

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Sensori elettrochimici a base di
PEDOT:PSS stampati a getto di inchiostro**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Alessandro Mengozzi

RELATORE

Chiar.ma Prof.ssa Erika Scavetta

CORRELATORI

Prof. Isacco Gualandi

Prof. Andreas Lesch

Sessione III

Dedicato a Martina

RIASSUNTO

I polimeri conduttori (CPs) sono una classe di materiali a base di Carbonio, in grado di condurre corrente elettrica, caratterizzati da proprietà metalliche in combinazione alle proprietà intrinseche dei polimeri convenzionali. Il modello strutturale del CP è costituito da un sistema di doppi legami π coniugati in catena principale (struttura polienica) i quali possono subire facilmente dopaggio reversibile raggiungendo un ampio range di conducibilità. Grazie alla loro versatilità ed alle peculiari proprietà: flessibilità meccanica, biocompatibilità, trasparenza, facilità di funzionalizzazione chimica, elevata stabilità termica hanno rivoluzionato la scienza dei materiali dando origine alla Bioelettronica Organica, la disciplina risultante dalla convergenza fra biologia ed elettronica.

Il poli (3,4-etilenediossiofene) : poli (stirenesolfonato) (PEDOT:PSS), polielettrolita complesso, in forma di film sottile rappresenta attualmente lo standard di riferimento in applicazioni riguardanti la Bioelettronica, in particolare nel campo dei sensori elettrochimici.

In questo progetto di tesi si sono sviluppati e caratterizzati due tipi di sensori elettrochimici stampati a getto di inchiostro su un substrato polimerico flessibile, il polietilentereftalato PET. La tecnologia a getto di inchiostro *Drop on Demand* (DOD) ha permesso di controllare il posizionamento di volumi di fluido dell'ordine dei picolitri con accuratezza di $\pm 25\mu\text{m}$, realizzando sensori amperometrici e transistor elettrochimici organici (OECT) *all*-PEDOT:PSS con elevata riproducibilità. I sensori sono stati impiegati per la determinazione dell'Acido Ascorbico (AA) che è attualmente considerato un importante *benchmark* nel campo dei sensori. In Voltammetria Ciclica il sensore amperometrico ha rilevato AA a potenziali minori di 0.2 V vs. SCE grazie alle proprietà elettrocatalitiche del PEDOT:PSS mentre in Cronoamperometria l'OECT ha rivelato concentrazioni di AA pari a 10 nanomolare.

Inoltre si è realizzata una nuova promettente generazione di OECTs *all-printed*, costituita da contatti metallici in Argento, di cui viene presentata la risposta preliminare.

ABSTRACT

Conductive polymers (CPs) are a class of Carbon-based materials, capable of conducting electric current, characterized by metallic properties in combination with the intrinsic properties of conventional polymers. The structural model of the CP consists of a system of double π -conjugated on the backbone (polyene structure) which can easily undergo reversible doping reaching a wide range of conductivity. Thanks to their versatility and peculiar properties (mechanical flexibility, biocompatibility, transparency, ease of chemical functionalization, high thermal stability), CPs have revolutionized the science of materials giving rise to Organic Bioelectronics, the discipline resulting from the convergence between biology and electronics. The Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) : poly (styrenesulfonate) (PEDOT: PSS), complex polyelectrolyte, in the form of a thin film, currently represents the reference standard in applications concerning Bioelectronics, in particular in the field of electrochemical sensors.

In this project, two types of electrochemical sensors ink-jet printed on a flexible polymeric substrate, the polyethylene terephthalate (PET), have been developed and characterized. The Drop on Demand (DOD) inkjet technology has allowed to control the positioning of fluid volumes of the order of picoliters with an accuracy of $\pm 25\mu\text{m}$. This resulted in the creation of amperometric sensors and organic electrochemical transistors (OECT) *all*-PEDOT: PSS with high reproducibility. The sensors have been used for the determination of Ascorbic Acid (AA) which is currently considered an important benchmark in the field of sensors. In Cyclic Voltammetry, the amperometric sensor has detected AA at potentials less than 0.2 V vs. SCE thanks to the electrocatalytic properties of the PEDOT: PSS. On the other hand, the OECT detected AA concentrations equal to 10 nanomolar in Chronoamperometry.

Furthermore, a promising new generation of *all*-printed OECTs, consisting of silver metal contacts, has been created. Preliminary results are presented.

INDICE

1	INTRODUZIONE	1
1.1	Polimeri Conduttori: sintesi, meccanismo di conduzione	1
1.2	Vantaggi e ricadute applicative nell'uso dei CPs rispetto ai semiconduttori inorganici	13
1.3	PEDOT e PEDOT:PSS	16
1.4	Applicazioni del PEDOT:PSS	22
1.5	Proprietà dei film sottili di PEDOT:PSS	23
1.6	Metodi di deposizione del film sottile	25
1.6.1	Tecniche principali	26
1.7	Inkjet Printing (IP)	27
1.8	Sensori elettrochimici a base di PEDOT:PSS	35
1.9	Bioelettronica Organica: Transistor Elettrochimici Organici (OECS)	37
2.1	OECS: principi operativi	38
2.2	Modello	39
2.2.1	Circuito ionico ed elettronico	40
2.3	Sensori chimici di PEDOT:PSS	41
2.3.1	Determinazione di Acido Ascorbico	44
2.3.2	Influenza della geometria	47
2	SCOPO	50
3	MATERIALI E METODI	51
3.1	Strumentazioni	51
3.2	Reagenti e procedure sperimentali	53
3.2.1	Reagenti e materiali	53
3.2.2	Inchiostri per la stampa a getto di inchiostro	53
3.2.3	Substrati per la stampa	54
3.2.4	Procedura di stampa inkjet	54
3.2.5	Tecniche di caratterizzazione superficiale dei dispositivi	59
3.2.6	Stima del diametro delle gocce	59
3.2.7	Stima dello spessore di film stampato	59

3.2.8	Realizzazione dei contatti elettrici e principali geometrie studiate.....	60
3.2.9	Caratterizzazione elettrochimica	62
3.2.9.1	Misure in Voltammetria Ciclica	62
3.2.9.2	Calcolo del grado di doping elettrochimico per ogni valore di potenziale applicato ..	62
3.2.9.3	Calcolo della concentrazione stimata di siti attivi	63
3.2.9.4	Calcolo della capacità volumetrica	63
3.2.9.5	Studio della conducibilità del PEDOT:PSS in funzione dello stato redox del film ...	63
3.2.10	Caratterizzazione degli OECTs	64
3.2.11	Determinazione di Acido Ascorbico	65
4	RISULTATI E DISCUSSIONE	66
4.1	Caratterizzazione superficiale del PEDOT:PSS stampato	66
4.1.2	Stima dello spessore di film stampato	67
4.2	Caratterizzazione elettrochimica del film di PEDOT:PSS	68
4.2.1	Verifica del comportamento elettrochimico in due intervalli di potenziale	68
4.2.2	Verifica del comportamento capacitivo	71
4.2.3	Calcolo del grado di doping elettrochimico per ogni valore di potenziale applicato ..	71
4.2.4	Stima della Capacità volumetrica	73
4.2.5	Caratterizzazione elettrochimica del film di PEDOT:PSS sugli OECTs <i>all</i> -PEDOT:PSS	74
4.2.5.1	Studio della conducibilità elettrica del PEDOT:PSS in funzione del potenziale	74
4.3	Verifica delle proprietà elettrocatalitiche del film di PEDOT:PSS	78
4.3.1	Risposta amperometrica all'Acido Ascorbico	78
4.4	Caratterizzazione degli OECTs <i>all</i> -PEDOT:PSS	80
4.4.1	Curve caratteristiche	80
4.4.2	Curve Trans-caratteristiche	81
4.4.3	Calcolo della Transconduttanza	84
4.5	OECT <i>all</i> -PEDOT:PSS come sensore	85
4.5.1	Risposta in Cronoamperometria all'Acido Ascorbico	85
4.5.2	Rette di calibrazione e sensibilità	91
4.5.3	Performance degli OECTs	92

4.6	Verso OECTs interamente stampati a getto di inchiostro a base di Ag, PEDOT:PSS e film dielettrico – risposta preliminare	94
4.6.1	Procedura di stampa Inkjet per l'OECTs con bracci in Argento	94
4.6.2	Caratterizzazione superficiale dei nuovi OECTs	97
4.6.3	Curve caratteristiche	98
4.6.4	Curva Trans-caratteristica	99
4.6.5	Misure di resistività Source - Drain.....	101
4.6.6	Calcolo della Trans-conduttanza	101
5	CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE	102
5.1	Raffronto dei dati sperimentali ottenuti con OECTs <i>all</i> -PEDOT:PSS con la letteratura scientifica	102
6	BIBLIOGRAFIA	105
7	RINGRAZIAMENTI	113

Introduzione

1.1 Polimeri Conduttori: sintesi, meccanismo di conduzione

La prima polimerizzazione dell'acetilene è stata riportata da Giulio Natta nel 1958¹. Il poliacetilene (PAC) ottenuto, sotto forma di polvere insolubile e infusibile, era caratterizzato da una scarsa processabilità a causa dell'alto peso molecolare. Il metodo convenzionale di sintesi prevedeva il gorgogliamento di gas di acetilene in una soluzione di catalizzatore sotto agitazione².

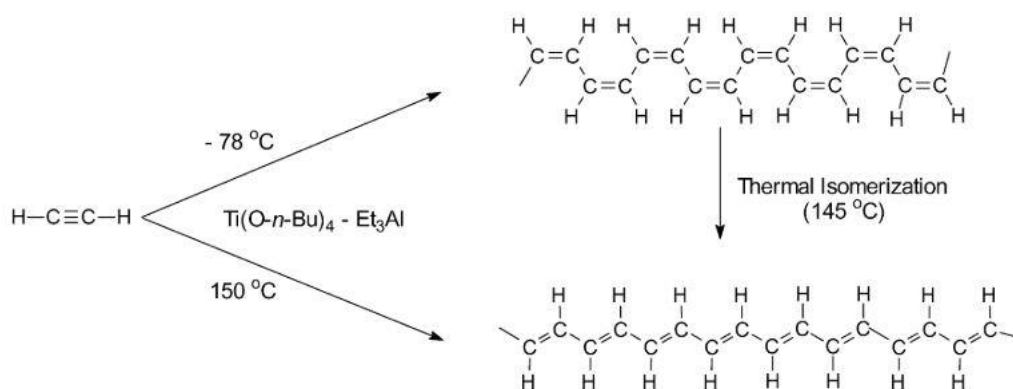


Fig. 1 : Polimerizzazione dell'acetilene con catalizzatore Ziegler-Natta. Adattato da³.

Nel 1974, T. Ito, H. Shirakawa e S. Ikeda,⁴ sintetizzarono direttamente poliacetilene in forma di film sottile a causa di un errore fortuito. Per riprodurre l'errore condussero una serie di esperimenti e compresero di aver utilizzato concentrazioni di catalizzatore Ziegler-Natta circa cento volte maggiori rispetto a quelle convenzionalmente utilizzate. Il catalizzatore utilizzato, $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_4-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$, solubile in solventi organici, permetteva di ottenere una soluzione omogenea, al contrario della maggior parte dei catalizzatori Ziegler-Natta che formano precipitati con l'ottenimento di soluzioni eterogenee. La variazione di colore sulla superficie quiescente della soluzione catalitica confermava l'avvenuta formazione del film. Il film cristallino, osservato al microscopio elettronico a trasmissione, era costituito da struttura fibrillare. La formazione dei due isomeri geometrici, *trans* e *cis*, dipendeva fortemente dalla temperatura di polimerizzazione. A temperature più elevate si otteneva l'isomero termodinamicamente più stabile, il *trans* e viceversa. L'analisi degli spettri IR indicava la

configurazione dei doppi legami². Dal punto di vista delle proprietà elettriche il film è un materiale semiconduttore, in particolare l'isomero trans era caratterizzato da maggiore conduttività rispetto al cis.

Nel 1977⁵ Shirakawa osservò che gli spettri IR dei film di PAc esposti a vapori di bromo o di iodio evidenziavano una notevole diminuzione della trasmittanza che tornava ad aumentare dopo completa alogenazione del polimero, fatto che suggerì la presenza di inusuali proprietà elettroniche per questo prodotto. L'alogenazione parziale con iodio è rappresentata dallo schema di reazione sottostante:

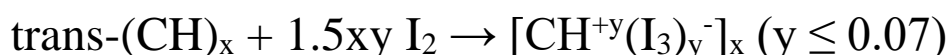


Fig. 2: Reazione di alogenazione parziale del film di trans-poliacetilene . Adattato da⁶

Se condotta in condizioni di leggero vuoto, avviene la parziale ossidazione del sistema π sulla catena principale del film di trans poliacetilene con conseguente aumento della conduttività elettrica del polimero di oltre sette ordini di grandezza, a temperatura ambiente, come riportato in Figura 3.

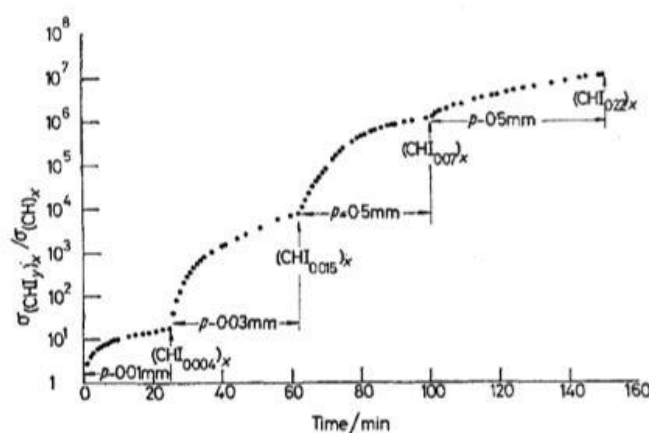


Fig. 3 Conduttività in funzione del tempo per un film di trans-poliacetilene esposto a vapori di Iodio a valori di pressione fissati⁵.

Alla temperatura di 298 Kelvin, il film di trans-poliacetilene mostrava un valore di conduttività dell'ordine di $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Dopo alogenazione, con composizione definita, $(\text{CHI}_{0.22})_x$, il valore di conduttività massimo, risultava circa pari a $160 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, il più elevato mai osservato per un polimero organico covalente. L'aggiunta elettrofila ammette la formazione di un intermedio nel quale sono possibili diverse strutture di risonanza, in cui la carica positiva tende a *shiftare*

lungo la catena carboniosa. Il carbocatione prende il nome di solitone positivo. Nel corso della tesi si constaterà che esso agisce come trasportatore di carica nel meccanismo di conduzione elettrica². L'esposizione di poliacetilene-film a vapori ossidanti di alogeno molecolare aveva permesso di aumentare drasticamente la conduttività elettrica. Da misure IR si è ricavato che per concentrazioni di dopante minori dell' 1% si verificava transizione isolante-metallo⁷. Il PA_C, a differenza di tutti i polimeri conduttori presenta uno stato fondamentale degenere, ovvero due strutture di risonanza isoenergetiche. Il passaggio da una forma all'altra è descritto dal parametro di dimerizzazione (u), definito dalla differenza fra le distanze (d) di legame Carbonio-Carbonio:

$$u = d_{C-C} - d_{C=C}$$

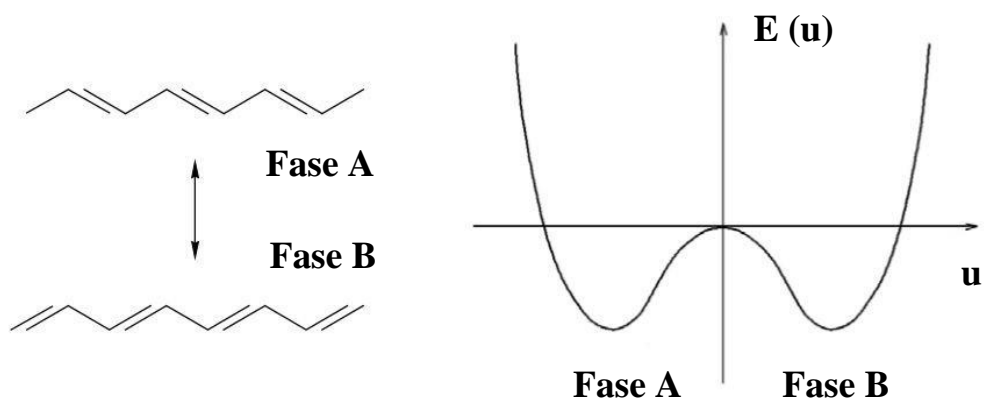


Fig. 4: Diagramma energetico delle strutture di risonanza del PA_C.

Al contrario, i polimeri conduttori ciclici presentano stato fondamentale non degenere, ovvero due strutture di risonanza, aromatica e chinoide, a diversa energia.

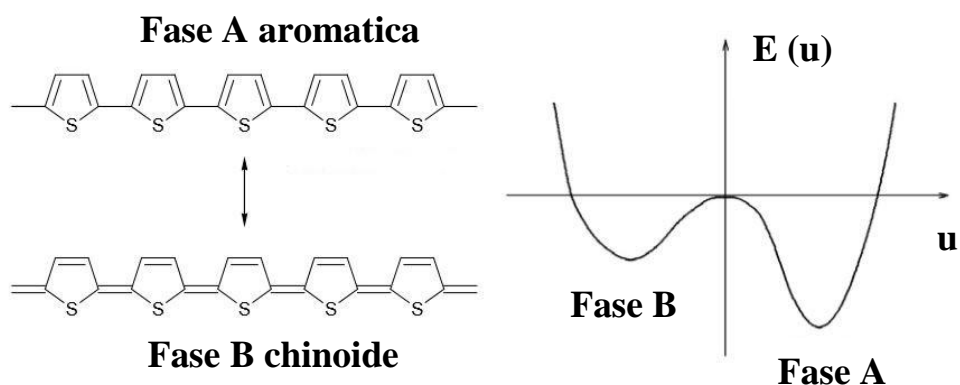


Fig. 5: Diagramma energetico delle strutture di risonanza di un polimero ciclico (politiofene).

Tuttavia, il poliacetilene dopato presentava delle significative limitazioni, come l'elevata instabilità in aria e la scarsa processabilità. Dal 1980, la classe dei polimeri conduttori ciclici ricevette particolare attenzione per l'impiego in molteplici applicazioni⁸.

Fra i vantaggi, vi sono facilità di sintesi, buona stabilità termica dovuta all'aromaticità e alta conduttività.

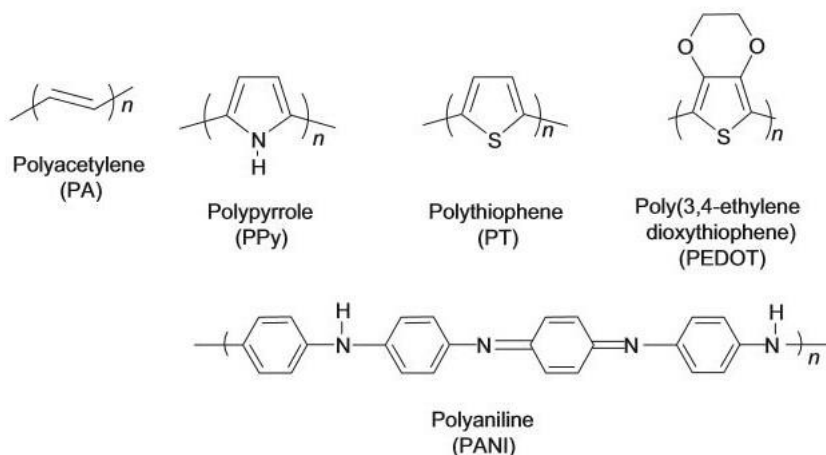


Fig. 6 Strutture chimiche di comuni polimeri conduttori CPs: poliacetilene, polipirrolo, politiofene, poli(3,4-etilendiossitiufene) e polianilina.

