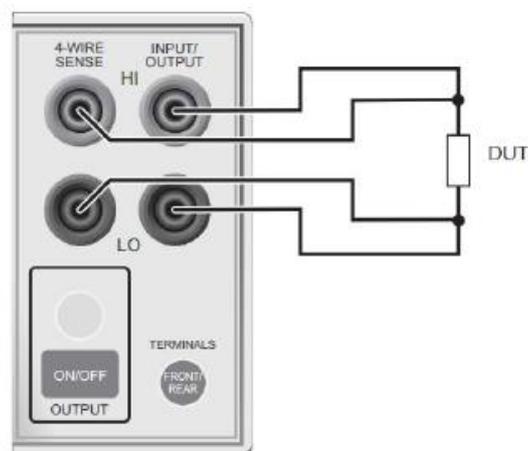
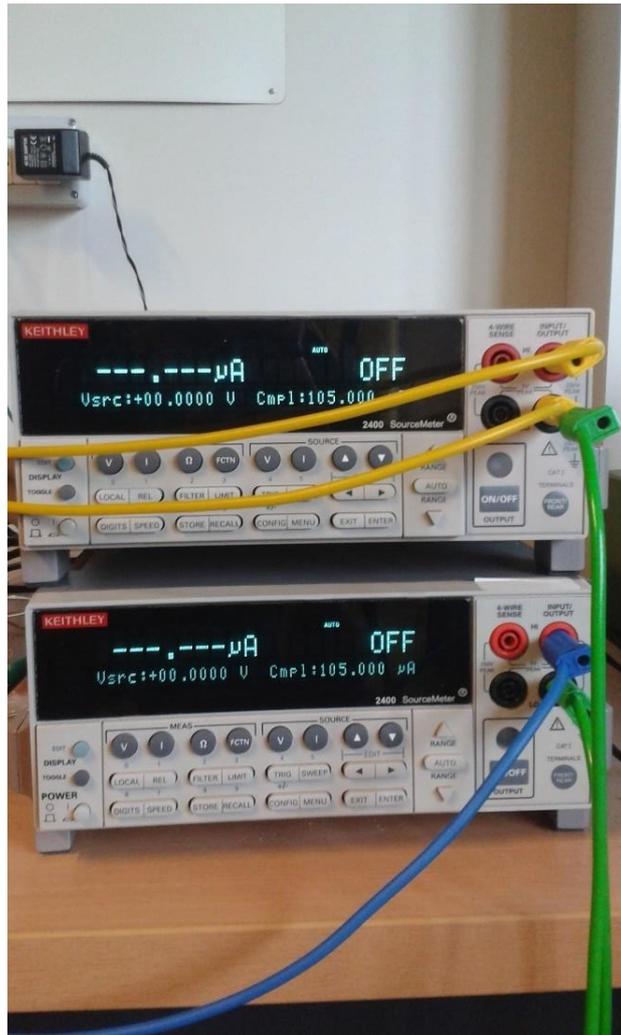


Figura 3.5: Schema di collegamento per misure a 4 punte tra il Sourcemeter e il campione (Device Under Test).



*Figura 3.6: Configurazione sperimentale utilizzata per le misure di corrente relative agli OECT*

Tutti i valori di corrente e tensione sono stati impostati tramite l'interfaccia grafica di un codice Labview. Tale codice inoltre mostra in tempo reale le misure effettuate e alla fine di ciascuna acquisizione restituisce i valori ottenuti in un file di testo.

# Capitolo 4

## Caratterizzazione delle proprietà elettriche di tessuti trattati

### 4.1 PEDOT depositato su tessuto

Il PEDOT descritto nel capitolo 1 è stato utilizzato per rendere conduttivi i tessuti che altrimenti sarebbero isolanti, con una resistenza dell'ordine dei M $\Omega$ .

I tessuti su cui è stato studiato l'effetto di conducibilità del PEDOT sono i seguenti:

- Cotone
- Lycra

Tessuti elastici di interesse commerciale per applicazioni sportive denominati:

- T001
- Decorato
- Byke
- Grigio

### 4.2 Misura della sheet resistance con misure a 4 punte

Per valutare la conduttività e quindi il risultato della deposizione su tessuto del PEDOT:PSS si è misurato il valore di resistenza planare con un metodo che non tenesse conto delle resistenze di contatto e questo è possibile grazie a una misura di resistenza a 4 punte.

Come descritto nel capitolo precedente tale modalità di misura prende il nome dalle 4 sonde posizionate in parallelo, le due centrali misurano la resistenza e la caduta di potenziale dovuta alla corrente prodotta dalle due punte esterne.

Per ogni tessuto è stato ripetuto il processo di lavaggio cinque volte e alla fine di ogni ciclo è stata registrata la resistenza superficiale.

## 4.2.1 Effetto del reticolante

Per ogni tessuto è stato ripetuto il processo di lavaggio cinque volte e alla fine di ogni ciclo è stata registrata la resistenza superficiale.

Inizialmente i tessuti in esame presentavano caratteristiche elettriche simili ai materiali isolanti avendo una resistenza superficiale di circa  $2 \text{ M}\Omega/\square$ , mentre il trattamento con PEDOT:PSS ha ridotto il valore di resistenza superficiale fino a valori compresi 34 e  $200 \Omega/\square$ . E' possibile anche confrontare i valori di resistenza superficiale, misurati in  $\Omega/\square$ , con una soluzione contenente e un priva di reticolante.

Vediamo nello specifico le soluzioni in cui sono stati immersi i tessuti per renderli conduttivi.

Non Reticolato: 66% PEDOT:PSS PH 500, 33% glicole etilenico,

Reticolato: 66% PEDOT:PSS PH 500, 33% glicole etilenico, 1% in peso di reticolante per PEDOT (3-glicidossipropil trimetossisilano).

	<b>Non reticolato</b>	<b>Reticolato</b>
<b>Grigio</b>	$70 \pm 10 \Omega/\square$	$70 \pm 10 \Omega/\square$
<b>T001</b>	$190 \pm 30 \Omega/\square$	$200 \pm 70 \Omega/\square$
<b>Decorato</b>	$55 \pm 9 \Omega/\square$	$36 \pm 4 \Omega/\square$
<b>Byke</b>	$34 \pm 2 \Omega/\square$	$36 \pm 8 \Omega/\square$

*Tabella 4.1: Valori di resistenza superficiale dei tessuti trattati con PEDOT:PSS con e senza reticolante*

Come si può notare l'aggiunta di reticolante aumenta la solidità della catena polimerica senza modificare la conducibilità del materiale.

In Figura 4.1 sono mostrate le variazioni di conducibilità a seconda dei cicli di lavaggio a cui sono stati sottoposti i tessuti.

Sono anche mostrati in figura 4.2 i valori normalizzati rispetto al valore di conducibilità del tessuto prima dei cicli di lavaggio.

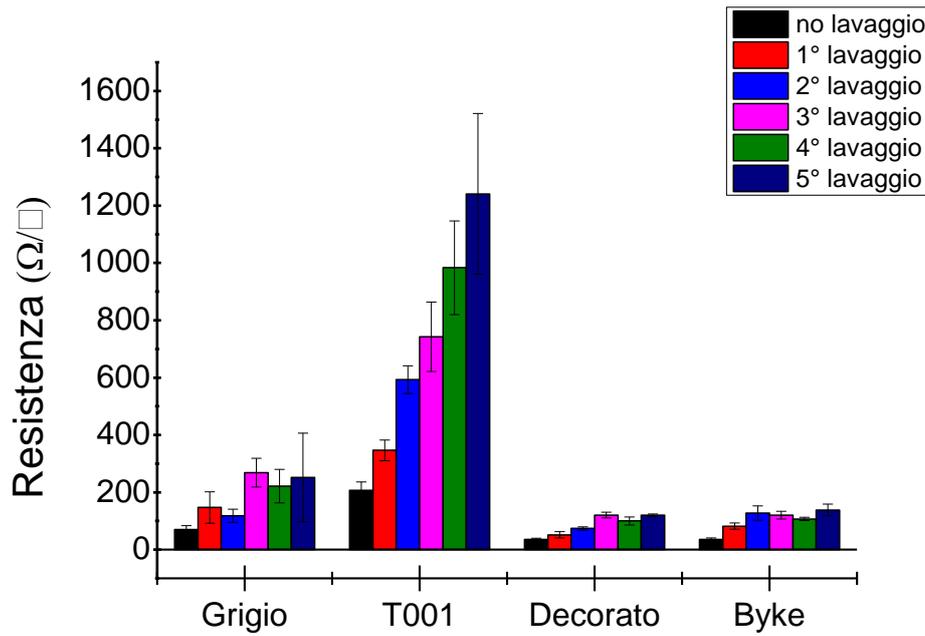


Figura 4.1: Variazione di resistenza superficiale, con relativo errore, dei tessuti trattati con PEDOT:PSS e reticolante dovuta ai cicli di lavaggio

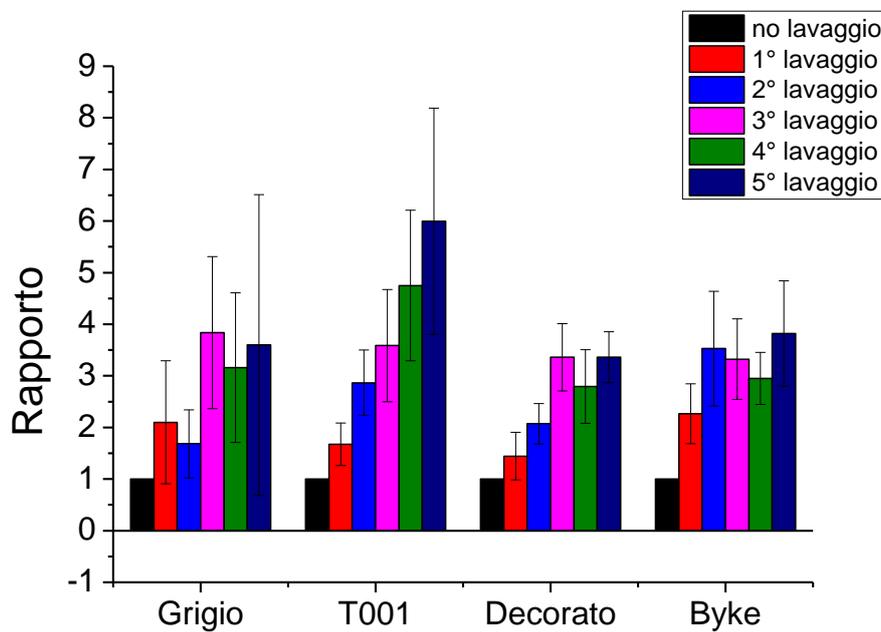


Figura 4.2: Variazione di resistenza superficiale dei tessuti trattati con PEDOT:PSS e reticolante normalizzata rispetto al valore originale

Tale analisi è stata fatta con due differenti trattamenti; il primo contenente solamente PEDOT:PSS e glicole etilenico, il secondo contenente reticolante. In figura 4.3 e 4.4 si è andati a valutare se i tessuti resi conduttivi da una soluzione contenente reticolante sono maggiormente resistenti ai cicli di lavaggio.

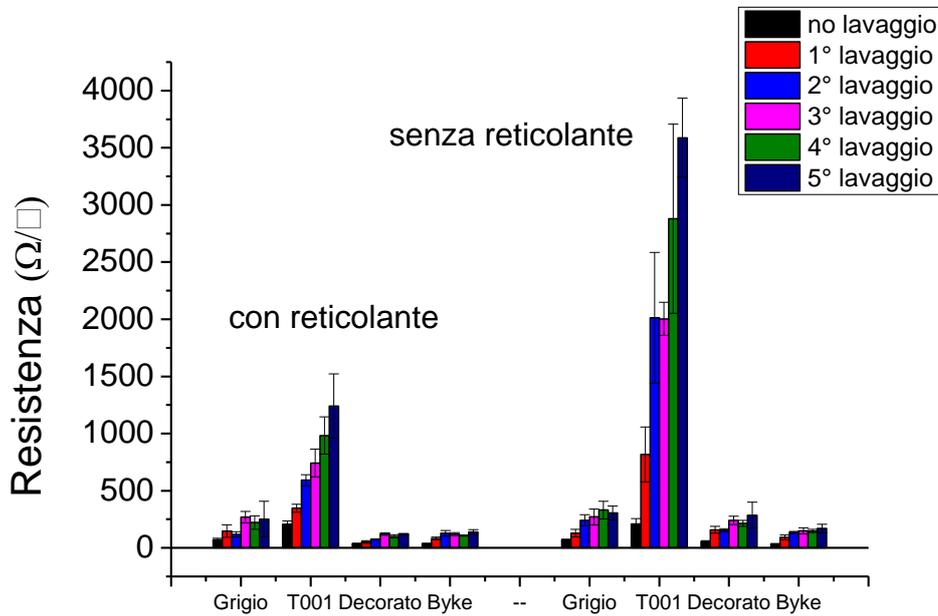


Figura 4.3: Confronto tra la variazione di resistenza superficiale ottenuta sui tessuti trattati con reticolante e senza reticolante

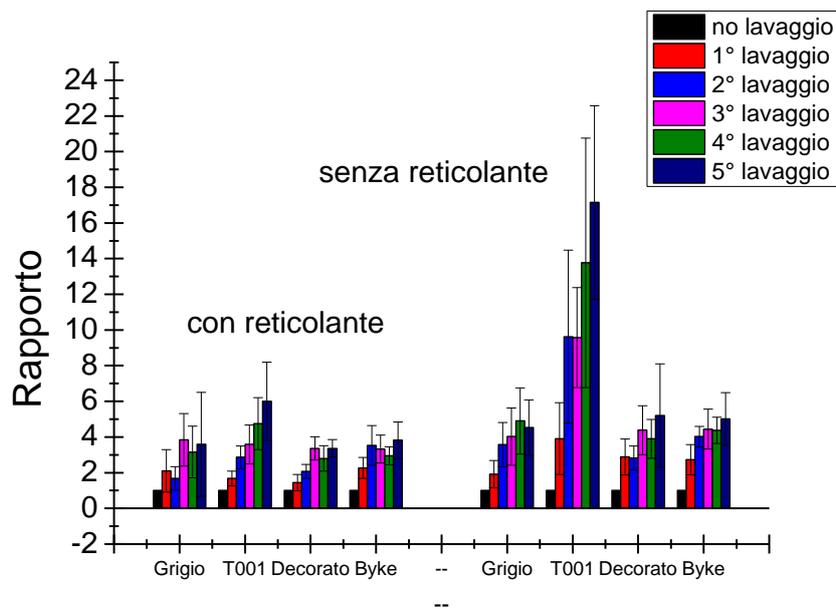


Figura 4.4 Confronto tra la variazione di resistenza superficiale, normalizzata al valore originale, ottenuta sui tessuti trattati con reticolante e senza reticolante

