

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE
Dipartimento di Fisica
Corso di Laurea in Fisica

**Effetti dei parametri geometrici e della
presenza di reticolante in transistor
elettrochimici organici**

Relatore:
Prof.ssa Beatrice Fraboni
Correlatore:
Dott.ssa Marta Tessarolo

Presentata da:
Marco Canuti

Anno Accademico 2016/2017

Indice

Abstract	3
Introduzione	4
Capitolo 1 Bioelettronica organica	5
1.1 Sviluppo bioelettronica organica	5
1.2 Polimeri conduttivi e PEDOT	5
1.2.1 PEDOT:PSS	6
1.2.2 Vantaggi dei semiconduttori organici rispetto agli inorganici.....	8
1.3 Il ruolo del reticolante	10
Capitolo 2 Transistor Elettrochimici Organici	12
2.1 Struttura e modello circuitale	12
2.1.1 Circuito elettronico	12
2.1.2 Circuito ionico	13
2.2 Funzionamento	13
2.2.1 Modello statico	13
2.2.2 Modello dinamico.....	15
2.3 Applicazione per lo studio dell'integrità del tessuto cellulare	17
Capitolo 3 Materiali e metodi	20
3.1 Fabbricazione OECT	20
3.1.1 Deposizione cromo e oro.....	20
3.1.2 Deposizione PEDOT:PSS.....	21
3.2 Misure e apparato sperimentale	22
3.2.1 TE-OECT	22
3.2.2 Misure elettriche	23
3.2.3 Misure ottiche.....	24
3.3 Analisi dati	24
Capitolo 4 Risultati	27
4.1 Effetto del reticolante	27
4.1.1 Andamento della resistenza nel tempo	27
4.1.2 Risposta dinamica dell'OECT	28
4.1.3 Valutazione ottica.....	30
4.2 Effetto della geometria	31
4.2.1 Andamento della resistenza nel tempo	32
4.2.2 Risposta dinamica dell'OECT	33

4.2.3	Valutazione ottica	35
Conclusioni	36

Abstract

La bioelettronica studia come connettere ed interpretare i segnali di sistemi biologici con quelli elettronici. Fino a poco tempo fa i dispositivi utilizzati per queste applicazioni erano costituiti principalmente da materiali semiconduttori inorganici come il silicio, che a causa della struttura rigida, risultano incompatibili con la crescita cellulare, e non permettono una trasduzione diretta di segnali biologici in elettrici. Per questo motivo nel corso del tempo sono stati sostituiti da materiali organici, ovvero polimeri conduttori, più morbidi, biocompatibili e capaci di trasdurre i segnali ionici in quelli elettronici. È qui che nasce la bioelettronica organica.

Questa tesi si è occupata della fabbricazione e caratterizzazione di Transistor Elettrochimici Organici (OECTs) basati sul polimero conduttivo poli(3,4-etilenediossiofene):poli(stirenesulfonato) (PEDOT:PSS), disponibile in soluzione acquosa e attualmente largamente utilizzato.

Questi transistor hanno molteplici applicazioni, in particolare i dispositivi qui descritti sono stati progettati per un'innovativa applicazione, ovvero per la misura dell'integrità di tessuti cellulari.

Per fare ciò questi dispositivi devono resistere alle condizioni a cui sono esposti durante le analisi dei tessuti, nonché essere veloci, per poter avere risposte sensibili in ambito biologico.

Lo scopo di questa tesi è l'ottimizzazione di questi dispositivi tramite la modifica di alcuni parametri. È difatti possibile aumentarne la velocità di risposta modificando la lunghezza del canale cambiando la metodologia di fabbricazione, o aumentarne la durabilità all'interno del medium in cui sono immersi, a discapito delle prestazioni elettriche, cambiando la percentuale di reticolante utilizzata nella soluzione di PEDOT:PSS.

Si è potuto osservare che i transistor con un canale di 2mm e concentrazione di reticolante all'1% nella soluzione di PEDOT:PSS sono i più efficienti, in quanto combinano durabilità del film polimerico nel tempo a dei tempi di risposta nello spegnimento dei dispositivi brevi e stabili.

Introduzione

La presente tesi tratta del ruolo che rivestono la percentuale di reticolante e la geometria del canale sui tempi di spegnimento di Transistor Elettrochimici Organici (OECTs) immersi in un medium cellulare, che posso essere utilizzati per l'analisi dell'integrità del tessuto cellulare. Il reticolante oltre ad avere effetti sui tempi di spegnimento, è necessario per evitare la rottura dei dispositivi nel periodo di immersione. Data la natura organica di questi transistor la presente tesi si inserisce nell'ambito della bioelettronica organica, un settore di ricerca di forte interesse che presenta numerose applicazioni in campo biomedico. Quello che si vuole osservare è se modificando le suddette caratteristiche dei dispositivi è possibile ottenere dei transistor più performanti sia in termini di risposta elettrica, sia in termini di resistenza alle condizioni di una cultura cellulare.

Nel primo capitolo vi è innanzitutto esposto lo stato dell'arte della bioelettronica, del suo sviluppo e del passaggio alla bioelettronica organica grazie all'utilizzo di nuovi materiali. Vengono quindi analizzati più nel dettaglio i polimeri conduttivi, per poi soffermarsi sul PEDOT:PSS e le sue principali proprietà con particolare attenzione a quelle elettriche. Viene poi fatto un confronto tra il materiale più utilizzato oggi per l'elettronica (silicio) e quello organico più promettente (PEDOT:PSS). Infine sono analizzati gli effetti della concentrazione di reticolante nella soluzione di PEDOT:PSS, che influisce sulla stabilità in acqua e sulla conduttività del film in PEDOT:PSS.

Il secondo capitolo tratta degli OECTs, dove viene analizzata la struttura e fornito un modello circuitale rappresentativo della parte elettronica e di quella ionica. Vi è un'analisi del funzionamento dei dispositivi in regime stazionario e dinamico, seguita da una descrizione dell'utilizzo degli OECTs per l'analisi dell'integrità del tessuto cellulare e dei parametri che lo caratterizzano.

Nel terzo capitolo vengono dapprima descritti brevemente gli strumenti e il processo di fabbricazione dei dispositivi e successivamente le misure effettuate su tali dispositivi per la caratterizzazione e l'analisi del loro comportamento nel tempo, quindi sono descritti i metodi utilizzati per l'analisi dei dati.

Infine nel quarto capitolo sono esposti i risultati, una parte riguardante l'effetto del reticolante, e una l'effetto della geometria del canale. Entrambe le parti sono caratterizzate da due analisi elettriche, l'andamento della resistenza nel tempo e la risposta dinamica dell'OECT, e un'analisi di tipo ottica per osservare l'integrità del dispositivo nel tempo.

Capitolo 1

Bioelettronica organica

1.1 Sviluppo bioelettronica organica

La bioelettronica comprende lo sviluppo e lo studio di dispositivi elettronici che operano da trasduttori tra i segnali e le funzioni biologiche e i segnali utilizzati per l'analisi di sistemi elettronici. Utilizzando questa traduzione in una direzione, la bioelettronica può essere usata per regolare la fisiologia e i processi cellulari di tessuti e organi. Inversamente, può essere applicata ai sistemi biologici per selezionare, monitorare e documentare diversi segnali o stati fisiologici.

L'esperimento chiave per la bioelettronica può essere considerato quello di Luigi Galvani nel diciottesimo secolo, in cui applicando una tensione alle gambe di una rana, separate dal resto del corpo, le fece contrarre. Dopo quel giorno, la ricerca in questo campo ha fatto molti progressi, fino ad arrivare al giorno d'oggi in cui sono stati prodotti dispositivi con molteplici utilizzi, che vanno dai pacemaker ai sensori per il glucosio, fino a strumenti biomedici che forniscono una conoscenza più profonda di come le cellule comunicano tra loro e l'ambiente circostante. Un possibile cammino di comunicazione può avvenire tramite lo spostamento di ioni, questi muovendosi generano una corrente ionica. Lo scopo della bioelettronica è quello di convertire questa corrente ionica in una elettronica, così da poter fornire informazioni, vi è perciò un forte interesse per lo sviluppo di materiali che operino da trasduttori tra la corrente ionica e quella elettronica. Un metodo per ottenere questa trasduzione, è quello di ricoprire gli elettrodi utilizzati per le misure con semiconduttori organici, portando quindi al passaggio da bioelettronica a bioelettronica organica. Tali semiconduttori sono composti di carbonio nella forma di polimeri o molecole, caratterizzati da un'alternanza di legami e doppi legami che generano una delocalizzazione degli elettroni e quindi comportamenti semiconduttivi, che si sono rivelati utili non solo per le loro proprietà elettriche e la possibilità di depositarsi su substrati flessibili, ma anche perché risultano biocompatibili e stabili rispetto all'interfaccia biologica con cui interagiscono. Tali materiali possono quindi essere considerati un ponte tra la biologia e la tecnologia umana.[1] Attualmente è in atto un passaggio dall'utilizzo dei materiali organici come semplici ricoprimenti a veri e propri dispositivi organici, che sono quindi progettati in funzione delle caratteristiche e proprietà dei materiali così da non limitare il loro utilizzo alla funzione di facilitare la connessione con i mezzi biologici, e ciò rappresenta un indice della crescita di questo campo di ricerca nell'ambito dei biosensori e della bioelettronica.[2]

1.2 Polimeri conduttivi e PEDOT

Con il termine polimero si intende (definizione IUPAC): “Una molecola di massa molecolare relativamente alta, la cui struttura è data principalmente dalla ripetizione di unità derivate, realmente o concettualmente, da molecole con massa molecolare relativamente bassa.”[3]

Un polimero è perciò una macromolecola formata da una serie di unità chiamate monomeri, che si ripetono formando una catena, attaccati tra loro da legami covalenti lungo la “spina dorsale del polimero” (polymer backbone), formati attraverso il processo chimico di polimerizzazione.

Solitamente i polimeri presentano caratteristiche non conduttive, in cui gli elettroni di valenza formano legami covalenti di tipo σ , che data l'ampia differenza tra banda di conduzione e di valenza mostrano un comportamento isolante. Nel 1977 Shirakawa *et al.*[4] scoprirono che il poliacetilene poteva raggiungere conduttività elettriche elevate, segnando un punto di svolta per l'utilizzo dei polimeri come conduttori elettrici. In questi particolari polimeri, chiamati polimeri coniugati, alcuni orbitali formano legami di tipo π , generando una banda elettronica lungo la catena polimerica, permettendo così il movimento degli elettroni e le caratteristiche conduttive. Nel loro stato puro mostrano una bassa conduttività, ma esistono diversi modi per introdurre della carica in questi materiali e cambiare radicalmente le loro proprietà elettriche, che possono andare dagli isolanti ai conduttori. Ad esempio con il metodo del drogaggio, che nel caso dei polimeri conduttivi indica una reazione chimica di ossidazione (tipo p) o riduzione (tipo n),[5] è possibile raggiungere valori di conducibilità elettrica di 1000 S/cm.[6] Nonostante questi valori di conducibilità, la presenza di una band gap tra la banda di conduzione e quella di valenza, caratterizza questi materiali come semiconduttori, da cui il termine semiconduttore organico. Alcuni esempi in figura 1.1

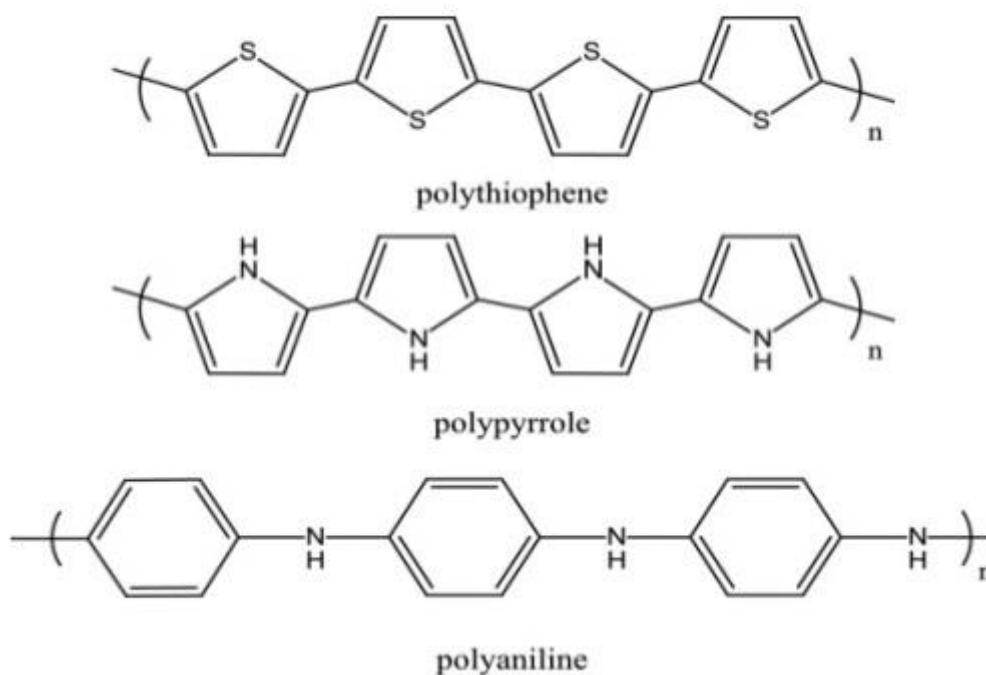


Figura 1.1: Alcuni esempi di semiconduttori organici.

1.2.1 PEDOT:PSS

Il poly(3,4-etilendiossitiufene) (PEDOT) è un polimero organico conduttivo tra i più usati che venne sintetizzato nel 1988 in Germania da Jonas, Heywang e Werner Schmidtberg, scienziati della Bayer AG.[5] Esso è formato dalla polimerizzazione del monomero EDOT (Figura 1.2), che mostra un'alta conduttività e buona stabilità nel suo stato drogato.

Tra le sue principali proprietà ricordiamo:

Stato di drogaggio reversibile: Il PEDOT può essere ripetutamente drogato e riportato al suo stato originario senza causare ulteriori effetti permanenti. Inoltre è facile identificare visivamente il suo stato di drogaggio tramite opacità e colore: il PEDOT è infatti blu scuro e opaco nel suo stato neutro,

ma, una volta ossidato, diventa trasparente e blu chiaro. Ciò lo candida come ottimo costituente per applicazioni ottiche.

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

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

Alta conducibilità: Rispetto al silicio, il PEDOT mostra di avere una band gap superiore, 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, che consiste nell'applicare un potenziale a forma di onda triangolare a un elettrodo stazionario immerso in una soluzione.[7]

L'esigenza di ottenere un polimero con le caratteristiche del PEDOT nacque storicamente dal fatto che il politiofene, pur mostrando una certa stabilità rispetto agli altri polimeri conduttivi, era limitato nella sua applicazione industriale per il decrescere della sua conducibilità nell'arco di lunghi periodi di tempo. A questo problema si poté far fronte diminuendo il potenziale di ossidazione del polimero, ovvero introducendo un gruppo alcoxilico, cioè con carattere di donatore di elettroni, in sostituzione del tiofene. Catene troppo lunghe di questo sostituito, però, causano una ridotta conducibilità del polimero e ciò conduce in conclusione alla scelta di un polimero con catene più corte, come il PEDOT.[7]

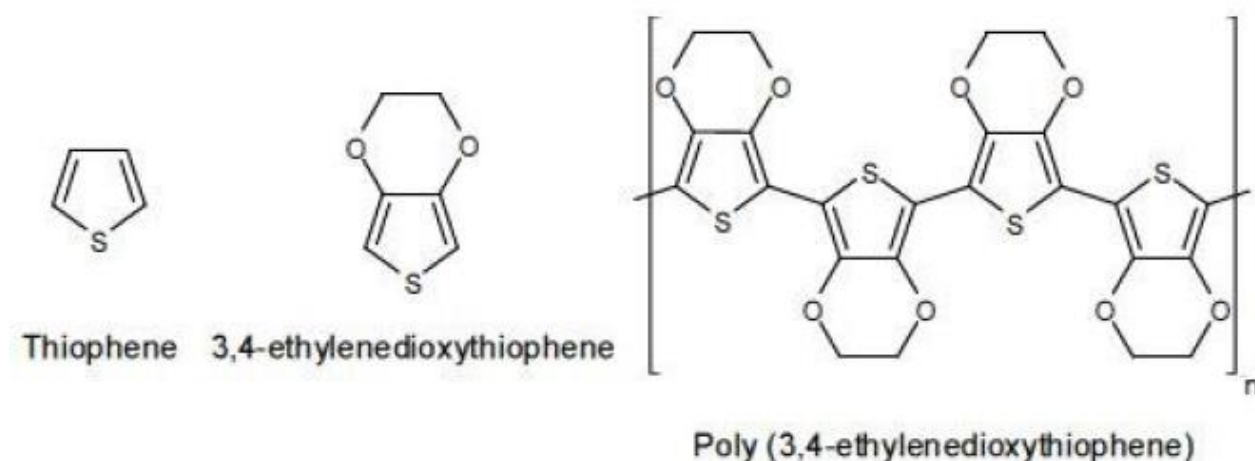


Figura 1.2: Struttura chimica del tiofene, del 3,4-etilenediossitiufene (EDOT) e del poli(3,4-etilenediossitiufene) (PEDOT).[8]

Una delle ragioni per cui il PEDOT ha avuto successo come polimero conduttivo è la sua disponibilità come dispersione in soluzione. In combinazione con il poli(stirenesulfonato acido) (PSS) come controione, si può formare un polielettrolita complesso stabile nella forma di dispersione.[5] Il PSS ha il compito di drogare il PEDOT e di compensarne le lacune con le sue cariche negative, in questo modo le catene di PEDOT, più corte, si allineano a quelle del PSS, più lunghe. La disposizione spaziale del PEDOT diventa quindi quella di una catena cationica in cui può scorrere corrente trasportata dalle lacune (Figura 1.3).