Nel 2000 è stato assegnato il Premio Nobel per la Chimica a Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid ed Alan Heeger per la scoperta e lo sviluppo di polimeri conduttori. La scoperta risale al 1977⁵, anno in cui pubblicarono l'articolo scientifico dal titolo: "SYNTHESIS OF ELECTRICALLY CONDUCTING ORGANIC POLYMERS: HALOGEN DERIVATIVES OF POLYACETYLENE, $(CH)_x$ " sul *Journal of the Chemical Society*. L'articolo si conclude riportando testualmente: "Noi crediamo che gli alogenuri di Poliacetilene possano essere i precursori di una nuova classe di polimeri organici con proprietà elettriche variabili, in modo controllato, in un ampio range di dopaggio chimico"⁵.

Shirakawa et al. segnarono l'inizio della nuova era dell'Elettronica Organica.

In generale, un polimero costituito da una catena principale carboniosa presenta proprietà elettriche comparabili ad un materiale isolante mentre i polimeri conduttori (CPs) sono materiali plastici in grado di condurre corrente elettrica⁹ combinando le proprietà elettriche ed ottiche di un metallo o di un semiconduttore, mantenendo proprietà meccaniche intrinseche di un

polimero convenzionale: processabilità, bassa densità, flessibilità e filmabilità ¹⁰. Il CP viene definito “metallo sintetico”⁶.

I polimeri conduttori CPs si suddividono in due classi principali:

- polimeri estrinsecamente conduttori (ECPs): materiali compositi costituiti da una matrice polimerica non conduttiva, additivata da materiali elettricamente conduttivi, quali carbon black, particelle o fibre metalliche;
- polimeri intrinsecamente conduttori (ICPs)⁹: macromolecole aventi doppi legami coniugati (struttura polienica), lungo la catena principale che, in presenza di dopanti, specie chimiche elettron accettrici o donatrici, subiscono reazioni di ossidazione o riduzione con conseguente formazione di cariche positive o negative, responsabili dell’aumento di conduttività elettrica, comparabile a quella di specie metalliche.

In questo lavoro di tesi saranno studiate e approfondite esclusivamente tematiche inerenti polimeri intrinsecamente conduttori (ICPs), per questo motivo, con il termine generico di polimero conduttore, nel prosieguo della tesi si farà esclusivo riferimento alla classe degli ICPs.

Sintesi

I polimeri conduttori possono essere sintetizzati con metodi ossidativi, per via chimica o elettrochimica per mezzo di polimerizzazioni a catena. La scelta del metodo sarà dipendente dalla natura del prodotto, dalle proprietà bulk e dalle caratteristiche superficiali desiderate oltre che dall’applicazione finale nel quale si prevede l’utilizzo.

Si riportano in tabella 1 le principali differenze fra i due metodi di sintesi, chimica ed elettrochimica.

METODO DI SINTESI	Prodotti bulk	Film sottili	Sintesi semplici	Sintesi e dopaggio simultaneo ¹¹	Immobilizzazione di molecole nel CP	Post-funzionalizzazione covalente
Chimica	✓	✗	✗	✗	✗	✓
Elettrochimica	✗	✓	✓	✓	✓	✗

Tab. 1 Comparazione fra polimerizzazione chimica ed elettrochimica dei CP_s. Adattato da¹².

Chimicamente è possibile ottenere diverse tipologie di polimeri poiché si sono sviluppate nel tempo molteplici vie sintetiche. Tipicamente si ottengono prodotti bulk, facilmente funzionalizzabili, per questo motivo la via chimica risulta particolarmente adatta alla produzione su larga scala.

Attraverso l'utilizzo di tecniche di elettrosintesi si ottengono polimeri conduttori in forma di film sottile, caratterizzati da elevata omogeneità e con conduttività notevolmente maggiore rispetto a quella ottenibile per via chimica¹³. Fra i vantaggi, vi sono l'alta efficienza e la semplicità nell'esecuzione della procedura. La tecnica è stata ampiamente impiegata per funzionalizzare superfici elettrodiche.

La sintesi chimica prevede polimerizzazione cationica dei monomeri con acidi di Lewis (FeCl_3) come iniziatori, oppure polimerizzazione radicalica con iniziatori redox inorganici quale ad esempio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ in presenza di un agente chimico (erroneamente chiamato agente dopante¹⁴), il cui contro-ione bilancerà la carica del polimero ottenuto in forma cationica. Nel primo caso sono richieste particolari condizioni operative: mezzo di reazione anidro in cui l'ossidante sia insolubile in modo da mantenere attive le lacune di coordinazione, forte eccesso di ossidante e atmosfera inerte. Se i polimeri ottenuti sono solubili possono essere purificati (ad

esempio per rimuovere il Fe^{3+}) attraverso dissoluzione e consecutiva ri-precipitazione¹⁵ e successivamente dopati chimicamente.

La prima sintesi elettrochimica risale al 1862 e riguarda la formazione di polianilina per ossidazione anodica¹⁶. Attualmente vi sono tre tecniche di elettrosintesi: (1) potenziostatiche, (2) galvanostatiche, (3) potenziodinamiche. Dalla scelta della tecnica di elettrosintesi dipenderanno le proprietà fisico-chimiche del film polimerico ottenuto. In caso di sintesi potenziostatica, le variabili chiave riguardano il valore di potenziale da applicare e il tempo, dalla prima variabile dipende la densità di corrente che fluisce. Nel caso di sintesi galvanostatica, la variabile chiave è il valore di corrente applicato, scelto opportunamente in modo tale da promuovere l'ossidazione del monomero evitando il raggiungimento di potenziali ai quali si verifica la sovraossidazione del film polimerico depositato. In condizioni di sintesi potenziodinamica, il ruolo chiave è assegnato ai parametri che definiscono la forma d'onda del potenziale, in particolare, al limite superiore ed inferiore del range di potenziale. Si utilizza una tecnica elettroanalitica di interfaccia, dinamica e a potenziale controllato, la Voltammetria Ciclica. Essa richiede l'impiego di una cella con configurazione a tre elettrodi, costituita da un elettrodo di lavoro (WE), un contro-elettrodo (CE) ed un elettrodo di riferimento (RE) immersi in una soluzione contenente monomero, opportuno solvente ed elettrolita di supporto, con funzione di dopante. Prevede l'applicazione di una opportuna scansione di potenziale triangolare all'elettrodo di lavoro. Al raggiungimento del valore di potenziale ossidativo della specie di interesse, sulla superficie elettrodica, i monomeri presenti subiranno ossidazione formando radical cationi, i quali reagiranno con altri radical cationi o con altri monomeri formando oligomeri, dando luogo alla conseguente crescita della catena, fino all'ottenimento, per precipitazione di un polimero insolubile.

I processi di elettropolimerizzazione possono essere studiati, seguendo la crescita del film polimerico, effettuando misure in situ con un microscopio a forza atomica¹⁷, con spettroelettrochimica¹⁸ UV-vis o attraverso elettrogravimetria.

Si riporta in figura 7 il meccanismo di polimerizzazione elettrochimica di un generico eterociclo.

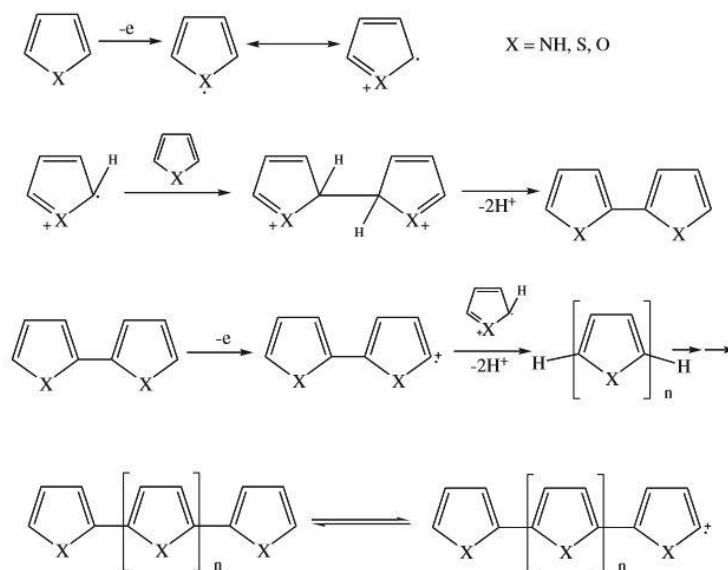


Fig. 7 Meccanismo di polimerizzazione per via elettrochimica di un eterociclo. X = NH, S o O.

Adattato da¹⁹

In figura 8 viene riportato a titolo di esempio il voltammogramma registrato durante l'elettrodeposizione di un film di polianilina su un elettrodo di platino.

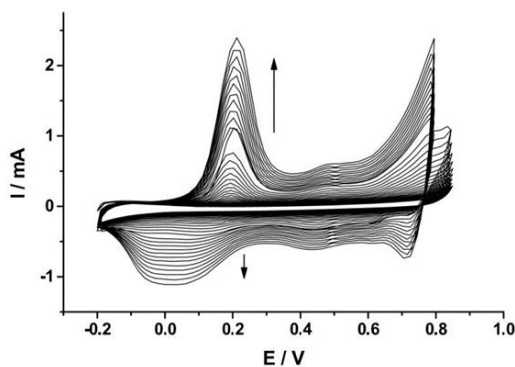


Fig. 8 Elettropolimerizzazione di anilina in Voltammetria Ciclica su elettrodo di Platino. Velocità di scansione 100 mV s^{-1} . Composizione della soluzione: 0.2 mol dm^{-3} anilina in 1 mol dm^{-3} acido p-toluensolfonico. Adattato da²⁰.

Caratterizzazione e proprietà del film elettrodepositato

La caratterizzazione del film è necessaria per ottimizzare le performance del materiale finalizzandole all'applicazione finale. A questo scopo, è importante definire la natura

dell'interfaccia film sottile/substrato²¹. Essa dipende da una combinazione unica di fattori sperimentali in grado di produrre la struttura con le proprietà superficiali e morfologiche desiderate.

La morfologia del film (grado di compattezza o di rigonfiamento), dipende dalla composizione della soluzione, dal tipo di controione presente e dall'effetto plastificante esercitato dalle molecole di solvente. A parità di potenziale elettrochimico e di pH in soluzione, all'aumentare delle dimensioni dell'anione, si ha un effetto di stabilizzazione dovuto alla minor formazione di oligomeri cationici che diffondono dalla superficie all'interno della soluzione, in quanto diminuisce la solubilità dei sali ed aumenta la compattezza del film polimerizzato²². Le proprietà del film elettrodepositato dipendono fortemente dai primi strati adsorbiti di macromolecole.

L'elettrochimica ha giocato un ruolo significativo nella sintesi e caratterizzazione dei polimeri conduttori²⁰.

La polimerizzazione elettrochimica è preferibile per applicazioni che sfruttano film sottili attraverso la funzionalizzazione di superfici, come nel caso di elettrodi o di sensori, in quanto il controllo del potenziale elettrochimico garantisce elevata qualità del film e deposizione controllata a livello spaziale²⁰

Meccanismi di conduzione

La conducibilità (σ) misura la conduzione elettrica, dipende dalla capacità di un materiale di far fluire corrente. L'unità del Sistema Internazionale è il siemens m^{-1} ($S m^{-1} = \Omega^{-1} m^{-1} = A V^{-1}$).

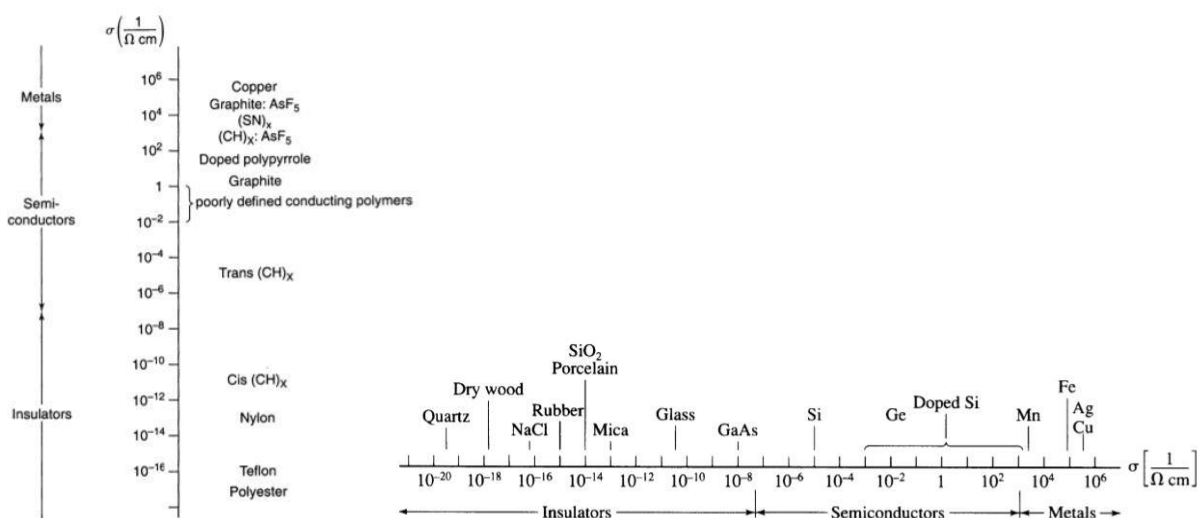


Fig. 9 Range di conducibilità per metalli, semiconduttori ed isolanti. Adattato da²³.

La catena principale del PAC, modello di riferimento dei polimeri conduttori, è caratterizzata dall'alternanza di singoli e doppi legami fra gli atomi di Carbonio. I legami π , da cui dipende la delocalizzazione elettronica lungo lo scheletro carbonioso, permettono la mobilità di carica. Tuttavia, polimeri coniugati allo stato neutro mostrano valori di conducibilità nel range degli isolanti.

La conducibilità nei semiconduttori aumenta esponenzialmente all'aumentare della temperatura mentre nei metalli la conduttività diminuisce all'aumentare della temperatura. La maggior parte dei polimeri conduttori presenta una dipendenza conduttività-temperatura analoga ai semiconduttori²³ poichè il processo di mobilità di carica, definito "hopping", è termicamente favorito. Il fenomeno della conducibilità elettrica nei polimeri può essere spiegato tramite il modello di "struttura a bande" sviluppato dalla fisica dello stato solido. I polimeri conduttori sono polimeri coniugati, in cui ogni atomo di Carbonio, ibridizzato sp^2 forma tre legami σ , ed un sistema π derivante dalla sovrapposizione di un orbitale p_z con il rispettivo orbitale del Carbonio adiacente. Il sistema di orbitali risultante è costituito da orbitali π di legame e orbitali π^* di antilegame che agiscono rispettivamente come banda di valenza e banda di conduzione. La differenza in energia fra l'orbitale a più alta energia occupato dagli elettroni (HOMO) e l'orbitale a più bassa energia non occupato, (LUMO) si definisce Energy gap (E_{GAP}) e si misura in eV. Dalla relazione di Einstein, $E = h \nu = h c \lambda^{-1}$ (in cui E è l'energia della radiazione elettromagnetica, h è la costante di Planck, ν è la frequenza della radiazione, c è la velocità della luce nel vuoto, λ è la lunghezza d'onda della radiazione), è possibile individuare l'opportuna lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica in grado di fornire energia al sistema molecolare per promuovere un elettrone realizzando transizione HOMO-LUMO. Un esperimento elementare di spettroscopia elettronica nella regione dello spettro UV-Vis permette di misurare E_{GAP} . Per polimeri saturi il gap energetico è molto elevato, per il polipropilene vergine, la letteratura riporta 4.12 eV²⁴.

Di seguito viene riportato in figura 10 l'andamento dell' E_{GAP} all'aumentare della lunghezza di coniugazione, in analogia a quanto avviene in un processo di polimerizzazione in cui aumentano progressivamente le unità ripetenti.

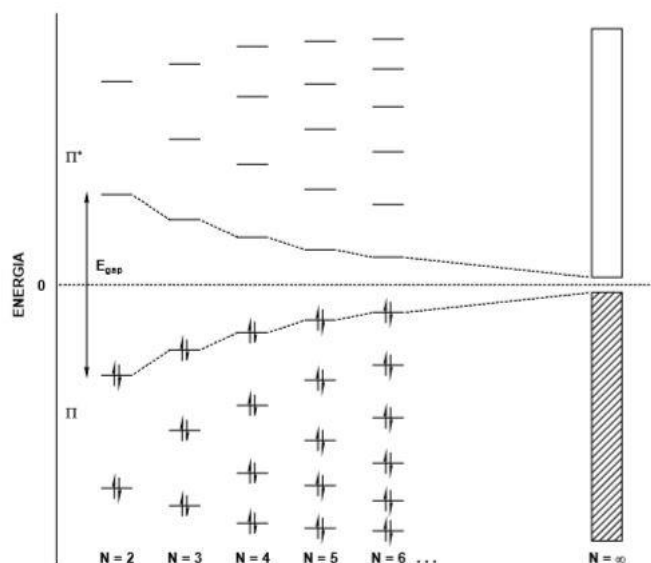


Fig. 10 Andamento dell' Energy gap all'aumentare della lunghezza di coniugazione. Adattato da²⁵

Oltre al tipo di polimero conduttore, alcuni fattori influenzano l'Energy gap e la conduttività: la natura del dopante, la percentuale di doping, in termini grado di ossidazione o riduzione, il metodo di sintesi e la temperatura⁸.

Il dopaggio può essere effettuato per via chimica o elettrochimica; tuttavia durante la sintesi elettrochimica il dopaggio si verifica durante la polimerizzazione perché il potenziale di ossidazione utile per dopare il polimero è più basso rispetto al valore richiesto per polimerizzare. Dalla natura chimica del controione dipende non solo l'elettroattività ma anche le proprietà strutturali bulk e di superficie. Controioni di piccole dimensioni possono modulare la conduttività elettrica e le proprietà superficiali, mentre controioni di elevate dimensioni possono cambiare la densità del polimero ed incidere radicalmente sulle caratteristiche superficiali e le proprietà fisiche.

Il dopaggio di semiconduttori inorganici consiste nell'inserimento di un atomo neutro, estraneo, all'interno del reticolo cristallino²⁶ ospite, esso induce variazione della struttura elettronica per formazione di siti elettron-ricchi o elettron-deficienti. Mentre il dopaggio di polimeri conduttori implica il trasferimento di carica. Consiste in una reazione Redox reversibile, di ossidazione, per aggiunta di un elettrone accettore (I_2 , AsF_5 , H_2SO_4 , etc.) considerato (p-doping), o riduzione, (n-doping), per aggiunta di un elettrone donatore (metalli alcalini, etc.). In entrambi i casi si

ottiene conversione del polimero neutro in complesso ionico. Nel primo caso, il polimero è in forma cationica e l'agente ossidante in forma ridotta come controione. Nel secondo caso, il polimero è in forma anionica e l'agente riducente in forma ossidata come controione.

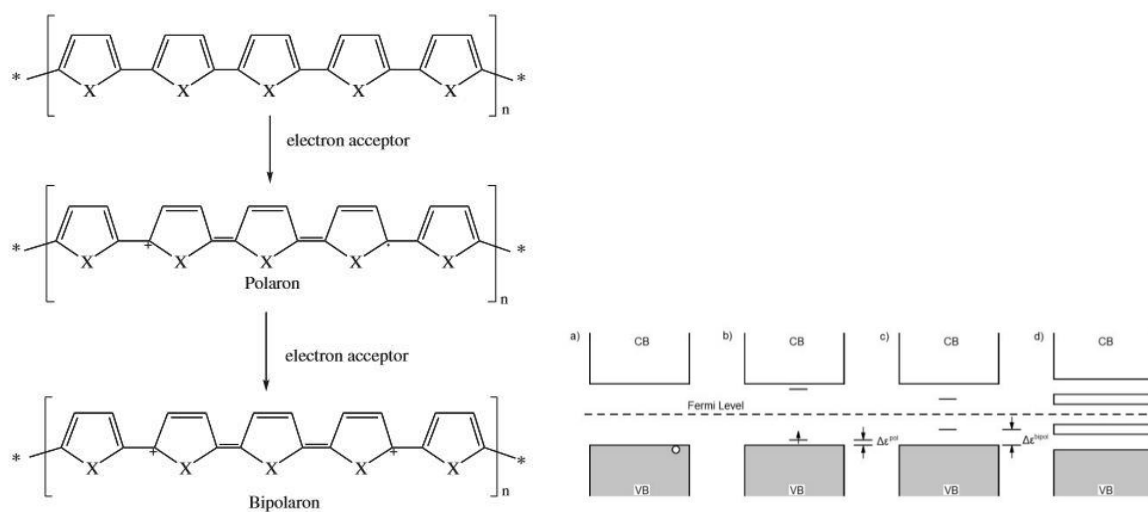


Fig. 11 Processo di p-doping per un polimero eterociclico, X = S, N, o O. Adattato da¹⁹. Fig. 7 Struttura a bande per: (a) lacuna delocalizzata; (b) polarone; (c) bipolarone; (d) bipolarone ad elevato drogaggio.