<b>Grigio</b>	0,63179
<b>T001</b>	1,24E-06
<b>Decorato</b>	0,03137
<b>Byke</b>	0,12554

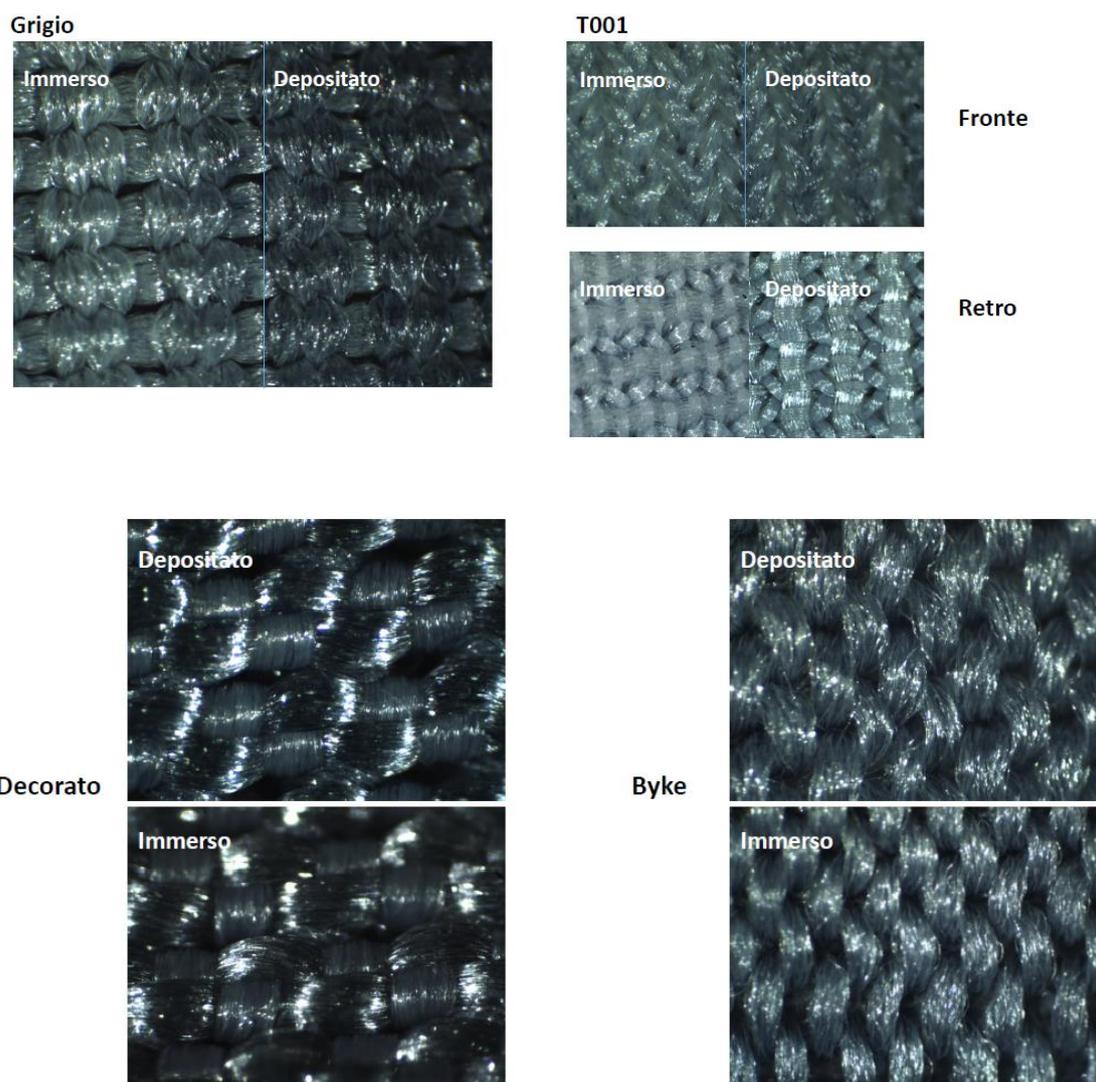
*Tabella 4.2: Risultati T test su tessuti con e senza reticolante*

Tale analisi è stata fatta con due differenti trattamenti; il primo contenente solamente PEDOT:PSS e glicole etilenico, il secondo contenente reticolante. L'aggiunta del reticolante non ha prodotto una variazione visibile nella conducibilità del tessuto come mostrato in tabella 4.1 mentre dal t test effettuato sui tessuti resi conduttivi da tale soluzione è possibile notare che sono maggiormente resistenti ai cicli di lavaggio. In particolare per il T001 e il Decorato è evidente la maggiore resistenza al lavaggio in presenza di reticolante. Nel Byke c'è sempre una probabilità del 85 % che il reticolante migliori le performance mentre per il grigio il comportamento delle due formulazioni è praticamente equivalente.

## **4.2.2 Effetto del processo di deposizione**

Lo studio della variazione di conducibilità con i cicli di lavaggio è stato ripetuto per PEDOT:PSS depositato sugli stessi tessuti ma con un processo di elettropolimerizzazione, descritto nel capitolo 3. Lo scopo è quello di valutare se la resistenza al lavaggio aumenta con la formazione del polimero direttamente sul tessuto o tramite immersione in PEDOT.

In figura 4.5 si può trovare per i quattro tessuti un'immagine al microscopio ottico di una regione sulla quale il PEDOT:PSS è stato depositato con due differenti procedimenti, l'immersione e l'elettropolimerizzazione. Si nota che la regione elettropolimerizzata ha un colore più scuro perché lo strato prodotto dal trattamento per immersione è stato ricoperto da un ulteriore strato di PEDOT:PSS.



*Figura 4.5: Immagini al microscopio ottico della superficie dei tessuti immersi in PEDOT:PSS ed elettropolimerizzati*

I campioni sottoposti a questo processo sono quindi rivestiti da un doppio strato di PEDOT, uno nelle trame del tessuto dovuto al processo di deposizione di immersione e uno uniforme in superficie ottenuto con l'elettropolimerizzazione.

Ci si aspetterebbe che questi campioni rispetto quelli semplicemente immersi siano maggiormente resistenti ai cicli di lavaggio perché lo strato di polimero elettrodepositato dovrebbe legare insieme il PEDOT PH1000 dello strato sottostante. In figura 4.6 e 4.7 sono riportati i valori di resistenza superficiale di questi tessuti prima e in seguito ai cicli di lavaggio e la relativa variazione rispetto al valore precedente ai lavaggi.

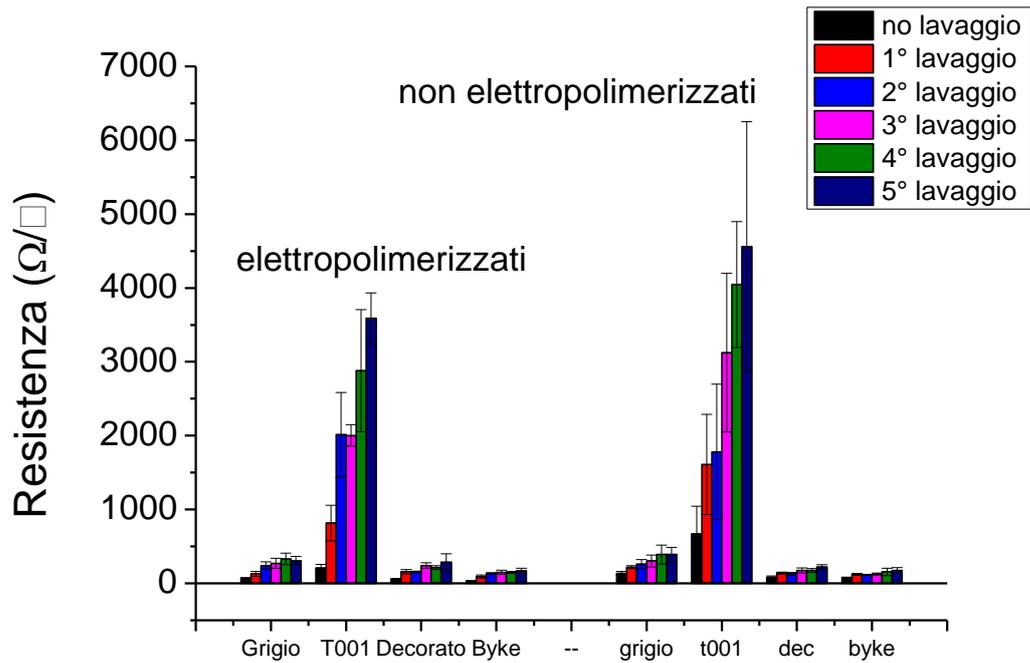


Figura 4.6: *Variatione di resistenza superficiale dei tessuti con PEDOT elettropolimerizzato dovuta ai cicli di lavaggio*

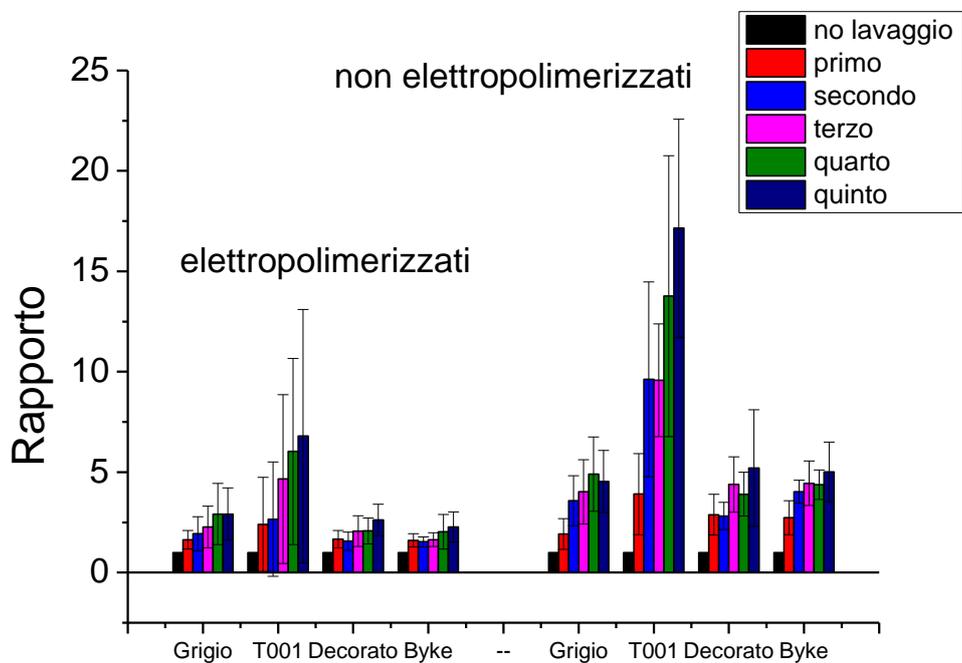


Figura 4.7: *Variatione di resistenza superficiale, normalizzata rispetto al valore iniziale, dei tessuti con PEDOT elettropolimerizzato*

<b>Grigio</b>	0,16908
<b>T001</b>	0,39274
<b>Decorato</b>	0,19207
<b>Byke</b>	0,91189

*Tabella 4.3: Risultati T test su tessuti con e senza processo di elettropolimerizzazione*

I risultati mostrati in tabella 4.3 si riferiscono alle figure 4.6 e 4.7 e dimostrano che la variazione di resistenza nel caso del Grigio e del Decorato è dovuta, con una probabilità maggiore del 80%, al processo di lavaggio e non per fluttuazioni casuali. Questo significa che per questi due tessuti il processo di elettropolimerizzazione ha migliorato la resistenza della conducibilità al lavaggio mentre gli altri due subiscono un degrado simile a quello subito dai tessuti non trattati.

### 4.3 Variazione del drogaggio con il lavaggio

Al fine di cercare di spiegare il processo chimico fisico che porta alla perdita di conducibilità del polimero su tessuto a seguito del lavaggio abbiamo stimato lo stato di drogaggio del tessuto trattato.

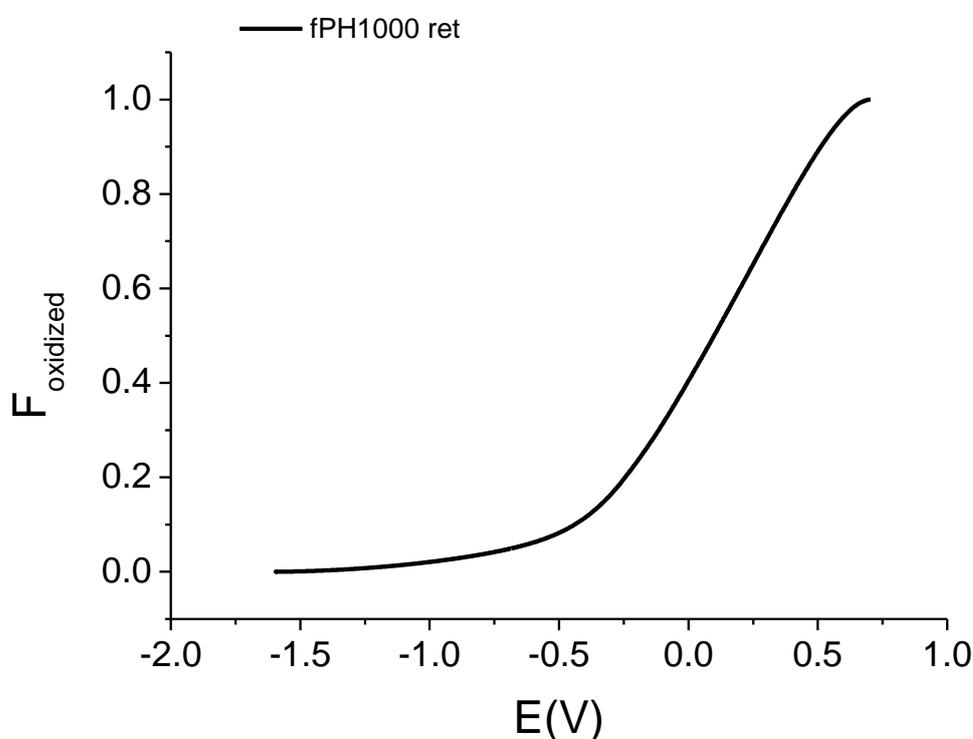
E' possibile stimare il drogaggio del PEDOT:PSS misurando il potenziale rispetto a un elettrodo di riferimento. Questo è possibile perché per una coppia redox il potenziale elettrochimico è definito dall'equazione di Nerst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{\prod (a_{i,ox}^{v_{ox}})}{\prod (a_{i,red}^{v_{red}})} \right]$$

Dove  $E^0$  è il potenziale standard della coppia, R la costante universale dei gas perfetti, T la temperatura, n il numero di elettroni scambiati, F la costante di Faraday,  $a_{ox}$  l'attività della specie ossidata (nel PEDOT le lacune) e  $a_{red}$  l'attività della specie ridotta (PEDOT neutro).