Tra i vantaggi, relativamente all'uso del PSS come controione per il PEDOT, ricordiamo: la solubilità in acqua, la formazione di film durevoli prodotti tramite diverse tecniche di deposizione, la trasparenza alla luce visibile per film sottili e la possibilità di produzione a livello industriale con larga disponibilità commerciale. Questo tipo di drogaggio per mezzo del PSS è chiamato primario, a cui è possibile affiancare un secondo processo, chiamato drogaggio secondario, che tramite l'aggiunta di solventi miscibili in acqua come, l'etilen glicole (EG), aumenta la conducibilità di diversi ordini di grandezza.[5]

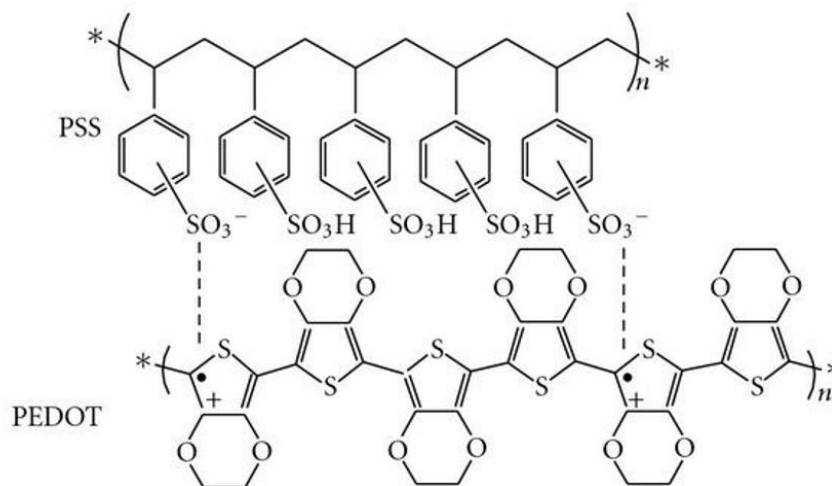


Figura 1.3: Struttura chimica finale del PEDOT:PSS.

1.2.2 Vantaggi dei semiconduttori organici rispetto agli inorganici

Vediamo ora le caratteristiche che rendono questi materiali idonei alle applicazioni in campo bioelettronico. Per fare ciò può essere utile un confronto tra i materiali organici e il silicio, l'elemento principalmente utilizzato in campo elettronico. La figura 1.4 mostra lo schema del silicio e di un film di polimero conduttivo, in questo caso il poli(3,4-etilendioossitifene) (PEDOT), in contatto con una soluzione elettrolita, cioè in cui le molecole sono disciolte sotto forma di ioni (il cerchio tratteggiato indica uno ione solfato, utile per definire la scala relativa). Entrambi i materiali sono drogati di tipo p, il silicio con il boro e il PEDOT con il poli(stirene sulfonato) (PSS). Il silicio cristallino è formato da una rete di legami covalenti, in cui un atomo condivide gli elettroni di valenza con i quattro atomi vicini. I polimeri invece consistono in blocchi molecolari entro cui gli atomi sono tenuti assieme da legami covalenti gli uni con gli altri, tuttavia questi blocchi sono legati tramite l'interazione di van der Waals, e in caso di materiali drogati, anche l'interazione elettrostatica.

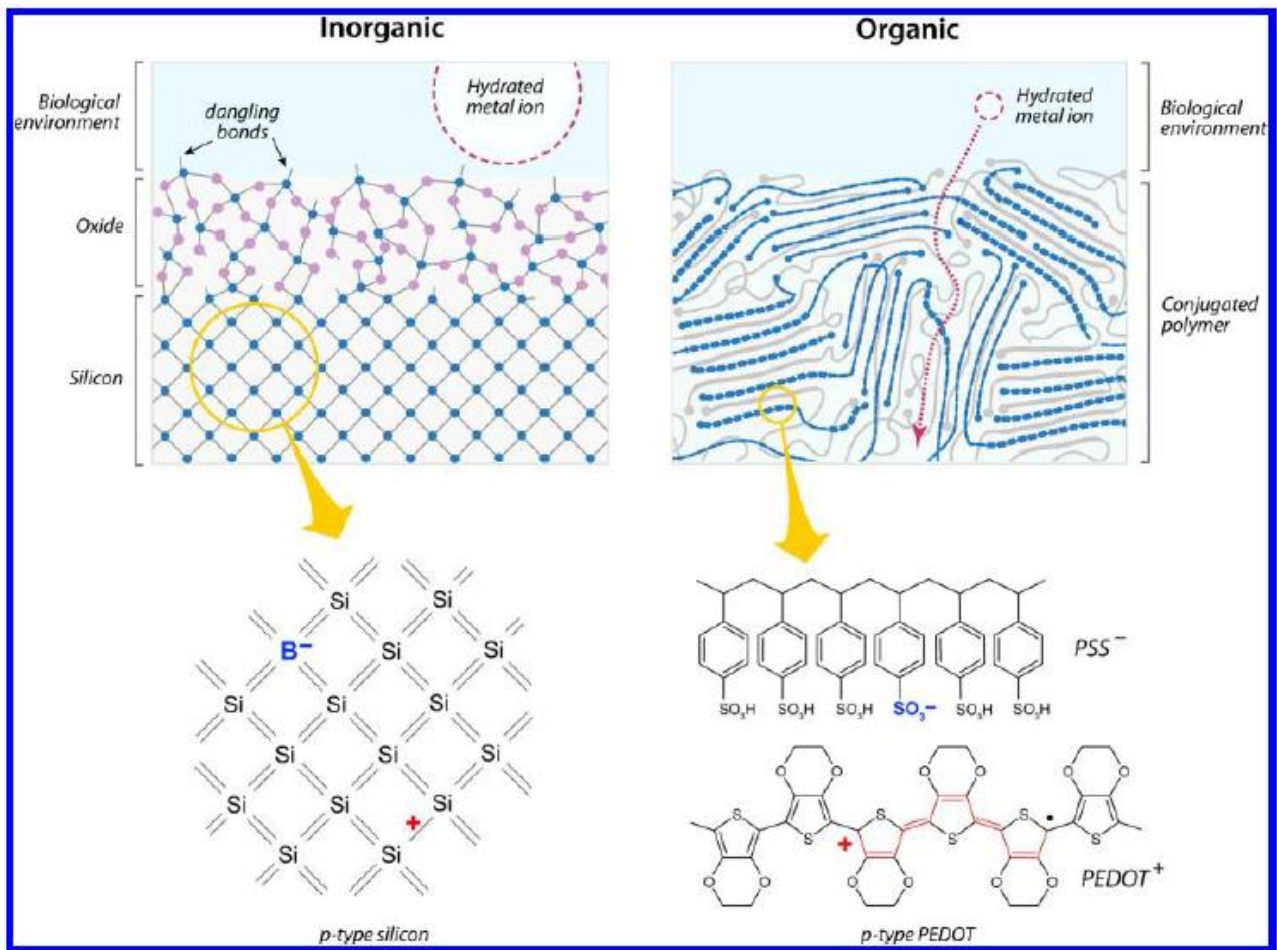


Figura 1.4: Schema di un semiconduttore inorganico a base di silicio e uno organico in PEDOT:PSS, interfacciati con un elettrolita.[2]

La preponderanza delle forze di van der Waals nei materiali organici, che li rende più “morbidi”, è la differenza fondamentale rispetto al silicio, che risulta invece più “rigido”. Questi materiali possono essere modificati chimicamente con le molteplici possibilità offerte dalla chimica organica ed inoltre da uno stesso blocco molecolare si possono ottenere differenti strutture che vanno dal singolo cristallo a strutture disordinate e hydrogel (una rete di catene polimeriche idrofile). In secondo luogo questi materiali permettono processi a bassa temperatura e di interfacciarsi senza ossidazioni con elettroliti acquosi. Sempre in figura 1.4 si assuma che il cristallo di silicio sia esposto e quindi in contatto con l’ambiente biologico, il che dà luogo alla crescita di uno strato di ossido. La superficie del materiale organico invece non presenta legami covalenti rotti o ossidazioni, quindi il materiale è messo in contatto diretto con il mezzo biologico, il che offre grandi opportunità in campo bioelettronico. Di conseguenza i materiali organici permettono un efficiente trasporto ionico a temperatura ambiente, poichè lo spazio relativamente ampio tra le molecole unite alle deboli forze di van der Waals, permettono agli ioni di muoversi in modo efficiente nel film a differenza del silicio in cui uno ione non riesce a penetrare nel bulk del materiale elettronico, in questo modo viene sfruttato tutto il volume del film e non soltanto lo strato superficiale a contatto. Per finire in materiali a base di silicio la presenza di una carica elettrica non modifica apprezzabilmente il reticolo, mentre negli organici la rimozione di un elettrone dalla catena di tiofene induce una modifica nella sua struttura, che oltre ad interessare le proprietà elettroniche del film, influisce anche su quelle meccaniche e ottiche.[2]

1.3 Il ruolo del reticolante

Data la necessità in alcune applicazioni bioelettroniche di utilizzare i dispositivi all'interno di soluzioni acquose elettrolitiche, in modo da assicurare il trasporto ionico da parte del film in PEDOT:PSS, si ha la necessità di assicurare la stabilità del film rispetto alla soluzione nel tempo. Solitamente questo si ottiene aggiungendo alla formulazione di PEDOT:PSS molecole a base di metossisilano come il (3-glycidioxypropyl)trimethoxysilane (GOPS), un reticolante che è stato provato aiutare nel prevenire la delaminazione e dissoluzione del film di PEDOT:PSS in soluzioni acquose.[9] Sfortunatamente però l'aggiunta di GOPS riduce sia la conduttività elettronica che quella ionica, il che implica la necessità di scegliere tra la stabilità in acqua e l'elasticità o la conduttività. Nonostante l'uso intensivo di GOPS, il meccanismo di reticolazione con il PEDOT:PSS non è ancora compreso appieno, ed è perciò necessario comprenderlo per migliorare le prestazioni dei dispositivi a base di PEDOT:PSS.

In un articolo del 2017, Håkansson *et al.*[10] hanno studiato l'effetto del GOPS sulle proprietà elettriche del PEDOT:PSS e la sua stabilità. Dallo studio emerge che miscelando il PEDOT:PSS con il reticolante in soluzione, vi è la formazione su substrati di vetro di un sottile film omogeneo insolubile in acqua, anche con concentrazioni che partono dallo 0,1% di GOPS. L'azione del reticolante per la stabilità del film di PEDOT:PSS immerso in acqua è dimostrato incubando i film, uno con il GOPS e l'altro senza, in acqua e misurando la loro assorbanza (cioè il logaritmo del rapporto tra l'intensità luminosa incidente e quella uscente) ad intervalli regolari, che dipendente dallo spessore del film, da cui risulta che in assenza di GOPS il PEDOT:PSS si dissolve immediatamente, mentre con il GOPS rimane pressoché invariato anche dopo 60 minuti.

In figura 1.5 si può osservare l'effetto del GOPS sulla conduttività elettrica del PEDOT:PSS (in questo caso il PH1000 prodotto dalla Heraeus), che solitamente mostra una conduttività dell'ordine di 1 S/cm, ma può essere aumentato anche di centinaia di volte con l'aggiunta di solventi come l'etilen glicole. Per l'analisi del suo comportamento rispetto al reticolante è stato però utilizzato il PEDOT:PSS nello stato puro. Con l'aggiunta dello 0,1 % di GOPS la conduttività cala di un ordine di grandezza, e continua a calare aumentando la percentuale di GOPS fino a raggiungere un punto di saturazione per percentuali sopra l'1 %, arrivando a 0,002 S/cm. Tali concentrazioni di reticolante, tra lo 0,1 % e l'1 %, sono anche le più utilizzate nelle soluzioni di PEDOT:PSS in dispositivi quali i Transistor Elettrochimici Organici (OECTs),[11] analizzati di seguito.

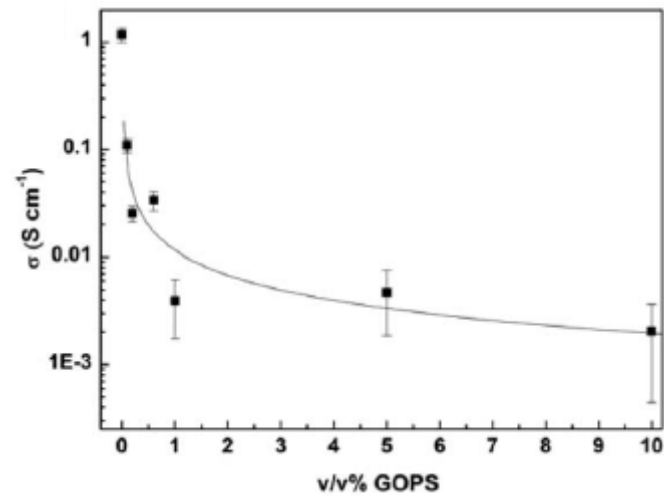


Figura 1.5: Andamento della conduttività del PEDOT:PSS in funzione della percentuale di GOPS. Figura modificata [10]

Capitolo 2

Transistor Elettrochimici Organici

I Transistor Elettrochimici Organici (OEETs) sono al centro di un intenso sviluppo per applicazioni bioelettroniche. La maggior parte di questi dispositivi utilizzano un film di polimero conduttivo come canale, mentre il gate è mediato attraverso una soluzione elettrolitica. I vantaggi di una fabbricazione diretta, la compatibilità con metodi di deposizione a basso costo e su differenti substrati, uniti alla stabilità in ambienti acquosi ha spinto al loro uso in diverse applicazioni di biosensori.[12] Nel 2007 Bernards *et al.* propongono la seguente modellizzazione per un OEET.[13]

2.1 Struttura e modello circuitale

Lo schema di un OEET è rappresentato in figura 2.1, in cui il semiconduttore è di tipo p (cioè con lacune libere di muoversi, e ioni accettori fissi nello spazio). Data una tensione applicata tra il contatto di drain e source (V_d), si misura una corrente che passa nel semiconduttore organico (I_{sd}) in funzione della tensione sul gate (V_g). Quando si applica una tensione di gate positiva, relativamente alla massa, i cationi passano dall'elettrolita al film di semiconduttore organico. Questo si traduce in un de-doping del film e quindi in un decremento della corrente I_{sd} . Viceversa quando si applica una tensione negativa.

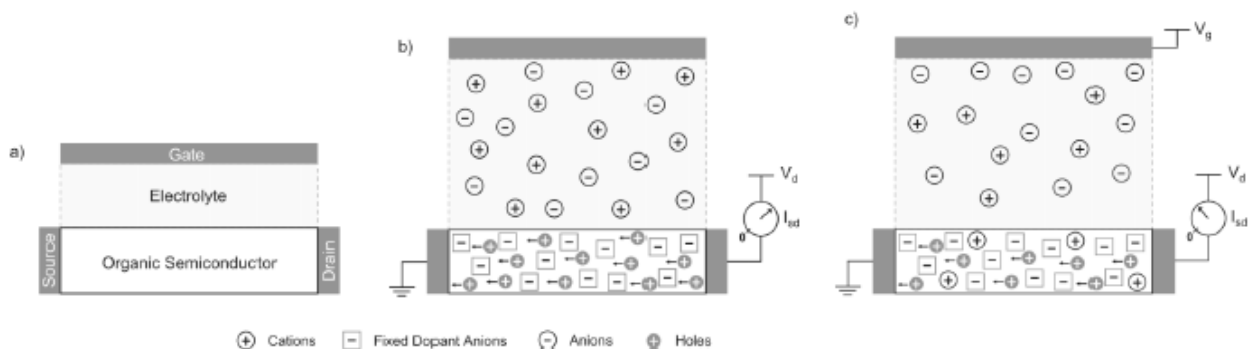


Figura 2.1: Disegno del funzionamento qualitativo di un OEET. a) OEET con i nomi delle relative parti. b) OEET senza tensione di gate applicata. La corrente è determinata dalla conduttanza intrinseca del semiconduttore. c) OEET con tensione di gate applicata. La corrente dipende dal grado di de-doping del semiconduttore. Figura modificata [13]

Il principio di funzionamento è simile a quello di un transistor PMOS a svuotamento, in cui applicando una tensione di gate positiva il canale viene svuotato e la conduzione cala. A differenza di un PMOS però, oltre alle lacune, hanno un ruolo attivo anche i cationi, pertanto per poter fornire un modello funzionale all'OEET, lo si divide in due circuiti, uno per la parte ionica e uno per quella elettronica.