Adattato da²⁷

La struttura elettronica di un CP può essere descritta da un modello costituito da un sistema π delocalizzato accoppiato ad una distorsione della catena principale del polimero.

Con la rimozione di un elettrone dal sistema polimerico eterociclico, mediante l'azione di un agente ossidante (p-doping) si forma un polarone, un radical catione, che introduce nel gap energetico uno stato di legame ed uno di antilegame. La formazione del polarone rappresenta la transizione da struttura aromatica a chinoide (Fig. 5). Aumentando il livello di drogaggio si forma un bipolarone, un dicatione. Nonostante la sua formazione comporti elevata distorsione del reticolo¹⁰(rilassamento geometrico delle lunghezze di legame), risulta energeticamente favorita rispetto alla formazione di due polaroni²⁸ che comporterebbe repulsione elettrostatica tra cariche dello stesso segno. L'elevata deformazione, derivante dalla presenza del bipolarone, determina un ulteriore innalzamento del livello di non legame oltre la banda di valenza. All'aumentare del drogaggio emergono nuovi e numerosi livelli dalla banda π con la conseguente formazione di una nuova banda a maggiore energia che permette di diminuire E_{GAP} . Spettri Raman²⁹ o IR in riflettanza forniscono informazioni sugli stati elettronici vicini a E_{GAP} e sull'evoluzione del sistema durante la transizione isolante-metallo¹⁰.

Un polimero conduttore semicristallino è caratterizzato da un meccanismo di conduzione complesso. Il grado di cristallinità dipende dalla lunghezza della catena principale, dalla regioregolarità testa-coda, dal peso molecolare, e dalle condizioni di cristallizzazione. La conduttività e il meccanismo di conduzione dipendono da questi parametri. Nella regione cristallina la conduzione di corrente dipende dal trasporto intra-catena e inter-catena mentre nelle regioni amorfe i meccanismi di conduzione sono due: hopping e tunneling³⁰. In generale, la conduttività aumenta all'aumentare del grado di cristallinità e dell'orientazione molecolare delle catene principali³¹.

All'interno di cristalliti il trasporto di carica è veloce e la mobilità locale è elevata. Mentre in regioni amorfe (domini non ordinati) il trasporto di carica di tipo "hopping" è più veloce intra-catena rispetto all'inter-catena. In generale, le regioni amorfe creano discontinuità fra i domini cristallini³², come delle barriere che oppongono resistenza al trasporto di carica come descritto in letteratura dal Modello Eterogeneo³³.

In generale, l'aumento di conduttività è determinato da tutti i fattori che favoriscono il trasporto di carica, inter-catena e intra-catena. La formazione di portatori di carica in un polimero neutro può essere promossa per via termica, per foto-eccitazione o in seguito a funzionalizzazione chimica (inserzione di gruppi funzionali).

1.2 Vantaggi e ricadute applicative nell'uso dei CPs rispetto ai semiconduttori inorganici

La scoperta dei polimeri conduttori ha rivoluzionato la scienza dei materiali, in particolare ha avuto un impatto decisivo nel campo dell'elettronica, dando origine all'Elettronica Organica.

Di seguito si riportano due grafici allo scopo di inquadrare l'Elettronica Organica per meglio comprendere il suo sviluppo in termini di ricerca scientifica (Fig. 12) e le attuali ricadute applicative in campo industriale (Fig. 13).

In figura 12 si riporta il grafico con il numero di pubblicazioni per anno riguardanti l'Elettronica Organica. Dall'anno 2014 al 2019 si registrano più di quattrocento pubblicazioni per anno a conferma dell'intensa attività di ricerca scientifica.

Mentre in figura 13 si riporta un diagramma circolare di IDTechEx in cui si pone in evidenza il volume di affari mondiale per l'anno 2019 riguardante l'industria dell'elettronica organica flessibile.

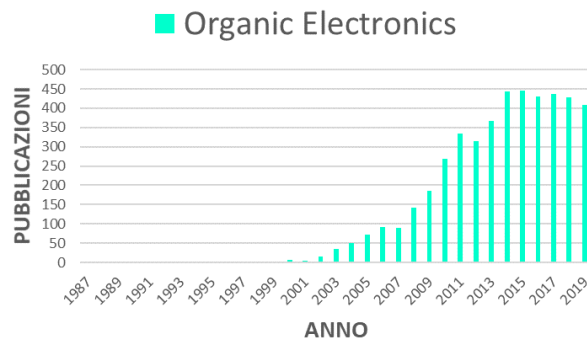


Fig. 12 Pubblicazioni per anno dal 1987 al 2019 su Organic Electronics tratto dal Database di Scopus®.

Dall'osservazione della figura 13 risulta che circa il 10% del volume totale di affari riguarda i sensori stampati.

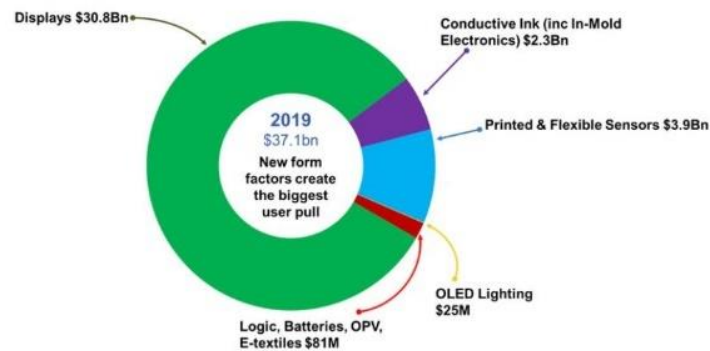


Fig. 13 Volume di affari mondiale per l'anno 2019 dell'industria elettronica organica flessibile pubblicato da IDTechEx.

Una stima di IDTechEx del 2019 afferma che il mercato dell'elettronica organica nel 2020 raggiungerà 40 bilioni di dollari e nel 2030 circa 74 bilioni di dollari.

(1 bilione = 10^{12} mentre 1 miliardo = 10^9).

Lo sviluppo dell'Elettronica Organica ha richiesto un approccio multidisciplinare in virtù delle enormi potenzialità offerte dai nuovi materiali. Grazie alla sinergia fra chimica, fisica e ingegneria si stanno sviluppando nuovi materiali organici, CPs, che stanno cambiando il modo di interagire della società nei confronti della tecnologia. Materiali caratterizzati da proprietà uniche non replicabili dall'utilizzo di semiconduttori inorganici come il Silicio³⁴, che permettono inoltre di produrre dispositivi elettronici su larga scala.

Lo sviluppo dei polimeri conduttori e l'impatto che essi hanno generato in termini applicativi nel campo dell'Elettronica Organica è principalmente dovuto alle seguenti proprietà:

- facilità di sintesi e alta processabilità;
- facilità di funzionalizzazione chimica per inserimento di sostituenti o gruppi in catena laterale per modulare le proprietà elettroniche o meccaniche;
- bassa densità (leggerezza);
- stabilità chimica.

I polimeri conduttori, inoltre, a differenza dei tradizionali semiconduttori inorganici, possono essere utilizzati in campo biologico³⁵. I CPs sono caratterizzati da una natura soft, mostrano elevata flessibilità la quale permette un buon matching meccanico con gli elementi biologici conferendo elevata compatibilità. Tale vantaggio risiede chimicamente nelle interazioni elettrostatiche deboli fra le catene macromolecolari le quali inoltre favoriscono il trasporto ionico in soluzione, creando una interfaccia diretta con gli elementi biologici. Mentre i semiconduttori inorganici in soluzione formano uno strato di ossido che agisce come barriera fisica fra gli ioni dell'elettrolita e gli atomi del reticolo. Rispetto ai CPs sono caratterizzati da una natura hard a causa dei reticoli cristallini in cui gli atomi sono legati covalentemente formando strutture rigide. Il dopaggio di un CP influenza le proprietà elettriche, meccaniche ed ottiche conferendo al polimero elevata versatilità; essa ne permette l'impiego in molteplici applicazioni, fra cui muscoli artificiali in cui si sfrutta la variazione dimensionale del film causata dal rilascio e dall'assorbimento di ioni.

In applicazioni biologiche i CPs sono utilizzati in vari settori:

- ingegneria tissutale come scaffold, contenenti elementi che favoriscono la rigenerazione tissutale;
- ambito biomedico come elettrodi impiantabili, per la registrazione dell'attività neuronale o per stimolare i neuroni; come attuatori, muscoli artificiali in grado di fornire lavoro meccanico;

come biosensori, dispositivi integrati contenenti un trasduttore elettrico ed una molecola bioattiva per la rilevazione di un analita di interesse;

- drug delivery come dispositivi per l'immagazzinamento ed il rilascio controllato di principi attivi.

1.3 PEDOT e PEDOT:PSS

La prima citazione letteraria sul politiofene (PT) come potenziale polimero conduttore risale al 1967, pubblicata da A. G. Davies e colleghi³⁶. Lo studio tratta la polimerizzazione di eterocicli con una reazione catalizzata. Tuttavia, il polimero ottenuto decomponeva anche a basse temperature. Per questo motivo, la prima osservazione sulla conduttività elettrica del PT è relativa al 1982³⁷. Tourillon e Garnier riportarono di una elettropolimerizzazione di tiofene su un elettrodo di Platino in acetonitrile con perclorato. Il politiofene raggiunse un valore di conduttività massimo pari a circa $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, questo risultato segnò l'inizio di una nuova era per la chimica dei politiofeni che in pochi anni divenne la più importante classe di polimeri conduttori.

Il politiofene (PT) ha una bassa stabilità all'ossigeno e all'acqua, inoltre possiede una scarsa processabilità.

Allo scopo di stabilizzare il sistema π si sono sintetizzati PT derivati, sostituendo la posizione-3 dell'anello con gruppi alchilici e alcossi¹¹.

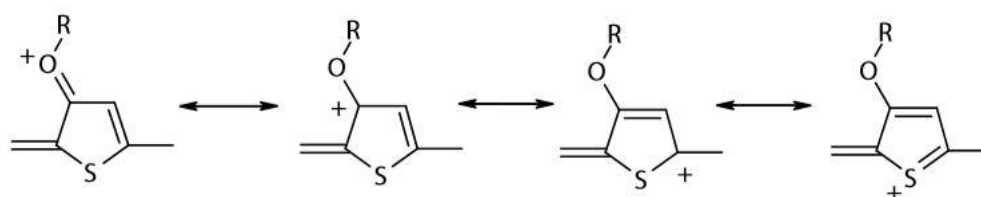


Fig. 14 Forme mesomere (solitone positivo) del politiofene mono-sostituito in posizione 3 con gruppo alcossi.

La stabilizzazione è resa possibile grazie all'introduzione di sostituenti elettrondonatori (aventi eteroatomi, di N o O), i quali donano densità elettronica all'anello aumentando le forme di mesomeria (Fig. 14). Inizialmente, si sintetizzò il polimero monosostituito 3-alcossitiofene sottoforma di polvere insolubile, il quale presentava basse conduttività, dell'ordine di $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Si riuscirono a compiere notevoli progressi sul poli 3-alcossitiofene nel 1989, introducendo un sostituyente metilico in posizione 4³⁸ ottenendo un valore di conduttività di circa $220 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

L'introduzione del sostituente blocca la reattività della posizione 4, evitando possibili ramificazioni e favorendo la regioregolarità strutturale³⁹ con il conseguente aumento di conducibilità. Tuttavia, le forme di mesomeria ottenibili non consentirono di ottenere una lunghezza di coniugazione media, sufficiente a stabilizzare lo stato bipolaronico. È stato verificato sperimentalmente che polimeri con basso peso molecolare e struttura irregolare hanno bassa lunghezza di coniugazione³⁹, mentre conformazioni coplanari conferiscono alta conducibilità. Sul poli 3-alcossi-4-metiltofene, l'effetto dell'unico atomo di Ossigeno presente non risultò sufficiente a fornire una adeguata stabilizzazione mesomerica dello stato bipolaronico del polimero. Tuttavia il PT è caratterizzato da una ampia facilità di funzionalizzazione chimica permettendo di variarne le proprietà elettriche e di ottimizzarne le caratteristiche in base all'applicazione.

Ad esempio, dato che il PT è insolubile nei comuni solventi organici, introducendo un sostituente alchilico sul ciclo se ne aumenta la solubilità.

Di seguito si elencano alcuni fattori inerenti la struttura chimica che influenzano la conducibilità:

1. REGIO E STEREO REGOLARITÀ STRUTTURALE (indotta anche da interazioni steriche fra le catene laterali⁴⁰) favorisce l'adozione di conformazioni planari con conseguente aumento della conducibilità:

2. l'elevato INGOMBRO STERICO dei sostituenti, in grado di causare distorsioni sulla catena principale con la conseguente adozione di conformazioni non planari, è responsabile della drastica diminuzione di conducibilità in quanto diminuisce la lunghezza di coniugazione sulla macromolecola e aumenta E_{GAP} .

Sorprendentemente, la chiusura ad anello di due sostituenti alcossi cambia significativamente le proprietà. Il poli 3,4-etilenediossitifene (PEDOT) è un polimero unico, nel quale si combinano alta stabilità, processabilità e conduttività.

PEDOT

Il PEDOT, poli(3,4-etilenediossitifene), fu scoperto nel 1988, dal Dipartimento di ricerca di BAYER AG in Germania. Gli inventori, J. Heywang e W. Schmidtberg depositarono il brevetto, denominato DE 38 13 589 A1, il 22 Aprile dello stesso anno. Da allora, seguì una straordinaria storia di successi tecnici che condussero internamente ad approfondite ricerche scientifiche. Dopo soli 7 giorni dal brevetto, ne depositarono un secondo, sull'uso applicativo del PEDOT come capacitore¹⁴.

Con rapida diffusione, il coinvolgimento e l'interesse si estesero verso la comunità scientifica. Il PEDOT è un polimero coniugato, intrinsecamente conduttore, ottenuto da polimerizzazione ossidativa, chimica o elettrochimica, del monomero EDOT (3,4-etilenediossiofene), derivato del PT.

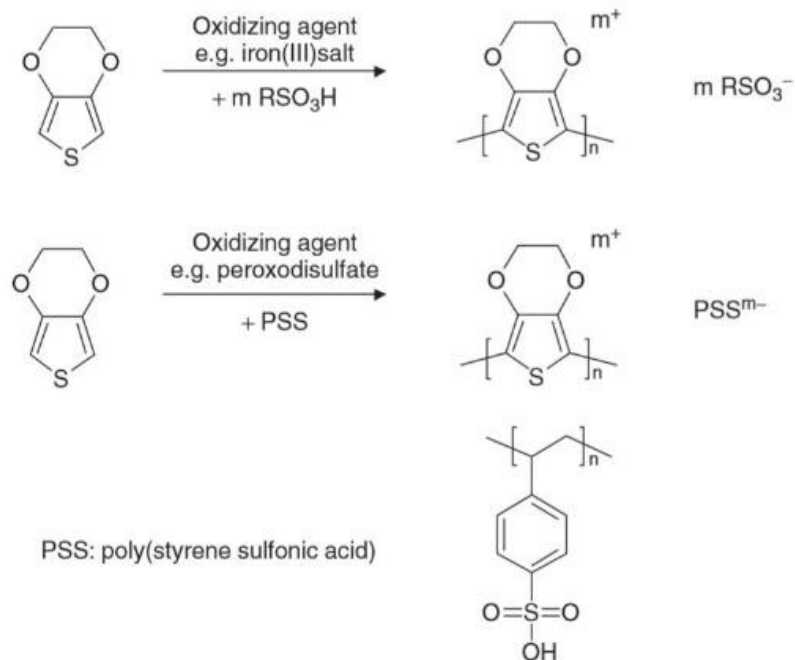


Fig 15 Polimerizzazione di EDOT. Adattato da⁴¹.

E' caratterizzato da importanti proprietà:

1. CHIMICHE:

- Elevata Stabilità chimica;
- Elevata Stabilità termica (inizio degradazione 150°C, decomposizione totale a 390°C⁴²).

2. ELETTRICHE:

- Alta conduttività (E_{GAP} in stato neutro è circa 1.75eV⁴¹), (in stato dopato con PSS si misurano conduttività⁴³ pari a 1000 Scm⁻¹);
- Stabilità allo stato dopato;
- Dopaggio reversibile con rapido switching (associato all'elettrocromismo).

3. ELETTROCHIMICHE:

- Bassi potenziali di ossidazione;
- Facilità di sintesi;

- Elettrocromismo (in forma neutra assorbe nel visibile, con colore azzurro allo stato ossidato e blu – viola allo stato neutro⁴¹);

Il PEDOT è un polimero insolubile in acqua e tale limite fu in parte superato dalla collaborazione fra il Dipartimento di Ricerca di Bayer AG e Agfa-Gevaert, sviluppando il nuovo polielettrolita complesso, il PEDOT:PSS. Il polielettrolita complesso è ottenuto dalla polimerizzazione di EDOT in presenza di perossidisolfato (agente ossidante), polistirenesolfonato (PSS) come fonte di controione in acqua. Il poli-complesso è ottenuto sottoforma di dispersione acquosa, presenta elevata stabilità e processabilità. Industrialmente fu inizialmente commercializzato come agente antistatico per film fotografici. La prima pubblicazione sul PEDOT:PSS compare sulla rivista scientifica *Synthetic Metals* nel 1991⁴⁴ ad opera di Bayer.

L'incessante ricerca scientifica è documentata dalla continua crescita del numero di pubblicazioni per anno e nel 2019 raggiunge il massimo, con 920.

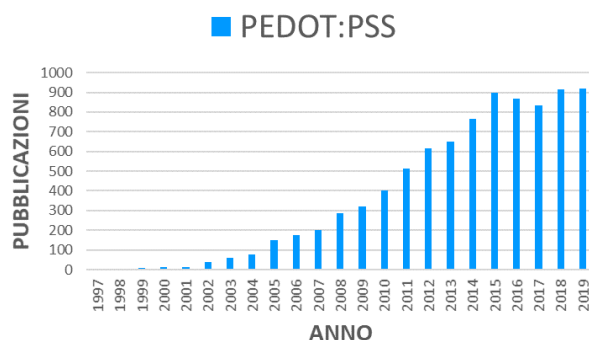


Fig. 16 Pubblicazioni per anno dal 1997 al 2019 “PEDOT:PSS” tratto dal Database di Scopus®.

Il PEDOT rappresenta uno dei polimeri conduttori di maggior successo e una delle ragioni è riconducibile alle tecniche di deposizione, per ottenere film sottili¹⁴.

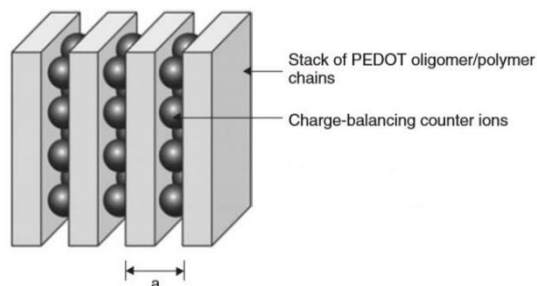


Fig 17 Struttura del PEDOT:PSS; la distanza fra i layer di PEDOT impilati è determinata dalle dimensioni del controione. Adattato da⁴⁵.

Il PSS è disponibile commercialmente in un ampio range di pesi molecolari e con differenti polidispersità.

Il PSS ha due funzioni nel complesso. Agisce come fonte di contro-ioni per bilanciare la carica cationica del PEDOT e, come stabilizzante, permettendo la dispersione dei segmenti di PEDOT in acqua (mediante interazioni elettrostatiche repulsive sfavorisce l'aggregazione). Tuttavia, il complesso non è veramente solubile in acqua. Si forma una microdispersione stabile di particelle in forma di gel⁴¹ costituite dal 90-95% di acqua, il cui contenuto di solido è dipendente dal rapporto PEDOT/PSS, aumenta all'aumentare di PSS.