Per una coppia redox tradizionale il potenziale elettrochimico è funzione delle specie coinvolte nella reazione. Sfortunatamente l' $E^0$  per i vari siti di PEDOT dipende dal loro intorno chimico microscopico e quindi, partendo dal potenziale elettrochimico, non è

possibile calcolare per via teorica la concentrazione di PEDOT ossidato, e quindi di lacune all'interno del materiale. Tuttavia attraverso la caratterizzazione in voltammetria ciclica del PEDOT è possibile identificare la concentrazione di portatori, e quindi il grado di drogaggio, all'interno del materiale in funzione del potenziale elettrochimico. In figura 4.8 è riportata la frazione dei siti ossidati in funzione del potenziale elettrochimico applicato. Si può notare che c'è un intervallo di potenziale, tra -0.4 V e +0.4 V, in cui la frazione di siti ossidati è direttamente proporzionale al potenziale elettrochimico, e quindi all'interno di certi valori la variazione del potenziale elettrochimico può essere utilizzata per stimare la variazione del grado di drogaggio del polimero.



*Figura 4.8: Relazione sperimentale tra la frazione di siti ossidati del polimero e il potenziale elettrochimico applicato.*

Per misurare il potenziale elettrochimico il campione è stato immerso in tampone fosfato (PBS) 0,1 M nel quale si era presente l'elettrodo di riferimento.

Il potenziale elettrochimico è stato misurato valutando la differenza di potenziale tra il lembo non immerso del tessuto il potenziale di riferimento.

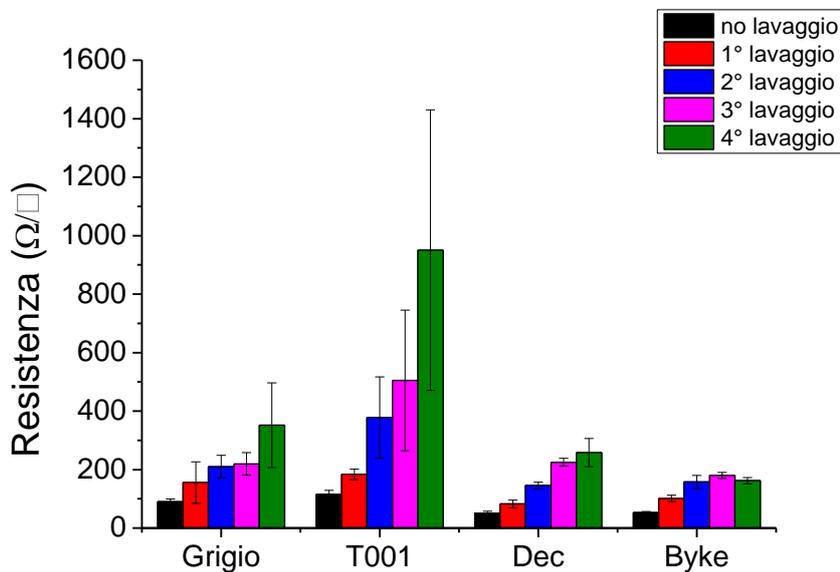
E' stata effettuata una misura del drogaggio dei tessuti per verificare se il deterioramento dovuto al lavaggio ne produce una variazione. Per questa prova sono

stati rivestiti dei campioni di PEDOT:PSS e reticolante successivamente si è andati a misurare lo stato del drogaggio e della resistenza per ogni ciclo di lavaggio.

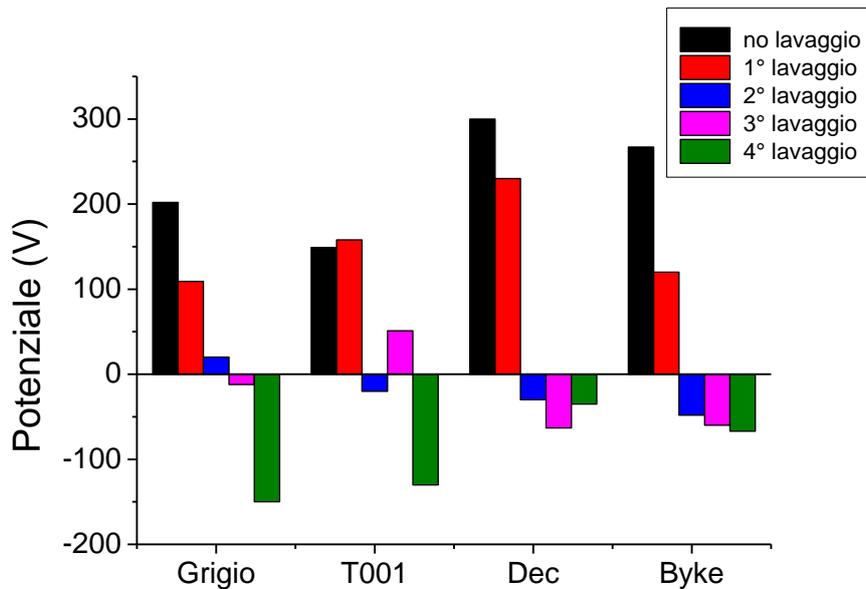
Come già mostrato nel paragrafo 4.3, nonostante la presenza del reticolante la misura a 4 punte della resistenza conferma un peggioramento della conducibilità del polimero in seguito al processo di.

Nelle figure 4.9 e 4.10 è mostrato il risultato di tale analisi e si può riscontrare il legame che intercorre tra la variazione di resistenza e di drogaggio con i cicli di lavaggio.

In particolare si può notare come il deterioramento del tessuto sotto effetto del lavaggio produca una variazione nello stato di ossidazione del PEDOT, nello specifico si nota un netto calo del potenziale e quindi ciascun lavaggio ha contribuito alla riduzione del PEDOT, cioè alla rimozione di portatori di carica dal polimero conduttore.



*Figura 4.9: Variazione di resistenza superficiale dei tessuti trattati con PEDOT:PSS dovuta ai cicli di lavaggio*



*Figura 4.10: Variazione di drogaggio del PEDOT:PSS su tessuto dovuta ai cicli di lavaggio*

Si è studiato approfonditamente il legame tra potenziale elettrochimico e resistenza superficiale impiegando la relazione ottenuta sperimentalmente tra conducibilità elettrica e il potenziale elettrochimico per PEDOT PH 1000 depositato su vetro.

Tramite la curva mostrata in figura 4.11 è stato possibile stimare la variazione di resistenza dovuta alla variazione del drogaggio perchè fittando il grafico nella regione centrale riferita a un drogaggio reversibile si ottiene un andamento lineare.

Sostituendo il valore di drogaggio dei tessuti in esame in tale retta otteniamo la variazione di conducibilità teorica, ovvero il rapporto tra il valore prima e dopo i trattamenti che hanno portato a una variazione del drogaggio. Essendo la corrente e la resistenza inversamente proporzionali, facendo l'inverso dei valori ottenuti finora otteniamo la variazione teorica di resistenza da poter confrontare alla variazione di resistenza superficiale misurata con il metodo delle 4 punte durante i cicli di lavaggio.

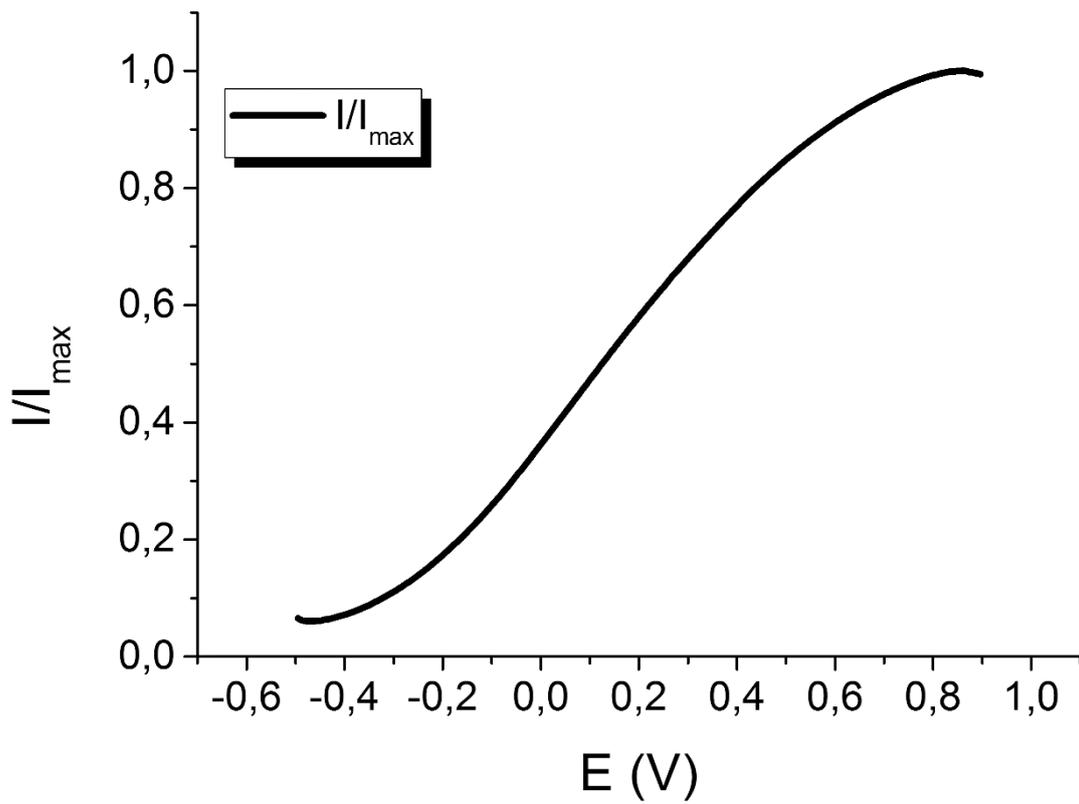
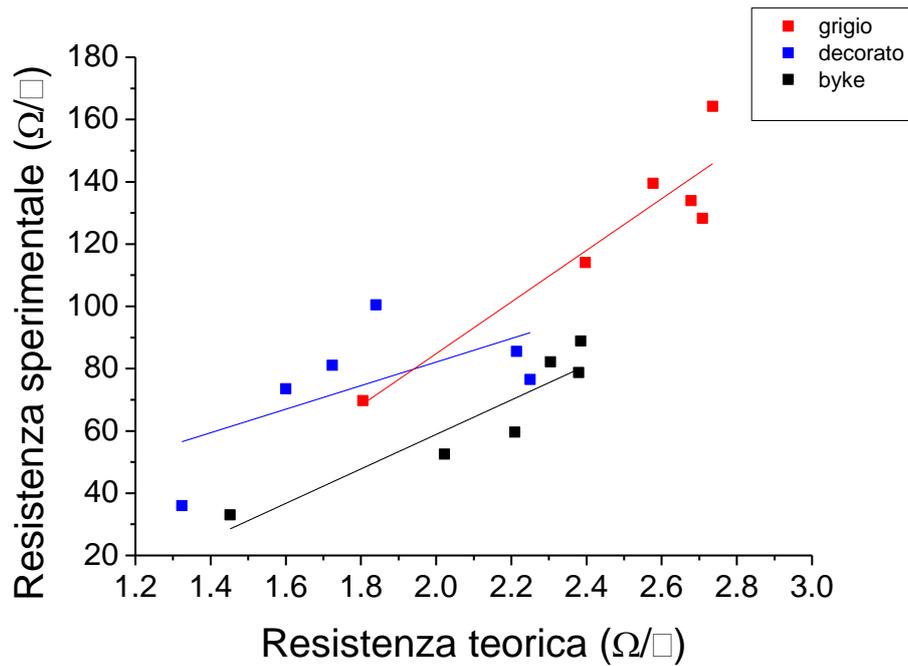


Figura 4.11: Relazione tra drogaggio del PEDOT su vetro e variazione di corrente



*Figura 4.12: Relazione tra la variazione teorica e la variazione sperimentale della resistenza superficiale del tessuto dovuta a un cambiamento nel drogaggio del PEDOT:PSS*

È possibile notare in figura 4.12 che la relazione tra la variazione teorica e sperimentale per ciascun campione ha un andamento lineare. Questo significa che approssimando al modello teorico ottenuto con PEDOT 1000 su vetro lo stato di ossidazione del PEDOT è legato alla variazione di resistenza. Non è possibile dire in che modo essi siano collegati nello specifico ma è evidente che il lavaggio agisce su entrambi e la variazione di resistenza non è una conseguenza della variazione del drogaggio perché mentre uno viene ripristinato l'altro varia irreversibilmente.

## 4.4 Ripristino dello stato di drogaggio iniziale

Si è provato a ripristinare lo stato di ossidazione iniziale del tessuto mediante un processo di riduzione che potesse bilanciare l'ossidazione avvenuta durante i lavaggi. Sono state testate tre tecniche che potessero modificare reversibilmente lo stato di ossidazione e sono:

- Ferrocitrato (ossidante)

Si è provato inizialmente a ripristinare il drogaggio iniziale con 1ml di Ferrocitrato 0.1 M e 9ml di H<sub>2</sub>O. Il potenziale elettrochimico misurato rispetto all'elettrodo di riferimento è variato assumendo un valore più prossimo al valore iniziale drogaggio indicando che parte del drogaggio è stato ripristinato. Tuttavia il valore di resistenza superficiale è rimasto invariato. Non è possibile considerare affidabile tale metodo di ripristino perché il Ferrocitrato modifica lo stato di ossidazione del tessuto ossidando il PEDOT ma il processo non è controllabile.

- Potenzio stato

Si è provato a ripristinare il drogaggio e la resistenza superficiale con l'utilizzo di un potenziostato per agire sul drogaggio del tessuto riportandolo allo stato iniziale impostando tramite strumentazione il valore di potenziale, rispetto all'elettrodo di riferimento, che si aveva prima dei lavaggi. Nonostante il potenziostato abbia imposto un potenziale al tessuto pari al potenziale iniziale, la misura del potenziale rispetto all'elettrodo di riferimento dopo il processo di asciugatura dà un valore di poco superiore a quello dell'ultimo lavaggio mentre la resistenza rimane pressoché invariata. Quindi non ha ripristinato né il potenziale né la conducibilità. I risultati sono mostrati nelle figure 4.13 e 4.14.