2.1.1 Circuito elettronico

Il circuito elettronico di un OEET si costruisce partendo dalla legge di Ohm:

$$J(x) = q\mu p(x) \frac{dV(x)}{dx} \quad (2.1)$$

Dove J è la densità di corrente, q la carica elementare, μ la mobilità delle buche (trattata come costante per semplificare l'analisi), p la densità delle buche e dV/dx il campo elettrico. Una volta applicata una tensione positiva sul gate, usiamo il meccanismo del de-doping per derivare la concentrazione di portatori nel semiconduttore: i cationi vengono iniettati dall'elettrolita nel canale e vanno a compensare un accettore. Si innesca quindi un processo in due fasi che permette di mantenere neutro il semiconduttore organico. Un catione viene iniettato nel canale, ma una lacuna estratta dal source non viene rimpiazzata da una iniettata dal drain. Assumiamo ora per semplicità che la conduttività del semiconduttore sia trascurabile. Possiamo ottenere un'espressione per la densità di droganti in un volume, v , che sarà

$$p = p_o \left(1 - \frac{Q}{qp_o v} \right) \quad (2.2)$$

con p_o la densità iniziale di lacune prima dell'applicazione della tensione sul gate e Q la carica totale dei cationi iniettati nel film dall'elettrolita. In questo ragionamento si assume che l'introduzione di ioni negativi non ha effetti sul semiconduttore organico e che tutta la densità di carica sia uniforme lungo lo spessore del film. Queste assunzioni limitano l'utilizzo di questo modello al solo caso film sottili, utilizzati per questa tesi.

2.1.2 Circuito ionico

Il circuito ionico, può essere descritto da una resistenza (R_s) in serie con un condensatore (C_d). La conducibilità dell'elettrolita, e quindi una misura della sua forza ionica, è data dalla resistenza. La capacità è in realtà data da due condensatori in serie, uno dovuto alla polarizzazione tra il film organico e l'elettrolita e l'altro tra il gate e l'elettrolita. La capacità (per unità di area) sul gate, è molto minore rispetto a quella data dal PEDOT:PSS, che è equiparabile a quella di un supercondensatore. Detto ciò, ci si aspetta che il tempo di risposta transiente sia determinato dalle proprietà del gate, quindi dalla sua geometria e i materiali con cui è fabbricato. In questo modello si ipotizza un regime non-Faradico (cioè in cui non avvengono reazioni all'elettrodo di gate), questo implica che potrebbe non essere accurato nel caso di dispositivi ad alto voltaggio, con conseguente elettrolisi dell'elettrolita acquoso, o dispositivi in cui reazioni di ossidazione e riduzione su gate sono significativi.

Applicando una tensione questo elemento mostra il comportamento di un condensatore che si carica:

$$Q(t) = Q_{ss} [1 - \exp(-t/\tau_i)] \quad (2.3)$$

dove $Q_{ss} = C_d \Delta V$ è la carica totale del circuito, ΔV la tensione sugli elettrodi e $\tau_i = C_d R_s$ descrive il tempo del transiente ionico. È conveniente riscrivere $C_d = c_d A$, data la sua dipendenza dall'area, dove c_d (considerato costante) è la capacità per unità di area e A l'area considerata.

2.2 Funzionamento

2.2.1 Modello statico

Nell'analizzare il comportamento per l'OECT, la densità volumetrica di drogante (Eq.2.2) deve essere nota in tutta la lunghezza del film. Prendiamo ora il canale, come mostrato in figura 2.2a, in cui indichiamo con T lo spessore, con W la larghezza e con L la lunghezza. Prendiamo quindi una quantità differenziale dx , in un punto x , allora nello stato stazionario la carica in quella porzione sarà:

$$Q(x) = c_d \cdot W \cdot dx(V_g - V(x)) \quad (2.4)$$

dove V_g è la tensione sul gate e $V(x)$ la tensione in funzione della posizione lungo il film. In questa maniera il de-doping si osserverà lungo tutto il film e non solo sui contatti. Combinando le equazioni 2.1-2.4 otteniamo l'equazione per l'OECT nello stato stazionario:

$$J(x) = q\mu p_o \left[1 - \frac{V_g - V(x)}{V_p} \right] \frac{dV(x)}{dx} \quad (2.5)$$

con $V_p = qp_o T/c_d$ tensione di pinch-off. In questo stato di stazionarietà, la densità di corrente tra source e drain deve rimanere costante per via della continuità, possiamo quindi risolvere l'equazione 2.5 per diversi regimi operativi.

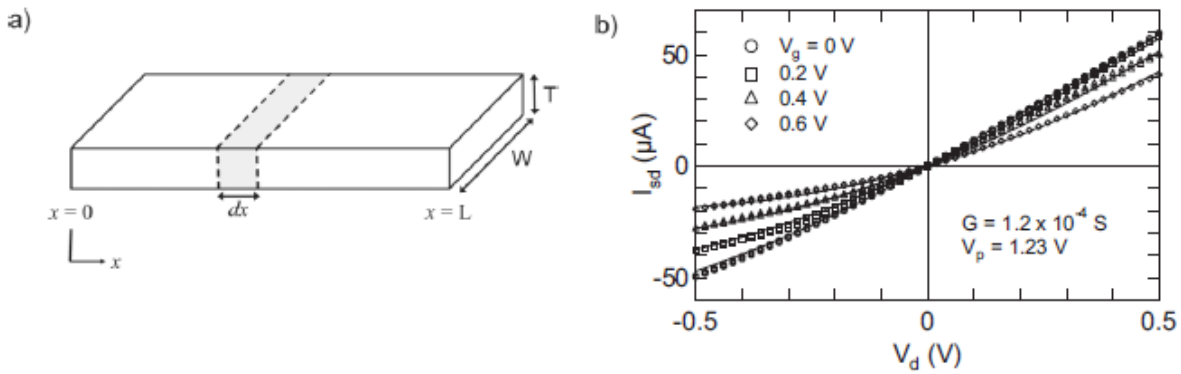


Figura 2.2: a) Film in semiconduttore organico con source posto in $x = 0$ e drain in $x = L$. b) Caratteristica sperimentale (punti) corrente-tensione dello stato stazionario di un OECT con fit (linea continua) del modello per la caratteristica dello stato stazionario. Figura modificata [13]

Nel primo quadrante del grafico in figura 2.2b, in cui $V_d > 0$, abbiamo due regimi di funzionamento. Nel primo regime, quando $V_d < V_g$, il film subisce il de-doping in tutta la lunghezza, possiamo quindi riscrivere e risolvere la 2.5 come:

$$I = G \left[1 - \frac{V_g - 1/2V_d}{V_p} \right] V_d \quad (2.6)$$

in cui $G = q\mu p_o WT/L$ è la conduttanza del film.

Il secondo regime si ha per $V_d > V_g$, dove il de-doping agisce solo nelle regioni in cui $V(x) < V_g$. Abbiamo quindi che:

$$I = G \left[V_d - \frac{V_g^2}{2V_p} \right] \quad (2.7)$$

dove a partire da $V_d = V_g$ si ha un andamento lineare della corrente con la tensione di drain.

Nel terzo quadrante abbiamo $V_d < 0$, ed è quindi possibile che le porzioni di film dove la densità di cationi iniettati diventa uguale alla densità intrinseca di drogante vengano “dedrogate” completamente. Questo è possibile quando $(V_g - V_d) \geq V_p$, in cui $V_d^{sat} = V_g - V_p$ è la tensione di saturazione di drain. Nel limite di lunghi canali, per $V_d \leq V_d^{sat}$, la corrente dipende solo dalla tensione saturazione del drain per una data tensione sul gate:

$$I = -\frac{G \cdot V_g^{sat^2}}{2V_p} \quad (2.8)$$

2.2.2 Modello dinamico

Nel modello dinamico i principali effetti che lo governano sono due: la rimozione di una lacuna dall'elettrodo di source e l'iniezione di un catione dall'elettrolita nel film organico. In questa trattazione consideriamo una media per la corrente ionica e la densità di lacune, trascurando la variazione spaziale della tensione e della densità di lacune. Possiamo scrivere:

$$J(t) = q\mu p(t) \frac{V_d}{L} + qfL \frac{dp(t)}{dt} \quad (2.9)$$

come combinazione della corrente associata alla rimozione delle lacune e quella dovuta alla legge di Ohm. In questa espressione f è una costante di proporzionalità (di valore 0 per $V_d \gg V_g$ e 0,5 per $V_d \ll V_g$) che tiene conto del fatto che il processo di de-doping non è uniforme nello spazio.

Usando la formula 2.2 possiamo determinare in maniera esatta la 2.9:

$$I(t) = G \left(1 - \frac{Q(t)}{qp_o v} \right) V_d - f \frac{dQ(t)}{dt} \quad (2.10)$$

con $Q(t)$ risposta transiente del circuito ionico. Per l'analisi sperimentale del circuito si considerano due condizioni: una con la corrente di gate costante, l'altra con la tensione sul gate costante. Il primo caso è utile per capire la fisica del dispositivo, infatti fornendo un corrente costante all'elettrolita si fissa la cinetica degli ioni e ci si concentra sulla parte elettronica dell'OECT. Possiamo ora semplificare il comportamento dinamico, dopo aver impostato i parametri per una corrente di gate costante (I_g), come:

$$I(t, I_g) = I_o - I_g \left(f + \frac{t}{\tau_e} \right) \quad (2.11)$$

con I_o la corrente source-drain prima dell'applicazione della corrente di gate e il tempo di transiente elettronico $\tau_e = L^2/\mu V_d$. In figura 2.3 è mostrata la caratteristica transiente per una corrente di gate costante.

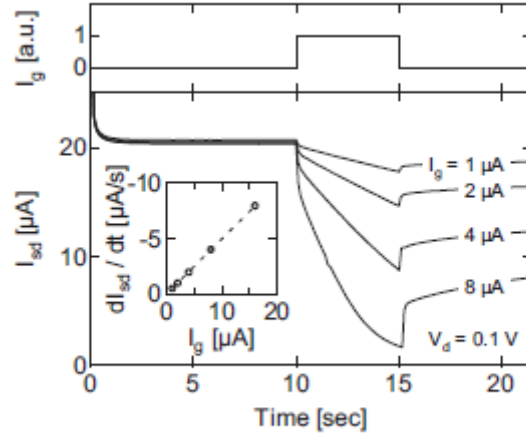


Figura 2.3: Caratteristica sperimentale del transiente di risposta di un OECT sotto applicazione di una corrente di gate costante.[13]

Applichiamo ora il modello elettrolitico, descritto dall'equazione 2.3, per studiare il transiente sotto l'applicazione di una tensione di gate costante. Per semplicità il transiente è descritto solo nei casi in cui il de-doping è presente in tutto il film, è inoltre stata scelta una caduta di potenziale media tra il film e il gate ($\Delta V = V_g - 1/2V_d$) in modo da assicurare un transiente consistente con lo stato stazionario. Detto questo la formula per il transiente è:

$$I(t, I_g) = I_{ss}(V_g) + \Delta I_{ss} \left(1 - f \frac{\tau_e}{\tau_i}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (2.12)$$

con $I_{ss}(V_g)$ la corrente source-drain nello stato stazionario con tensione di gate V_g e $\Delta I_{ss} = I_{ss}(V_g = 0) - I_{ss}(V_g)$, questo transiente è mostrato in figura 2.4a.

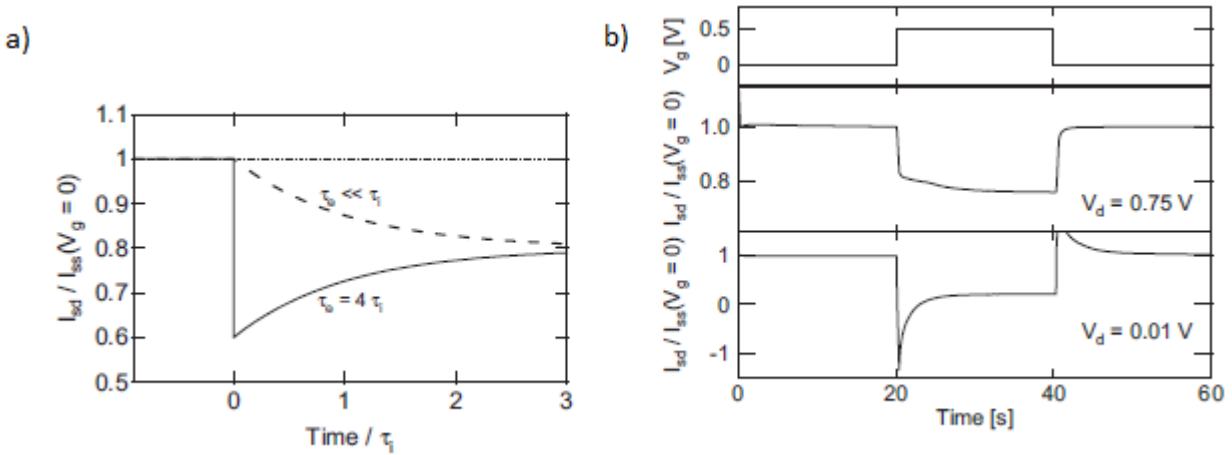


Figura 2.4: a) Corrente drain-source del transiente per una tensione di drain costante con una ΔI arbitraria e fattore geometrico fissato ($f = 1/2$). La linea tratteggiata si ha per $\tau_i > f\tau_e$ mentre quella continua per $\tau_i < f\tau_e$. b) Corrente transiente sperimentale tra source e drain con una tensione di gate costante applicata. Figura modificata [13].

Si può inoltre notare come il decadimento possa essere sia monotono ($\tau_i > f\tau_e$) che spike-and-recovery ($\tau_i < f\tau_e$). Dal punto di vista qualitativo il primo indica una risposta elettronica del film organico sufficientemente veloce da potere essere trascurato e quindi considerare solo il transiente ionico. Il secondo indica che il trasporto delle lacune nel film organico avviene ad una velocità relativamente bassa perciò la corrente è definita dall'estrazione delle buche dal film. Data la dipendenza della conduttanza $G = q\mu p_o WT/L$ da L , la lunghezza del film polimerico, è possibile modificare le

caratteristiche elettriche dei dispositivi modificando la lunghezza del canale. Inoltre dal rapporto tra $\tau_e/\tau_i \sim lL^2/\mu V_d$ (con l distanza tra il film e il gate) possiamo notare come la risposta transiente può essere modulata dalla posizione dell'elettrodo, la lunghezza del film o la tensione sul drain.

2.3 Applicazione per lo studio dell'integrità del tessuto cellulare

Le misure elettroniche possono essere usate per determinare la copertura cellulare e la differenziazione di cellule elettricamente inattive, inoltre possono verificare lo stato d'integrità di strati cellulari epiteliali, che formano delle barriere. Queste barriere sono formate da singoli strati di cellule tenute assieme da strutture proteiche chiamate tight junction (TJ), che regolando il passaggio di ioni e molecole attraverso la barriera aprendosi o chiudendosi in risposta a segnali interni o esterni alle cellule. Misurando la resistenza elettrica dello strato cellulare (resistenza transepiteliale o TER) è quindi possibile ottenere una misura della funzione di tight junction e dello stato di salute della barriera cellulare. Il vantaggio di un monitoraggio elettrico è dato dalla possibilità di effettuare misure dinamiche, a differenza ad esempio dei metodi statici ad immunofluorescenza, che, oltretutto, richiedono più tempo e strumentazione complessa. Uno dei metodi attualmente in uso per la caratterizzazione dei tessuti di barriere in vitro è la spettroscopia ad impedenza elettrica (EIS), che può essere utilizzata per misure capacitive e di resistenza degli strati cellulari in maniera automatizzata e riproducibile. Questa tecnologia ha apportato contributi significativi a questo campo di ricerca ma richiede attrezzature costose e presenta limiti di sensibilità e risoluzione temporale. Un'alternativa alla EIS è data dall'utilizzo di OECTs, che grazie alla facilità di fabbricazione e alla capacità di convertire un flusso ionico in uno elettronico, risultano degli ottimi candidati per lo studio dell'integrità del tessuto cellulare.

Un metodo di monitoraggio dei tessuti cellulari tramite OECTs è stato introdotto da Jimison *et al.* nel 2012.[14] Essi utilizzarono un transistor con un canale costituito da PEDOT:PSS e gate in Ag/AgCl in cui lo strato cellulare è stato fatto crescere su una membrana a filtro poroso (Transwell) collocata tra canale e gate, il tutto immerso in un mezzo elettrolitico (Figura 2.5a). Il flusso ionico entrante nel canale, proporzionale a I_d e che determina la velocità con cui il dispositivo raggiunge lo stato stazionario,[13] è influenzato dalla presenza dello strato cellulare, che nel modello ionico del transistor viene assimilato ad una resistenza in parallelo ad un condensatore (Figura 2.5b). In figura 2.6a sono mostrate delle cellule in presenza o in assenza di tight junction, mentre in figura 2.6b è mostrato il rallentamento osservato nello spegnimento del dispositivo in presenza di TJs. Questo dispositivo, benchè in grado di misurare dinamicamente la salute del tessuto non permette però l'acquisizione di immagini, per via della presenza del filtro Transwell.