Due fattori chiave sono importanti per capire la natura del PEDOT:PSS:

1. durante la polimerizzazione si formano prevalentemente oligomeri a catena più corta, infatti non si osservano alti pesi molecolari in spettrometria di massa MALDI-TOF⁴¹;
2. le forme ioniche costituenti il complesso hanno elevata stabilità, come dimostrato dall'evidenza sperimentale, con metodi di elettroforesi capillare standard non è possibile effettuare la separazione⁴⁶.

Il controione è sempre presente in eccesso rispetto al PEDOT. A causa delle interazioni elettrostatiche fra il PEDOT e le catene di PSS si forma una struttura a core-shell in cui il PEDOT è il nucleo ed il PSS il guscio. Per una dispersione standard di PEDOT:PSS, il rapporto molare dei gruppi tiofenici rispetto ai gruppi acidi solfonici rientra nel range da 1:1.9 a 1:15.2 che corrisponde ad un rapporto in peso nel range da 1:2.5 a 1:20.0. Ogni tre o quattro anelli tiofenici si trova una sola carica, la carica in eccesso di PSS è un multiplo fra 6 e 46¹⁴.

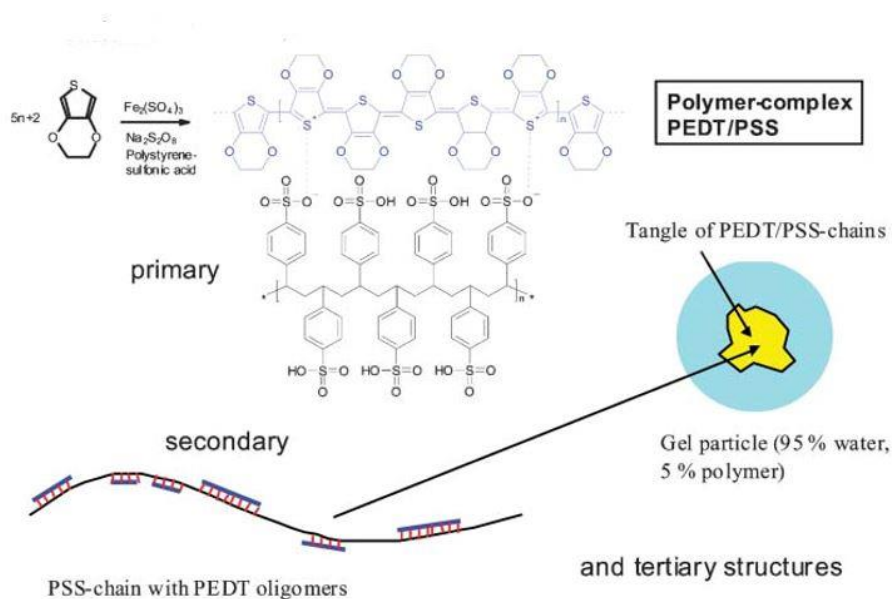


Fig 18 Struttura del PEDOT:PSS. Adattato da⁴⁵.

La letteratura riporta come range di conducibilità ottenibile, da 500 a 700 S·cm⁻¹ con polimerizzazione in situ⁴⁵. Sono riportati i seguenti dati per un formulato commerciale⁴¹:

- CLEVIOS™ PH 500 + 5% DMSO, irraggiato nel VIS con $\lambda = 550$ nm, presenta resistività pari a circa $10^2 \Omega_{sq}$. e trasmittanza percentuale del 90%. Nelle stesse condizioni l'ossido di Indio drogato con Stagno (ITO) presenta resistività pari a $1 \Omega_{sq}$.

Le particelle di PEDOT:PSS possiedono eccellenti proprietà per la formazione di film, risultano facilmente processabili per ottenere coating sottili su varie tipologie di substrati. Grazie alla facile processabilità sono ampiamente diffusi e disponibili sul mercato diversi tipi di formulati. Le proprietà tipiche del PEDOT:PSS dipendono dal rapporto PEDOT/PSS. Per rispondere ai requisiti di elevata conducibilità richiesti per applicazioni antistatiche (per impedire l'accumulo di carica), il contenuto di PSS deve essere relativamente basso (1:2.5). Al contrario, per OLEDs (Organic Light Emitting Diode), sono richiesti elevati contenuti di PSS (1:6), dimensioni delle particelle ridotte e bassa conducibilità, per favorire l'iniezione di lacune nel polimero. Aumentando il contenuto di PSS si riduce la conducibilità.

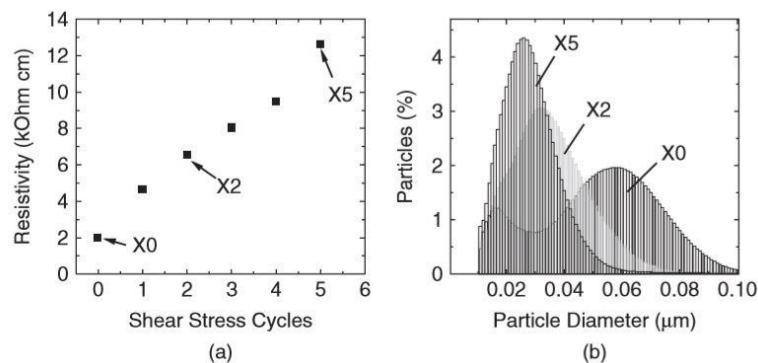


Fig 19 (a) Resistività di una dispersione di PEDOT:PSS (PEDOT/PSS = 1:6) in funzione del numero di cicli di *shear stress* applicati. (b) Particle size distribution determinata da ultracentrifugazione analitica di dispersioni X0, X2, X5. Adattato da⁴⁵.

La dimensione delle particelle e la conducibilità sono legate. Particelle di dimensioni minori possiedono minore conducibilità come dimostrato dalla Figura 19. La dimensione delle particelle può essere controllata durante la produzione della dispersione, applicando diverse velocità di taglio/pressioni. Particelle con dimensioni maggiori raggiungono valori più elevati di conducibilità. Aggiungendo piccole quantità di solventi polari e alto bollenti (EG, DMSO, N-metilpirrolidone) alla dispersione, si aumenta la conducibilità del film fino a due ordini di grandezza. Essi prendono il nome di “dopanti secondari”. L’interpretazione del

meccanismo^{47,48} che favorisce l'incremento di conducibilità, si basa sull'ipotesi che il solvente polare si dissolva parzialmente fra le catene impilate (stacks) di PEDOT e che ciò provochi un riarrangiamento morfologico fino alla formazione di un cluster di particelle in forma di gel. Il riarrangiamento determina una diminuzione di resistività fra le particelle asciutte, aumentando quindi la conduttività del film.

1.4 Applicazioni del PEDOT:PSS

Le applicazioni del PEDOT:PSS sono molteplici. Se ne elencano alcune:

- rivestimenti antistatici;
- Organic Solar Cells (OSCs);
- applicazioni fotovoltaiche;
- dispositivi elettroluminescenti;
- transistor organici a film sottile (TFTs);
- circuiti elettrici stampati (Printed Wiring Boards);
- OLEDs.

Tra le applicazioni di rilievo, l'utilizzo nei capacitori e nelle finestre elettrocromiche.

PEDOT:PSS come layer conduttivo nei capacitori

Una delle più importanti applicazioni tecniche del PEDOT:PSS, descritta nel 1988⁴⁷, riguarda il suo uso come catodo nei capacitori di alluminio e tantalio⁴⁹. Come materiale catodico il polimero ha una conduttività maggiore di tre ordini di grandezza rispetto al tradizionale diossido di Manganese, inoltre penetra più efficacemente nell'anodo poroso dell'ossido metallico, conferendo più robustezza alla struttura del capacitore. Il corpo dell'anodo è costituito da Tantalio, o Alluminio, o da Niobio, metalli con porosità molto pronunciata.

Finestre elettrocromiche di PEDOT:PSS

Il colore del PEDOT:PSS può variare da blu intenso ad azzurro per applicazione graduale di un potenziale⁵⁰ (Figura 20). Il comportamento elettrocromico è dovuto ad una reazione reversibile di trasferimento elettronico che ha luogo durante l'ossidazione o la riduzione elettrochimica del polimero. Durante il processo di riduzione i cationi dell'elettrolita intercalati al PEDOT:PSS

compensano le cariche negative dei gruppi SO_3^- sui PSS. Lo *switching time*, per passare da stato ossidato a stato ridotto è limitato dalla velocità di migrazione dei cationi.

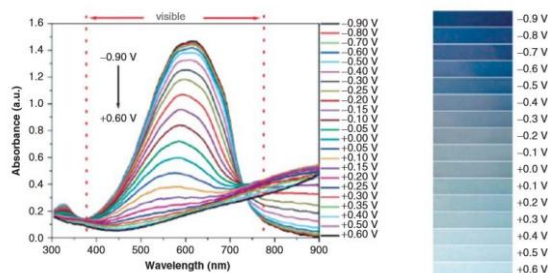


Fig 20 Spettroscopia di film di PEDOT nel quale vengono mostrate le tonalità di blu a differenti potenziali applicati. Adattato da⁵¹.

1.5 Proprietà dei film sottili di PEDOT:PSS

Stabilità termica

Uno dei maggiori vantaggi del film di PEDOT:PSS è la sua stabilità termica, studiata in analisi termogravimetrica (TGA). Fra 100 e 200°C la perdita di peso è determinata dall'evaporazione di acqua. A 250°C si ha la frammentazione del gruppo SO_2 sul PSS. Per $T > 350^\circ\text{C}$ vi sono frammentazioni dovute all'ossidazione del Carbonio. Seguendo la TGA, si può concludere che il materiale è stabile per temperature inferiori ai 200°C.

Stabilità alla luce

Il meccanismo di decadimento è un processo ossidativo, a carico dell'Ossigeno, e favorito dalla luce. Per mantenere elevata conduttività e aumentare il tempo di vita, è necessario esporre il film a radiazione UV, oppure effettuare un trattamento termico a circa 70°C. Oppure si aggiungono alla dispersione agenti stabilizzanti.

Assorbimento di Acqua

Contenendo il gruppo solfonato (RSO_3^-), è fortemente igroscopico. La cinetica di assorbimento di acqua dipende dalla geometria del campione e dal grado di umidità. Il fenomeno dello *swelling* del film riguarda l'assorbimento di acqua del polimero, che determinerà un aumento dello spessore del film. L'aumento di volume sarà tanto più pronunciato quanto maggiore è il contenuto di PSS nella formulazione per valori di umidità relativa molto bassi (0.6%), mentre a valori di umidità relativa elevati (82%), il rapporto compositivo PEDOT/PSS è quasi ininfluenza. In alcune applicazioni, come nel caso degli attuatori⁵², si sfrutta la variazione dimensionale del film controllando la quantità di acqua.

Proprietà Meccaniche

La flessibilità del film di PEDOT:PSS è considerata il maggior vantaggio rispetto ai materiali inorganici (ossidi metallici). Il film polimerico, sottoposto a piegamento, non subisce rottura. Il modulo di Young e la resistenza a rottura sono fortemente dipendenti dalla percentuale di umidità relativa. A umidità relativa dal 25 al 50% corrispondono moduli di Young da circa 3 a 1 GPa⁵³. Aumentando la percentuale di umidità relativa del 25%, il modulo di Young si riduce di 2/3.

Morfologia

Si è osservata separazione di fase sui film sottili di PEDOT:PSS in spettroscopia fotoelettronica⁵⁴. La microscopia a scansione di sonda ha rilevato su scala nanometrica la presenza di fasi multiple, isole di PEDOT separate da lamelle di PSS, a formare una miscela di fasi, ioniche ed elettroniche⁵⁵.

Conducibilità

La misura è eseguita con la tecnica a 4 punte⁸, su un film sottile depositato sulla superficie di un substrato non conduttivo. La tecnica prevede l'applicazione di una corrente costante fra due elettrodi, sulla superficie del materiale, e la misura della variazione di potenziale fra gli stessi.

In accordo con la legge di Ohm si ricava $R = \frac{V}{I}$.

Si procede utilizzando le seguenti equazioni, con R (Resistenza misurata):

1. $\rho = \frac{R \cdot A}{l}$ Resistività volumetrica (A = area sezione, l = distanza fra elettrodi)
2. $\rho_s = \frac{R \cdot w}{l}$ Resistività di superficie (w = larghezza campione, l = distanza fra elettrodi)

valide per spessori del film \ll distanza fra elettrodi.

La conducibilità dipende da:

- rapporto compositivo PEDOT/PSS, che determina la densità di carica trasportabile sui siti di PEDOT;
- morfologia del film, che può variare per aggiunta di acqua o dopanti secondari;
- pH, in condizioni acide aumenta⁵⁶ ($3 < \text{pH} < 0$)
- Temperatura, dipendenza proporzionale.

Il meccanismo riguardante la conduzione è chiamato *charge hopping*, e riguarda siti adiacenti. I siti attivi per la conduzione sono formati preferenzialmente da segmenti polimerici perché sono più facilmente ossidati o ridotti. La frequenza del trasporto di carica fra siti adiacenti dipende dall'energia, dalla distanza e dall'orientazione⁵⁷.

Per variare la conducibilità è possibile aggiungere una sostanza, definita dopante a seconda dello stato del polimero:

- dopante primario per polimeri puri: aggiunta di piccole quantità stechiometriche di un agente ossidante/riducente che provoca l'aumento di conducibilità in modo reversibile;
- dopante secondario per polimeri dopati: additivo che aumenta la conducibilità in modo irreversibile di alcuni ordini di grandezza poiché favorisce la ri-orientazione delle catene polimeriche, aumentando l'ordine strutturale. Di conseguenza aumenta la velocità del meccanismo di conduzione. Tali additivi hanno una natura chimica molto varia, si tratta di solventi organici, zuccheri, polioli, liquidi ionici, surfattanti e sali. Sono riportati in letteratura alcuni fattori di aumento massimi della conduttività⁵⁸: DMSO (800), CuCl₂ (700), EG (500). Mentre l'aggiunta di reticolanti, come il GOPS, rappresenta una strategia frequentemente utilizzata per aumentare l'adesione del PEDOT:PSS sul substrato, prevenire la delaminazione del film, ridurre il fenomeno del rigonfiamento in soluzione, con lo svantaggio di diminuire di circa due terzi la conduttività⁵⁹.

1.6 Metodi di deposizione del film sottile

Una prima distinzione è necessaria nel contesto delle tecniche di formazione del film fra coating e printing. Il coating generalmente prevede il trasferimento di inchiostro tramite l'utilizzo di un templatato fisico, (rullo, lastra o telaio), per contatto diretto o indiretto col substrato.

Le tecniche di stampa, invece, (ad esclusione di *microcontact printing* che è una tecnica litografica) come l'inkjet printing non richiedono l'utilizzo di un templatato fisico⁶⁰ ed hanno alcuni vantaggi sostanziali:

- pattern in forma digitale, come tale può essere progettato con geometrie complesse apportando variazioni con estrema facilità;
- processo ad alta efficienza, richiesti volumi di inchiostro estremamente bassi (non si ha formazione di waste);
- elevata riproducibilità del pattern;
- processo up-scalabile;
- riduzione dei tempi e dei costi.

La condizione ideale è raggiunta dalla combinazione di processabilità, stabilità ed efficienza⁶¹, dei materiali e del dispositivo, in un processo costituito dal minor numero di step, escludendo

l'uso di agenti tossici, per ottenere un dispositivo a basso impatto ambientale ed altamente riciclabile.

1.6.1 Tecniche principali

Casting: E' considerata la tecnica più semplice, non richiede attrezzatura, necessita di una superficie di lavoro orizzontale. Il processo consiste nel distendere la soluzione sul substrato ed attenderne l'asciugatura. I limiti della tecnica riguardano il controllo dello spessore del film e l' indesiderata presenza di difetti sul bordo del film, causati da precipitazioni in fase di asciugatura.

Spincoating: L'applicazione dell'inchiostro avviene su un substrato posto sul piano rotante di uno spin-coater. Spessore, morfologia e topografia superficiale del film dipendono principalmente dalla velocità rotazionale imposta sullo strumento, oltre che da concentrazione dei soluti (peso molecolare), natura (volatilità) e volumi dei solventi contenuti nella formulazione (viscosità). Lo spessore del film (d), può essere espresso da una relazione empirica⁶²:

$$d = k\omega^\alpha$$

con ω , velocità angolare, k ed α (-0.5) costanti empiriche relative alle proprietà fisiche del solvente, soluto e substrato.

Dopo la deposizione, l'inchiostro in eccesso viene espulso durante la rotazione, il processo non è particolarmente efficiente, comporta inevitabilmente spreco di inchiostro. La tecnica non permette la formazione di pattern sul film, questo aspetto è cruciale per le applicazioni tecnologiche che richiedono risoluzioni elevate ed elevate miniaturizzazioni dei dispositivi.

Doctor blading: La tecnica si avvale di una lama affilata, fissata ad una opportuna distanza dalla superficie del substrato, sul quale si è applicato uno strato di inchiostro. Il movimento della lama sul substrato permette la formazione del film sottile. Lo spessore del film (d) può essere calcolato da una relazione empirica:

$$d = \frac{1}{2} \left(g \frac{c}{\rho} \right)$$

g è la distanza fra la lama e il substrato, c è la concentrazione del solido nell'inchiostro [g cm^{-3}], ρ è la densità del del film [g cm^{-3}].

Permette l'ottenimento di spessori ben definiti e in condizioni ottimizzate la perdita di inchiostro è inferiore al 5%. Rispetto allo spin-coating si producono quantità inferiori di waste

ma con velocità di formazione del film minori. Se si utilizzano inchiostri ad elevate concentrazioni di solido si formano aggregati o cristalli indesiderati.

Foto-litografia: Il processo consiste in:

1. deposizione del film polimerico photo-resist su un substrato (tipicamente wafer di Silicio o CP);
2. applicazione di una opportuna maschera sul photoresist e irraggiamento UV-Vis;
3. l'irraggiamento provoca reazioni fotochimiche sul photo-resist;
4. a seconda della natura del photo-resist le reazioni indotte possono causare diminuzione del peso molecolare (sviluppo positivo) oppure reticolazione (sviluppo negativo);
5. il trasferimento dell'immagine al substrato può avvenire per attacco chimico (etching) o per esposizione ad un gas ionizzato (plasma). Permette di ottenere pattern ad elevata risoluzione ed è possibile utilizzarla anche su substrati di grandi dimensioni.

Spray coating: L'inchiostro è forzato attraverso un ugello e si forma un aerosol fine. Un gas, carico elettrostaticamente può direzionare l'aerosol sulla superficie del substrato. Si ottengono pattern con dettagli dell'ordine del millimetro. Può risultare difficile depositare il film su substrati lisci.

1.7 Inkjet Printing (IP)

Attualmente la stampa a getto d'inchiostro rappresenta uno strumento di fabbricazione di crescente interesse per un ampio range di applicazioni tecnologiche nel campo della scienza dei materiali⁶³, display, circuiti elettronici, sensori. L'eterogeneità delle applicazioni riflette la versatilità del metodo, il quale permette l'accurato posizionamento di volumi di fluido dell'ordine dei picolitri. Si tratta di una tecnica di deposizione di materiale che non prevede contatto fisico e non si avvale dell'utilizzo di maschere. Le operazioni fisiche che definiscono il processo: generazione e posizionamento di gocce sul substrato, interazioni goccia/substrato, evaporazione dei solventi con formazione del film solido. Si sono sviluppate due diverse tecnologie, la continuous inkjet printing (CIJ) e la drop-on-demand (DOD).

La tecnologia CIJ permette di ottenere diametri delle gocce di circa 100 μm mentre per la tecnologia DOD tipicamente si ottengono diametri nell'intervallo 20 ÷ 50 μm . Nel primo caso viene applicata una pressione su una colonna di liquido che viene espulso passando attraverso un ugello di piccole dimensioni. Mediante un trasduttore piezoelettrico viene applicata una pressione pulsata sul liquido dietro all'ugello per direzionare e sincronizzare la formazione delle gocce. Il flusso di gocce è formato in accordo con il principio di instabilità di Rayleigh⁶⁰, il diametro delle gocce è tipicamente maggiore rispetto al diametro degli ugelli. Per definizione, CIJ produce un flusso di gocce in continuo, anche quando non è richiesto stampare, tali gocce sono deflesse da un campo elettrico su un canale di scolo e l'inchiostro inutilizzato è riciclato. E' comunque considerabile un processo di stampa potenzialmente inefficiente.