- Glicole etilenico

Tale metodo prevede un bagno nel glicole etilenico per cercare di ripristinare la conformazione del polimero altamente conduttiva analoga a quella precedente ai lavaggi.

Bagnando per 10min in GE e asciugando (senza risciacquare in acqua) non si vede nessuna variazione evidente né di potenziale né di resistenza.

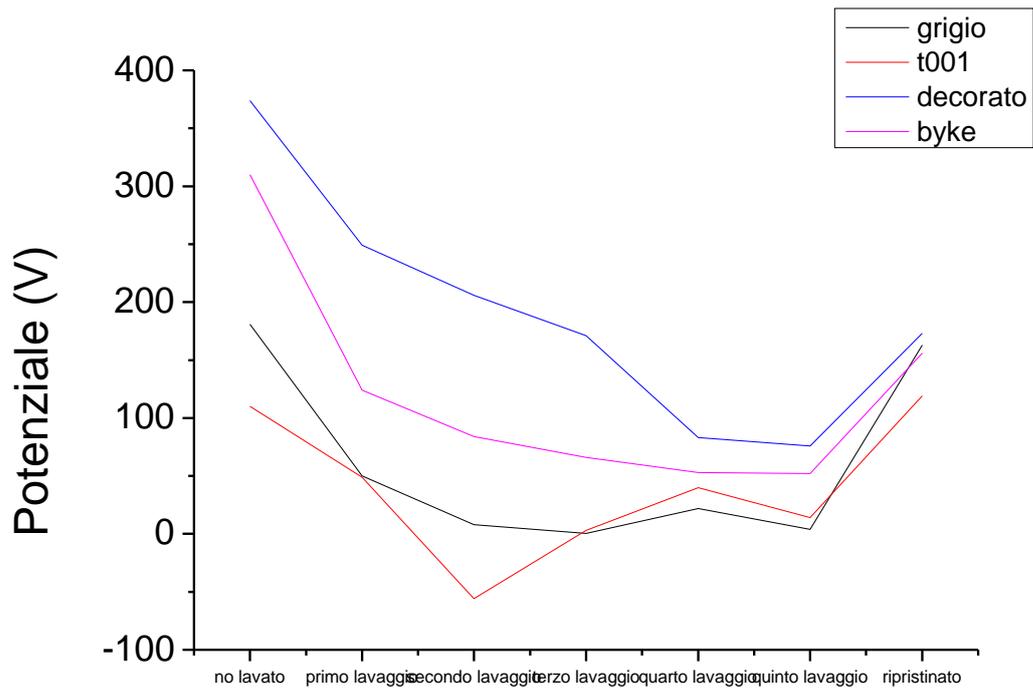


Figura 4.13: Ripristino del drogaggio del PEDOT:PSS tramite potenziostato successivamente a 5 cicli di lavaggio

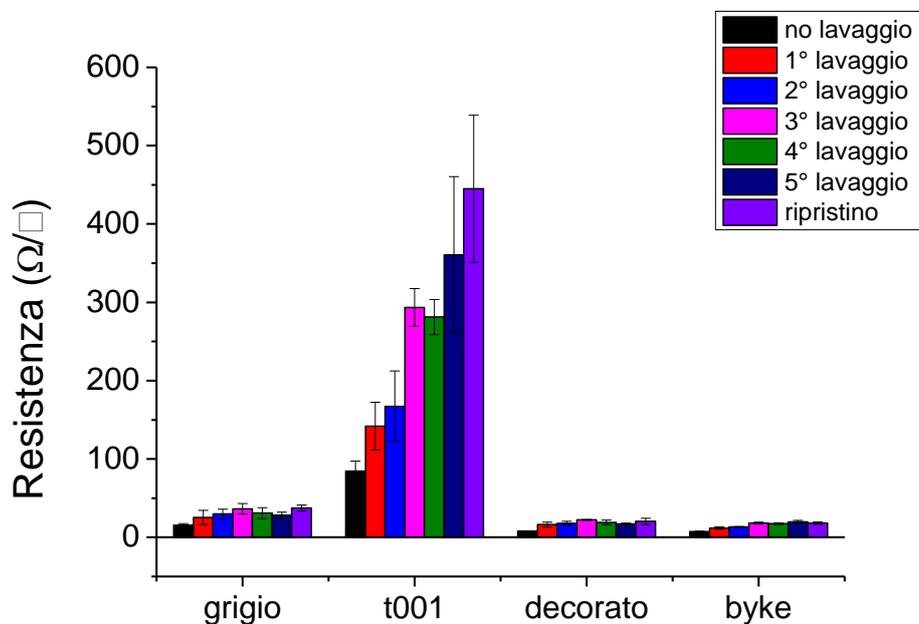


Figura 4.14: Variazione di resistenza superficiale del tessuto dovuta al ripristino del drogaggio tramite potenziostato

Nel capitolo 4 abbiamo mostrato le ottime caratteristiche di conducibilità dei tessuti derivatizzati con PEDOT:PSS si è ottimizzata la procedura di deposizione al fine di migliorarne la resistenza al lavaggio. In particolare si è osservato come l'aggiunta di agente reticolante alla formulazione porti a un miglioramento della stabilità durante il lavaggio.

Durante tali esperimenti si è notato un legame tra lo stato di ossidazione del polimero e la relativa resistenza superficiale, ciò ha portato a studiare l'andamento di entrambi successivamente a dei cicli di lavaggio. Mentre la conducibilità del tessuto diminuisce allo stesso modo diminuisce il potenziale redox del polimero e quindi la concentrazione di portatori. Ciò dimostra che i due valori sono tra di loro collegati, tuttavia non è stato possibile ristabilire il valore di conducibilità iniziale attraverso il ripristino del potenziale elettrochimico iniziale.

# Capitolo 5

## Caratterizzazione dei transistor tessili

Vengono mostrati ora nel dettaglio le caratterizzazioni e i risultati ottenuti con gli OECT (Organic Electrochemical Transistor). I transistor mostrati come esempio nella figura 5.1 sono stati stampati con la tecnica della serigrafia utilizzando come inchiostro una soluzione addensata composta da due terzi di PEDOT:PSS e un terzo di glicole etilenico e un aggiunta di reticolante pari all'1% del volume.



*Figura 5.1: Rappresentazione schematizzata e immagine di un OECT di PEDOT:PSS stampato su tessuto*

### 5.1 Transistor non confinati

Inizialmente si è andati a valutare il funzionamento dei transistor mostrati nelle figura 5.1 valutandone la curva caratteristica su due differenti tessuti, entrambi immersi completamente in PBS: il cotone, la cui curva è raffigurata in figura 5.2, e la lycra.

Per effettuare questo tipo di misura si è dovuto ricoprire i contatti con un metallo inerte, nel nostro caso l'oro, per evitare che l'ossidazione sul tessuto coinvolgesse anche i contatti e inficiasse in maniera definitiva le misure di corrente.

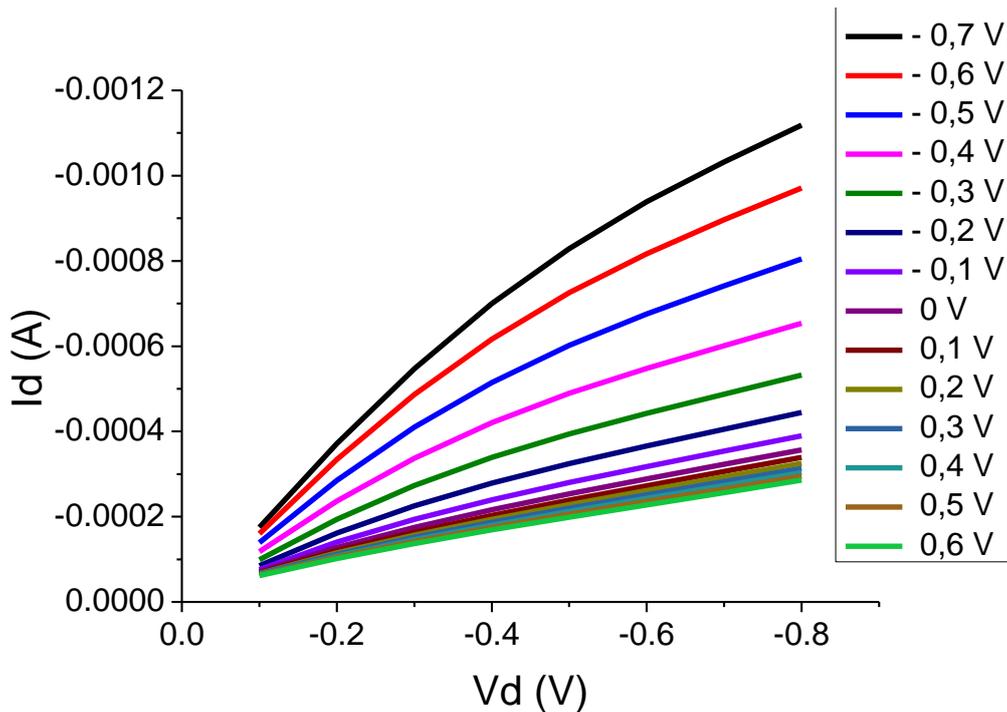


Figura 5.2: Caratteristica di un transistor elettrochimico stampato su tessuto immerso in PBS

Si è andati ora ad analizzare il funzionamento di questi OECT come sensori elettrochimici valutandone la risposta, ossia la variazione di conducibilità al variare della concentrazione di analita aggiunto all'ambiente.

Come analiti sono stati scelti l'acido ascorbico, l'adrenalina e la dopamina e di seguito sono elencate le principali caratteristiche che hanno portato alla scelta di tali analiti.

### Acido Ascorbico

- Altrimenti noto come Vitamina C
- Importante composto biologico (bio-sintesi del collagene e dei neurotransmettitori, scavenging di radicali liberi, assorbimento del ferro...)
- non può essere sintetizzato dagli esseri umani
- vitamina più instabile che si trova nel cibo, legato alla diminuzione delle qualità nutrizionali del cibo
- Aggiunta in diverse produzioni farmaceutiche
- Composti con riduzione attiva

### Adrenalina

- L'adrenalina o epinefrina è un mediatore chimico tipico della classe dei vertebrati, un ormone e un neurotrasmettitore che appartiene a una classe di

sostanze definite catecolammine

- In ambito clinico l'adrenalina è correntemente usata nella terapia dello shock anafilattico, dell'arresto cardiaco ed aggiunta agli anestetici locali per ritardarne l'assorbimento.

## Dopamina

- La dopamina è biosintetizzata nel corpo (soprattutto nel tessuto nervoso e nel midollare del surrene)
- Gli antagonisti dopaminergici sono farmaci che trovano ampio utilizzo come neurolettico in ambito psichiatrico, mentre agonisti dopaminergici sono usati sia come terapia di prima scelta nella malattia di Parkinson, sia come antidepressivi e contro la dipendenza.
- La dopamina può essere fornita come un farmaco che agisce sul sistema nervoso simpatico, producendo effetti come aumento della frequenza cardiaca e pressione del sangue.

L'OECT è stato testato come sensore elettrochimico per l'acido ascorbico e i risultati sono mostrati in figura 5.3.

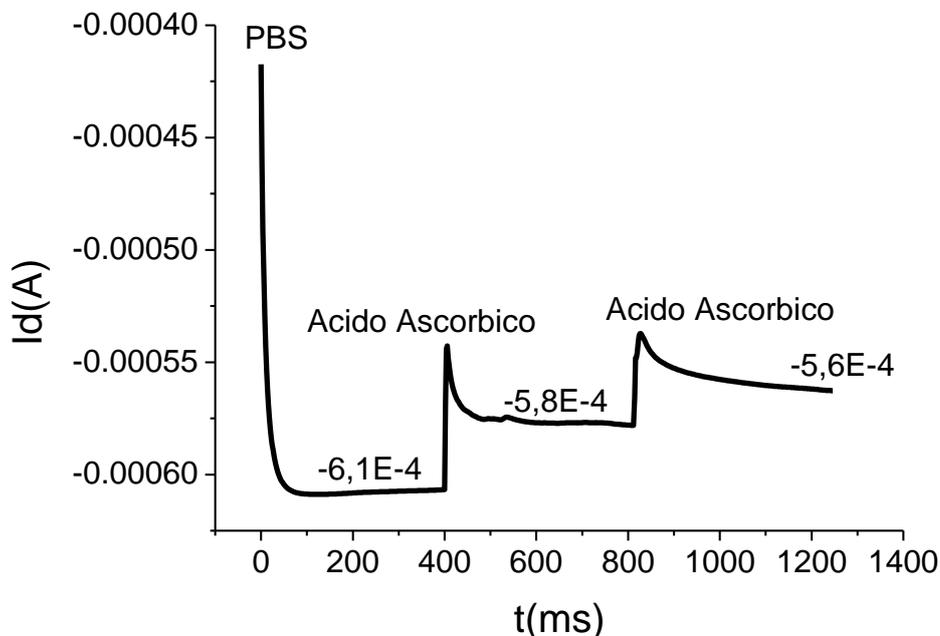


Figura 5.3: Risposta in corrente di un transistor elettrochimico stampato su tessuto usato come sensore elettrochimico per l'acido ascorbico.

Dalla risposta del segnale di corrente a ogni aggiunta di acido ascorbico si può notare che il funzionamento del transistor come sensore elettrochimico dà ottimi risultati. In particolare presenta un'ottima stabilità nel tempo e l'aggiunta minima di analita necessario ad avvertire una risposta, ovvero il limite di rivelabilità, è dell'ordine di grandezza di  $10^{-4}$  mol.

La presenza di tale analita modifica anche il grafico della transcaratteristica andando ad abbassare il valore della tensione di cut-off rispetto al valore ottenuto con il PBS.