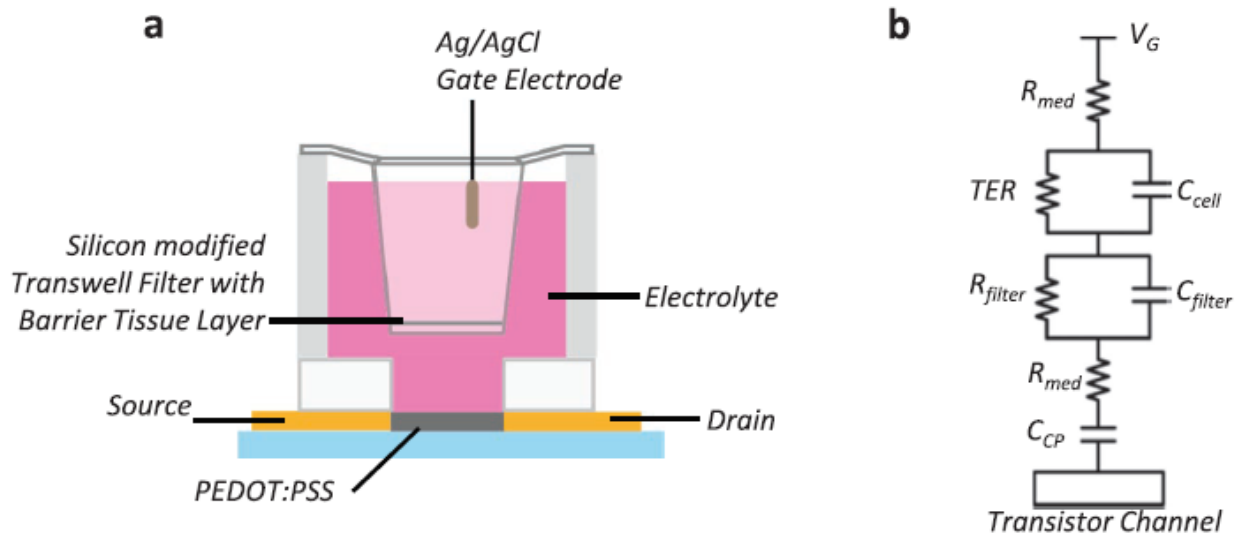


Figura 2.5: a) Architettura del dispositivo. b) Circuito equivalente che descrive il trasporto ionico tra l'elettrodo di gate e il canale del transistor. TER è riferito alla resistenza transepiteliale dello strato cellulare, C_{cell} alla capacità dello strato cellulare, mentre R_{filter} e C_{filter} indicano, rispettivamente, la resistenza e la capacità del filtro poroso, R_{med} è riferito alla resistenza del mezzo, C_{CP} rappresenta la capacità dello strato di polimero conduttivo ed elettrolita. Figura modificata[14]

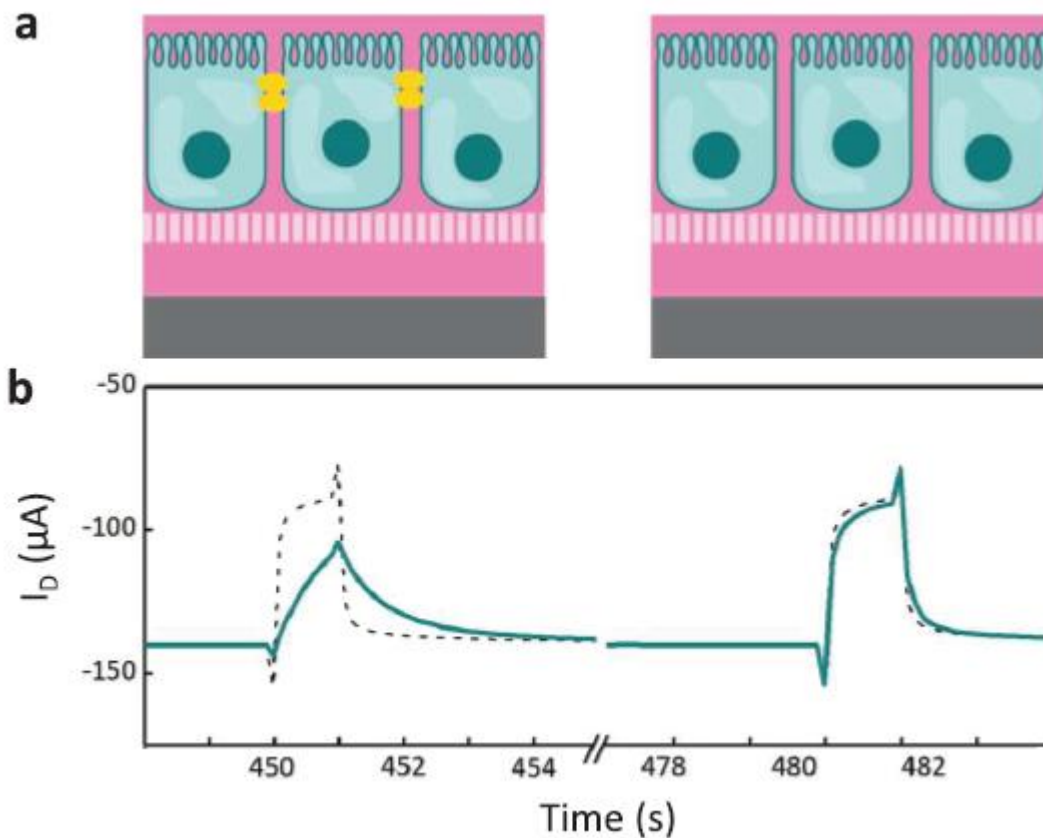


Figura 2.6: a) Disegno di cellule in presenza di TJs (sinistra) e in assenza di TJs (destra), con le TJs mostrate in giallo. b) Risposta I_d vs t d un OECT in seguito all'applicazione di un'onda quadra periodica con cellule in presenza di TJs (sinistra) o in assenza di TJs (destra).[14]

Una soluzione a questo problema è stata proposta da Ramuz *et al.* nel 2014[15] con lo sviluppo di un dispositivo planare completamente in PEDOT:PSS (l'oro è utilizzato solo come materiale di contatto) e compatibile con tecniche di produzione a basso costo come la ink-jet printing. Grazie alla

trasparenza del PEDOT:PSS infatti è stato possibile ottenere simultaneamente misure elettriche e ottiche di cellule epiteliali in vitro, con l'acquisizione di immagini in *time-lapse* ad alta risoluzione. Il dispositivo è mostrato in figura 2.7, e si differenzia dal precedente, oltre che per i materiali che lo costituiscono, dal posizionamento del gate al di sotto dello strato cellulare. Applicando una tensione positiva sul gate del valore $V_{GS} = 0,3 \text{ V}$ lo strato cellulare riduce il flusso ionico dal medium al canale che si traduce in un de-doping più lento del canale, modificandone la corrente. Da un fit della risposta è stato estratto il parametro τ usato come figura di merito per caratterizzare il flusso ionico attraverso lo strato epiteliale misurato da un OECT. Un valore basso di τ , quindi una risposta veloce dell'OECT, corrisponde all'assenza di cellule o ad una barriera danneggiata, mentre un alto valore, risposta rallentata, corrisponde ad una barriera in piena salute. Tra le scoperte di questo studio vi fu infatti che il valore di τ dipende proprio dalla formazione della barriera tramite tight junction e non semplicemente dal ricoprimento del dispositivo da parte delle cellule.

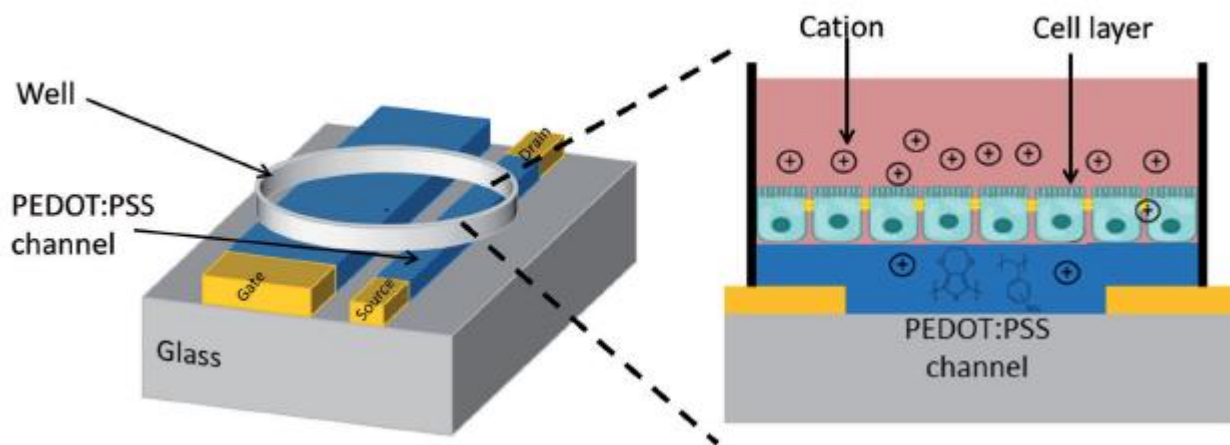


Figura 2.7: Schema del dispositivo in cui canale e gate sono realizzati in PEDOT:PSS depositato su vetro. Figura modificata[15]

Capitolo 3

Materiali e metodi

3.1 Fabbricazione OEET

I transistor esaminati nelle pagine successive sono stati realizzati in laboratorio, e sono costituiti da un canale in PEDOT:PSS e da un gate in oro ricoperto da uno strato di PEDOT:PSS depositato tramite elettrodeposizione (Figura 3.1a), che è stato dimostrato ridurre i tempi di risposta dei transistor.[16] I transistor possono essere inoltre divisi in due categorie, infatti in un caso sono stati depositi prima il cromo e l'oro e successivamente il PEDOT:PSS, nell'altro caso è stato invertito il processo e sono state utilizzate due tipologie di maschere differenti per la deposizione dell'oro (Figure 3.1b), così da modificare la larghezza del canale, che influenza i tempi di risposta del transistor.[13]

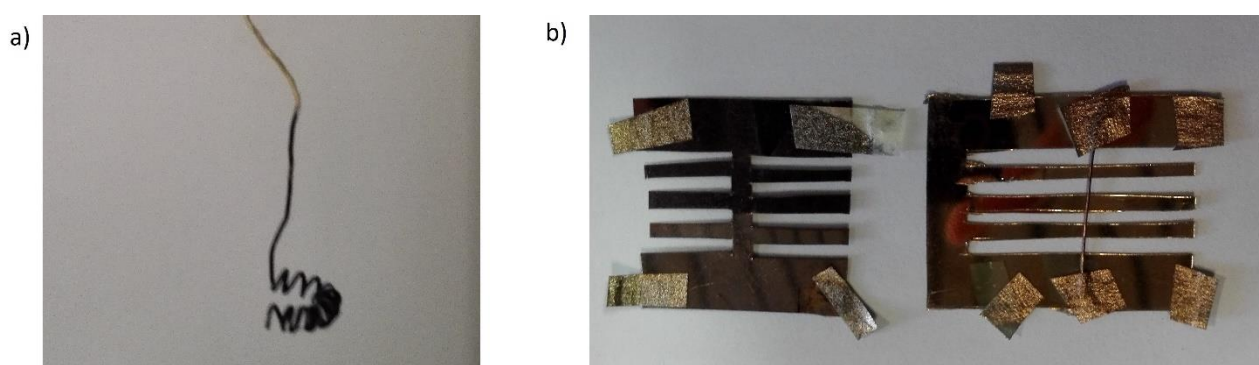


Figura 3.1: a) Gate in oro ricoperto di PEDOT:PSS tramite elettrodeposizione. b) Maschere per la deposizione dell'oro. A sinistra è mostrata quella per gli OEETs a canale largo, a destra quella per gli OEETs a canale stretto.

3.1.1 Deposizione cromo e oro

Gli OEETs sono realizzati su di un substrato di vetro di 25x26mm, intagliato tramite una punta diamantata. I vetrini vengono lavati immergendoli in un bagno ultrasonico nelle seguenti sostanze in ordine sequenziale: acqua distillata e sapone (rapporto 10:1 v/v), acqua distillata, acetone e isopropanolo, ciascuno per 15 minuti. Vengono poi asciugati con un flusso di azoto.

Per la deposizione è utilizzata una camera di evaporazione (Figura 3.2a) e dei filamenti di materiali puri al 99.9%. Sono pesati 25 mg di cromo e 150 mg di oro, che vengono lavati in un bagno ultrasonico con acetone per 15 minuti ciascuno. Nel frattempo sui vetrini, una ventina per evaporazione, vengono applicate le maschere. Le maschere per la deposizione sono realizzate con fogli lucidi trasparenti intagliati in modo da ottenere le dimensioni richieste in figura 3.2b per quanto riguarda i transistor a canale largo (2 mm), mentre per gli altri con il canale stretto (0,3 mm) la larghezza è definita da un filo di rame appoggiato sulla maschera. Per l'evaporazione occorre raggiungere un vuoto di circa 2×10^{-6} torr, per fare ciò si utilizza prima una pompa rotativa che porta la pressione a circa 10^{-3} torr, e successivamente una turbomolecolare per raggiungere la pressione richiesta. Viene fatta passare una corrente nei filamenti, aumentando gradualmente la potenza, così da aumentarne la temperatura fino a raggiungere la completa evaporazione dei materiali. Avendo a disposizione due sorgenti è possibile realizzare entrambe le deposizioni senza interrompere il vuoto. Per primo viene evaporato il cromo, che ha lo scopo di favorire l'adesione dell'oro sul substrato in vetro, che altrimenti rischierebbe di delaminarsi. L'utilizzo dell'oro per i contatti ha diversi vantaggi, come ad esempio una bassa resistenza, un basso grado di ossidazione e la proprietà di formare un

contatto ohmico con il PEDOT:PSS. Con le quantità di materiale utilizzate si ha la formazione di uno strato di cromo di circa 10 nm e uno di oro di 50 nm.

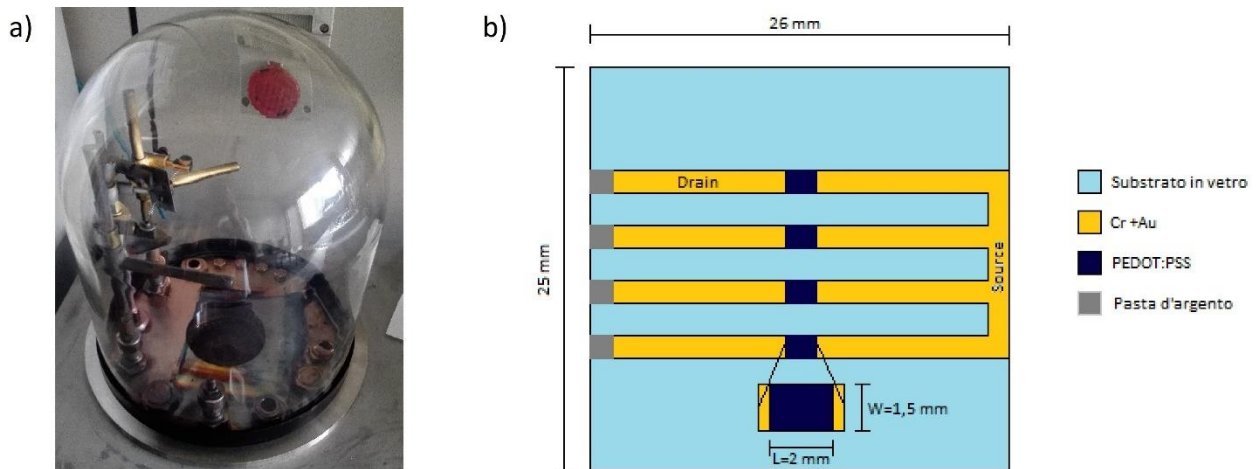


Figura 3.2: a) Immagine della camera di evaporazione in assenza di campioni. b) Schema con dimensioni dei canali per un OECD a canale largo.

3.1.2 Deposizione PEDOT:PSS

Dopo la deposizione dell'oro i vetrini vengono puliti con un flusso da azoto, in modo da eliminare eventuali impurità depositatesi, quindi tramite due strisce di teflon si delimita la zona in cui verrà depositato il PEDOT:PSS. Il PEDOT:PSS utilizzato in questo elaborato è il Clevis PH 1000, distribuito dalla Heraeus e disponibile in soluzione acquosa stabile. Alla dispersione di PEDOT vengono aggiunti i seguenti additivi:

- Etilen glicole (EG), utilizzato per aumentare la conducibilità (5% in volume)
- Dodecilbenzene sulfonato (DBSA), un sulfattante che aiuta la processabilità del il PEDOT:PSS su superfici idrofobe come il vetro (0,25% in volume)
- GOPS, un reticolante, discusso nel paragrafo 1.3 (1%/0,5%/0,1% in volume)

La soluzione è immersa in un bagno sonico per 15 minuti in modo da evitare la sedimentazione dopodiché è filtrata con filtri in acetato di cellulosa 1,2 μm .