Mentre la tecnologia DOD prevede la generazione di gocce su richiesta (drop-on-demand) è più economica rispetto alla CIJ.

In questo lavoro di tesi sarà approfondita e studiata solo la seconda, (DOD). In figura 21 è rappresentato un diagramma schematico del sistema DOD con attuatore piezoelettrico.

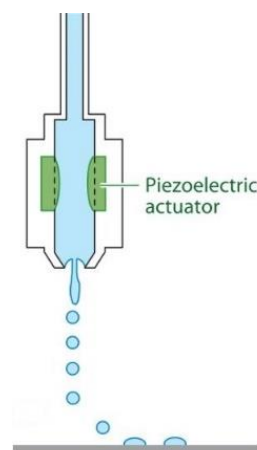


Fig. 21: Diagramma schematico di un sistema di stampa DOD con attuatore piezoelettrico. Adattato da⁶⁴.

La tecnologia DOD permette di controllare l'esatto posizionamento delle gocce sul substrato prima della stampa. Le gocce sono formate da una pressione pulsata che propaga nel fluido, trattenuto all'interno di una camera dietro l'ugello di stampa. Quando l'impulso supera il limite, sull'ugello, la goccia è espulsa. In assenza di pressione pulsata, il liquido può essere trattenuto dall'applicazione di un leggero sottovuoto all'interno della testa di stampa oppure da una tensione superficiale all'interno dell'ugello. Due tecnologie diverse sono utilizzate per generare

la pressione pulsata e promuovere la formazione e l'espulsione della goccia. In DOD termica, si sfrutta un piccolo elemento elettrico riscaldato in forma di film sottile, e collocato all'interno della camera. Quando il fluido entra in contatto con l'elemento riscaldato, raggiunge la T di ebollizione formando una bolla di vapore, che a causa del trasferimento di calore collassa. La rapida espansione seguita dal collasso della bolla generano la pressione pulsata. Mentre in DOD piezoelettrico, la pressione pulsata è generata direttamente da un attuatore meccanico sfruttando un trasduttore piezoelettrico.

Nella formazione della goccia, la tecnologia DOD, presenta una coda di fluido allungata, particolarmente estesa, per questo caratteristica. In fase di rottura può condurre alla formazione di gocce satellite, le quali, influiscono negativamente su precisione, accuratezza e risoluzione di stampa.

La maggioranza delle stampanti industriali utilizza un sistema DOD piezoelettrico. Il principale vantaggio è rappresentato dall'accurato controllo della quantità di materiale stampabile per unità di area. Altri vantaggi della tecnologia sono:

- facilità nel variare la pressione pulsata mantenendo il controllo su dimensioni e velocità della goccia;
- ampia scelta di formulazioni (indipendentemente da termolabilità e/o volatilità);
- alta efficienza, in quanto non si ha produzione di *waste* perché il processo è discontinuo, l'espulsione delle gocce avviene solo su richiesta.

La fisica e la meccanica dei fluidi alla base del processo di generazione della goccia è oggetto di molteplici studi e ricerche⁶⁵. Il comportamento del liquido può essere caratterizzato da numeri adimensionali, quali Reynolds (Re), Weber (We), Ohnesorge (Oh):

$$Re = \frac{v\rho a}{\eta}$$

$$We = \frac{v^2\rho a}{\gamma}$$

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\eta}{(\gamma\rho a)^{\frac{1}{2}}} \quad Z = \frac{1}{Oh}$$

dove ρ , η , e γ sono la densità, la viscosità dinamica e la tensione superficiale del fluido, v è la velocità, a è una lunghezza caratteristica. Tipicamente i valori di viscosità e tensione superficiale degli inchiostri rientrano nei seguenti range:

$$1 < \eta < 25 \text{ mPa}\cdot\text{s}$$

$$25 < \gamma < 50 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$$

Il numero Oh caratterizza la formazione della goccia. L'utilizzo di una simulazione numerica ha permesso a Reis & Derbi⁶⁶ di definire la stabilità di formazione della goccia: $10 < Z < 1$. Per bassi valori di Z la dissipazione viscosa previene l'espulsione della goccia, mentre ad alti valori, la goccia primaria è accompagnata da un elevato numero di gocce satellite.

Affinchè una goccia possa subire l'espulsione dall'ugello deve avere una velocità minima:

$$v_{min} = \sqrt{\frac{4\gamma}{\rho d_n}}$$

$$We = v_{min} \sqrt{\frac{\rho d_n}{\lambda}} > 4$$

dove d_n è il diametro del nozzle, l'equazione di We trascura l'inerzia ma standardizza le proprietà del fluido.

In ultimo, si considera l'impatto della goccia sul substrato:

$$We^{\frac{1}{2}} Re^{\frac{1}{2}} > f(R)$$

dove $f(R)$ ⁶⁷ è una funzione della rugosità della superficie, per superfici piate e lisce $f(R) \sim 50$. L'utilizzo dell'equazione sulla v_{min} , associata a quest'ultima, (con $Z = \frac{1}{Oh}$), permette di costruire una mappa, con coordinate Re e We , che può essere utilizzata per definire le proprietà del fluido in un sistema DOD a getto di inchiostro.

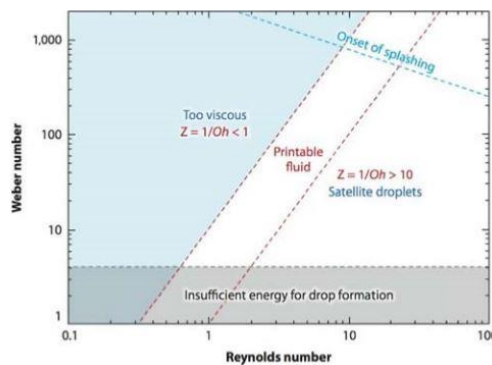


Fig 22: Il grafico illustra le proprietà del fluido definendo le condizioni di stabilità per la stampa.

Adattato da⁶⁴.

Le previsioni sul regime di stampabilità hanno esclusiva validità assumendo che il fluido si comporti in modo Newtoniano. Tuttavia, nel campo della scienza dei materiali molte applicazioni richiedono di stampare inchiostri a base polimerica in forma di dispersione, con proprietà reologiche non lineari. La causa del comportamento non-Newtoniano è attribuibile

non solo all'aumentata concentrazione di polimero nell'inchiostro, ma anche agli stress elastici causati dal flusso elongazionale nell'ugello.

Due proprietà fisiche controllano il comportamento del liquido coinvolto nel processo di stampa a getto di inchiostro: la tensione superficiale e la viscosità.

Per una goccia di liquido libera, la forma a più bassa area superficiale corrisponde allo stato di minor energia, la sfera. In assenza di forze elettrostatiche o gravitazionali la goccia libera adotterà la forma sferica. Se il liquido entra a contatto con una superficie solida, dopo esser stato stampato sul substrato, è necessario considerare non solo la sua energia libera di superficie, ma anche l'energia all'interfaccia fra il liquido e il substrato solido.

All'interfaccia, agiscono le forze di coesione del liquido, che spingono le molecole (costituenti la goccia) verso l'interno del bulk, di conseguenza in superficie si crea uno stato tensionale.

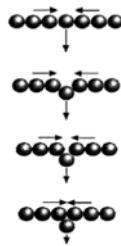


Fig 23: Illustrazione della forza di coesione fra le molecole.

In risposta alle forze di coesione, le molecole di liquido all'interfaccia opporranno resistenza con una forza tangenziale per unità di lunghezza, definita tensione superficiale (γ):

$$\gamma = \frac{F}{l} \left[\frac{mN}{m} \right]$$

dove F è la forza tangenziale, l è la lunghezza del tratto su cui è applicata la forza.

Le forze coesive del liquido dipendono fortemente dalle interazioni intermolecolari. La morfologia che il liquido assumerà a contatto con la superficie sarà data dal bilancio fra forze di coesione e forze di adesione liquido/substrato.

Imponendo uno sforzo di taglio (τ) (forza tangenziale) ad un fluido, si causa deformazione, consistente in uno scorrimento. La viscosità è la resistenza che il fluido oppone al moto.

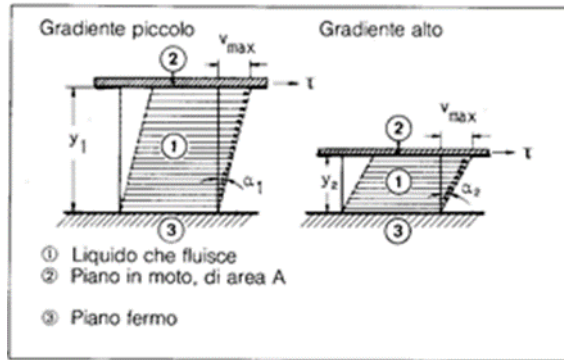


Fig 24: Liquido in movimento schematizzato come una serie di filetti di fluido.

$$\tau = \frac{F}{A}$$

Il moto del liquido crea un gradiente di velocità (D):

$$D = \frac{dv}{dy}$$

che è funzione della resistenza che il fluido oppone allo scorrimento.

Si può definire quindi la viscosità dinamica rispettando (η) l'equazione di Newton:

$$\eta = \frac{\tau}{D}$$

Se il fluido scorre sotto l'azione del proprio peso si considera la viscosità cinematica:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

dove F è la forza, in $[N] = [Kg \cdot m \cdot s^{-2}]$, A è l'area, in $[m^2]$, τ è lo sforzo tangenziale $[N/m^2] = [Pa]$, D è la velocità di scorrimento in $[m \cdot s^{-1}/m] = [s^{-1}]$, η è la viscosità dinamica in $[mPa \cdot s] = [cP]$ centipoise, ν è la viscosità cinematica in $[mPa \cdot s / (g/cm^3)] = [mm^2/s] = [cSt]$ centistokes, $[St] = [cm^2/s]$.

La dinamica di formazione della goccia dipende dalle proprietà fisiche del fluido e dal diametro dell'ugello, secondo la seguente relazione:

$$Z = \frac{\sqrt{a\rho\gamma}}{\eta}$$

dove a è il diametro dell'ugello, ρ è la densità, γ è la tensione superficiale e η è la viscosità. La letteratura⁶⁸ riporta che affinché non vi sia formazione di gocce satelliti il suo valore deve rientrare nel seguente range: $4 \leq Z \leq 14$.

Di seguito si inseriscono in tabella una serie di esempi tratti dalla letteratura scientifica riguardanti la stampa a getto di inchiostro di PEDOT:PSS e le relative applicazioni.

<u>SENSORI</u>	<u>CELLE</u> <u>SOLARI</u>	<u>TRANSISTOR</u> <u>A EFFETTO DI</u>	<u>TRANSISTOR A</u> <u>EFFETTO DI CAMPO</u>	<u>TRANSISTOR</u> <u>A FILM</u>
stampati in forma di film ultra sottili per rilevare metanolo ed etanolo in fase gas ⁶⁹ .	<u>ORGANICHE</u> (organic solar cell) costituite da film sottili ⁷⁰ .	<u>CAMPO (FET)</u> indossabile per il monitoraggio di bioanaliti ⁷¹ .	(FET) con lunghezza del canale dell'ordine dei 500 nm realizzati sfruttando l'interazione inchiostro/substrato ⁷² .	<u>SOTTILE</u> (TFT) ⁷³ .

Tab. 2: Applicazioni riportate in letteratura del PEDOTT:PSS stampato.

Di seguito vengono brevemente trattati alcuni aspetti importanti riguardanti: requisiti degli inchiostri, fattori che favoriscono l'adesione del materiale al substrato, il problema del *coffee ring* ed i trattamenti di *post-processing*.

Requisiti dell'inchiostro

Il solvente scelto (acquoso o organico) deve rapidamente evaporare appena depositato ma non così velocemente da asciugarsi a livello dell'ugello formando un film viscoso che non permette l'espulsione della goccia. Le particelle devono essere disperse in alta concentrazione.

Stabilità del getto e requisiti richiesti per evitare l'ostruzione degli ugelli

Le dimensioni delle particelle devono essere minori di cento volte rispetto alla dimensione dell'ugello; devono essere caratterizzate da una distribuzione dimensionale ristretta ed essere omogeneamente distribuite in soluzione per assicurare un buon getto. Gli inchiostri sono costituiti da particelle in sospensione, le quali hanno la tendenza ad agglomerarsi causando aumento di viscosità che può portare all'ostruzione dell'ugello. Per prevenire l'agglomerazione e assicurare stabilità alla sospensione si funzionalizzano le particelle con coating polimerici.

Fattori che favoriscono l'adesione del materiale al substrato

Il film solido è prodotto da una transizione di fase (liquido → solido) dell'inchiostro dovuta a meccanismi di evaporazione o polimerizzazione dipendentemente dalla natura dell'inchiostro. La solidificazione della goccia è seguita da una riduzione di volume, il quale può essere un fattore chiave se la solidificazione è dovuta all'evaporazione del solvente.

Evitare il problema del *coffee ring*

L'evaporazione del solvente può influenzare il profilo della goccia solidificata dipendentemente dalla distribuzione del soluto. Per esempio, il bordo della goccia sul quale è avvenuta evaporazione può avere alta concentrazione di soluto rispetto al bulk. Il conseguente profilo ad anello formato lungo il perimetro della goccia è comunemente chiamato *coffee staining*⁷⁴. Per prevenire tale problema è possibile adottare alcune strategie ad esempio: diminuire la temperatura del substrato riducendo la velocità di evaporazione sul bordo della goccia, usare un solvente con alta temperatura di ebollizione e bassa tensione superficiale oppure riformulare l'inchiostro utilizzando un solvente alto bollente in combinazione ad un solvente basso bollente.

Trattamenti *post-processing*: sintering termico e foto-sintering

Sintering termico

Dopo la solidificazione è richiesto uno step di sinterizzazione che favorisce i fattori che determinano coalescenza all'interno del pattern stampato, generando un film continuo. Il trattamento permette di aumentare la conducibilità elettrica e l'adesione meccanica al substrato. Spesso per formare film ad elevata conducibilità è necessario rimuovere eventuali coating organici sulle particelle depositate. E' possibile utilizzare sintering termico accoppiato all'uso di microonde per la rimozione dei coating a temperature minori evitando l'eventuale decomposizione di substrati polimerici. I parametri, tempo e temperatura dipendono dalla natura dell'inchiostro e del substrato.

Foto-sintering

Si utilizzano sorgenti di luce come laser o lampade. A seconda della natura dell'inchiostro l'assorbimento della radiazione causa riscaldamento locale sul materiale stampato (con evaporazione dei solventi e aumento di adesione al substrato) e reazioni fotochimiche di polimerizzazione. Il processo è determinato da alcuni fattori come: proprietà del materiale

stampato (conducibilità termica, coefficiente di assorbimento), conducibilità termica del substrato, tempo di esposizione, intensità della lampada e numero di flash. Su film sottili ottenuti per IP generalmente il tempo di esposizione è dell'ordine dei millisecondi.

1.8 Sensori elettrochimici a base di PEDOT:PSS

I primi tentativi per conferire specifiche caratteristiche fisiche o chimiche alle superfici elettrodiche risalgono agli inizi del 1970. Le prime modifiche erano basate sul (chemi)sorbimento di molecole sulla superficie conduttiva, attraverso sistemi di elettroni π appartenenti a molecole aventi gruppi funzionali in grado di interagire con le specie in soluzione. Successivamente vennero introdotte altre tecniche di deposizione, fra cui self-assembled mono-layers, Langmuir-Blodgett (LB) film e coatings multilayer, con l'obiettivo di produrre film sottili e strutture ordinate, conferendo peculiari proprietà ai risultanti sistemi elettrodici.

Nel 1980⁷⁵, l'articolo "Chemically Modified Electrodes" (CMEs) segna l'inizio di una era per elettrochimica. Nel campo dell'elettroanalisi, l'obiettivo perseguito consisteva nel produrre un sistema elettrodico più complesso, rispetto ai semplici elettrodi metallici, per ottenere:

(1) attività elettrocatalitica, (2) sistemi *anti-fouling*, (3) (pre)concentrazione selettiva di analita in prossimità della superficie elettrodica. L'attività elettrocatalitica permette di aumentare la risoluzione in analisi multielemento e di ossidare o ridurre analiti a potenziali minori, evitando interferenze dovute alla scarica del solvente. L'*anti-fouling* assicura affidabilità e ripetibilità nei responsi, la concentrazione selettiva di analita sull'elettrodo aumenta la sensibilità diminuendo il limite di rivelabilità. I primi due requisiti sono stati impartiti dai polimeri conduttori CPs, considerati come principali modificatori di superfici elettrodiche nel campo dei sensori amperometrici. Un sensore amperometrico⁷⁶ è un dispositivo in grado di misurare quantitativamente la corrente risultante da una reazione di ossidazione o riduzione elettrochimica di una specie elettroattiva (analita). La misura si effettua per applicazione di un potenziale costante, accuratamente misurato rispetto ad un elettrodo di riferimento. La corrente misurata è proporzionale alla concentrazione bulk dell'analita.

L'ampia diffusione dei CPs, dovuta anche alla facilità di sintesi e funzionalizzazione, contribuì fortemente allo sviluppo degli elettrodi modificati (CMEs).

Gli elettrodi modificati più importanti storicamente sono incentrati su: CPs, SAMs e nanostrutture. I monomeri dei CPs sono facilmente funzionalizzabili, permettendo di ottenere

differenti polimeri caratterizzati da peculiari proprietà. L'ampia disponibilità commerciale dei precursori dei SAMs e l'estrema facilità di sintesi (immersione del substrato in soluzione diluita di precursori), ne hanno incoraggiato lo studio, dimostrato dalle numerose pubblicazioni. Il maggior limite è rappresentato dalla bassa stabilità chimica e termica.

Materiali ibridi nanostrutturati, costituiti da matrici di CPs e da nanoparticelle (NPs) di ossidi metallici, hanno aperto nuove prospettive per l'elettroanalisi. Gli effetti sinergici di sistemi multicomponente aumentano le performance analitiche.

Attualmente, nel campo dei sensori amperometrici, i politiofeni sono considerati i polimeri conduttori più utilizzati. In particolare, il monomero, l'EDOT, consente una ampia funzionalizzazione, ciò permette di impartire specifiche proprietà fisiche all'elettrodo, come conducibilità, stabilità, o conferire al coating peculiari caratteristiche chimiche relative alla specifica affinità o reattività verso l'analita di interesse. Il potenziale di ossidazione del monomero rappresenta un punto chiave per la definizione delle proprietà dei risultanti elettrodi modificati⁷⁷; esso è strettamente correlato al valore di potenziale da applicare al film polimerico (che costituirà la superficie elettrodica attiva), per indurre dopaggio elettrochimico, con il conseguente aumento di conducibilità. Perciò, la possibilità di ossidare il polimero a bassi potenziali offre il vantaggio di poter sfruttare una ampia finestra di potenziale, nel quale differenti analiti sono elettroattivi, ciò permette di ottenere più elevata risoluzione nel caso di analisi multielemento.

Il PEDOT rappresenta il polimero conduttore più utilizzato per applicazioni elettroanalitiche.

E' stato largamente dimostrato in letteratura che modificando le superfici elettrodiche con il poli(3,4-etilenediossitiolfene) il sensore amperometrico trae alcuni importanti vantaggi fra cui:

- aumento di sensibilità;
- acquisizione di proprietà anti-fouling: previene l'avvelenamento della superficie elettrodica (problema ricorrente su elettrodi metallici) causata da adsorbimenti mediante la formazione di layer isolanti che garantiscono elevata riproducibilità nel tempo;
- acquisizione di attività elettricatalitica: diviene in grado di agire come mediatore redox nei confronti di una vasta gamma di analiti ossidabili, inducendo un anticipo dei potenziali di ossidazione rispetto agli elettrodi metallici; aumenta inoltre la risoluzione in analisi multielemento e migliora la ripetibilità del segnale;
- ampia finestra di potenziale anodico ed elevata stabilità elettrochimica del film.