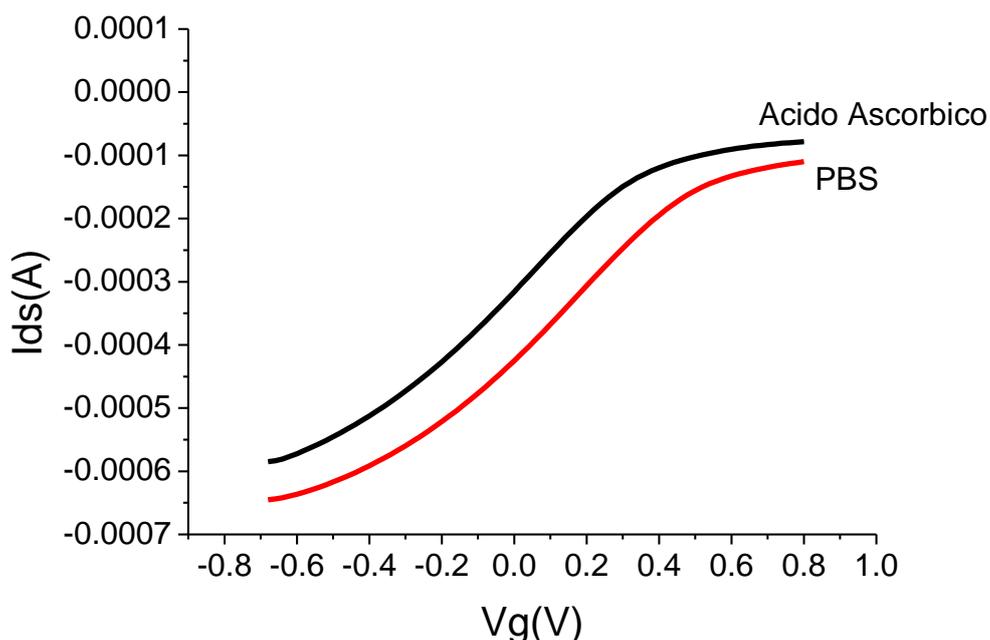


Figura 5.4: Transcaratteristica di un transistor elettrochimico stampato su tessuto immerso in PBS e in una soluzione di PBS e Acido Ascorbico

Come previsto dalla teoria del drogaggio mostrata nei capitoli precedenti la tensione di gate impostata ha prodotto un drogaggio elettrochimico del polimero. Tuttavia le lacune generate sul polimero possono reagire con l'analita,

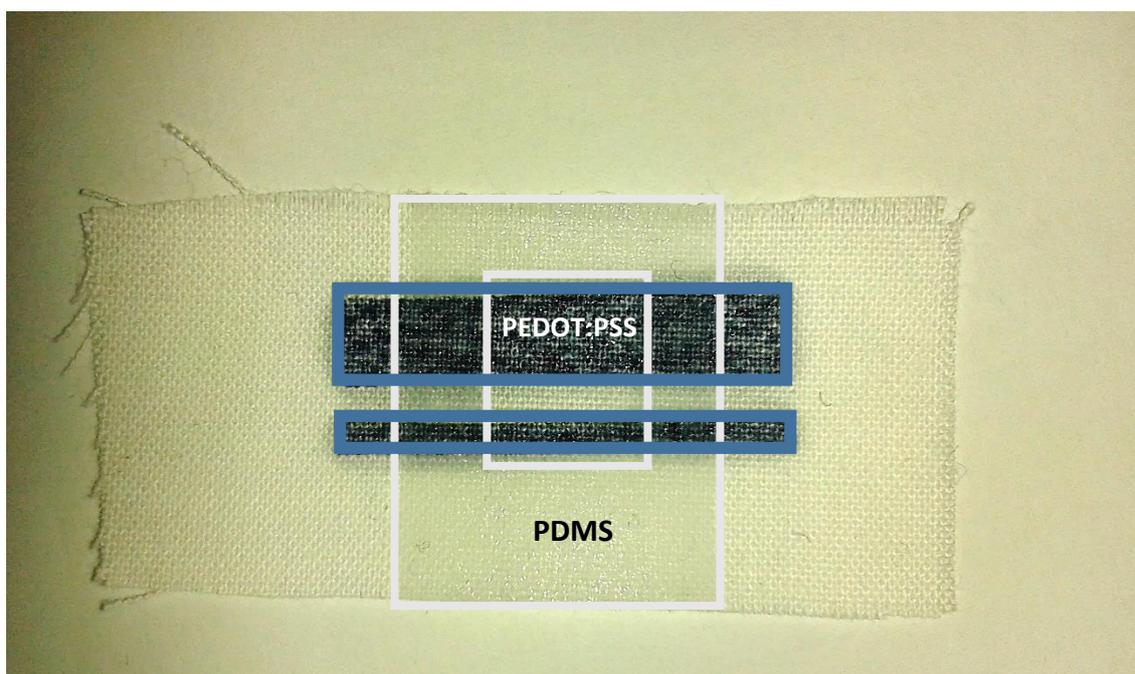
Tale processo come ben visibile in figura 5.4 cambia a seconda della concentrazione di analita.

La conseguenza di questo cambiamento è una perdita di conducibilità a tensioni inferiori rispetto a quelle la sola soluzione elettrolitica.

## 5.2 Transistor con confinamento

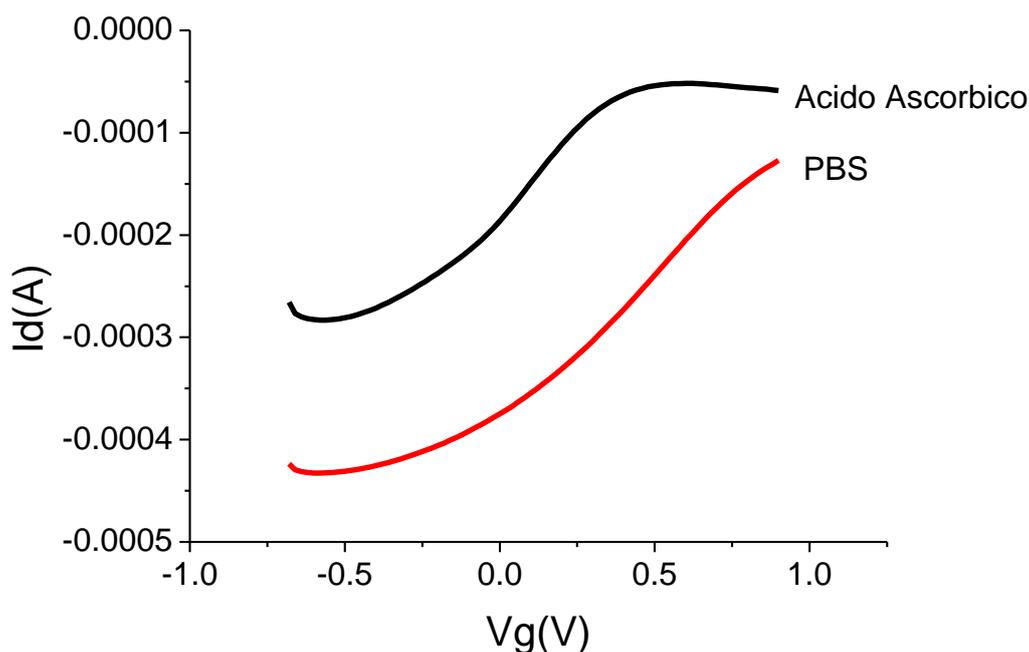
Sono state effettuate le medesime analisi su OEET con dimensioni inferiori rispetto a quelle precedenti.

Lo scopo di questo studio è quello di creare transistor in grado di lavorare in condizioni universali, si è andati quindi a confinare la zona attiva di analisi del transistor con del gel isolante a base di Silicone PDMS (polidimetilsilossano) con un 10% di reticolante ottenendo il sensore elettrochimico mostrato in figura 5.5.



*Figura 5.5: Transistor elettrochimico confinato da PDMS*

Come prima analisi si valuta in figura 5.6 la transcaratteristica dell'OEET in una soluzione di PBS 0,1M e in una soluzione di PBS 0,1M e acido ascorbico per vedere se il punto di cut-off viene raggiunto a una tensione inferiore.



*Figura 5.6: Transcaratteristica di un OECT confinato con soluzione PBS 0,1M e soluzione di PBS 0,1M e acido ascorbico*

Poiché lo scopo principale dei transistor elettrochimici è quello di rilevare la presenza di determinati analiti nella soluzione elettrolitica in cui sono immersi. La prova che meglio descrive questo comportamento è la prova di risposta, ossia una misura della  $I_d$  variabile nel tempo con un  $V_g$  e un  $V_d$  fisso.

Durante questa analisi vengono aggiunte diverse aliquote di analita, per esempio la figura 5.7a si riferisce all'acido ascorbico, che portano ad un aumento della concentrazione che viene rilevato dal sensore come una diminuzione della corrente di drain.

Come si può notare in 5.7b le aggiunte la relazione tra le aggiunte di acido ascorbico e la relativa risposta in corrente è di tipo logaritmico.

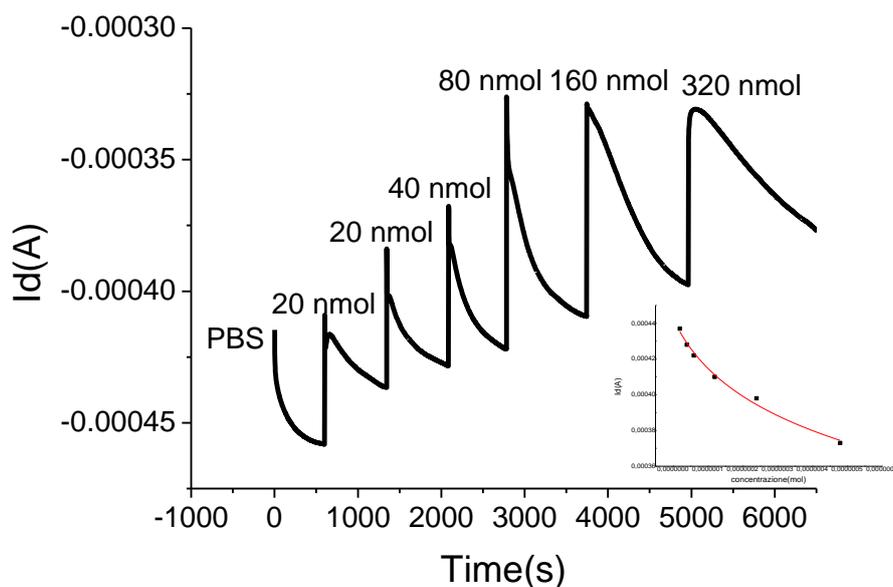


Figura 5.7: a) Effetto della variazione di concentrazione di acido ascorbico sulla corrente di drain, nel riquadro: b) relazione tra variazione di concentrazione di acido ascorbico e aumento del segnale di risposta

I transistor stampati su tessuto sopra citati sono stati utilizzati come sensori elettrochimici anche per l'adrenalina e la dopamina e i relativi risultati sono mostrati in figura 5.8 e 5.9.

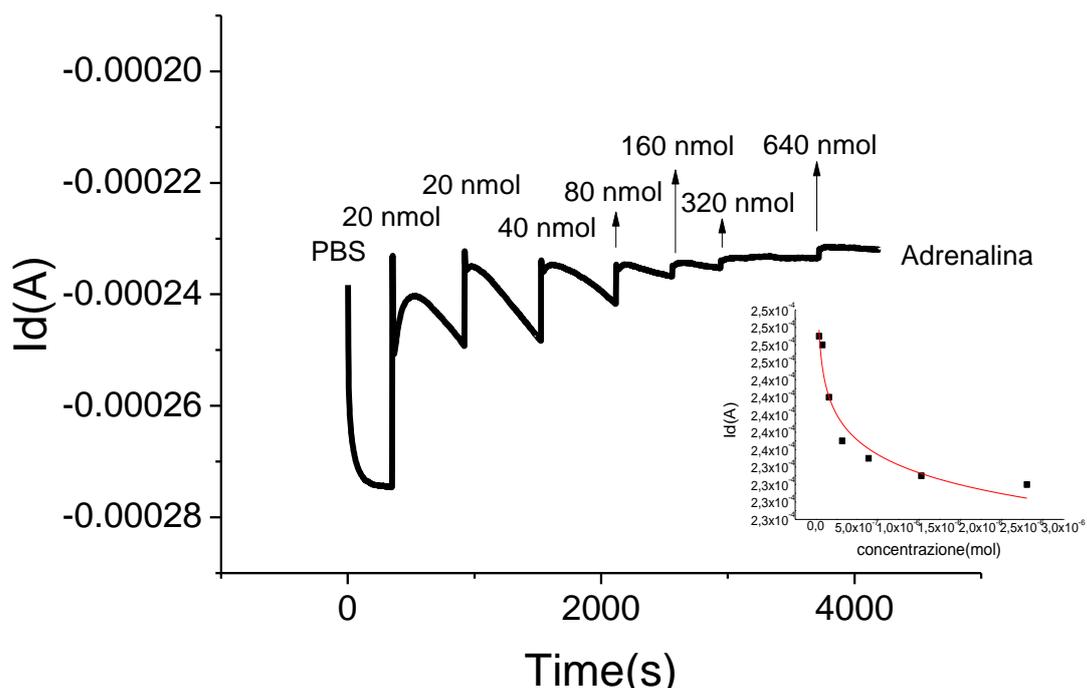


Figura 5.8: Effetto della variazione di concentrazione di adrenalina sulla corrente di drain, nel riquadro: b) relazione tra variazione di concentrazione di adrenalina e aumento del segnale di risposta

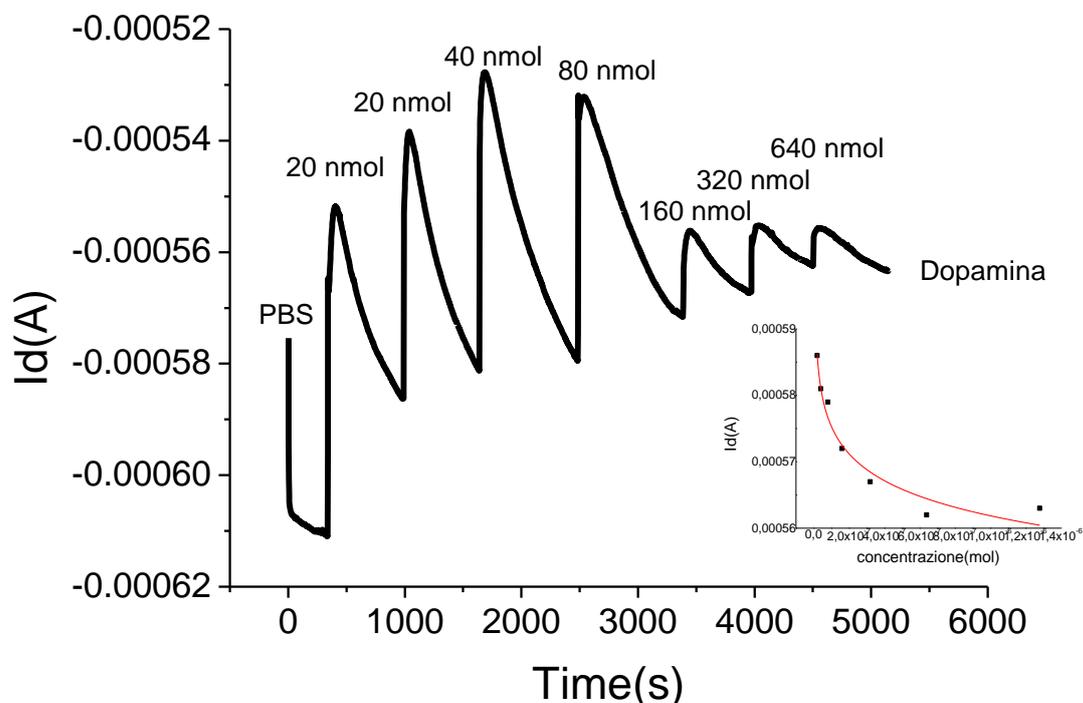
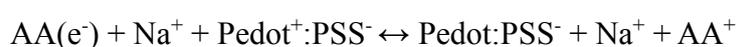


Figura 5.9: Effetto della variazione di concentrazione di dopamina sulla corrente di drain, nel riquadro: b) relazione tra variazione di concentrazione di dopamina e aumento del segnale di risposta

A differenza dei transistor non confinati si nota che i segnali di risposta per le aggiunte iniziali non presentano stabilità. Ciò significa che quando alla soluzione elettrolitica viene aggiunta una piccola quantità di analita il transistor funge da sensore elettrochimico e percepisce la variazione di concentrazione ma sotto una certa quantità non è in grado di stabilizzare il segnale. Come analizzeremo nella sezione 5.3 la causa principale è il consumo di analita da parte dell'OECT che è confrontabile con la quantità che se ne aggiunge. Quella che verrà presentata è proprio la stima del consumo di analita durante l'analisi di risposta.