La deposizione avviene tramite spin coating (Figura 3.3a). Sul substrato si deposita una quantità di soluzione in modo da ricoprirlo tutto, quindi vengono specificate la velocità angolare e l'accelerazione con i relativi tempi di durata. Tali parametri determinano lo spessore del film omogeneo che si andrà a formare, in quanto la soluzione in eccesso è rimossa dalla rotazione. Lo spessore non dipende quindi dal quantitativo di soluzione depositato ma dai parametri scelti per la rotazione. Nel nostro caso, dovendo ottenere un film di circa 170 nm di spessore, abbiamo una velocità di 3000 RPM, con 1 s di accelerazione e 9 s a velocità costante. Tale spessore è determinato dal fatto che, come mostrato in uno studio di Kumar *et al.* del 2015,[17] la velocità di spegnimento degli OECDs è direttamente proporzionale allo spessore del film.

Una volta rimosso il teflon i dispositivi sono lasciati ad asciugare su hot plate (Figura 3.3b) per 1 h per permettere l'evaporazione dell'acqua e il riarrangiamento del PEDOT:PSS nella forma più conduttiva. Viene quindi eliminato il PEDOT:PSS in eccesso raschiandolo dal vetro così da dare la corretta forma ai canali. Sui bordi dei canali è depositata della pasta di argento per favorire le misure

successive, evitando di portare via il sottile strato di oro. I dispositivi ultimati sono esposti in figura 3.4.

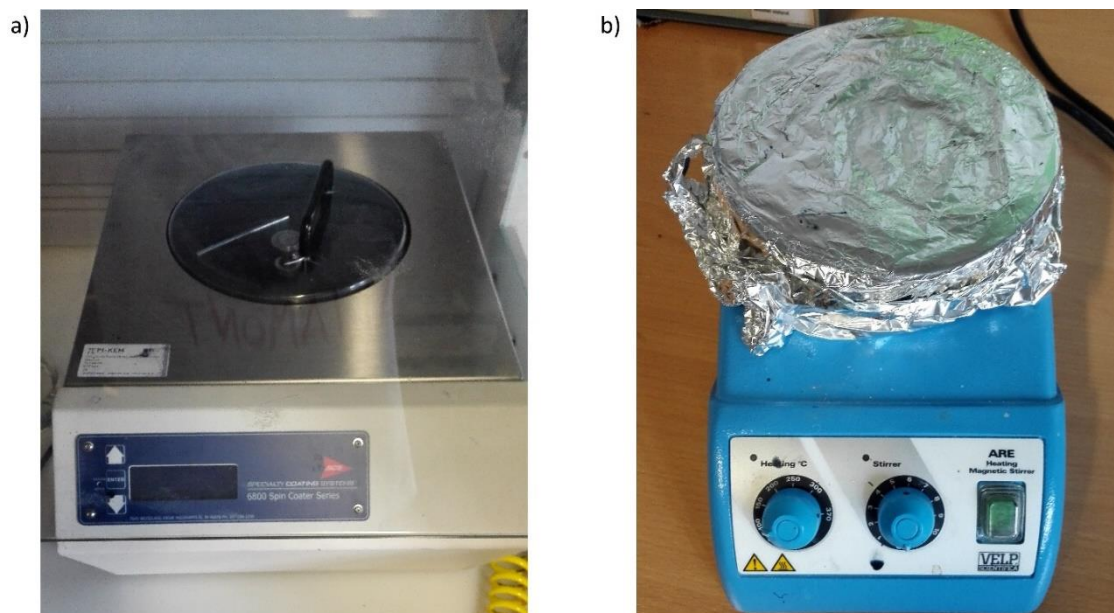


Figura 3.3: a) Immagine dello spin coater. b) Immagine della hotplate.

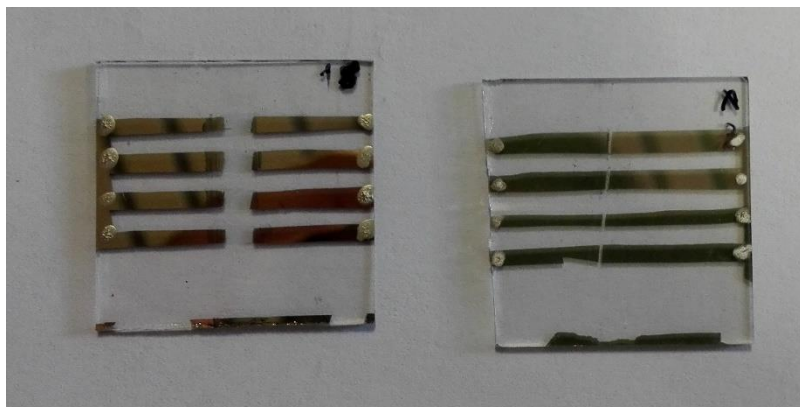


Figura 3.4: Immagine di due OECTs ultimati. A sinistra è mostrato uno a canale largo mentre a destra uno a canale stretto

3.2 Misure e apparato sperimentale

3.2.1 TE-OECT

La basetta portacampioni TE-OECT (Tissue engineering–Organic ElectroChemical Transistor) è stata realizzata appositamente per valutare la capacità degli OECT come sensori per l'integrità cellulare. È costituita da un PCB (Printed Circuit Board) sul quale vengono connessi i dispositivi (Figura 3.5a) da cui sono prelevati i segnali di drain e source tramite dei pin, un blocco in polietere etere chetone (PEEK) che serve a contenere il medium cellulare in appositi pozzetti e una copertura in plexiglass che oltre a sigillare la basetta sorregge i gate che vengono messi in contatto con il medium. Essa è stata progettata per soddisfare diverse caratteristiche tra le quali ricordiamo: la possibilità di effettuare misure ottiche oltre che elettriche, che quindi presenta parti trasparenti nella basetta; l'utilizzo di materiali biocompatibili, come il silicone per gli o-ring (usati per non far fuoriuscire liquido dalla basetta) o PEEK per i pozzetti dei portacampioni; fare in modo che i gate siano immersi tutti alla

stessa altezza, così da potere confrontare i tempi di risposta degli OECT di diversi pozzetti. In totale possono essere esaminati 6 dispositivi contemporaneamente, che nel nostro caso sono stati immersi per 5 giorni in Dulbecco's Modified Eagle Medium (DMEM). Il DMEM è un medium cellulare disponibile in commercio. Esso è una variante dell'Eagle's Minimal Essential Medium (EMEM) progettato per il mantenimento delle cellule nella cultura di tessuti, e contenente aminoacidi, sale, glucosio e vitamine coinvolti nel processo di approvvigionamento energetico della cellula. Il DMEM contiene fino a 4 volte più vitamine e aminoacidi, e fra le 2/4 volte glucosio rispetto all'EMEM.

3.2.2 Misure elettriche

Per ogni dispositivo è stata misurata la resistenza dei canali per mezzo di un multimetro prima dell'immersione in DMEM e prima di ogni misura di tensione/corrente nei 5 giorni di analisi. Quello che ci si aspetta è un aumento della resistenza al trascorrere del tempo per via del deperimento del film. Per la caratterizzazione degli OECTs, effettuate in 4 dei 5 giorni di immersione, è stato utilizzato un Keysight B2912A, che grazie al doppio canale permette misure di tensione e corrente sia sul gate che sul canale drain-source del dispositivo. Le misure effettuate sono di due tipi: una trancaratteristica e una I-t di spegnimento. Nella prima misura la tensione di gate (V_g) viene fatta variare tra -0,5 V e 0,5 V, per poi tornare a -0,5 V, con step di 0,01 V, mentre la tensione di drain (V_d) è fissata a -0,1 V. In questo modo è possibile osservare la corrente di drain (I_d) in funzione della tensione di gate, nella forma di un grafico ad isteresi più o meno pronunciata a seconda della velocità del dispositivo, che viene inoltre "attivato" in vista delle successive misure di spegnimento. La trancaratteristica è effettuata mettendo in parallelo i 4 canali, e quindi non sul singolo canale, per un totale di 10 cicli di misura a dispositivo.

Nella seconda misura la tensione di drain è sempre mantenuta costante al valore di -0,1 V, mentre la V_g viene fatta variare tramite un'onda quadra. V_g viene mantenuta a 0 V per 4 s, dopodiché raggiunge 0,3 volt per 4 s, quindi torna a 0 V per altri 8 s. Questo impulso è ripetuto 5 volte per ogni misura, che viene effettuata sui canali singolarmente. In questo modo, essendo il transistor costituito da un semiconduttore di tipo p, la tensione positiva provoca la chiusura del canale che si traduce in una diminuzione di I_d , spegnendo parzialmente il dispositivo. Ciò che si vuole indagare è la velocità di questo spegnimento. In figura 3.5b è mostrato l'apparato sperimentale completo.

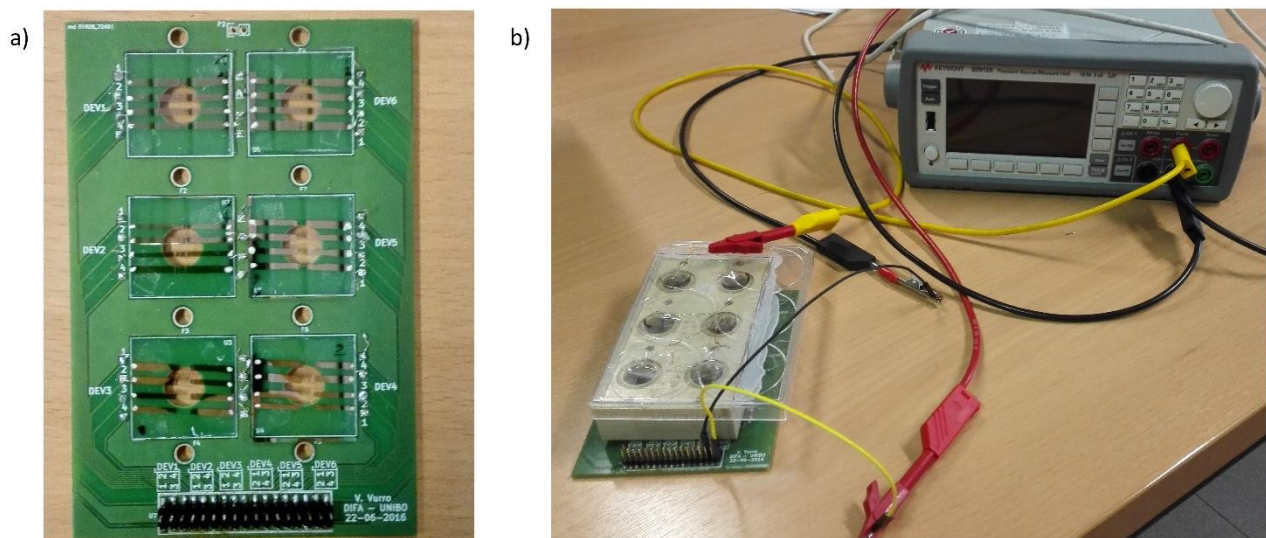


Figura 3.5: a) Immagine del PCB con OECTs montati e collegati ai pin. b) Immagine del Keysight collegato alla basetta TE-OECT.

3.2.3 Misure ottiche

Le misure ottiche sono state effettuate scattando delle foto con un microscopio ottico collegato ad una telecamera prima, durante e dopo l'immersione dei campioni nel DMEM. Le foto scattate prima dell'immersione nel DMEM sono utilizzate per determinare lo stato del dispositivo ad un tempo zero, poiché piccole crepe nell'oro o discontinuità nel PEDOT:PSS non visibili ad occhio nudo possono compromettere le misure elettroniche. Le osservazioni effettuate durante le misure sono servite per verificare lo stato dell'oro e del PEDOT:PSS in corso d'opera in relazione alle misure elettriche poiché, ad esempio, un aumento eccessivo della resistenza del canale poteva essere dovuto alla rottura dell'oro da parte del PEDOT:PSS. Quelle a fine analisi elettronica sono state utilizzate per verificare principalmente lo stato del PEDOT:PSS dopo la rimozione del DMEM, che essendo soggetto a delaminazione potrebbe rendere il dispositivo inutilizzabile una seconda volta in caso di rottura. Il microscopio è stato calibrato fotografando a diversi ingrandimenti campioni di riferimento di dimensioni note, quindi tramite software sono state ricavate le dimensioni in pixel e confrontate con quelle delle foto dei canali per determinarne la lunghezza. In questo modo è stato possibile associare un errore alle misure utilizzando la propagazione degli errori applicata alla formula

$$L_{canale} = \frac{L_{riferimento} \cdot Pixel_{canale}}{Pixel_{riferimento}} \quad (3.1)$$

In figura 3.6 sono illustrati due esempi.

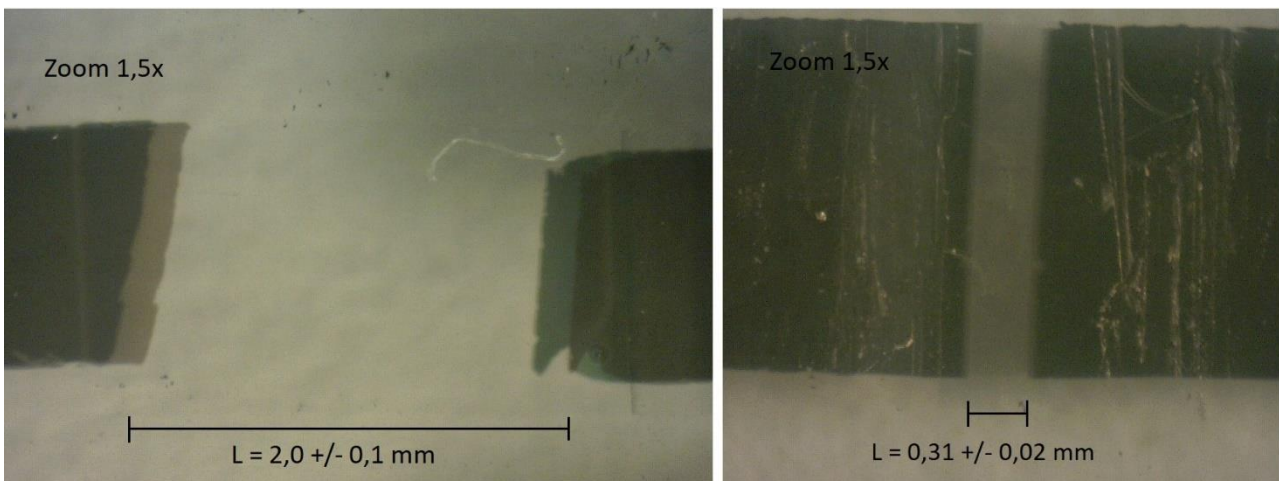


Figura 3.6: Lunghezza canale OECT fabbricato con maschera a canale largo (sinistra), lunghezza OECT fabbricato con maschera a canale stretto (destra)

3.3 Analisi dati

L'analisi dati delle misure elettriche è stata effettuata tramite il software OriginPro 8. Come già riportato pocanzi, la trancaratteristica, di cui un esempio in figura 3.7a, è servita principalmente per attivare il dispositivo e per fare una prima diagnosi in fase di presa dati osservando la sovrapposizione dell'isteresi tra i vari cicli e quindi lo stabilizzarsi del dispositivo. Per l'analisi dello spegnimento invece il procedimento è stato il seguente. Si calcola la media della corrente I_d dei cinque impulsi (ogni impulso dura 20 s), ottenendo così l'andamento medio della corrente I_{dM} . Da tale curva di I_{dM} in funzione del tempo, si individuano due punti significativi: I_{ON} che indica il valore di corrente a transistor acceso, preso a 3,988 s, prima dell'impulso di spegnimento; I_{OFF} che rappresenta il valore

di corrente allo spegnimento dopo l'impulso preso a 7,935 s, poco prima che si riaccenda. Il grafico I_{dm} viene normalizzato con la formula:

$$I_{norm} = 1 + \frac{(I_{dM} - I_{ON})}{I_{ON}} \quad (3.2)$$

Sul grafico I_{norm} (un esempio in figura 3.7b) viene eseguito un fit esponenziale doppio del tipo

$$I_{norm} = I_{norm0} + A_1 e^{-(t-t_0)/t_1} + A_2 e^{-(t-t_0)/t_2} \quad (3.3)$$

In un intervallo di valori di tempo che siano di qualche millisecondo successivi allo spegnimento del dispositivo e alla sua riaccensione (es. 4,025-7,998 s), da cui si ricavano t_1 e t_2 . A è una costante che indica la portata della risposta di corrente, t_1 indica il tempo di spegnimento associato alla qualità del tessuto cellulare (τ) mentre il secondo esponenziale, in cui t_2 è una costante, indica l'evoluzione nel tempo della corrente di drain, associabile alla degradazione del transistor.[16]