Nonostante gli eccezionali vantaggi attribuiti all'uso di elettrodi modificati con il PEDOT, il numero di applicazioni riguardanti l'analisi di matrici reali tramite sensori amperometrici è piuttosto limitato. Una delle principali ragioni riguarda la limitata selettività dei film di PEDOT in analisi di matrici complesse, nel quale sono presenti numerose specie che possono agire da interferenti formando prodotti di ossidazione indesiderati. Un modo per aumentare la selettività di tali sistemi elettrodi consiste nell'accoppiare le proprietà del PEDOT con la molecularly imprinted polymer (MIPs).

1.9 Bioelettronica Organica: Transistor Elettrochimici Organici (OECTs)

Gli esperimenti di Luigi Galvani sulla bioelettricità, del XVIII secolo, rappresentano l'origine della Bioelettronica⁷⁸. Egli osservò che l'applicazione di uno stimolo elettrico sul nervo di un arto dissezionato di una rana provocava la contrazione muscolare dell'arto. La Bioelettronica è una branca della scienza che si colloca all'interfaccia fra l'elettronica e la biologia. Nel corso dell'ultimo secolo lo sviluppo tecnologico ha permesso di realizzare dispositivi elettronici che hanno rivoluzionato le scienze mediche e biologiche, in vitro e in vivo.

Un esempio applicativo degno di nota è rappresentato dal defibrillatore cardiaco (impiantabile) che, in caso di arresto cardiaco, eroga in modo autonomo lo shock elettrico al muscolo cardiaco; oppure, per pazienti affetti da diabete, il biosensore portatile per il monitoraggio della concentrazione di Glucosio nel sangue. Come spesso accade con le tecnologie emergenti i materiali rappresentano il maggior limite per lo sviluppo di nuove applicazioni. L'evoluzione della disciplina, sfrutta le proprietà uniche dei polimeri conduttori e prende il nome di Bioelettronica Organica⁷⁹.

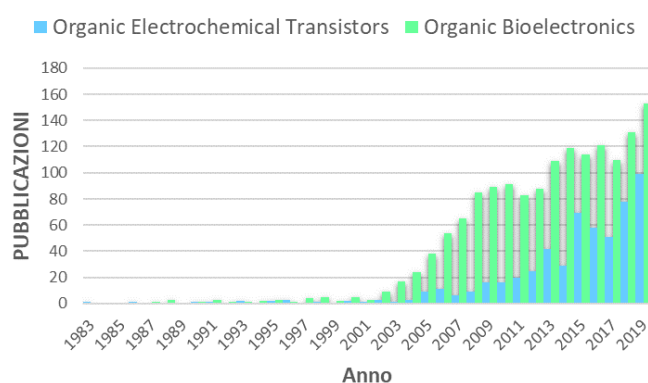


Fig. 25 Pubblicazioni per anno, dal 1983 al 2019, presenti sul Database ScopusTM con argomento “Organic Bioelectronics” e “Organic Electrochemical Transistors”.

Grazie all'uso dei CPs si sono realizzati dispositivi biocompatibili, in grado di far interagire biologia ed elettronica, dando un rapido impulso ai progressi tecnologici. I CPs presentano inoltre elevata processabilità (stampabilità e filmabilità) e facilità di funzionalizzazione, consentendo di ottimizzare le proprietà meccaniche per ogni tipo di applicazione, con la possibilità di incorporare elementi biologici all'interno di matrici (enzimi o mediatori redox) conferendo elevata specificità. Il PEDOT:PSS è emerso negli anni come *benchmark* in diverse applicazioni. .

I dispositivi basati su CPs possono essere indossabili o impiantabili.

I dispositivi indossabili sono circuiti organici integrati costituiti da film ultra sottili di polimeri conduttori, depositati su substrati di spessore dell'ordine dei micron, posti a diretto contatto con la pelle. Dal punto di vista delle proprietà meccaniche sono dotati di elevata flessibilità, caratteristica che conferisce loro elevata adattabilità alle diverse morfologie dei tessuti. Attualmente i dispositivi sono connessi via wireless con circuiti rigidi di semiconduttori inorganici per l'acquisizione e l'immagazzinamento dei dati provenienti dai sensori.

I dispositivi impiantabili consentono di ottenere sistemi in grado di effettuare:

- monitoraggio delle funzioni biologiche, diagnosi e trattamento di patologie, stimolazione elettrica e biochimica, rigenerazione tissutale e *drug delivery*.

I CPs conferiscono al dispositivo elevata flessibilità permettendo un buon matching meccanico con i tessuti biologici favorendone la compatibilità.

2.1 OEECTs: principi operativi

La prima pubblicazione riguardante la fabbricazione di un transistor elettrochimico organico risale al 1984⁸⁰, ad opera di White H. S., Kittlesen G. P. e Wrighton M. S.. Riporta di un sistema costituito da 3 microelettrodi (gate, source e drain) di Oro, funzionalizzati con polipirrolo, supportati da un layer di SiO₂ ed un substrato a base di Silicio. Source e drain sono collegati da un layer di polipirrolo, mentre il gate è in comunicazione attraverso una soluzione di elettrolita. I tre elettrodi stabiliscono una connessione elettrica quando il polipirrolo è nel suo stato ossidato, lo stato conduttivo. La resistenza fra source e drain può essere drasticamente modificata variando il potenziale applicato sul terminale di gate. La corrente misurata fra source

e drain è funzione del potenziale fra i due terminali. Il principio di funzionamento del dispositivo si basa sull'applicazione di un piccolo voltaggio sul gate (input), che è amplificato grazie all'ossidazione del polipirrolo, e misurato in termini di corrente (output) che fluisce fra source e drain. La curva di Output, I-V, lo dimostra. Sperimentalmente consiste nell'applicazione di una scansione triangolare di potenziale sul drain e di un potenziale costante sul terminale di gate, e nella misura della corrente che fluisce sul drain. Si osserveranno due regimi di lavoro estremi del dispositivo:

1. $V_{GATE} < V_{DRAIN} \rightarrow$ device in stato di OFF: si misurano piccole variazioni di corrente sul drain;
2. $V_{GATE} > V_{DRAIN} \rightarrow$ device in stato di ON: si misurano elevate variazioni di corrente sul drain.

Lo "switching time" dipende dalla velocità della reazione chimica (ossidazione/riduzione del polipirrolo).

L'articolo evidenzia che i transistor a base organica rappresentano sistemi chimici in grado di interfacciarsi con sistemi biologici e chimici per applicazioni sensoristiche.

2.2 Modello

Il canale, che collega source e drain, è costituito da un film sottile di CP depositato su un substrato, nel suo stato dopato, conduttivo. L'applicazione di un voltaggio sul gate, tramite l'elettrolita, permette di controllare la netta variazione di conducibilità sul canale, perché induce ossidazione (dopaggio) o riduzione (de-dopaggio) del CP, determinando lo stato ON/OFF del dispositivo. L'effetto è osservabile misurando la corrente che fluisce fra source (collegato a terra) e drain, I_d , generata da un potenziale applicato source-drain V_d e modulata da un potenziale applicato al gate V_g . Un elevato grado di reversibilità della reazione elettrochimica del CP garantisce una efficienza maggiore durante il tempo di vita del dispositivo.

Gli OECTs possono operare in due regimi, in arricchimento o in svuotamento⁸¹. In questo lavoro di tesi gli OECTs di PEDOT:PSS sono stati utilizzati in regime a svuotamento, per questo motivo solo quest'ultimo sarà descritto e analizzato. In tal caso, il CP, in forma di film sottile, è depositato allo stato dopato, tipo p, per cui la nomenclatura sarà riferita al dopaggio tipo p, trascurando i contributi degli anioni e degli elettroni sulla conduttività elettrica. Di conseguenza, l'applicazione di un potenziale positivo al gate, V_g , (riferito all'elettrodo di source collegato a terra) causerà l'iniezione di cationi dall'elettrolita all'interno del film di

PEDOT:PSS, conducendo ad un de-dopaggio del CP, quindi ad una diminuzione della corrente source-drain I_d . Il modello che descrive il comportamento degli OECTs in regime a svuotamento, considera il trasporto elettronico, che riguarda il trasporto di lacune, e il trasporto ionico, che riguarda il trasporto di ioni attraverso l'elettrolita all'interfaccia semiconduttore/elettrolita.

2.2.1 Circuito ionico ed elettronico

Il circuito elettronico è usato per descrivere il trasporto di lacune nel film organico di semiconduttore, fra source e drain, è approssimabile come un elemento resistivo che segue la legge di Ohm:

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

dove J è il flusso di corrente, q è la carica elementare, μ è la mobilità delle lacune, p è la densità delle lacune e dV/dx è il campo elettrico attraverso il semiconduttore. Per semplificare l'analisi, la mobilità, μ , è considerata costante, trascurando la dipendenza dal campo elettrico e dalla concentrazione dei trasportatori. Il modello descrive il caso di un CP dopato p, operante in regime di svuotamento. Per applicazione di un voltaggio positivo sul gate, ha luogo un meccanismo di de-dopaggio, nel quale i cationi dall'elettrolita sono iniettati all'interno del film di semiconduttore organico. Ogni catione iniettato ha la funzione di compensare un accettore (SO_3^-), per mantenere la neutralità di carica. Per ogni catione che penetra il film, una lacuna è estratta dal source e non è sostituita da successive iniezioni sull'elettrodo di drain. Per semplificare, la conducibilità di un semiconduttore organico allo stato non dopato la si considera trascurabile. La reazione elettrochimica di de-dopaggio sul canale è la seguente:



Sulla base di queste considerazioni è possibile definire la concentrazione dei trasportatori di carica in un volume v di materiale organico:

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

con p_0 , densità iniziale delle lacune nel film di semiconduttore organico prima dell'applicazione di un V_g e Q rappresenta la carica totale dei cationi iniettati nel film organico dall'elettrolita. Per semplificare l'analisi tutte le densità di carica sono assunte essere uniformi sullo spessore di film del semiconduttore organico, tale approssimazione limita la validità del modello ai film sottili⁸¹.

Il circuito ionico considera il movimento di ioni attraverso l'elettrolita e il trasferimento di carica con accumulo della stessa sulle rispettive interfacce: elettrodo di gate/elettrolita e canale/elettrolita. Il sistema è descritto da un modello costituito da un Resistore (R_s) e da un Capacitore (C_d) in serie⁸². Il resistore, che descrive la conduttività dell'elettrolita, è una misura della sua forza ionica, mentre il capacitore è la somma di due capacitori in serie e corrisponde alla polarizzazione che si verifica sulle interfacce menzionate sopra. Tali considerazioni hanno esclusiva validità in regime non Faradico, in cui la corrente che fluisce è capacitiva, ossia dovuta all'accumulo di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita^{83,84}. L'applicazione di un voltaggio di gate V_g è seguito dal caricamento del capacitore C_d :

$$Q(t) = Q_{tot} [1 - e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)}]$$

con $Q_{tot} = C_d \Delta V$ è la carica totale che passa attraverso il circuito, ΔV è il voltaggio applicato attraverso l'elettrolita, $\tau = C_d R_s$ è il tempo del trasporto ionico.

Generalmente, per un OECT, si considera come parametro informativo la capacità volumetrica:

$$C_v = \frac{C_d}{At}$$

con A, area del canale e t, spessore del film.

2.3 Sensori chimici di PEDOT:PSS

In regime Faradico, la presenza di specie reattive in soluzione genera uno shift di potenziale elettrochimico della soluzione che induce uno shift nel voltaggio di gate: $V_g^{eff} = V_g + V^{offset}$, V_g^{eff} è il voltaggio di gate effettivo che agisce sul canale, mentre V^{offset} è il voltaggio di offset dipendente dalla concentrazione di analita⁸⁵.

Bernards et al. nel 2008⁸⁵, hanno pubblicato un articolo scientifico utilizzando un OECT come sensore enzimatico per la rilevazione di Glucosio. Tale articolo verrà utilizzato come modello per interpretare lo shift di voltaggio che si ipotizza possa verificarsi in regime Faradico. L'esempio di riferimento mostra che per basse concentrazioni di analita aggiunto, nel range 1-1000 μM , si osserva dipendenza lineare, mentre per ulteriori aggiunte, la dipendenza diviene logaritmica. Tale comportamento segue l'equazione di Nernst che descrive la dipendenza del potenziale elettrochimico dalla concentrazione della specie redox attiva:

$$E_{Nernst} = E^0 + \frac{kT}{ne} \ln \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right)$$

dove $[Ox]$ e $[Red]$ sono rispettivamente le concentrazioni delle specie ossidate e ridotte, E^0 è il potenziale formale, k è la costante di Boltzmann, T è la temperatura, e è la carica dell'elettrone, n è il numero di elettroni trasferiti durante la reazione.

Il significato fisico del V^{offset} può essere compreso comparando l'OECT con i sensori elettrochimici convenzionali, assumendo che in entrambi i casi l'aggiunta di analita comporti una variazione di potenziale, in accordo con la legge di Nernst. In elettrochimica convenzionale, gli effetti dell'equazione di Nernst si manifestano con la variazione di potenziale sull'elettrodo di lavoro, (sito di reazione), misurato rispetto al potenziale di un elettrodo di riferimento. Mentre in un OECT il potenziale dell'elettrodo di gate è costante. Di conseguenza, in presenza di analita, il potenziale dell'elettrolita aumenta, in accordo con la legge di Nernst. In tali condizioni, il V_g^{eff} corrisponde al voltaggio richiesto per generare lo stesso potenziale dell'elettrolita, in assenza di reazione Faradica⁸⁵.

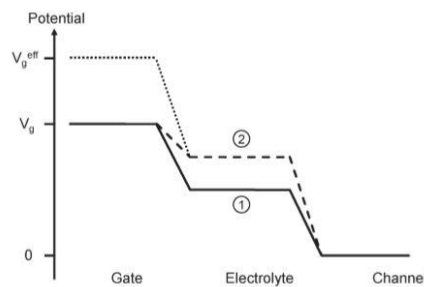


Fig 26: Diagramma del potenziale di un OECT, (1) in assenza di analita, (2) in presenza di analita.

Adattato da⁸⁵.

In regime non Faradico, il potenziale dell'elettrolita dipende dalla capacità associata alla formazione del doppio strato sul gate e sul canale:

$$V^{(1)}_{sol} = \frac{V_g}{1+\gamma}$$

dove $\gamma = \frac{C_c}{C_g}$ è il rapporto fra la capacità del canale C_c e la capacità di gate C_g .

In regime Faradico il potenziale dell'elettrolita è descritto dall'equazione di Nernst, dato che il potenziale di gate è costante:

$$V_{sol}^{(2)} = \frac{V_g}{1+\gamma} + \frac{kT}{ne} \ln [analita] + c$$

dove c è la costante che tiene conto della concentrazione di ossigeno e protoni e del potenziale formale. Dall'equazione risulta evidente che l'aggiunta di analita aumenta il potenziale dell'elettrolita in corrispondenza del quale diminuisce la corrente source-drain. Il V_g^{eff} risulterà:

$$V_g^{eff} = V_g + (1+\gamma) \frac{kT}{ne} \ln [analita] + c$$

risulta evidente che le reazioni a trasferimento di carica cambiano il potenziale vicino all'elettrodo di gate, ciò può essere rilevato misurando la corrente che fluisce all'interno del film di semiconduttore organico, fra source e drain.

Bernards e Malliaras hanno dimostrato che in caso di de-dopaggio uniforme, la corrente source-drain è data dalla seguente equazione:

$$I_{sd} = \frac{G}{V_p} (V_p - V_g^{eff} + \frac{1}{2} V_d) V_d$$

e in regime di saturazione dalla seguente equazione:

$$I_{sd} = -\frac{G}{2V_p} (V_g^{eff} - V_p)^2$$

dove G è la transconduttanza, V_p è il voltaggio di pinch-off (determinato dai materiali e dai parametri del dispositivo). L'incorporazione del V_g^{eff} nell'equazione rende la relazione quantitativa fra, la corrente source-drain e la concentrazione di analita.

L'OECT è un trasduttore di voltaggio in corrente; piccole variazioni di input (ΔV_g^{eff}) producono grandi variazioni di output (ΔI_d).

La transconduttanza, (G), è il parametro che governa quantitativamente l'efficienza di amplificazione (output) rispetto all'applicazione di un potenziale (input):

$$G = \frac{\partial I_d}{\partial V_g}$$

E' stato dimostrato in letteratura che il valore di transconduttanza non è sempre correlato alla capacità di amplificazione del segnale quando l'OECT è in regime Faradico, ovvero in presenza di analita⁸⁶. L'ottenimento di un valore elevato di transconduttanza dipende anche dal tipo di CP; all'aumentare della capacità volumetrica del CP tendenzialmente aumenta anche la

transconduttanza del dispositivo⁴³. Le performance dei dispositivi dipendono dalla correlazione fra trasporto ionico ed elettronico e possono essere modulate variando alcuni parametri fra cui: - il materiale (gate, canale, contatti elettrici), l'architettura del dispositivo, il rapporto fra l'area del gate e l'area del canale⁸⁶, la resistenza dell'elettrolita di supporto. Considerando il funzionamento dell'OECT in regime di svuotamento, spessori più sottili del canale permettono un de-dopaggio più veloce (a parità di natura e concentrazione dell'elettrolita e del CP) quindi tempi di risposta più brevi in linea teorica con lo svantaggio di rilevare flussi di corrente minori sul canale.

Gli OECTs sono fabbricati con tecniche di stampa a basso costo e impiegati come sensori chimici, (trasduttori di segnali biologici) in grado di amplificare il segnale in uscita per applicazione di sub-voltaggi, inferiori ad 1 V. Sono facilmente integrabili all'interno di circuiti e necessitano di semplici sistemi di registrazione del segnale. Sono caratterizzati da una elevata versatilità, essendo impiegati come sensori indossabili (non invasivi) o impiantabili, in applicazioni in vitro e in vivo⁸⁷. Utilizzati anche come sensori ionici⁸⁸, enzimatici^{89,90}, o per il monitoraggio in continuo di attività cellulari⁹¹ e di funzioni vitali di organi.

In alcune applicazioni biologiche, la registrazione dei segnali richiede amplificazione per poter essere rilevabile, tale limite è superato dall'impiego di transistor elettrochimici organici in sostituzione ai tradizionali sensori amperometrici.

2.3.1 Determinazione di Acido Ascorbico

L'acido L-Ascorbico (AA) o vitamina C è un composto biologico molto importante, gioca un ruolo chiave in molte reazioni metaboliche, riguardanti, il collagene, la bio-sintesi di neurotrasmettitori, i radicali liberi, l'assorbimento di ferro nelle cellule dell'intestino umano. L'assimilazione nell'organismo umano avviene solo attraverso la dieta, il fabbisogno giornaliero nell'adulto corrisponde a circa 60 mg. Lo scorbuto è la malattia ascrivibile alla carenza di vitamina C. E' una vitamina idrosolubile con proprietà antiossidanti.

Dal punto di vista chimico, la molecola organica presenta due centri chirali, uno in posizione 2 sull'eterociclo, l'altro, sul Carbonio ad esso direttamente legato e posto fuori dal piano. In linea teorica potrebbe esistere sottoforma di 4 stereoisomeri, rispettivamente due coppie enantiomeriche. In realtà, l'Acido Ascorbico esiste in natura solo nella forma (2R)-2-[(1S)-1,2-diidrossietil]-3,4-diidrossi-2H-furan-5-one. E' un acido poliprotico con $pK_1 = 4.17$ e $pK_2 =$

11.57. In questo lavoro di tesi, tutte le prove sperimentali sono state condotte in tampone fosfato a $\text{pH} = 5.5$, quindi, l'acido ascorbico era in forma monoprotica (dato che il $\text{pH} > \text{pK}_1$).