## 5.3 Consumo dell'analita in soluzione durante il processo di rivelazione

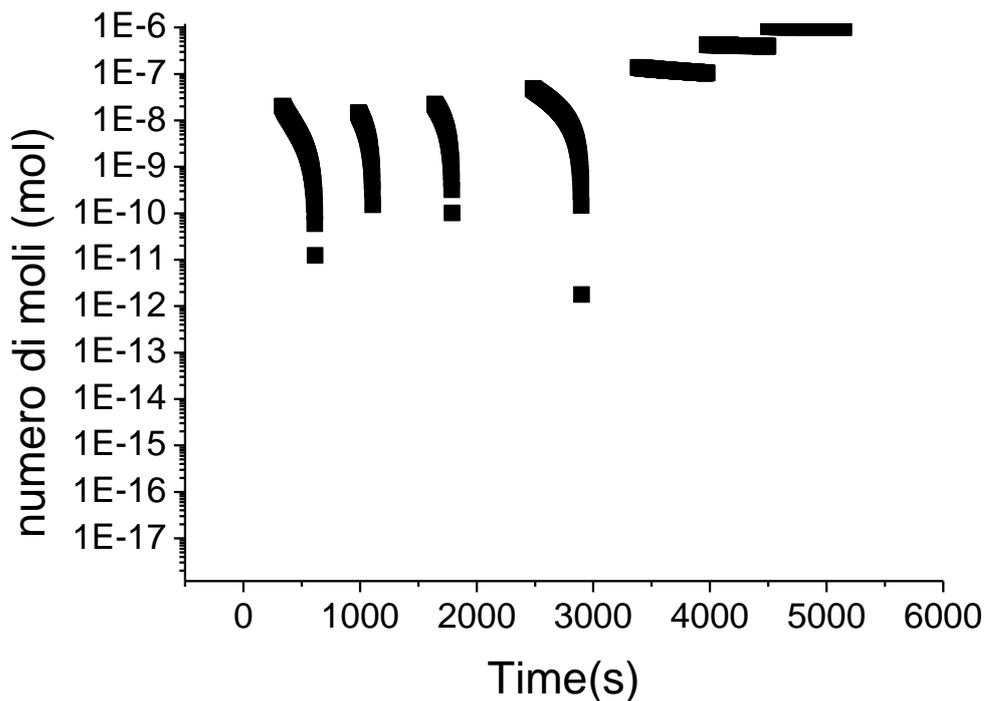
Quando nella soluzione elettrolitica oltre al PBS si trova anche un analita ossidabile il canale acquista una coppia di elettroni che rimuovano due lacune dal polimero con una conseguente diminuzione della corrente di drain. Affinché il circuito elettrico sia chiuso l'ossidazione che avviene al canale deve essere accoppiata a una reazione di riduzione all'elettrodo di gate che decorre con la stessa velocità. La reazione che processo avviene sul canale, per esempio con l'acido ascorbico (AA), è la seguente:



Quello descritto è un flusso di cariche quindi utilizzando la relazione  $I = dQ/dt$  è possibile calcolare la corrente di drogaggio del PEDOT di cui è composto il canale. Essendo tale corrente prodotta da uno scambio di cariche può anche essere approssimata come  $I = dn/dte$  quindi dalla corrente di drogaggio è anche possibile stabilire quanto analita viene consumato durante il drogaggio.

Tenendo conto della quantità di analita consumato nel processo di drogaggio e di quanto ne viene aggiunto di volta in volta per aumentare la concentrazione della soluzione si può ottenere elettrochimico determinare la quantità di analita presente nella soluzione.

Mentre la quantità di analità inserito in soluzione è banalmente pari al numero di moli aggiunte, il numero di moli consumate bisogna si ottiene dividendo il valore della corrente di gate per la costante di Faraday (pari a 96000C/mol) e di tale valore considerarne solamente una metà perché l'analita non dona un elettrone ma una coppia di elettroni.



*Figura 5.10: Stima della concentrazione di dopamina nella soluzione con PBS nella prova di risposta*

Il confinamento del transistor non ostacola la funzionalità di sensore elettrochimico perché come si può vedere dai grafici relativi ai vari analiti si nota nettamente la risposta in corrente per ciascuna aggiunta effettuata ed inoltre ha conservato un andamento logaritmico del segnale di risposta. Si nota però una differenza nella stabilità del segnale tra i transistor confinati e quelli immersi completamente nella soluzione elettrolitica e questo è dovuto principalmente al volume limitato da analizzare e le moli di analita sospese in esso.

Come si può vedere nella figura 5.10, rappresentante il consumo di dopamina, aumentando gradualmente la concentrazione dell'analita se questo non è superiore a quello consumata ci troviamo in un regime sfavorevole dove si può rilevare una aggiunta ma non si riuscirà a ottenere una stabilità del segnale di  $I_g$  come mostrato in figura 5.3.

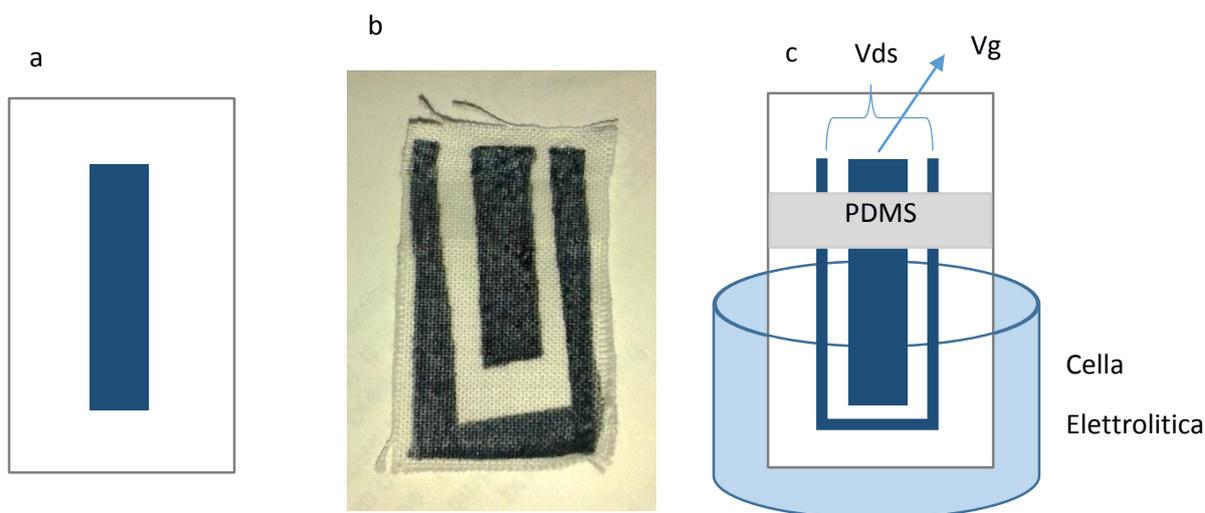
Inoltre si presenta anche un altro elemento a sfavore di questa configurazione che è la disomogeneità dell'analita da analizzare. Questo perché mentre con il PBS si può bagnare uniformemente la superficie confinata con le aggiunte di analiti questo non è possibile perché per variare la concentrazione, per esempio di dopamina, si aggiunge la

dopamina direttamente sul tessuto ma non essendo totalmente capillare si viene ad avere una regione nella zona da analizzare con una maggiore concentrazione rispetto al resto e quindi gate e canale non saranno ugualmente drogati avendo differenti concentrazioni di analita. Ci si trova quindi di fronte ad una situazione in cui le aggiunte da rilevare non possono essere misurate con esattezza perchè il funzionamento “reale” del dispositivo limita la precisione del sensore. È necessario in questo caso creare un apparato sperimentale, come quello utilizzato per la taratura dei sensori elettrochimici, in cui si possono controllare con precisione tutti i parametri e le relative risposte.

## **5.4 Taratura del sensore**

Si è visto che nel caso dei transistor confinati non si riesce a ottenere una regione di stabilità dopo le aggiunte controllate e successive di analita e questo è dovuto principalmente a due cause; la prima è la dimensione ridotta che limita le aggiunte e porta ad avere una quantità di analita paragonabile a quella consumata, mentre la seconda è la scarsa riproducibilità delle aggiunte sulla superficie del transistor.

E' stata quindi elaborata una prova di taratura che permettesse agli OECT in esame di essere usati come sensori elettrochimici senza che la dimensione o la regione attiva su cui agisce la soluzione elettrolitica influissero sul funzionamento. Tale analisi prevede un transistor immerso completamente in una soluzione elettrolitica, sottoposta ad agitazione magnetica, in cui l'analita viene aggiunto. Questo procedimento permette di eliminare le due criticità citate precedentemente. Essendo il volume di soluzione analizzata molto grande le reazioni faradiche che avvengono al transistor consumano una quantità trascurabile di analita. Allo stesso tempo quando si aggiunge l'analita a una soluzione sottoposta ad agitazione magnetica si raggiungerà una composizione omogenea della soluzione da analizzare in pochi secondi. Infine essendo noto il volume di elettrolita è facilmente calcolabile la concentrazione dell'elettrolita. La configurazione del transistor elettrochimico in questione è mostrata in figura 5.11.



*Figura 5.11: a) Rappresentazione schematizzata di OEET di PEDOT:PSS stampato su tessuto, b) OEET di PEDOT:PSS stampato su cotone, c) configurazione sperimentale per le misure nell'analisi di taratura*

Lo strato di PDMS impedisce alla soluzione elettrolitica di raggiungere per capillarità i contatti nel lato superiore del tessuto.

Analogamente ai transistor stampati su tessuto e confinati con il PDMS si è andati a testare il funzionamento dei nuovi sensori elettrochimici in una soluzione composta da PBS 0,1M e uno dei tre analiti precedentemente rilevati; l'acido ascorbico, l'adrenalina e la dopamina.

Qui di seguito sono mostrati i risultati delle analisi relative ai sensori elettrochimici immersi completamente in una soluzione con una concentrazione crescente nel tempo di analita. Come si può vedere dalle figure 5.12, 5.16 e 5.17 il drogaggio porta a una netta variazione della conducibilità e quindi si può rilevare con precisione la quantità di analita nell'ambiente attorno al sensore.

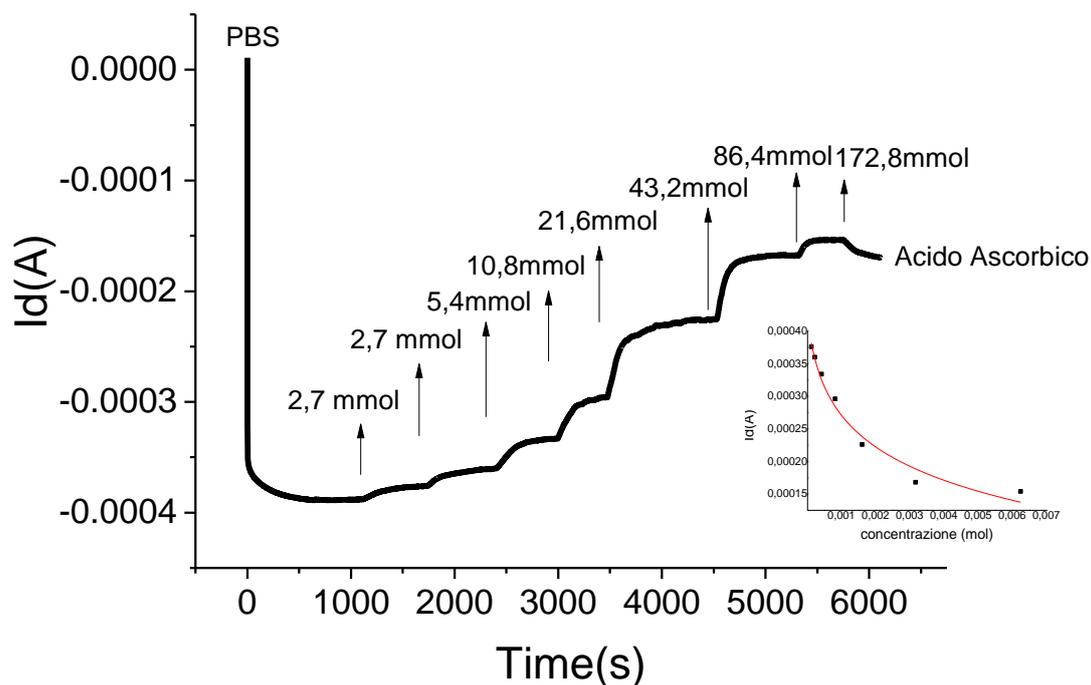


Figura 5.12: Effetto della variazione di concentrazione di acido ascorbico sulla corrente di drain, nel riquadro: b) relazione tra variazione di concentrazione di acido ascorbico e aumento del segnale di risposta

Anche con questa configurazione la presenza dell'analita può essere osservata nella curva transcaratteristica in cui si presenta una variazione del punto di cut-off. Nello specifico con l'aggiunta dell'analita e quindi con uno stato di ossidazione differente del canale è possibile notare una minore tensione necessaria a spegnere il transistor come mostrato in figura 5.13.