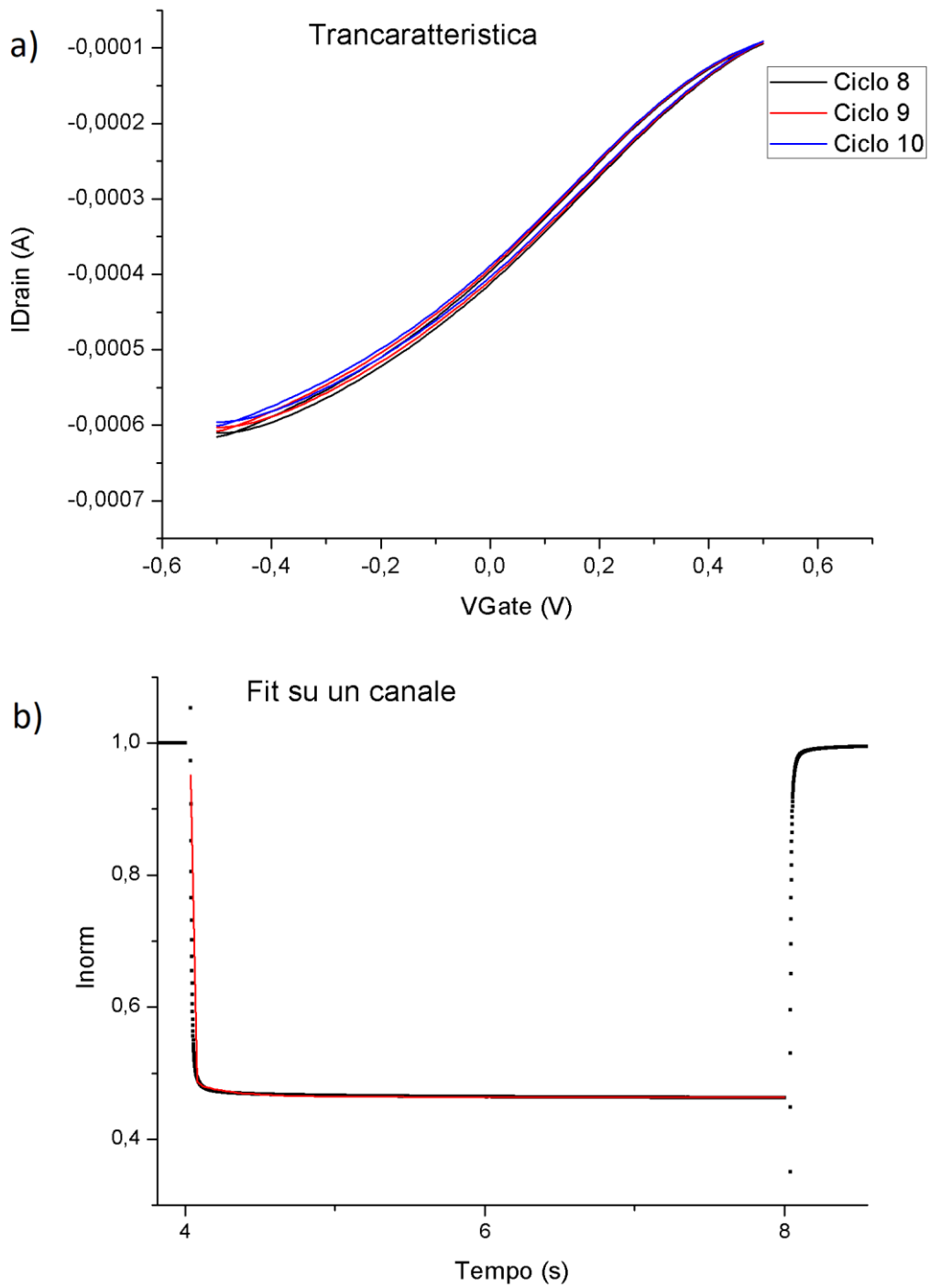


Figura 3.7: a) Grafico degli ultimi 3 cicli di una trancaratteristica. b) Grafico del fit (rosso) sui valori normalizzati di I_d su un canale di un dispositivo.

Capitolo 4

Risultati

4.1 Effetto del reticolante

Le analisi riportate sono state effettuate su tre dispositivi con percentuali di reticolante differenti:

- devA: 1% di reticolante in soluzione di PEDOT:PSS
- devB: 0,5% di reticolante in soluzione di PEDOT:PSS
- devC: 0,1% di reticolante in soluzione di PEDOT:PSS

nei quali la soluzione di PEDOT:PSS è stata depositata successivamente all'oro utilizzando maschere a canale largo (2mm). Tutti e tre i dispositivi sono stati ottenuti dalla stessa evaporazione e dalla stessa soluzione di PEDOT:PSS di partenza, per evitare errori sperimentali.

4.1.1 Andamento della resistenza nel tempo

In tabella 4.1 sono riportati i valori medi di resistenza dei canali nei diversi giorni.

Dal grafico in figura 4.1a si può osservare come già a tempo zero (t_0) la resistenza media di devA risulti più del doppio o il triplo rispetto a quella di devB e devC rispettivamente, successivamente vi è un aumento di resistenza per tutti e tre i dispositivi. DevC, avendo una quantità inferiore di reticolante, subisce una degradazione del canale dal punto di vista resistivo inferiore rispetto agli altri dispositivi, mentre devB si colloca in una posizione intermedia e devA, con una quantità di reticolante maggiore, subisce una degradazione maggiore portando il valore di resistenza ad un ordine di grandezza superiore rispetto a t_0 . Questi risultati sono in accordo con la letteratura, secondo cui vi è una dipendenza della resistenza dalla percentuale di reticolante.[10]

Dal grafico in figura 4.1b, in cui è riportato l'aumento percentuale medio di resistenza rispetto al tempo zero calcolato tramite la formula

$$R\% = \frac{(R - R_{t_0})}{R_{t_0}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

è possibile osservare come devC sia quello con l'aumento minore, mentre devA e devB presentano un comportamento più simile. L'errore delle misure è stato associato per mezzo della deviazione standard della media, e in alcuni punti dei grafici le barre di errore non sono visibili poiché coperte dai simboli utilizzati per i punti dei grafici.

R (kΩ)	% ret.	t_0	Giorno 1	Giorno 2	Giorno 3	Giorno 4	Giorno 5
devA	1%	0,61±0,04	1,02±0,7	1,6±0,1	1,36±0,08	1,37±0,08	1,9±0,2
devB	0,5%	0,24±0,01	0,35±0,02	0,77±0,05	0,70±0,04	0,82±0,08	0,74±0,04
devC	0,1%	0,19±0,03	0,30±0,04	0,38±0,06	0,43±0,06	0,44±0,06	0,51±0,08

Tabella 4.1: Resistenze medie sui 4 canali dei dispositivi devA, devB, devC al tempo zero e nei 5 giorni di immersione

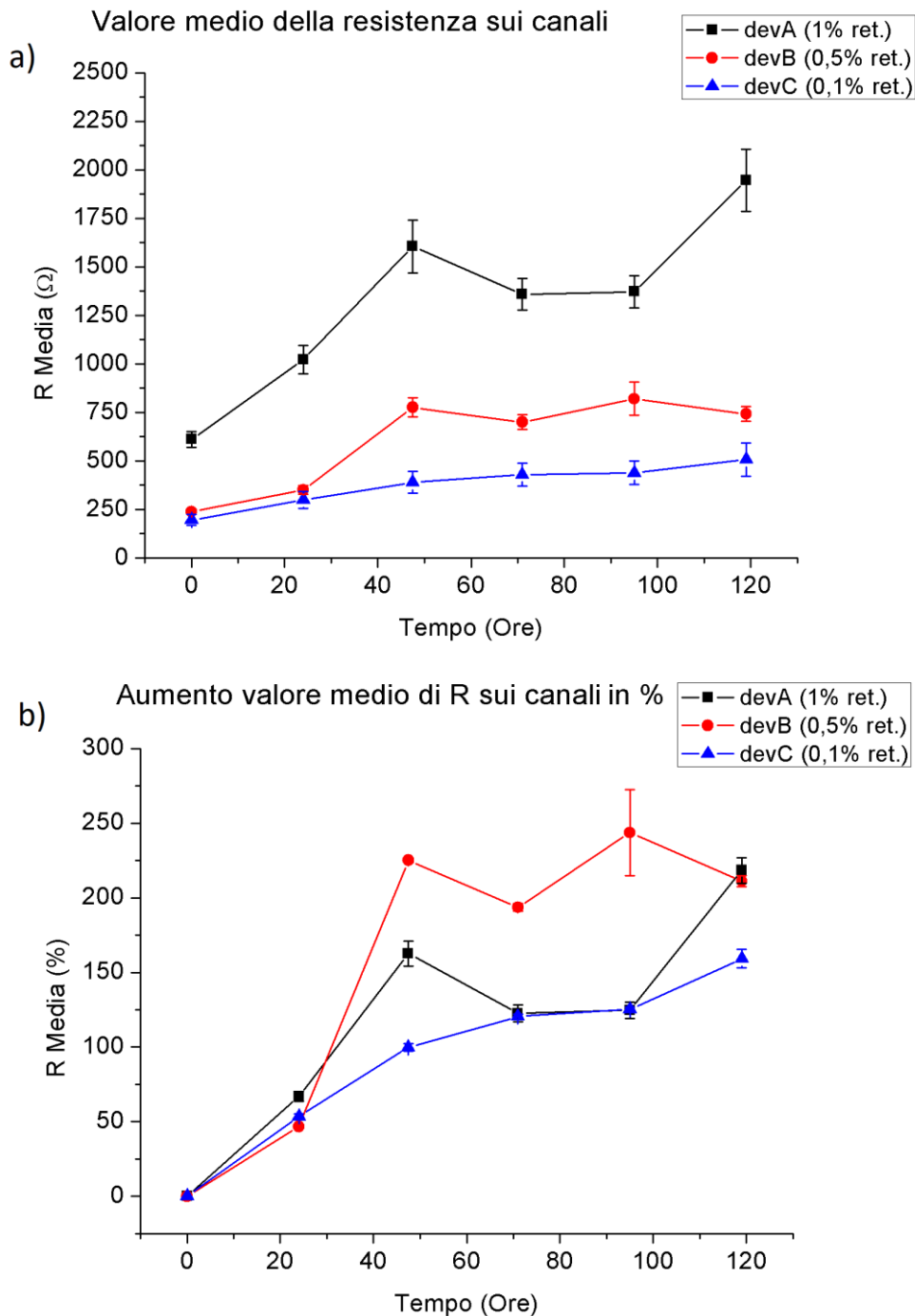


Figura 4.1: a) Andamento della resistenza media dei canali nel tempo. b) Andamento dell'aumento percentuale medio della resistenza nel tempo. In alcuni punti dei grafici le barre di errore non sono visibili poiché coperte dai simboli utilizzati per i punti dei grafici.

4.1.2 Risposta dinamica dell'OECT

Dopo aver effettuato 10 cicli di trancaratteristica per attivare i canali si è proceduto alla misura dinamica I-t. In tabella 4.2 sono riportati i valori medi dello spegnimento percentuale della corrente I_d normalizzata dei canali espressa dalla formula

$$I\% = \frac{(I_{ON} - I_{OFF})}{I_{ON}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

di I_{ON} e I_{OFF} e dei tempi t_1 e t_2 per i tre transistor, in cui gli errori sono stati ricavati per mezzo della deviazione standard della media, mentre in figura 4.2 sono riportati gli andamenti nel tempo di $I\%$, t_1 e t_2 .

Dispositivo	Giorno	I_{ON} (μA)	I_{OFF} (μA)	$I\%$	t_1 (ms)	t_2 (s)
devA 1% ret.	1	$-92,75 \pm 0,05$	$-46,69 \pm 0,02$	$49,66 \pm 0,07$	$11,6 \pm 0,8$	$0,29 \pm 0,03$
	2	$-81,08 \pm 0,03$	$-38,04 \pm 0,03$	$53,08 \pm 0,08$	$11,5 \pm 0,5$	$0,30 \pm 0,03$
	4	$-71,68 \pm 0,04$	$-31,94 \pm 0,04$	$55,4 \pm 0,1$	$10,5 \pm 0,7$	$0,29 \pm 0,03$
	5	$-68,78 \pm 0,03$	$-32,85 \pm 0,02$	$52,25 \pm 0,06$	$10,8 \pm 0,8$	$0,29 \pm 0,02$
devB 0,5% ret.	1	$-240,54 \pm 0,13$	$-115,89 \pm 0,04$	$51,82 \pm 0,07$	13 ± 1	$0,35 \pm 0,05$
	2	$-194,86 \pm 0,06$	$-92,07 \pm 0,05$	$52,75 \pm 0,05$	$11,4 \pm 0,7$	$0,24 \pm 0,08$
	4	$-170,31 \pm 0,06$	$-70,76 \pm 0,03$	$58,45 \pm 0,05$	$9,8 \pm 0,6$	$0,26 \pm 0,07$
	5	$-133,42 \pm 0,06$	$-40,17 \pm 0,03$	$69,89 \pm 0,06$	13 ± 2	$0,27 \pm 0,06$
devC 0,1% ret.	1	$-279,5 \pm 0,8$	$-138,2 \pm 0,9$	$50,5 \pm 0,6$	$9,8 \pm 0,5$	$0,056 \pm 0,013$
	2	$-237,41 \pm 0,11$	$-114,1 \pm 0,2$	$51,93 \pm 0,11$	$12,0 \pm 0,9$	$0,16 \pm 0,02$
	4	$-239,59 \pm 0,07$	$-103,75 \pm 0,03$	$56,70 \pm 0,04$	$8,6 \pm 0,7$	$0,30 \pm 0,05$
	5	$-211,50 \pm 0,07$	$-93,28 \pm 0,04$	$55,90 \pm 0,05$	$8,9 \pm 0,8$	$0,26 \pm 0,06$

Tabella 4.2: Valori medi di I_{ON} , I_{OFF} , $I\%$, t_1 , t_2 per i dispositivi devA, devB, devC nei 4 giorni di misurazione.

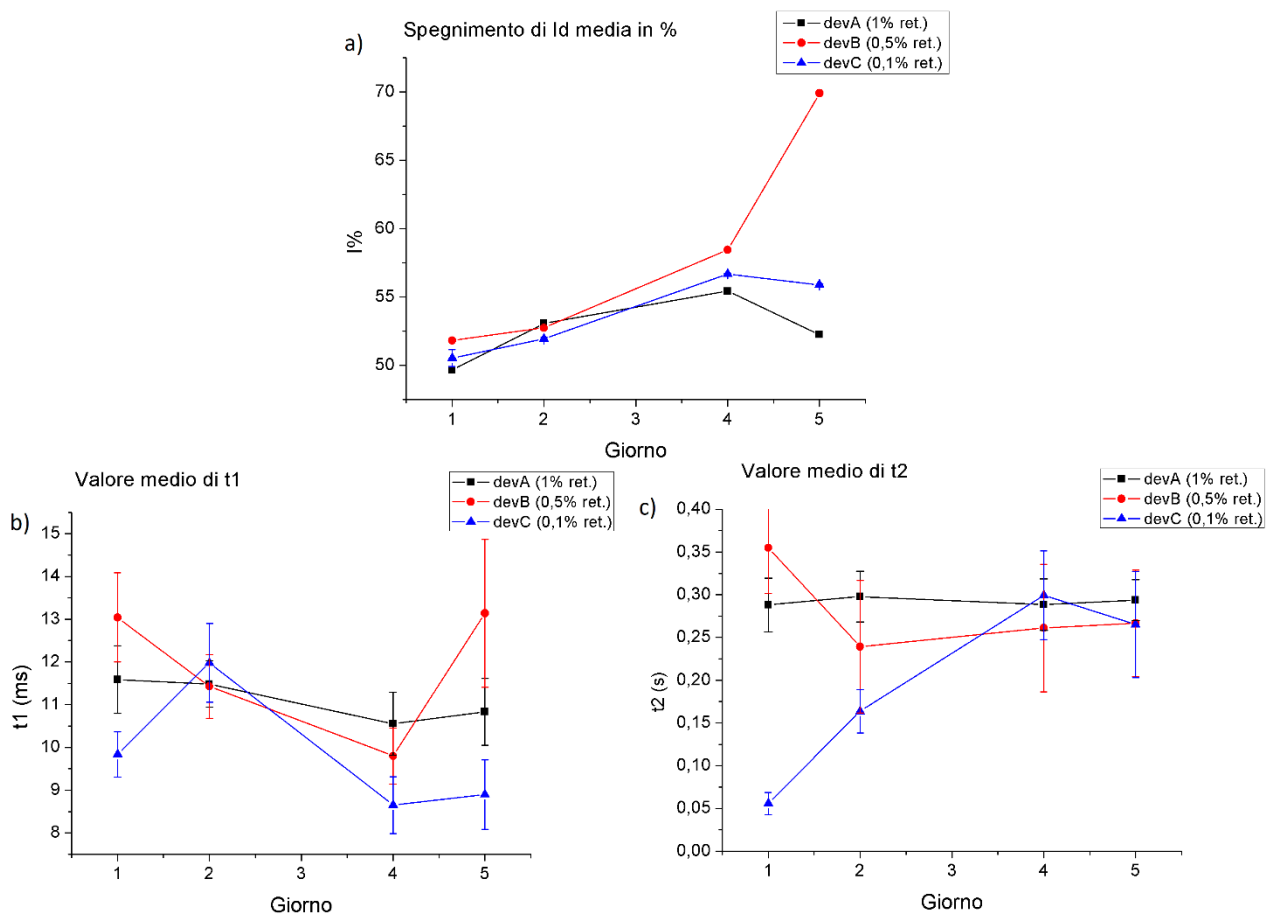


Figura 4.2: a) Andamento dello spegnimento di I_d media sui canali nel tempo. b) Andamento del valor medio di t_1 sui canali nel tempo. c) Andamento del valor medio di t_2 sui canali nel tempo. In alcuni punti dei grafici le barre di errore non sono visibili poiché coperte dai simboli utilizzati per i punti dei grafici.