L'acido ascorbico, come analita è considerato un benchmark per comparare le performances di diversi dispositivi. Le proprietà elettrocatalitiche del PEDOT:PSS ne permettono l'ossidazione a potenziali meno positivi rispetto a quello che si osserva ad un elettrodo metallico. Due teorie restituiscono due interpretazioni diverse sul processo elettrocatalitico. La prima, ipotizza che a $\text{pH} > \text{pK}_{a1}$, l'analita sia in forma anionica e che quindi, per accoppiamento con le cariche positive sul PEDOT, vi sia diminuzione della barriera energetica al trasferimento di carica⁹². La seconda, attribuisce lo shift del picco anodico alla natura idrofila dell'analita e del PEDOT p-dopato⁹³. Questa ipotesi è supportata dall'osservazione di shift di potenziale più marcati per analiti più idrofili, come, dopamina e acido urico.

La letteratura riporta diversi metodi di determinazione dell'acido ascorbico, fra i quali, titrimetrici, enzimatici, chemoluminometrici, spettrofotometrici, fluorometrici, elettroforetici, gas e liquido cromatografici. Le tecniche amperometriche, inoltre, e in particolare l'uso di elettrodi modificati, rappresentano un valido metodo analitico per la determinazione di acido ascorbico, sfruttando la facile ossidabilità di tale molecola. I metodi amperometrici sono semplici e rapidi ma richiedono l'uso di un potenziostato, un elettrodo di riferimento ed un complesso sistema elettronico per l'acquisizione del segnale. I Transistor elettrochimici organici (OECTs) rappresentano una valida alternativa per superare questi limiti. Prevedono metodi di fabbricazione estremamente semplici ed una disposizione essenziale dei suoi elementi costitutivi. Sfruttano sistemi elettronici di acquisizione del segnale più semplici ed economici rispetto ai comuni sensori elettrochimici. Il funzionamento è controllato dall'applicazione di un basso valore di potenziale ($<1 \text{ V}$) sull'elettrodo di gate che induce una reazione elettrochimica sul canale.

Si riportano di seguito alcuni esempi tratti dalla letteratura scientifica sull'utilizzo di OECTs come sensori per l'acido ascorbico.

Zhang⁹⁴ et al. hanno riportato lo studio di un OECT con gate di Au modificato-(MIP). Su un substrato di vetro viene depositato il pattern di Au/Ni e per successivo spin coating il layer di PEDOT:PSS. In una cella a tre elettrodi, contenente 1,2-fenilendiammina, acido ascorbico, in tampone acetato, si effettua una voltammetria ciclica, depositando elettrochimicamente un film sottile sulla superficie dell'elettrodo di Au, impiegato come elettrodo di lavoro. Con la tecnica,

molecularly imprinted polymer (MIP), si effettua una reazione di polimerizzazione in presenza di una molecola-templante, l'acido ascorbico, in grado di formare con i monomeri di partenza deboli legami reversibili. Ad avvenuta polimerizzazione si procede alla rimozione della molecola templante, ottenendo una matrice polimerica a porosità controllata. Sull'articolo, la rimozione delle molecole di AA dal film polimerico elettropolimerizzato avviene per semplice immersione dell'elettrodo in acqua ultrapura. L'utilizzo dell'OECT come sensore avviene in una soluzione contenente AA (10 μ M), con una decina di interferenti. La variazione di corrente ΔI_d dell'elemento che interferisce maggiormente è pari al 6% della variazione provocata dall'Acido Ascorbico. Evidentemente, l'AA si ossida selettivamente sulla superficie dell'elettrodo di gate perché la forma e le dimensioni delle cavità corrispondono con la sua struttura molecolare. Il sensore può essere utilizzato per analisi di campioni reali. Il LOD riportato è pari a 10 nM.

Gualandi⁹⁵ et al. hanno sviluppato un OECT indossabile, interamente tessile, depositando PEDOT:PSS sulla fibra di un tessuto per screen printing, utilizzandolo come sensore per l'acido ascorbico ed altri composti ossidabili. La sensibilità dell'OECT tessile per l'Acido ascorbico è risultata pari a $3.70 \pm 0.30 \mu\text{M}$ nel range di concentrazione lineare da 10^{-4} a 10^{-2} M. Se confrontata con il dispositivo a stessa geometria, in vetro, è maggiore di tre ordini di grandezza. I responsi registrati in "condizioni reali", ovvero in presenza di piccoli volumi di elettrolita o in sudore artificiale, evidenziano le potenzialità dei dispositivi con una potenza fornita estremamente bassa, dell'ordine dei 10^{-4} W.

Gualandi⁹⁶ et al. nel 2015 hanno pubblicato un articolo sulla determinazione dell'AA impiegando un OECT all-PEDOT:PSS. Una sezione è dedicata allo studio dell'influenza dello spessore del canale sul tempo di aggiunta di AA. Spessori più sottili (170 nm) di film mostrano tempi di aggiunta minori (145 s) rispetto a spessori maggiori (870 nm) che hanno tempi di risposta più lunghi (430 s). Ciò è spiegabile considerando che il numero di siti di PEDOT coinvolti nella reazione elettrochimica diminuisce al diminuire del volume di film, ovvero dello spessore depositato. Il limite di rivelabilità ottenuto in cronoamperometria, nel range di concentrazioni di AA $10^{-8} \div 10^{-6}$ M è risultato pari a 13nM.

Gualandi⁸⁶ et al. nel 2018 hanno presentato uno studio dimostrando l'influenza di due parametri: transconduttanza e geometria di OECT_S all-PEDOT:PSS, nella determinazione di

AA. I due OEECT₅ a confronto erano caratterizzati da stesso spessore di materiale depositato sul canale (circa 870 nm) e dalle seguenti geometrie:

- 1) $\frac{Area\ Gate}{Area\ Canale} = 0.3;$
- 2) $\frac{Area\ Gate}{Area\ Canale} = 0.6.$

Nel primo caso il valore di transconduttanza è risultato pari a $(1.7 \pm 0.1) 10^{-4} A V^{-1}$.

Nel secondo caso il valore di transconduttanza è risultato pari a $(3.3 \pm 0.2) 10^{-4} A V^{-1}$.

Per valutare l'aumento di corrente dovuta all'elettro-ossidazione di AA, viene definito il seguente parametro:

$$Gain = \frac{\Delta I_d}{\Delta I_g}$$

Il sensore con rapporto fra le aree pari a 0.3 ha ottenuto un aumento di corrente pari ad un fattore 9.6 mentre per il sensore con rapporto fra le aree maggiore il fattore è risultato solo 1.9, a dimostrazione che la transconduttanza non è sempre correlata alla capacità dell'OEECT di amplificare il segnale Faradico e che i dispositivi con minore rapporto fra le aree di gate e canale hanno presentato una maggiore amplificazione del segnale Faradico.

2.3.2 Influenza della geometria

Dato che l'architettura dell'OEECT prevede che il canale di polimero semiconduttore sia in contatto con l'elettrodo di gate attraverso l'elettrolita, non vi sono particolari limitazioni nella disposizione geometrica dei due elementi; l'area, la forma e il loro posizionamento possono variare in modo indipendente, permettendo la realizzazione di dispositivi con architetture planari⁹⁷.

La capacità di un film di PEDOT:PSS aumenta all'aumentare del volume di un fattore circa pari a 10^4 . La dipendenza della capacità dal volume è stata dimostrata attraverso la sua determinazione mediante spettroscopia di impedenza⁹⁸. Questo risultato costituisce evidenza diretta della penetrazione di ioni all'interno del film polimerico.

L'articolo citato sopra riporta il caso di un OEECT con gate di Pt e canale di PEDOT:PSS operante in regime Faradico, per aggiunta di H₂O₂. La corrente che fluisce sul canale dipende dal rapporto fra capacità del canale e capacità del gate, la prima dipende dal volume di PEDOT:PSS mentre la seconda dall'area (dato che non si ha penetrazione di ioni sull'elettrodo metallico). E' interessante notare l'entità della variazione di corrente sul canale al variare dei

rapporti di area (γ) canale/gate nei 3 regimi di concentrazione: $10^{-7} \div 10^{-5}$, $10^{-5} \div 10^{-3}$, $10^{-3} \div 10^{-2}$ M.

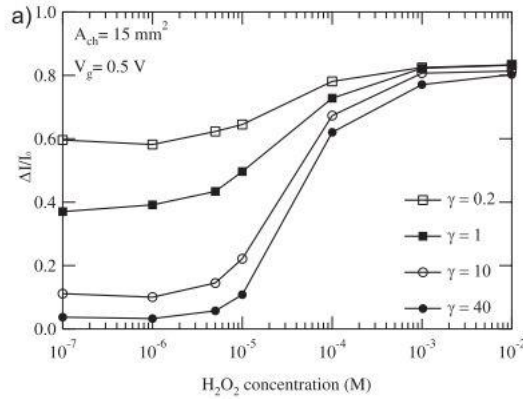


Fig 27 Responsi di 4 OEECTs in funzione della concentrazione di H₂O₂ al variare di γ , per applicazione di $V_g = 0.5 \text{ V}$ e $V_d = -0.2 \text{ V}$. Adattato da⁹⁷.

La modulazione di corrente $\frac{\Delta I}{I_0} = \frac{|I - I_0|}{I_0}$, con I corrente di off ($V_g > 0$) e I_0 corrente di on ($V_g = 0$). Per basse concentrazioni di analita aggiunto, i dispositivi operano in regime capacitivo, per concentrazioni intermedie in regime faradico, si osservano pendenze diverse, l'OEECT con $\gamma = 40$ presenta maggiore sensibilità. A più alte concentrazioni, le risposte risultano indipendenti dalla concentrazione di analita, regime di saturazione, condizione nel quale il potenziale dell'elettrolita $V_{sol} \sim V_g$ ⁹⁷. Per il caso analizzato si può concludere che OEECTs con piccole aree di gate (elevati rapporti di γ) presentano correnti capacitive minori ed aumentata sensibilità.

Se la conduttività non è limitante, il tempo di risposta del dispositivo dipende dal volume del canale (dipendentemente dal materiale scelto e dalle dimensioni), esso è limitato dal trasporto ionico, il quale dipende dalla capacità volumetrica e dalla natura degli ioni dell'elettrolita le cui mobilità variano. La riduzione della dimensione del canale comporta (a parità di spessore del film) una riduzione in termini di capacità volumetrica (quindi di numero di ioni accumulabili nel volume) che si traduce in de-dopaggio più veloce, ma minore transconduttanza e flussi di corrente minori. In regime di saturazione G è proporzionale alle caratteristiche geometriche del canale⁹⁸:

$$G = \left(\frac{Wd}{L}\right) \mu C^* (V_T - V_G)$$

dove μ rappresenta la mobilità delle lacune nel canale di PEDOT:PSS, V_T è il potenziale di threshold, indipendente dalla geometria, C^* è la capacità volumetrica, W è la larghezza del canale, d è lo spessore ed L la sua lunghezza.

SCOPO

Lo scopo di questo progetto di tesi consiste nel valutare la possibilità di stampare elettrodi e transistor con un inchiostro commerciale a base di poli (3,4-etilenediossitiolfene):poli (stirenesolfonato) (PEDOT:PSS) su polietilentereftalato (PET), sfruttando la tecnologia della stampa a getto di inchiostro.

L'utilizzo del PEDOT:PSS in combinazione con la stampa a getto di inchiostro offre particolari vantaggi:

- 1) Il PEDOT:PSS è ampiamente impiegato nel campo dell'elettronica organica grazie all'elevata stabilità chimica ed elettrochimica, biocompatibilità ed alta conduttività. In questo progetto è stato impiegato in forma di film sottile per produrre sensori elettrochimici;
- 2) La tecnologia a getto di inchiostro permette di stampare con facilità pattern complessi su una ampia varietà di substrati, avvalendosi di un processo ad alta efficienza e a basso impatto, ottenendo dispositivi a film sottile su substrati flessibili.

Si è utilizzata una stampante a getto di inchiostro *Drop-On-Demand* dotata di cartuccia contenente ugelli con attuatori piezoelettrici e un inchiostro commerciale a base di PEDOT:PSS già ottimizzato per la stampa.

Inizialmente si è caratterizzato il film di PEDOT:PSS verificando la stabilità elettrochimica su alcuni elettrodi stampati. Successivamente si sono eseguite prove sperimentali in voltammetria ciclica (CV) per la determinazione dell'Acido Ascorbico, constatando le proprietà elettrocatalitiche del film sottile. Si è quindi provveduto a stampare sensori elettrochimici organici con configurazione a transistor (OECTs). L'ampio interesse riscontrato negli ultimi anni per la tecnologia degli OECTs è principalmente dovuto alla versatilità e all'efficienza che tali dispositivi offrono nell'interfacciarsi con le scienze biologiche. Impiegati come sensori, effettuano trasduzione del segnale biologico con intrinseca amplificazione.

Sperimentalmente, si sono stampate tre serie di OECTs con parametri di stampa diversi, per valutare l'influenza di tali parametri sulle prestazioni dei transistor. Individuata la serie con le prestazioni migliori, si sono condotte prove in cronoamperometria per la determinazione dell'Acido Ascorbico. Tali prove hanno evidenziato una scarsa linearità nella risposta dei dispositivi, a causa dell'elevata resistenza del canale. Per ovviare a tale problema si sono realizzati nuovi OECTs con bracci di Argento, interamente stampati, di cui è stato verificato preliminarmente il funzionamento.

MATERIALI E METODI

3.1 Strumentazioni

La fabbricazione dei dispositivi è stata eseguita tramite ink-jet printing. Si riportano di seguito le caratteristiche della stampante e delle cartucce impiegate.

STAMPANTE A GETTO DI INCHIOSTRO

Modello: Dimatix Fujifilm DMP – 2831

Tipo di stampante: Drop on demand (DOD) con cartucce monouso contenenti 16 ugelli con attuatori piezoelettrici. La stampante è collegata ad un PC tramite software, il quale permette di controllarne il funzionamento.

L'area di stampa ha una dimensione di 21 cm × 31,5 cm. E' costituita da una piastra metallica forata, sulla quale si colloca il substrato su cui si intende stampare. Tramite software, è possibile applicare sulla piastra un leggero sottovuoto per mantenere adeso il substrato e riscaldare da temperatura ambiente fino a 60°C. L'errore di posizionamento della goccia rispetto alle coordinate impostate via software è pari a $\pm 25 \mu\text{m}$. La stampante possiede due videocamere integrate con due funzioni diverse:

1. una è collocata al di fuori della piastra di stampa e si attiva dal software premendo *Drop watcher*. Permette di verificare la stabilità del getto, visualizzando in tempo reale la caduta della goccia. In tale modalità, è possibile selezionare il numero di ugelli da attivare, scegliendo il voltaggio da applicare sull'ugello e la frequenza massima del getto. In questo modo si può controllare il comportamento del fluido in caduta e stimarne la velocità;
2. l'altra camera è collocata sulla testa di stampa e si attiva dal software premendo *Fiducial Camera*. In tale modalità, è possibile visualizzare il substrato posizionato sulla piastra e muovere la testa di stampa selezionando le coordinate (x,y).

La DMP-2831 è dotata di una lampada UV per la stampa a getto d'inchiostro e la fotopolimerizzazione in modalità simultanea: in questo progetto di tesi è stata utilizzata per inchiostri dielettrici induribili con UV.

CARTUCCIA PIEZOELETTRICA

Modello: DMC-11610

Volume nominale della goccia: 10 pL.

Dotata di 16 ugelli (fila unica) spazati di 254 μm , diametro dell'orifizio 21,5 μm .

Serbatoio (capacità: 1.5 mL) ed elemento riscaldante ugello (temperatura fino a 70 °C) integrati.

Compatibile con inchiostri a base di acqua o con solventi

È possibile impostare una frequenza di getto tra 0,7 e 80 kHz.

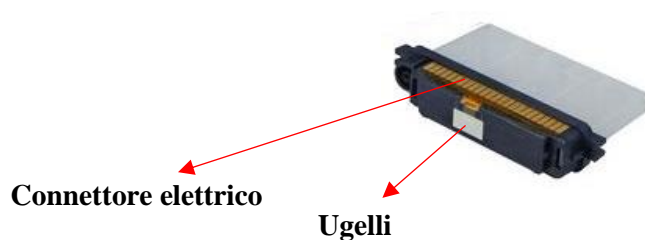


Fig. 1: Cartuccia piezoelettrica DMC-11610.

Per il post-trattamento termico dei pattern stampati è stata utilizzata una muffola Nabertherm S27 con rampa di temperatura programmabile.

Un microscopio digitale Dino-Lite AM40113MT è stato utilizzato per caratterizzare otticamente i motivi stampati.

Di seguito si riportano gli strumenti utilizzati in fase di studio e caratterizzazione della risposta dei dispositivi realizzati:

- BIPOTENZIOSTATO CH INSTRUMENTS Scanning electrochemical microscope;
- SOURCE MEASURE UNIT KEYSIGHT B2902A;
- POTENZIOSTATO CH INSTRUMENTS Electrochemical Workstation 660C;
- Piaccametro AMEL INSTRUMENTS 338 con elettrodo a vetro 211/SGG/12 AMEL;
- Bilancia analitica;
- Micropipette;
- Multimetro;
- Agitatore magnetico;
- Elettrodo a calomelano saturo acquoso (SCE) in glassy carbon (N);
- Filo di Platino.

3.2 Reagenti e procedure sperimentali

3.2.1 Reagenti e materiali

Tutti i reagenti utilizzati (Acido L-Ascorbico AA; Potassio diidrogeno fosfato KH_2PO_4 ; Idrossido di potassio KOH) sono stati acquistati da Sigma-Aldrich, al più alto grado di purezza disponibile, salvo diversa indicazione. Per la preparazione delle soluzioni si è utilizzata acqua bidistillata e vetreria di classe A.

Per la costruzione degli elettrodi si sono utilizzati:

- nastro di Teflon;
- pasta di Argento conduttiva;
- supporti di vetro.

3.2.2 Inchiostri per la stampa a getto di inchiostro

- INCHIOSTRO di PEDOT:PSS a base acquosa, commerciale ORGACON™ IJ - 1005 (Agfa). I dati riportati in tabella sono forniti dal produttore sulla scheda tecnica. La composizione esatta non è divulgata dal produttore.

Glicole dietilenico	5 – 10 % (MSDS)
Etanolo	1 – 5 % (MSDS)
Contenuto di solido	0.8 wt%
Viscosità [mPa·s]	7 - 12
Tensione superficiale [mN/m]	31-34
pH	1.5-3.0

Tab. 1: Dati dell'inchiostro ORGACON™ IJ - 1500 (Agfa).

Densità misurata sperimentalmente: $0.94720 \pm 0.00010 \text{ g cm}^{-3}$

La misura di densità è stata ricavata pesando un volume noto di inchiostro.

- INCHIOSTRO contenente nanoparticelle di Argento, commerciale ORGACON™ SI-J20x Nanosilver Inkjet Printing Ink (Agfa).

I dati forniti dal produttore sulla scheda tecnica con riportati in Tabella 2. La composizione esatta non è divulgata dal produttore.

Contenuto di Argento [wt%]	19
Dimensione media delle particelle [nm]	100
Densità [g/mL]	1.3
*Viscosità [mPa·s]	10 - 18
**Tensione superficiale [mN/m]	39 - 42

Tab. 2: Dati dell'inchiostro ORGACON™ SI-J20x Nanosilver (Agfa).

*25°C, shear rate 1000 s⁻¹; **25°C.

L'inchiostro è stato sottoposto ad un trattamento ad ultrasuoni per circa 30 minuti evitando surriscaldamenti. Dopo il riempimento della cartuccia è necessario attendere circa 30 minuti prima dell'uso.

- INCHIOSTRO DIELETTRICO, commerciale (usato come isolante per l'Argento) ORGACON™ DI-J10w (Agfa).

I dati forniti dal produttore sulla scheda tecnica sono riportati in Tabella 3. La composizione esatta non è divulgata dal produttore.

*Densità [g/mL]	1.15
**Viscosità [mPa·s]	9.0 - 11.0
***Tensione superficiale [mN/m]	24 – 26.0

Tab. 3: Dati dell'inchiostro ORGACON™ DI-J10w (Agfa).

*25°C, **shear rate 1000 s⁻¹, ***25°C.

3.2.3 Substrati per la stampa

SUBSTRATO: polietilene tereftalato (PET) ELECROM STS H.02-H.02 (POLICROM SCREENS).

Spessore dichiarato dal fornitore: 125 µm, specificamente trattato dal produttore per una migliore adesione degli inchiostri a base di nanoparticelle.