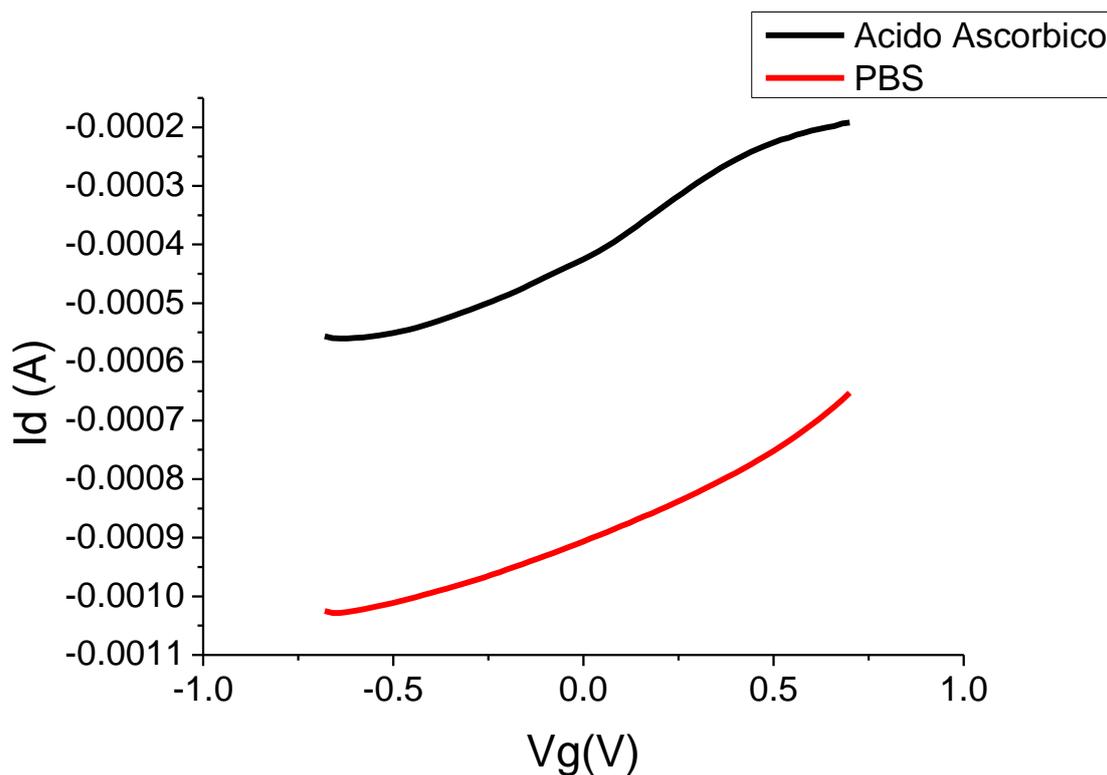


Figura 5.13: Transcaratteristica di un OECT immerso con soluzione PBS 0,1M e soluzione di PBS 0,1M e acido ascorbico

Tale configurazione sperimentale è nata per evitare che l'analita sulla superficie del tessutosi consumi troppo rapidamente e non riesca a dare stabilità al segnale di corrente. Com'è mostrato in figura 5.12 nella prova di risposta si nota ad ogni aggiunta che c'è una variazione di conducibilità che rimane costante nel tempo fino all'aggiunta successiva. Questo è dovuto alla quantità elevata di volume in cui è immerso il sensore che permette al transistor di acquisire ioni dalla soluzione per ossidarsi senza consumare completamente l'analita in soluzione, tale processo è mostrato nel dettaglio in figura 5.14.

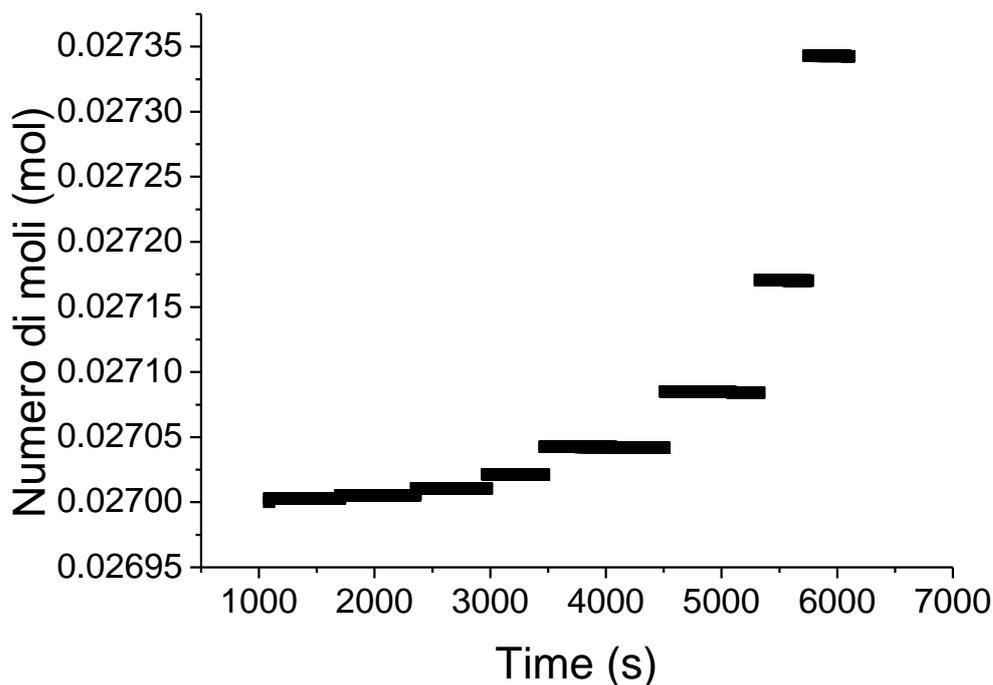


Figura 5.14: Stima della concentrazione di dopamina nella soluzione con PBS nella prova di risposta

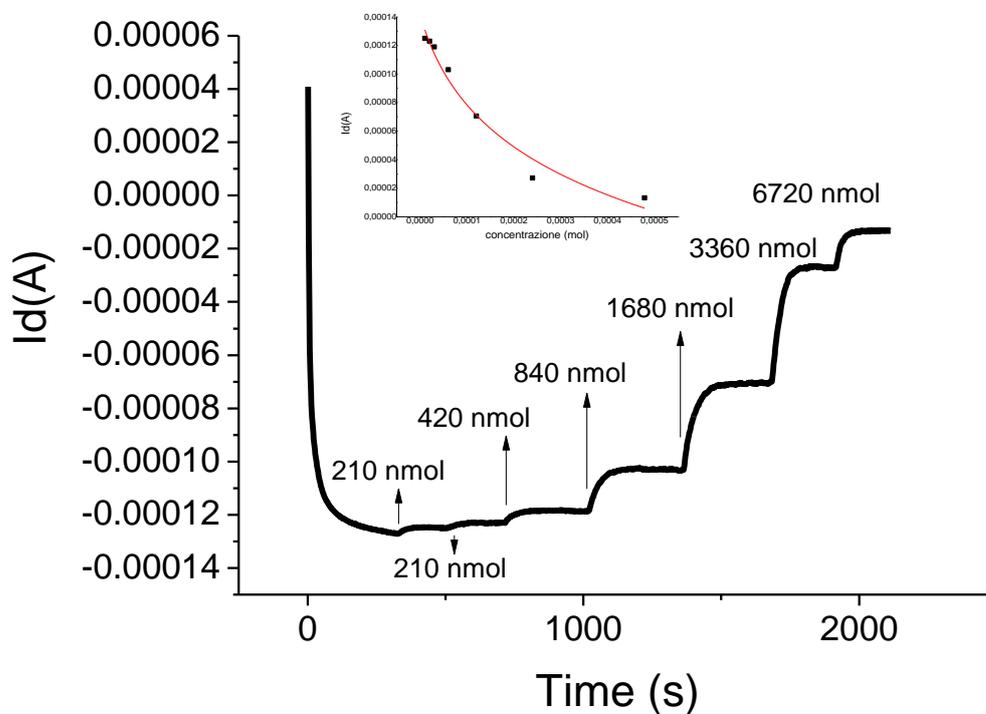


Figura 5.15: Effetto della variazione di concentrazione di adrenalina sulla corrente di drain, nel riquadro: b) relazione tra variazione di concentrazione di adrenalina e aumento del segnale di risposta

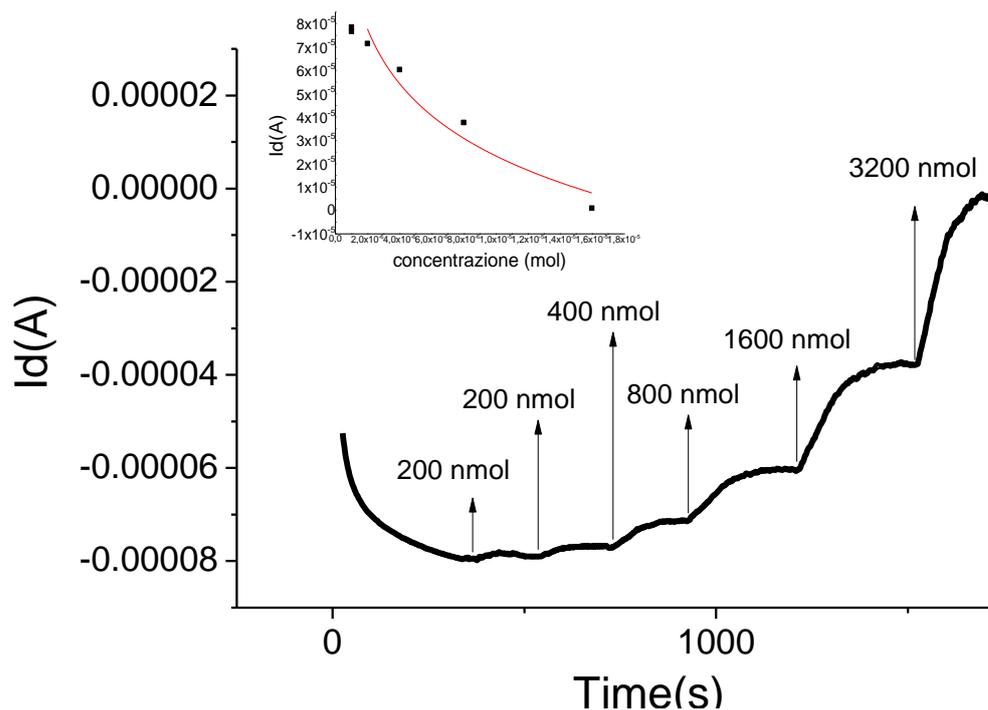


Figura 5.16: Effetto della variazione di concentrazione di dopamina sulla corrente di drain, nel riquadro: b) relazione tra variazione di concentrazione di dopamina e aumento del segnale di risposta

I risultati delle analisi di aggiunta mostrati in figura 5.15 e 5.16 oltre a presentare un ottima stabilità del segnale danno anche ottimi esiti per quanto riguarda la quantità di analita rilevato. È infatti visibile nel riquadro di ciascuna figura l'andamento logaritmico che lega le aggiunte di adrenalina e dopamina e le relative risposte del segnale di corrente.

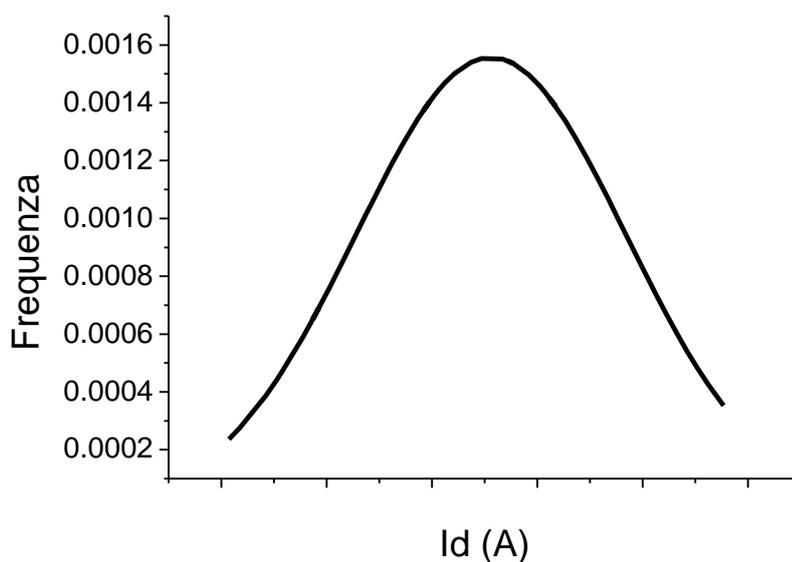
## 5.5 Prestazione dei dispositivi

### 5.5.1 Limite di rivelabilità dei sensori

Per calcolare il limite di rilevabilità (Limit of Detection) si è andati a calcolare la distribuzione del segnale “bianco” ossia l’andamento del segnale  $I_d$  del transistor immerso in PBS salino.

Non riuscendo ad ottenere sempre un segnale stabile nel tempo si è andati a calcolare l’andamento della corrente e si è calcolata la distribuzione del segnale rispetto ad essa.

Il LOD è stato calcolato come 3 deviazioni standard di tale distribuzione, in figura 5.17 se ne trova un esempio.