Dalla tabella 4.2 si può notare per tutti e tre i dispositivi un calo di I_{ON} al passare dei giorni, conseguenza dell'aumento resistivo osservato in precedenza.

Osservando il grafico 4.2a relativo a $I\%$ si può notare una percentuale di spegnimento stabile tra 50% e il 60% per tutti i transistor nei vari giorni, ad eccezione del devB presenta uno spegnimento maggiore nell'ultimo giorno pari al 70%.

L'andamento dei grafici 4.2b e 4.2c invece mostra una grande stabilità nei tempi per quanto riguarda il devA, mentre devB e devC sono molto più variabili, inoltre la dimensione delle barre di errore per devB indica una grande differenza tra i tempi dei vari canali. La maggior stabilità nei tempi di devA potrebbe essere dovuta al fatto che con l'1% di reticolante in soluzione il film in PEDOT:PSS risulta più stabile all'interno del mezzo elettrolitico.

4.1.3 Valutazione ottica

In figura 4.3 sono mostrate alcune foto significative che mettono a confronto i tre dispositivi prima dell'immersione nel DMEM e una volta rimossi da tale medium cellulare. Osservando le immagini si può notare come il film in PEDOT:PSS sia completamente intatto per il canale mostrato del devA sia prima che dopo l'immersione, mentre devB e devC presentano entrambi un canale totalmente assente dopo la rimozione dal DMEM, dovuto al fenomeno della delaminazione del film. Ciò è coerente con il fatto che nel film del devA è presente una percentuale maggiore di reticolante che fornisce una maggiore stabilità al PEDOT:PSS. Nel devA tutti e 4 i canali sono rimasti intatti dopo la rimozione del DMEM, mentre nei devB e devC, il 50% dei canali è risultato essere inutilizzabile una seconda volta, causa delaminazione.

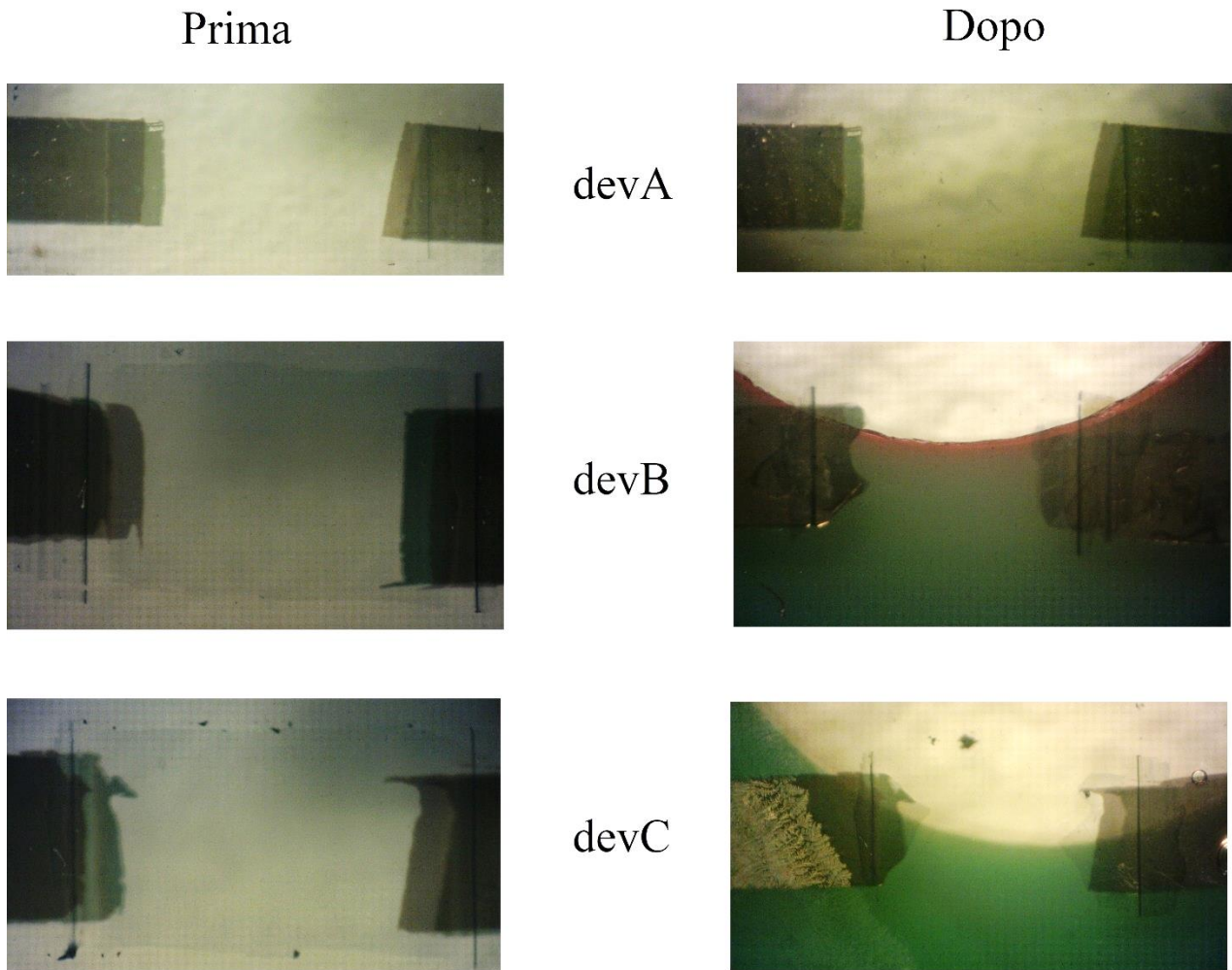


Figura 4.3: Immagini al microscopio dei canali dei dispositivi devA, devB, devC prima dell'immersione nel DMEM (sinistra) e dopo la rimozione dal DMEM (destra).

4.2 Effetto della geometria

Le analisi riportate sono state effettuate su 4 dispositivi con la stessa percentuale di reticolante (1%) nella soluzione di PEDOT:PSS ma lunghezza del canale e metodi di fabbricazione differenti:

- dev1: soluzione di PEDOT:PSS depositata dopo l'oro con maschera a canale largo (2mm)
- dev2: soluzione di PEDOT:PSS depositata prima dell'oro con maschera a canale largo (2mm)
- dev3 e dev4: soluzione di PEDOT:PSS depositata prima dell'oro con maschera a canale stretto (0,3mm)

Del dev2 e dev3 non sono riportate le misure dinamiche di corrente, poiché già dalle prime misure sono stati riscontrati dati inconsistenti e con valori che impossibilitavano le analisi, poiché confrontabili con il rumore delle strumentazioni, dell'ordine del nA, ci si è limitati quindi ad un'analisi resistiva.

4.2.1 Andamento della resistenza nel tempo

In tabella 4.3 sono riportati i valori di resistenza medi dei canali (ch) nei diversi giorni per quanto riguarda dev1 e dev2, mentre per dev3 sono riportati i valori dei canali presi singolarmente.

Dal momento che la lunghezza del canale di dev3 è inferiore, secondo la teoria[13] dovrebbe presentare valori di resistenza più bassi al tempo zero, e questo è effettivamente vero per la metà dei canali del dispositivo (ch2, ch3) che presentano valori resistivi dimezzati rispetto ai transistor a canale largo, ma sugli altri canali (ch1, ch4) si osservano valori anche di un ordine di grandezza maggiore rispetto a quelli usuali a tempo zero.

Nei grafici in figura 4.4 a e b sono riportati rispettivamente gli andamenti medi delle resistenze nel tempo e l'aumento percentuale medio della resistenza, calcolato con la formula 4.1, per quanto riguarda dev1 e dev2, mentre per dev3 sono riportati tali grandezze relative al canale 3, che presenta i valori più bassi del dispositivo. Ciò che si osserva è un andamento simile per dev1 e dev2, mentre il canale 3 di dev3 presenta un aumento percentuale di un ordine di grandezza superiore rispetto a dev1 e dev2, e un valore resistivo finale 3 volte maggiore rispetto a quelli medi degli altri due dispositivi. Gli errori per i valori resistivi di dev1 e dev2 sono associati per mezzo della deviazione standard della media, mentre per i singoli canali di dev3 si considera un errore strumentale del 5%. In alcuni punti dei grafici non sono visibili le barre d'errore poiché coperte dal simbolo utilizzato per i punti del grafico.

R (kΩ)	Tipologia	t ₀	Giorno 1	Giorno 2	Giorno 3	Giorno 4	Giorno 5
dev1	oro+PEDOT:PSS ch=2mm	0,61±0,04	1,02±0,7	1,6±0,1	1,36±0,08	1,37±0,08	1,9±0,2
dev2	PEDOT:PSS+oro ch=2mm	0,39±0,03	0,7±0,2	1,8±0,2	1,5±0,5	1,6±0,5	1,7±0,5
dev3 ch1	PEDOT:PSS+oro ch=0,3mm	2,6	7	22,5	29,11	34,4	42,5
dev3 ch2		0,205	1,17	7,7	11,7	11	20
dev3 ch3		0,307	0,94	3,09	4	5	6,4
dev3 ch4		0,83	13,3	95,1	160	174	238

Tabella 4.3: Resistenze medie sui canali dei dispositivi dev1, dev2, dev3 al tempo zero e nei 5 giorni di immersione. L'errore esplicitato è calcolato dalla deviazione standard, altrimenti si considera un errore strumentale del 5% per i singoli canali di dev3.

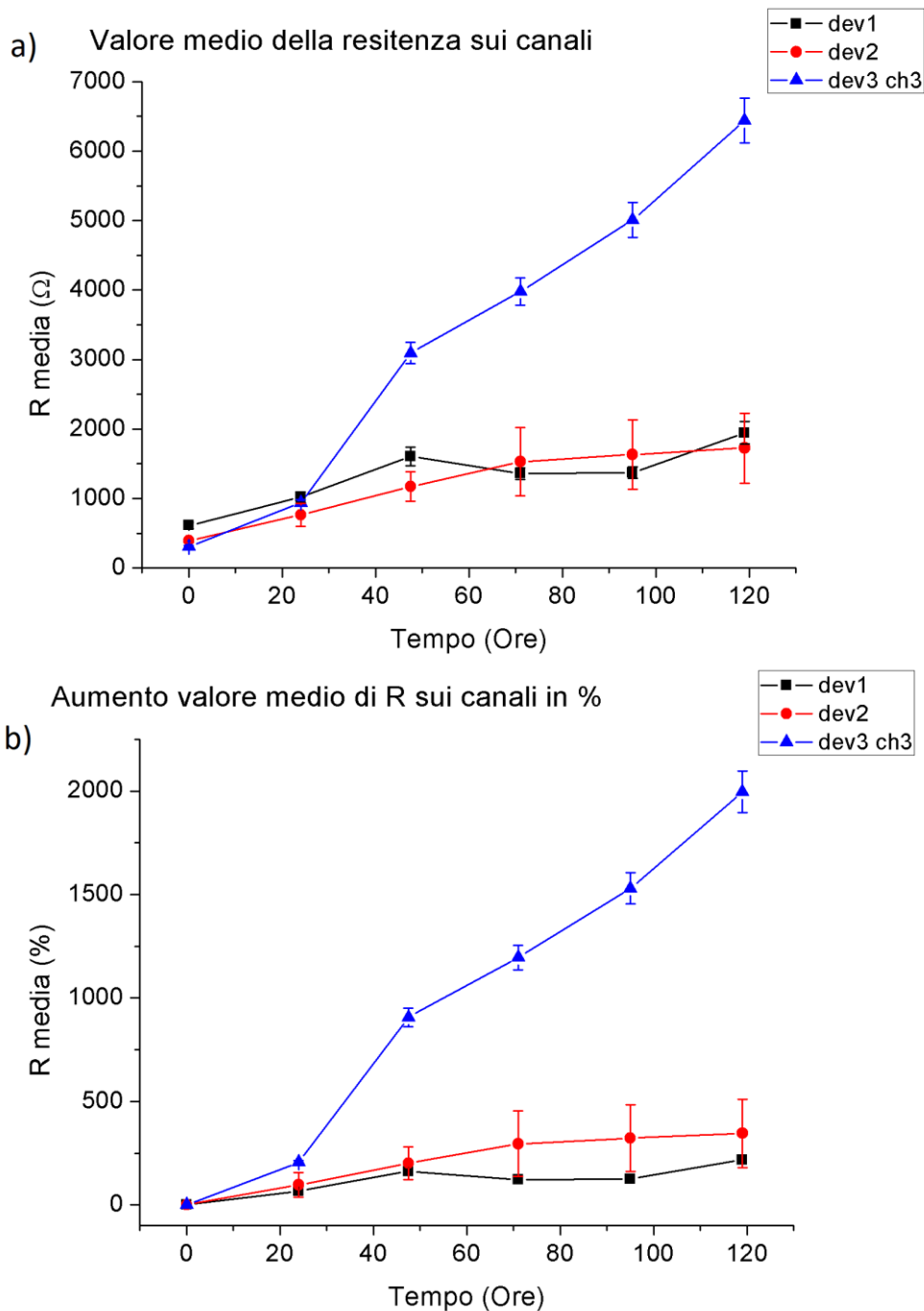


Figura 4.4: a) Andamento della resistenza media dei canali nel tempo. b) Andamento dell'aumento percentuale della resistenza nel tempo. In alcuni punti dei grafici le barre di errore non sono visibili poiché coperte dai simboli utilizzati per i punti dei grafici.

4.2.2 Risposta dinamica dell'OECT

Dopo aver effettuato 10 cicli di trancaratteristica per attivare i canali si è proceduto alla misura dinamica I-t. In tabella 4.4 sono riportati i valori medi dello spegnimento percentuale della corrente I_d normalizzata dei canali, calcolata tramite la formula 4.2, di I_{ON} e I_{OFF} e dei tempi t_1 e t_2 per quanto riguarda dev1, mentre per dev4 sono riportati tali parametri riferiti ad un solo canale, poiché gli altri canali presentavano valori di resistenza molto elevati al passare del tempo, dell'ordine delle decine e centinaia di kΩ, che rendevano le misure inadeguate. In figura 4.5 sono riportati gli andamenti nel tempo di $I\%$, t_1 e t_2 .

Dispositivo	Giorno	I_{ON} (μA)	I_{OFF} (μA)	$I\%$	t_1 (ms)	t_2 (s)
dev1 oro+PEDOT:PSS ch=2mm	1	$-92,75 \pm 0,05$	$-46,69 \pm 0,02$	$49,66 \pm 0,07$	$11,6 \pm 0,8$	$0,29 \pm 0,03$
	2	$-81,08 \pm 0,03$	$-38,04 \pm 0,03$	$53,08 \pm 0,08$	$11,5 \pm 0,5$	$0,30 \pm 0,03$
	4	$-71,68 \pm 0,04$	$-31,94 \pm 0,04$	$55,4 \pm 0,1$	$10,5 \pm 0,7$	$0,29 \pm 0,03$
	5	$-68,78 \pm 0,03$	$-32,85 \pm 0,02$	$52,25 \pm 0,06$	$10,8 \pm 0,8$	$0,29 \pm 0,02$
dev4 PEDOT:PSS+oro ch=0,3mm	1	$-60,6 \pm 0,2$	$-24,42 \pm 0,12$	$59,7 \pm 0,5$	$15,2 \pm 0,2$	$1,031 \pm 0,006$
	2	$-31,09 \pm 0,14$	$-9,28 \pm 0,04$	$70,1 \pm 0,6$	$24,6 \pm 0,02$	$0,498 \pm 0,002$
	4	$-17,34 \pm 0,02$	$-4,15 \pm 0,03$	$76,0 \pm 0,3$	$35,0 \pm 0,02$	$0,297 \pm 0,001$
	5	$-12,68 \pm 0,04$	$-2,07 \pm 0,06$	$83,6 \pm 0,8$	$52,7 \pm 0,03$	$0,330 \pm 0,001$

Tabella 4.4: Valori medi (dev1) e su un canale (dev4) di I_{ON} , I_{OFF} , $I\%$, t_1 , t_2 per i dispositivi dev1 e dev4 nei 4 giorni di misurazione.