*Figura 5.17: Distribuzione del segnale “bianco” di corrente*

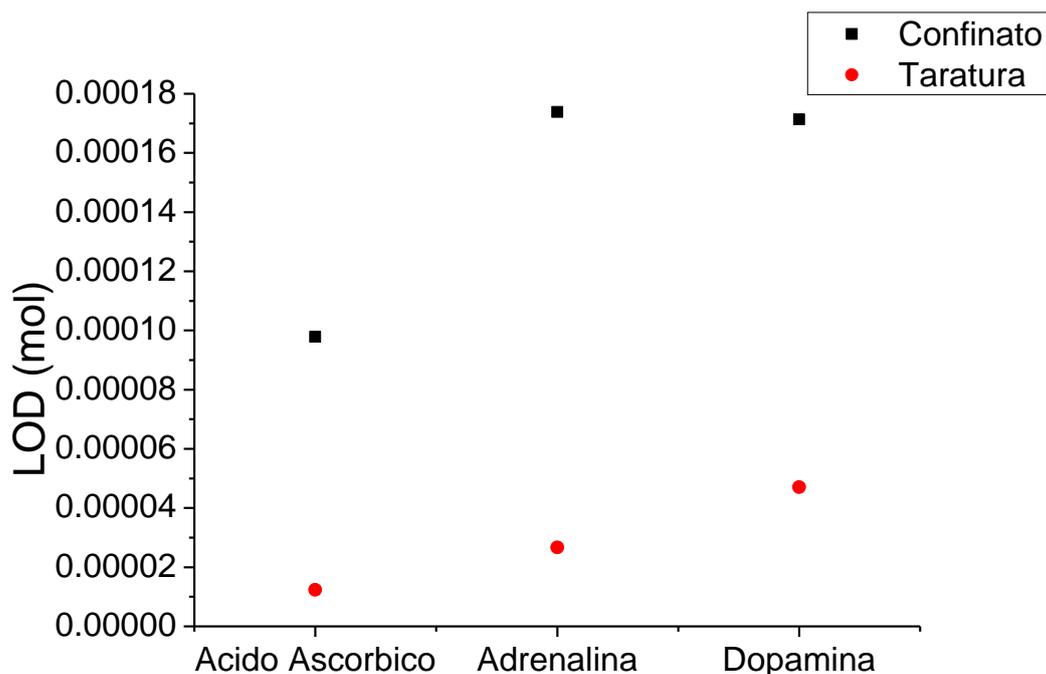


Figura 5.18: Valori di LOD dei sensori elettrochimici con acido ascorbico, adrenalina e dopamina.

La figura 5.18 mostra il grafico delle LOD ottenute per i tre differenti analiti con i differenti transistor analizzati finora. Quello definito di controllo è il LOD del transistor confinato lateralmente che come abbiamo visto in figura 5.3 nell'analisi con l'acido ascorbico con il PBS salino ha ottenuto un'ottima stabilità temporale del segnale e facendone la distribuzione otteniamo un ottimo valore di riferimento per il limite di rilevabilità.

### 5.5.2 Sensitivity

Come si è visto nel nostro caso c'è una relazione logaritmica tra le risposte del segnale e le concentrazioni.

Perciò per calcolare la sensitivity si è passati alla scala logaritmica e su di essa si è considerata la pendenza della retta che interpola i dati come per l'esempio in figura 5.19.

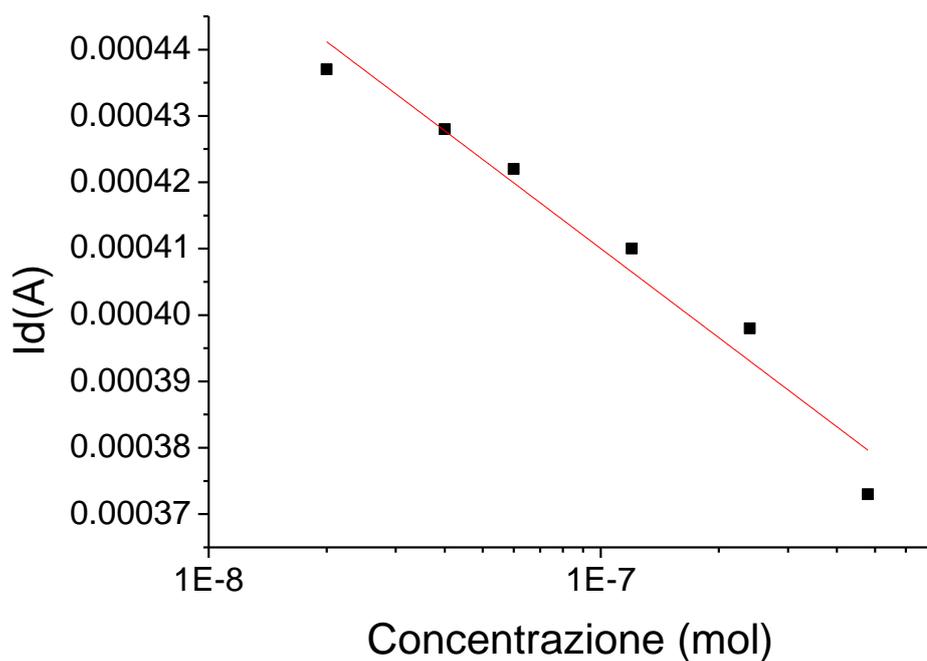


Figura 5.19: Distribuzione logaritmica della risposta al variare delle moli di analita e relativa retta di interpolazione

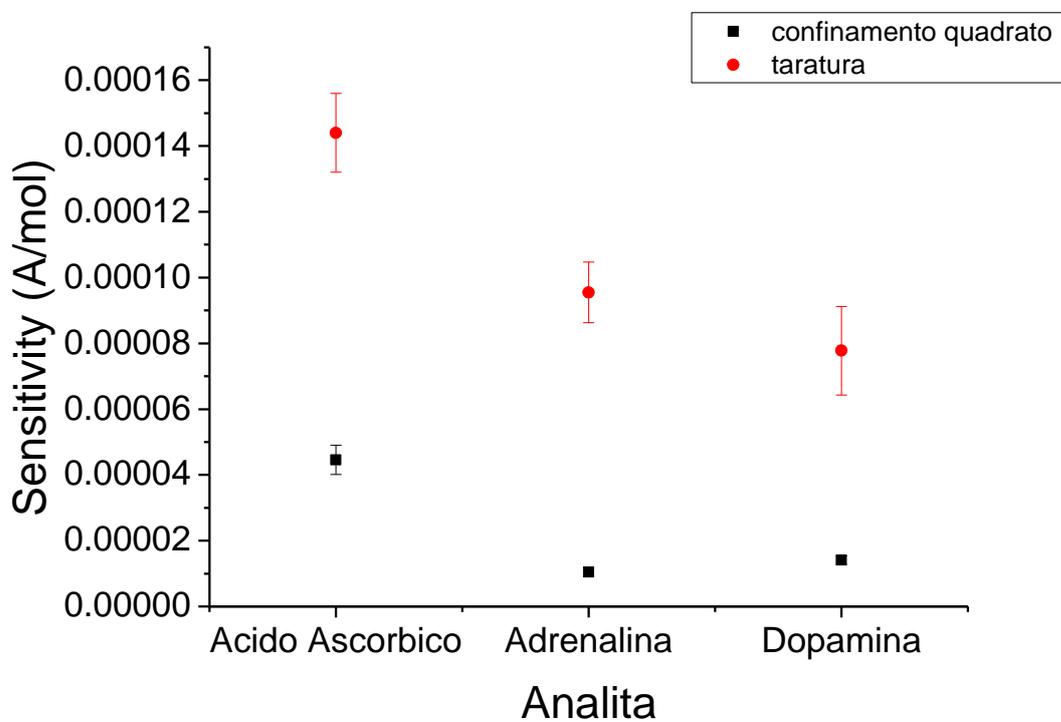


Figura 5.20: Valori di sensitivity delle due differenti configurazioni di sensori elettrochimici con acido ascorbico, adrenalina e dopamina.

Dalla figura 5.20 raffigurante la sensitivity relativa alle due configurazioni di OECT su tessuto si nota la netta variazione di risposta tra i transistor immersi in PBS e il transistor confinato.

Il confinamento è un accorgimento per permettere al nostro sensore di mantenere la parte elettronica protetta rispetto al tessuto immerso nell'analita ma questo porta a una diminuzione della sensibilità soprattutto perché essendo limitata l'area da poter bagnare la quantità di analita aggiunta è proporzionale al consumo e quindi al flusso tra canale e gate e quindi le misure non risultano precise.

La sensibilità nella configurazione con il tessuto completamente immerso invece risulta migliore grazie anche all'omogeneità dell'analita sul tessuto e alla maggiore area attiva coinvolta nel drogaggio del canale.

I sensori chimici che abbiamo sviluppato su tessuto dovrebbero essere utilizzati per la rivelazione di bioanaliti nel sudore o comunque liquidi che bagnano completamente l'OECT. In questa ottica ottenere un dispositivo in cui è confinata solamente la parte relativa ai contatti e permette la totale immersione del transistor migliorerebbe il funzionamento e la rivelazione degli analiti che si vogliono determinare.

# Conclusione

Transistor elettrochimici a base organica sono stati preparati su tessuti utilizzando come materiale conduttivo solamente PEDOT:PSS, un polimero organico conduttivo, con lo scopo di aumentare il confort del dispositivo e ridurre il costo di fabbricazione. Per prima cosa è stata individuata la tecnica migliore per depositare il polimero in modo omogeneo sul substrato, conservando le ottime proprietà elettriche del polimero conduttore. La procedura ottimale si è ottenuta aggiungendo al PEDOT:PSS glicole etilenico e un agente reticolante che aumenta la stabilità in acqua del film sottile depositato. La deposizione del PEDOT:PSS modifica le proprietà elettriche del tessuto abbassando la sua resistenza superficiale da qualche  $M\Omega$  a poche decine di  $\Omega$ . Successivamente il PEDOT:PSS è stato selettivamente depositato sul tessuto per creare degli OECT che sono stati successivamente testati come sensori chimici per sostanze redox attive come l'acido ascorbico, l'adrenalina e la dopamina. Il funzionamento del dispositivo è stato verificato sia in condizioni ideali sia in condizioni reali. La differenza tra le due configurazioni è data dalla quantità di analita nella soluzione e il contatto di quest'ultima con la superficie del sensore. In entrambe le configurazioni la risposta del sensore alla variazione di concentrazione di analita è ben rivelabile sottolineando le buone prestazioni del dispositivo. Questo lavoro di tesi mostra chiaramente che transistor elettrochimici stampati su tessuto e basati solamente su PEDOT:PSS come materiale conduttore sono una valida architettura per sviluppare sensori chimici indossabili.

# BIBLIOGRAFIA

[1] Ledger, Dan and McCaffrey, Daniel. “Inside Wearables,” Endeavour Partners, <http://endeavourpartners.net/assets/Endeavour-Partners-Wearables-White-Paper-20141.pdf>, Jan. 2014.

[2] A. Lymberis and S. Olsson, “Intelligent biomedical clothing for personal health and disease management: State of the art and future vision,” *Telemed. J. e-Health*, vol. 9, no. 4, pp. 379–386, 2003.

[3] T. Choudhury, *Sensing and Modeling Human Networks*, doctoral dissertation, Dept. of Media Arts and Sciences, MIT, 2003.

[4] IDC, “U.S. Wearable Computing Device 2014–2018: Forecast and Analysis” March 2014.

[5] P. Bonato, “Wearable sensors/systems and their impact on biomedical engineering,” *IEEE Eng. Med. Biol. Mag.*, vol. 22, no. 3, pp. 18–20, May/June 2003.

[6] G. Heywang and F. Jonas. 1992. Poly(alkylenedioxythiophene)s: New, very stable conducting polymers. *Adv Mater* 4(2):116–118.

[7] W. R. Salaneck et al. Electronic structure of conjugated polymers: consequence of electron-lattice coupling. *Physics Reports* 319 (1999) 231-251.

[8] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Loevenich, U. Merker, K. Reuter. PEDOT: Principles and Applications of Intrinsically Conductive Polymer. CRC Press, 2011

[9] A. J. Heeger. Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. *Reviews of Modern Physics*, Volume 73, July 2001

[10] Y. Wang. Research progress on a novel conductive polymer - poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT). *J. Phys.: Conf. Ser.*, 152:012023, 2009

- [11] Groenendaal, L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R. (2000). "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future". *Advanced Materials* 12 (7): 481
- [12] Kim, J. Y.; Jung, J. H.; Lee, D. E.; Joo, J. (2002). "Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents". *Synthetic Metals* 126 (2–3): 311
- [13] Jianyong Ouyang, Qianfei Xu, Chil-Wei Chu, Yang Yang, Gang Li and Joseph Shinar, On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment, *Polymer* 2004, 45, 8443-8450.
- [14] A simple all-PEDOT:PSS electrochemical transistor for ascorbic acid sensing  
Isacco Gualandi, Marco Marzocchi, Erika Scavetta, Maria Calienni, Annalisa Bonfiglio, Beatrice Fraboni
- [15] Hong, K. H., Oh, K. W., Kang, T. J. 2005, 'Preparation and Properties of Electrically Conducting Textiles by In Situ Polymerization of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)', *Journal of Applied Polymer Science*, 97, pp. 1326- 1332.
- [16] Conjugated Polymer-based Conductive Fibers for Smart Textile Applications,  
Tariq Bashir, Department of Chemical and Biological Engineering, Chalmers University of Technology, School of Engineering, University of Borås, Sweden
- [17] J. T. Mabeck, G. G. Malliaras. Chemical and biological sensors based on organic thin-film transistors. *Anal Bioanal Chem* (2006) 384: 343353
- [18] "Conductivity Trends of PEDOT-PSS Impregnated Fabric and the Effect of Conductivity on Electrochromic Textile Ding," Yujie; Invernale, Michael A.; Sotzing, Gregory A. *ACS Applied Materials & Interfaces* (2010), 2(6), 1588-1593.

- [19] Electrical characteristics of ink-jet printed, all-polymer electrochemical transistors L. Basiricò, P. Cosseddu, A. Scid'a, B. Fraboni, G.G. Malliaras, A. Bonfiglio. *Organic Electronics* 13 (2012) 244-248.
- [20] O. Yaghmazadeh, F. Cicoira, D. A. Bernards, S. Y. Yang, Y. Bonnassieux, G. G. Malliaras. Optimisation of Organic Electrochemical Transistors for Sensor Application. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 2011, 49, 34-39
- [21] Cicoira, F., Sessolo, M., Yaghmazadeh, O., DeFranco, J. A., Yang, S. Y., and Malliaras, G. G. (2010) Influence of Device Geometry on Sensor Characteristics of Planar Organic Electrochemical Transistors, *Adv. Mater.* 22, 1012-+
- [22] A. N. Aleshin, R. Kiebooms, and A.J. Heeger. 1999. Metallic conductivity of highly doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Synth Met* 101(1-3):369-370.
- [23] Irreversible evolution of eumelanin redox states detected by an organic electrochemical transistor: en route to bioelectronics and biosensing, G Tarabella, A Pezzella, A Romeo, P D'Angelo, N Coppedè, M Calicchio, *Journal of Materials Chemistry B* 1 (31), 3843-3849
- [24] Four point probe resistivity. Microworld, FT09:1.
- [25] Keithley 2400 series Sourcemeter User's Manual.