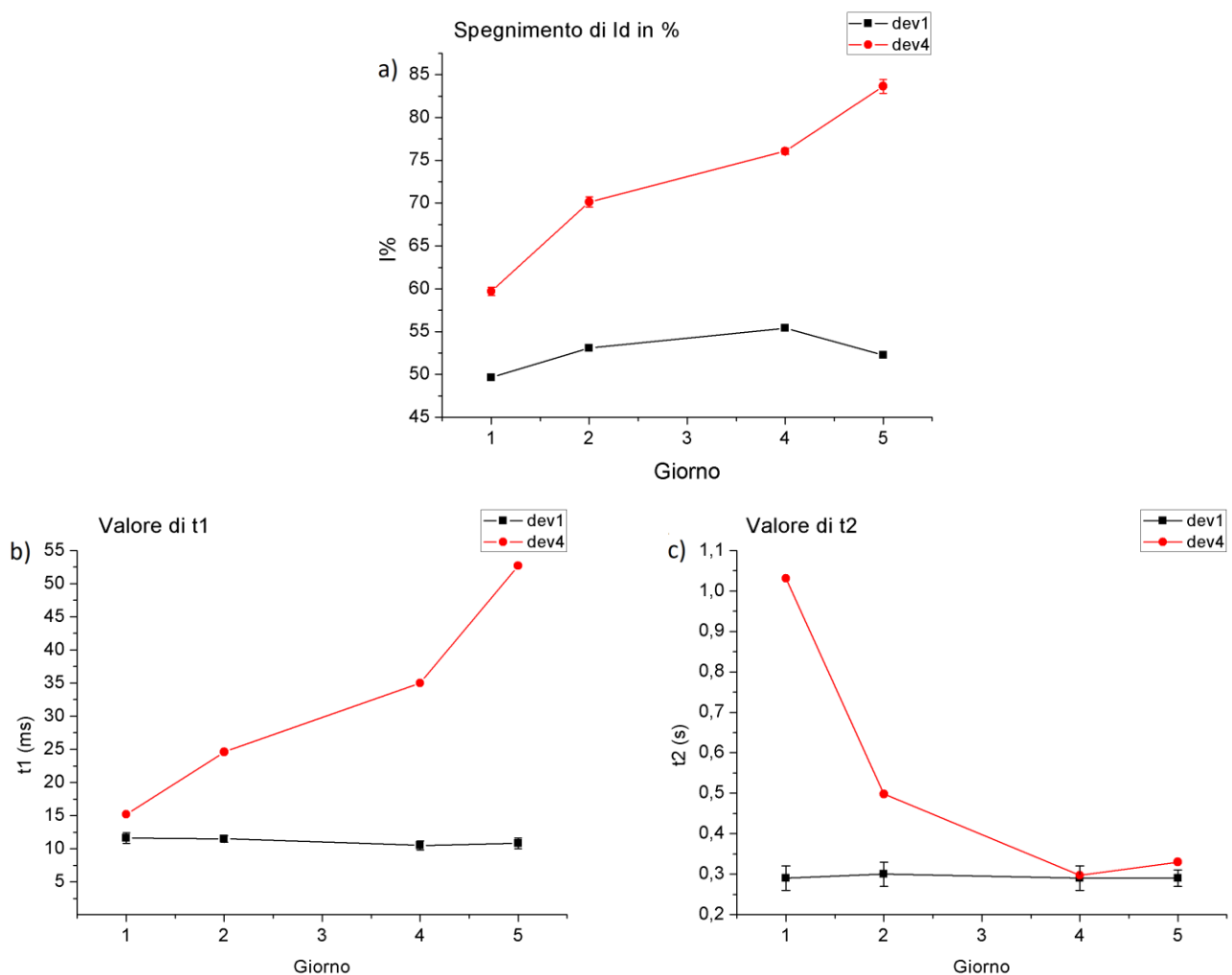


Figura 4.5: a) Andamento dello spegnimento di I_d su un canale nel tempo. b) Andamento del valore di t_1 su un canale nel tempo. c) Andamento del valore di t_2 su un canale nel tempo. In alcuni punti dei grafici le barre di errore non sono visibili poiché coperte dai simboli utilizzati per i punti dei grafici.

Osservando il grafico 4.5a relativo a $I\%$ si nota una percentuale di spegnimento stabile attorno al 50% per dev1, mentre per il dev4 la percentuale parte dal 60% fino ad arrivare ad un valore dell'85% nel corso del tempo. Questo risultato in dev4 può essere dovuto al valore di I_{ON} estremamente basso, correlato al notevole aumento resistivo denotato in precedenza, che porta ad una chiusura quasi totale del canale.

L'andamento dei grafici 4.5b e 4.5c invece mostra una grande stabilità nei tempi per quanto riguarda il dev1, mentre quelli relativi a dev4 sono estremamente instabili, anche qui probabilmente a causa dell'eccessivo deperimento del canale.

4.2.3 Valutazione ottica

In figura 4.6 sono prese alcune foto significative che mettono a confronto i due dispositivi dev1 e dev4 prima dell'immersione nel DMEM e una volta rimossi da tale medium cellulare. Osservando le immagini si può notare come il film in PEDOT:PSS sia completamente intatto per entrambi i dispositivi sia prima che dopo l'immersione, merito del fatto che la soluzione di PEDOT:PSS presenta la stessa percentuale di reticolante, ovvero l'1%, che come visto in precedenza garantisce stabilità del film immerso in soluzione acquosa nel tempo. Nonostante ciò, nel dev4, l'oro risulta estremamente rovinato, il che potrebbe essere una possibile spiegazione per il deperimento dei canali e il rilevante aumento resistivo. Nel dev1 tutti e 4 i canali sono rimasti intatti dopo la rimozione del DMEM, mentre nel dev4, il 50% dei canali è risultato essere inutilizzabile una seconda volta, causa deperimento dei contatti in oro. Ciò può essere dovuto al fatto che il PEDOT:PSS, nel caso di dev4 situato sotto lo strato di oro, si espande all'ingresso degli ioni, rompendo il sottile strato di oro. Queste crepe, non sempre visibili come in questo caso dall'analisi al microscopio, fornirebbero una spiegazione all'aumento resistivo nei dispositivi con deposizione di PEDOT:PSS precedente a quella dell'oro.

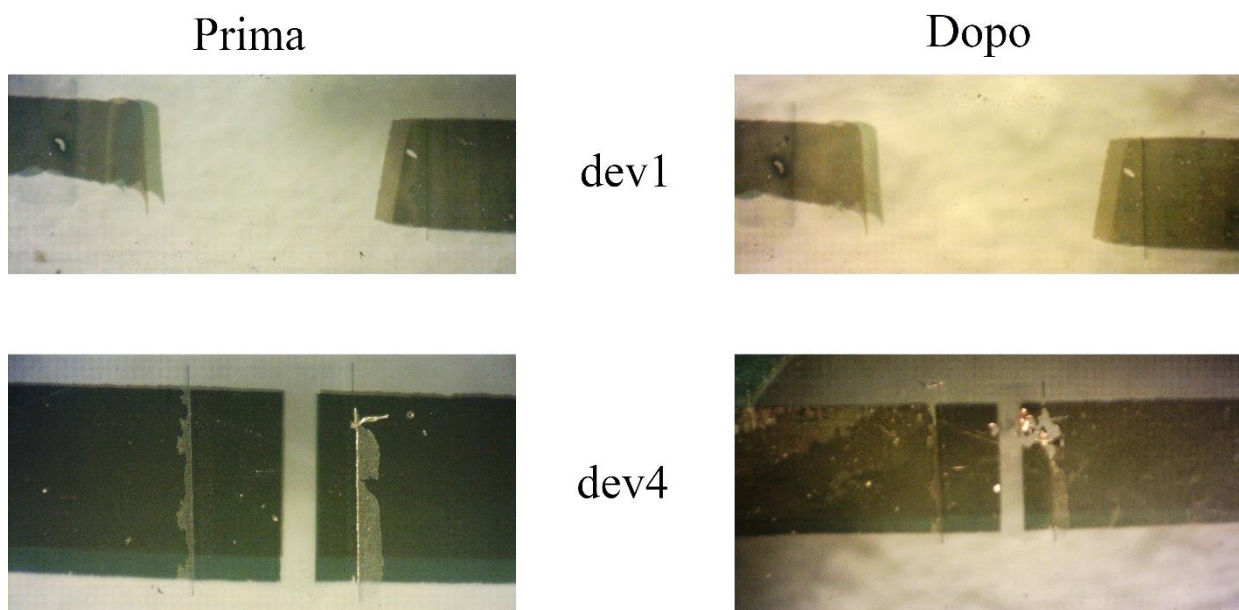


Figura 4.6: Immagini al microscopio dei canali dei dispositivi dev1, dev4 prima dell'immersione nel DMEM (sinistra) e dopo la rimozione dal DMEM (destra).

Conclusioni

La presente tesi si inserisce nell'ambito della bioelettronica organica con lo scopo di ottimizzare Transistor Elettrochimici Organici (OECTs), usati per rilevare l'integrità di tessuti cellulari, sia in termini di stabilità in un ambiente cellulare, che di prestazioni elettriche. Per fare ciò si sono valutati due parametri: da una parte si è modificata la concentrazione di reticolante (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane (GOPS) nella soluzione del polimero organico poly(3,4-etilendioossitofene):poli(stirenesulfonato acido) (PEDOT:PSS) utilizzato come canale dei transistor, dall'altra parte si è modificata la lunghezza stessa del canale attraverso una variazione della metodologia di fabbricazione dell'OECT. Prima di tutto sono stati costruiti degli OECTs con la stessa larghezza del canale (2mm) ma una percentuale variabile di reticolante (1%; 0,5%; 0,1%) nella soluzione di PEDOT:PSS. Una volta individuata la percentuale di reticolante migliore (1%), si è indagato l'effetto della geometria del transistor valutando due metodologie di fabbricazione diverse e lunghezze del canale di 2mm e 0,3mm. Per entrambi i casi sono state effettuate misure di tipo elettrico e ottico prima, durante e dopo aver immerso i dispositivi in una soluzione elettrolitica usata come medium cellulare, il Dulbecco's Modified Eagle Medium (DMEM), per un totale di 5 giorni per simulare le condizioni di utilizzo degli OECTs.

Le misure elettriche consistono in prima analisi in una misura statica valutando la variazione della resistenza nei canali nel tempo, quindi in una misura dinamica in cui posta una tensione di drain V_d fissa, viene fatta variare la tensione di gate V_g misurando la modulazione della corrente di drain I_d del canale. Se si utilizza un'ona quadra come impulso per il V_g è possibile valutare il tempo di spegnimento del transistor e il calo di corrente percentuale dello spegnimento (I%). Questi due parametri sono direttamente correlati all'integrità del tessuto cellulare. Infine le misure ottiche sono date dall'osservazione e valutazione dei cambiamenti di omogeneità e delaminazione del canale tramite un microscopio ottico.

Nel caso degli effetti del reticolante, ci si aspettava una diminuzione del valore medio della resistenza dei canali al calare della concentrazione di reticolante, ma allo stesso tempo un maggior rischio di delaminazione da parte del film in PEDOT:PSS con basso contenuto di reticolante. Entrambe le ipotesi sono state verificate, in quanto la resistenza dei canali è risultata essere direttamente proporzionale alla concentrazione di reticolante, mentre le misure ottiche hanno mostrato come dopo la rimozione dal DMEM si abbia un'interruzione del film per metà dei canali dei dispositivi, dovuta alla delaminazione del film polimerico nei casi di percentuale di reticolante allo 0,5% e allo 0,1%. Dall'analisi dinamica si è inoltre potuto osservare come i tempi di spegnimento fossero più stabili nel corso dei giorni per il dispositivo all'1% di GOPS, mentre gli altri risultavano più aleatori e variabili anche fra canali dello stesso dispositivo.

Nel caso degli effetti della geometria, ciò che ci si aspettava era una diminuzione del valore medio della resistenza al calare della lunghezza del canale e dei tempi di risposta più veloci per i transistor a canale stretto. Quello che si è osservato è invece una resistenza media maggiore negli OECTs a canale stretto, che al passare del tempo aumenta notevolmente se rapportata all'aumento di resistenza nei dispositivi a canale largo. Questo risultato inaspettato a livello elettrico è però giustificato dalle analisi ottiche evidenziando come, sebbene il film polimerico rimanga intatto nelle due tipologie di dispositivo, in quelli a canale stretto si ha una rottura e delaminazione da parte delle piste in oro, avvenuta nella metà dei canali dei dispositivi. Per quanto riguarda l'analisi dinamica i tempi di

spegnimento risultano più stabili per i dispositivi a canale largo, mentre nei dispositivi a canale stretto risultano variabili e più elevati.

In conclusione, data la necessità nello studio dell'integrità del tessuto cellulare di dispositivi con tempi di spegnimento bassi, in modo da poterne osservare l'aumento in caso di formazione di barriere cellulari, si è provato a modificare i parametri che influenzano questi tempi, come la larghezza del canale o la percentuale di reticolante. Ciò che si è ricavato è che la soluzione che vede transistor con canale di larghezza 2mm e reticolante all'1% risulta essere la più efficiente, in quanto nonostante valori di resistenza mediamente più alti rispetto alle soluzioni con reticolante inferiore all'1%, presenta tempi di spegnimento stabili per 5 giorni in condizioni vicine a quelle usate in cultura cellulare. Il lavoro futuro sarà quello di utilizzare gli OEETs così ottimizzati in esperimenti di culture cellulari per valutare la crescita e la rottura di tessuti cellulari

Bibliografia

- [1] Daniel T. Simon, Erik O. Gabrielsson, Klas Tybrandt, e Magnus Berggren, «Organic Bioelectronics: Bridging the Signaling Gap between Biology and Technology», *Chem.Rev.*, vol. 116, pagg. 13009-13041, 2016.
- [2] J. Rivnay, R. M. Owens, e G. G. Malliaras, «The Rise of Organic Bioelectronics», *Chem.Mater.*, vol.26, n. 1, pagg. 679–685, Gennaio 2014.
- [3] Alan J. Heeger. Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. *Reviews of Modern Physics*, Volume 73, July 2001
- [4] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, e A. J. Heeger, «Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x», *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, n. 16, pagg. 578–580, gen. 1977.
- [5] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lovenich, U. Merker, e K. Reuter, *PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*. CRC Press, 2010.
- [6] G. Inzelt, *Conducting Polymers-a new era in electrochemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [7] Y. Wang, «Research progress on a novel conductive polymer–poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)», *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 152, pag. 12023, mar. 2009.
- [8] J. Ouyang, Q. Xu, C.-W. Chu, Y. Yang, G. Li, e J. Shinar, «On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment», *Polymer*, vol. 45, n. 25, pagg. 8443–8450, nov. 2004.
- [9] E. Stavriniidou, P. Leleux, H. Rajaona, D. Khodagholy, J. Rivnay, M. Lindau, S. Sanaur, G. G. Malliaras, «Direct Measurement of Ion mobility in a Conducting Polymer», *Adv. Mater.*, n. 25, pagg. 4488–4493, 2013
- [10] Anna Ha^o kansson, Shaobo Han, Suhao Wang, Jun Lu, Slawomir Braun, Mats Fahlman, Magnus Berggren, Xavier Crispin, Simone Fabiano, «Effect of (3-glycidioxypropyl)trimethoxysilane (GOPS) on the Electrical Properties of PEDOT:PSS Films», *Journal Of Polymer Science*, n. 55, pagg. 814-820, Marzo 2017.
- [11] L. Kergoat, B. Piro, D. T. Simon, M. C. Pham, V. Noel, M. Berggren, «Detection of Glutamate and Acetylcholine with Organic Electrochemical Transistors Based on Conducting Polymer/Platinum Nanoparticle Composites», *Adv. Mater.*, n. 26, pagg. 5658-5664, 2014
- [12] J. Rivnay, P. Leleux, M. Ferro, M. Sessolo, A. Williamson, D. A. Koutsouras, D. Khodagholy, M. Ramuz, X. Strakosas, R. M. Owens, C. Benar, J.-M. Badiet, C. Bernard, e G. G. Malliaras, «High-performance transistors for bioelectronics through tuning of channel thickness», *Sci. Adv.*, vol. 1, n. 4, pag. e1400251, mag. 2015.

- [13] D. A. Bernards e G. G. Malliaras, «Steady-State and Transient Behavior of Organic Electrochemical Transistors», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, n. 17, pagg. 3538–3544, nov. 2007.
- [14] L. H. Jimison, S. A. Tria, D. Khodagholy, M. Gurfinkel, E. Lanzarini, A. Hama, G.G.Malliaras, e R. M.Owens, «Measurement of Barrier Tissue Integrity with an Organic Electrochemical Transistor», *Adv.Mater.*, vol. 24, n. 44, pagg. 5919–5923, nov. 2012.
- [15] Marc Ramuz, Adel Hama, Miriam Huerta, Jonathan Rivnay, Pierre Leleux, and Róisín M. Owens, «Combined Optical and Electronic Sensing of Epithelial Cells Using Planar Organic Transistors», *Adv. Mater.*, vol.26, n. 41, pagg. 7083-7090, nov. 2014.
- [16] Marc Ramuz, Kaleigh Margita, Adel Hama, Pierre Leleux, Jonathan Rivnay, Ingrid Bazin, and Róisín M. Owens, «Optimization of a Planar All-Polymer Transistor for Characterization of Barrier Tissue», *ChemPhysChem*, n. 16, pagg. 1210-1216, 2015.
- [17] P. Kumar, Z. Yi, S. Zhang, A. Sekar, F. Soavi, e F. Cicoira, «Effect of channel thickness, electrolyte ions, and dissolved oxygen on the performance of organic electrochemical transistors», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, n. 5, pag. 53303, ago. 2015.