3.2.4 Procedura di stampa inkjet

Preparazione della cartuccia. La cartuccia è stata riempita con 1,5 mL di inchiostro usando una siringa. È stata posta particolare attenzione a non indurre bolle di gas che potrebbero

bloccare gli ugelli. La cartuccia è stata chiusa con la piastra dell'ugello e posizionata nell'apposito scomparto sulla stampante. Un tempo di riposo di 30 minuti è stato stimato per garantire l'uscita di eventuali bolle di gas.

Preparazione del substrato. Il substrato in PET è stato fissato sulla piastra e riscaldato. Il substrato è stato delicatamente pulito con un panno in poliestere 100% imbevuto di IPA. È stata posta particolare attenzione a non provocare graffi sulla superficie del substrato. La presenza di graffi influisce negativamente sulla risoluzione di stampa poiché l'inchiostro riempie i graffi con un'azione capillare.

Generazione e stabilizzazione delle gocce. Lo strumento *Drop Watcher* è stato utilizzato per creare e visualizzare le gocce. A titolo di esempio, nella figura 2 si riportano immagini sequenziali della caduta di una goccia da un ugello. A seguito dell'applicazione di una forma d'onda polarizzante (*Waveform*) su un attuatore piezoelettrico, contenuto su ogni ugello, si genera su di esso una deformazione elastica che induce una contrazione, con la conseguente espulsione della goccia dall'ugello. I parametri principali da impostare sono la tensione di getto (collegata alla velocità di caduta delle gocce), la frequenza di getto, la temperatura dell'ugello (la temperatura elevata riduce la viscosità), la distanza tra la piastra dell'ugello e il substrato (~1 mm) e il numero di ugelli da utilizzare (tra 1 e 16).

Per la stampa di tutti gli inchiostri si è utilizzata la forma d'onda standard Dimatix Model Fluid (Fig.3), variando solo il voltaggio imposto agli ugelli.

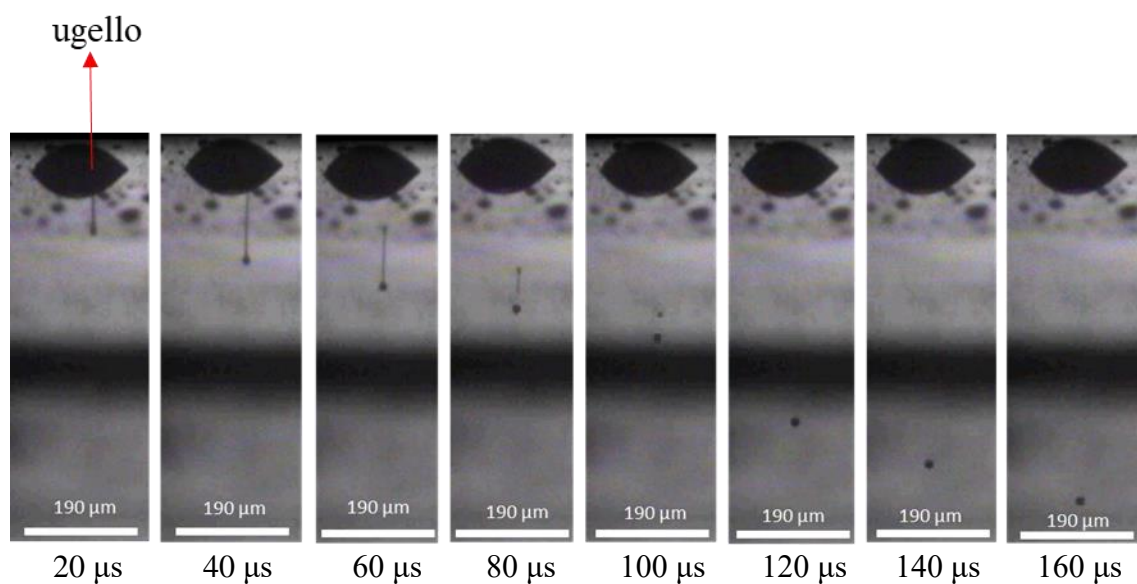
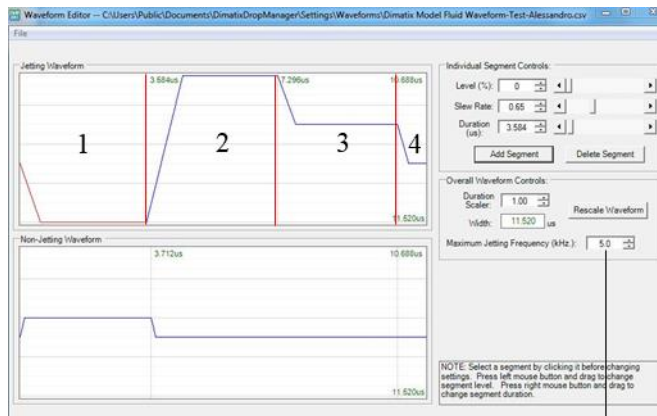


Fig. 2: Esempio di caduta della goccia.



Frequenza massima di getto del fluido

Fig. 3: Forma d'onda polarizzante standard impostata dal software Dimatix Drop Manager.

Descrizione della forma d'onda

La forma d'onda può essere suddivisa idealmente in quattro segmenti, come mostrato in figura 3. Ogni segmento è costituito da 3 parametri: tempo, tratto a voltaggio costante e velocità di risposta ($V s^{-1}$). Prima della fase 1, sull'attuatore piezoelettrico (PZT) posizionato sopra alla camera viene applicato un voltaggio di polarizzazione che causa leggera deflessione, sufficiente a comprimere la camera generando una pressione negativa all'interno.

Nel primo segmento si ha inizialmente una diminuzione del voltaggio fino al raggiungimento di 0 V e l'attuatore ritorna in posizione rettilinea (rilassata), di conseguenza la camera raggiunge il suo volume massimo ed il fluido è spinto ad entrare. Nel secondo segmento, il voltaggio aumenta fino a far deflettere l'attuatore; esso comprime la camera e la pressione generata causa l'iniziale formazione della goccia sull'ugello. Nel terzo segmento diminuisce il voltaggio sull'attuatore e la camera si decomprime. In questo modo la camera tende a ricaricarsi di fluido evitando l'entrata di aria all'interno della camera. L'espulsione della goccia dall'ugello avviene attraverso un movimento controllato del PZT. Nel quarto segmento diminuisce ulteriormente il voltaggio fino ad un valore costante e la camera ritorna allo stato iniziale.

Diminuendo velocità di risposta e tempo nei segmenti 1 o 2 si aumenta la probabilità di formazione indesiderata di code sulle gocce. Più velocemente cambia il voltaggio imposto, maggiore è la variazione di volume della camera. La velocità di risposta determina quanto velocemente cambia il volume.

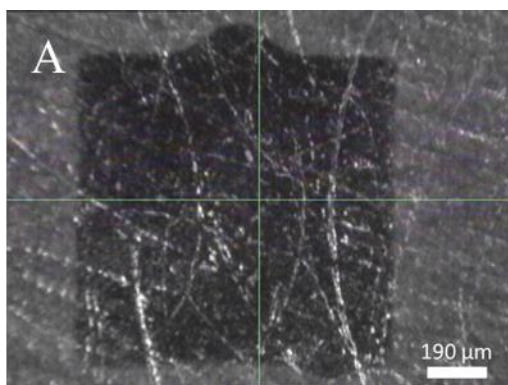
Preparazione alla stampa dei pattern. . A seconda della tipologia di inchiostro, è necessario trovare le condizioni che garantiscono la stabilità del getto variando il voltaggio applicato e la

frequenza massima. Successivamente, si seleziona la frequenza con la quale si desidera che la cartuccia effettui automaticamente il ciclo di pulizia su tampone. Prima di procedere alla stampa del pattern, si effettuano una serie di test di stampa per valutare le interazioni inchiostro-substrato. Dal software si apre *Fiducial Camera*, si effettua la procedura di calibrazione chiamata *Calibrate Theta*, in modo che la piastra possa ruotare di un opportuno angolo, affinché vi sia allineamento fra la testa di stampa e il substrato. L'esatta posizione delle gocce è stata calibrata usando un metodo *Set Drop Offset*. È stato stampato un modello di prova e la posizione della goccia è stata salvata utilizzando la *Fiducial Camera*.

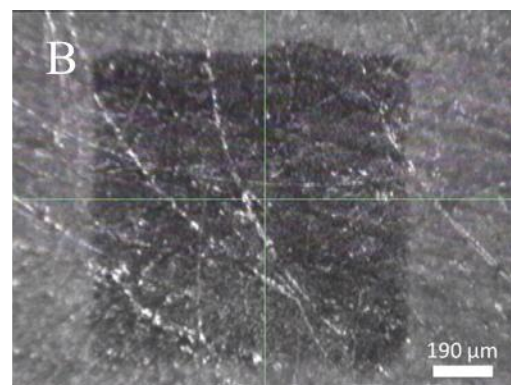
Si sono stati stampati due pattern di prova per definire la distanza laterale ottimale fra i centri di due gocce adiacenti (*Drop Spacing, DS*). Gocce troppo distanti creano buchi nel pattern e gocce troppo vicine creano un eccesso di inchiostro che scorre sui bordi del pattern. In entrambi i casi, la risoluzione di stampa è influenzata negativamente. Di seguito vengono descritti i due test di stampa per valutare le interazioni inchiostro substrato:

1. *Droplet array*, permette di stampare una serie di gocce e misurarne il diametro laterale. Questo diametro è utilizzato per calcolare il DS teorico, che è impostato come parametro di avvio per il pattern successivo.

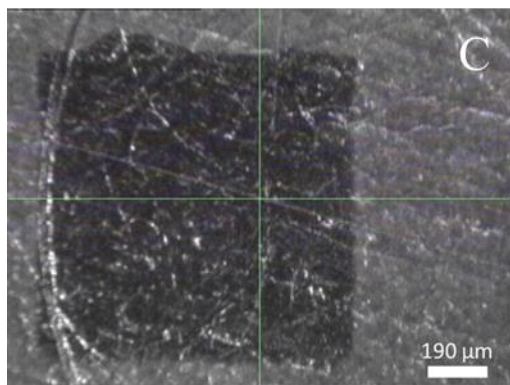
2. *Square*, permette di stampare una serie di pattern quadrati e valutare la regolarità del pattern alla ricerca del parametro DS. Un altro parametro selezionabile è il numero di layer che si intendono stampare in sovrapposizione sul pattern. La quantità di inchiostro depositata aumenta con il numero di layer stampati e non dipende dal numero di ugelli selezionati. A seguire, si riportano alcuni test di stampa di PEDOT:PSS su PET come esempio.



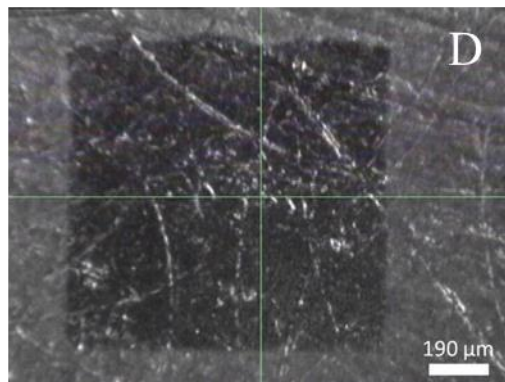
(A) DS 17 μm , 1 layer stampato



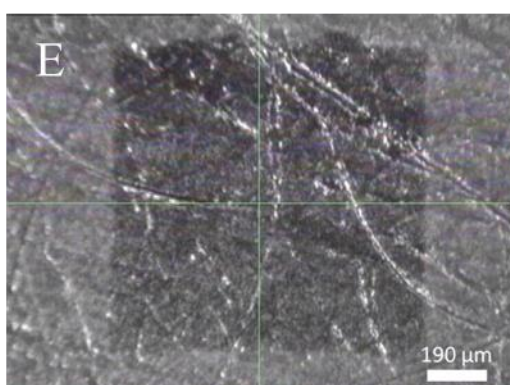
(B) DS 18 μm , 1 layer stampato



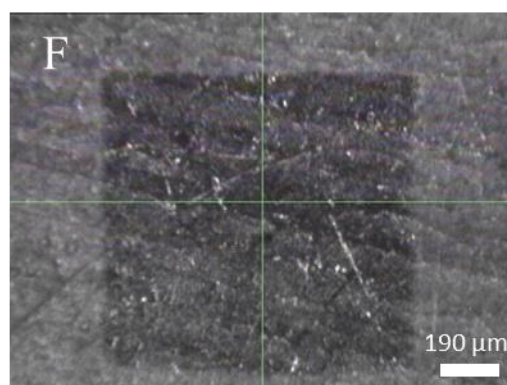
(C) DS 19 μm , 1 *layer* stampato



(D) DS 20 μm , 1 *layer* stampato



(E) DS 21 μm , 1 *layer* stampato



(F) DS 25 μm , 1 *layer* stampato

Fig. 4: (A) DS 17 μm (B) DS 18 μm , (C) DS 19 μm , (D) DS 20 μm , (E) DS 21 μm , (F) DS 25 μm .

Come si osserva dalle immagini acquisite in figura 4, il DS ottimale corrisponde a 25 μm perché la regolarità del pattern a forma quadrata è visibilmente migliore.

Una volta individuati i parametri per l'ottenimento di un getto stabile e il DS ottimale, si procede a stampare il pattern di interesse per la realizzazione del dispositivo. Dopo la stampa si attende la completa evaporazione dei solventi dal film.

Post trattamento termico

Dopo la stampa dei pattern di PEDOT:PSS su PET si è appurato che il trattamento termico ottimale prevede una rampa di temperatura di 1°C/minuto fino a 130°C, una fase di stazionamento a temperatura costante per 15 minuti ed infine un raffreddamento fino a temperatura ambiente. Si è constatata l'importanza del controllo sulla rampa di temperatura perché utilizzando rampe di temperatura appena più ripide si è ottenuto un foglio di PET deformato irreversibilmente con aumento della resistività elettrica del film di PEDOT:PSS.

Parametri ottimizzati per i tre inchiostri

A seconda delle condizioni ambientali (temperatura del laboratorio) e delle interazioni inchiostro-substrato si è reso necessario ottimizzare i seguenti parametri di stampa per ogni inchiostro utilizzato: *jetting voltage* (model fluid waveform), *jetting frequency*, temperature dell'ugello, temperature del substrato, *numero di ugelli* utilizzati, distanza testa di stampa-ugello, *drop spacing*, numero di layer stampati, condizioni di post-trattamento.

3.2.5 Tecniche di caratterizzazione superficiale dei dispositivi

Mediante l'utilizzo di un microscopio digitale interfacciato ad un PC via software si è effettuata la caratterizzazione superficiale dei dispositivi. Preliminarmente si è effettuata la procedura di calibrazione per ogni ingrandimento selezionabile, seguendo il manuale d'uso. Dal software si seleziona l'ingrandimento desiderato (30×, 45×, 50×, 250×) e contestualmente si imposta in modo manuale lo stesso valore ruotando la ghiera del microscopio, posizionando il campione da analizzare. Regolando l'altezza del microscopio si mette a fuoco il campione e dal software si acquisisce l'immagine.

3.2.6 Stima del diametro della goccia

Dal software DMP della stampante in modalità *Drop Watcher* si è salvata una immagine di una goccia espulsa dall'ugello. Il file è stato importato e convertito sul software commerciale Image J per l'*image processing*. Si è effettuata una procedura di calibrazione ed attraverso la trasformata di Fourier (FFT) è stato possibile calcolare l'area della goccia.

3.2.7 Stima dello spessore di film stampato

Il valore stimato dello spessore (d_{film}) di PEDOT:PSS stampato via ink-jet su PET è stato ricavato indirettamente dalla seguente formula empirica:

$$d_{\text{Film}} = \frac{\text{Volume di solido nella goccia}}{(\text{Drop Spacing})^2}$$

noto il drop spacing (DS), la percentuale di solido (w/w) nell'inchiostro indicata dal produttore e il volume della goccia stimato mediante l'uso del software DMP della stampante e di Image J.

ESEMPIO di Procedura di calcolo:

$$DS = 25 \mu\text{m}$$

$$w/w\% = 0.8$$

$A = \text{Area goccia stimata} = 617 \mu\text{m}^2$

$r = \text{raggio goccia} = \sqrt{\frac{A}{\pi}} = 14.0 \mu\text{m}$

$V = \text{volume goccia} = \frac{4}{3} \pi r^3 = 115128 \mu\text{m}^3 = 11.518 \text{ pL}$

0.8 Kg di soluto in 98.2 Kg di acqua

(1 Kg ~ 1L)

Volume totale soluzione ~ 100 L

$100 : 0.8 = 11.518 \cdot 10^{-12} : X$

(X = Volume di solido nel droplet)

$X = 9.214 \cdot 10^{-14} \text{ L} = 9.214 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3$

$d_{\text{FILM}} = \frac{V \text{ solido nel droplet}}{DS^2} = \frac{(9.214 \cdot 10^{-17})}{(25 \cdot 10^{-6})^2} = 0.1474 \mu\text{m}.$

3.2.8 Realizzazione dei contatti e principali geometrie studiate

Dopo la stampa dei dispositivi *all*- PEDOT:PSS si sono realizzati i contatti elettrici applicando manualmente la pasta di Argento (Ag). A completa solidificazione, si sono isolati i contatti elettrici avvolgendo accuratamente il dispositivo con del nastro di Teflon.

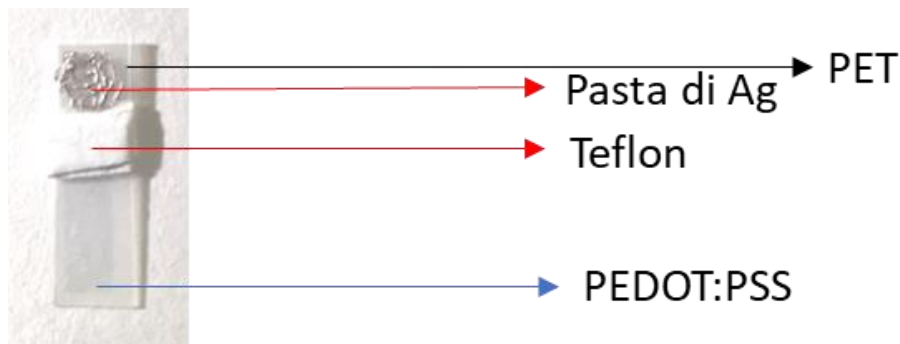


Fig. 5: Realizzazione del contatto elettrico su un elettrodo di PEDOT:PSS.

Nelle tre tabelle a seguire si dettagliano le caratteristiche geometriche di tutti i dispositivi (elettrodi semplici e OECT) sviluppati in questo progetto.

Elettrodi di PEDOT:PSS	
Lunghezza [mm]	7.0
Larghezza [mm]	3.0
AREA [mm ²]	21

Tab. 4: Caratteristiche geometriche degli elettrodi di PEDOT:PSS.

OECTs <i>all</i>-PEDOT:PSS	
AREA GATE [mm ²]	21
AREA CANALE [mm ²]	90
$\frac{\text{AREA GATE}}{\text{AREA CANALE}}$	0.23

Tab. 5: Caratteristiche geometriche degli OECTs *all*-PEDOT:PSS.

OECTs <i>all</i>-printed	
AREA GATE [mm ²]	3.84
AREA CANALE [mm ²]	17.4
$\frac{\text{AREA GATE}}{\text{AREA CANALE}}$	0.221

Tab. 6: Caratteristiche geometriche degli OECTs *all*-printed.

In figura 6 A è rappresentata, a titolo di esempio, l'architettura del transistor *all*-PEDOT:PSS. Mentre in figura 6 B è rappresentato un OECT *all*-PEDOT:PSS con i contatti elettrici in Ag posti sui tre terminali, *source*, *drain* e *gate*, isolati da uno strato di Teflon. L'OECT è in soluzione elettrolitica, su di esso sono applicati dal bipotenziostato i seguenti potenziali: al gate - 0.9 V, al drain - 0.3 V, (con il terminale di source collegato a terra) motivo per cui il PEDOT:PSS mostra le sue proprietà elettrocromiche.

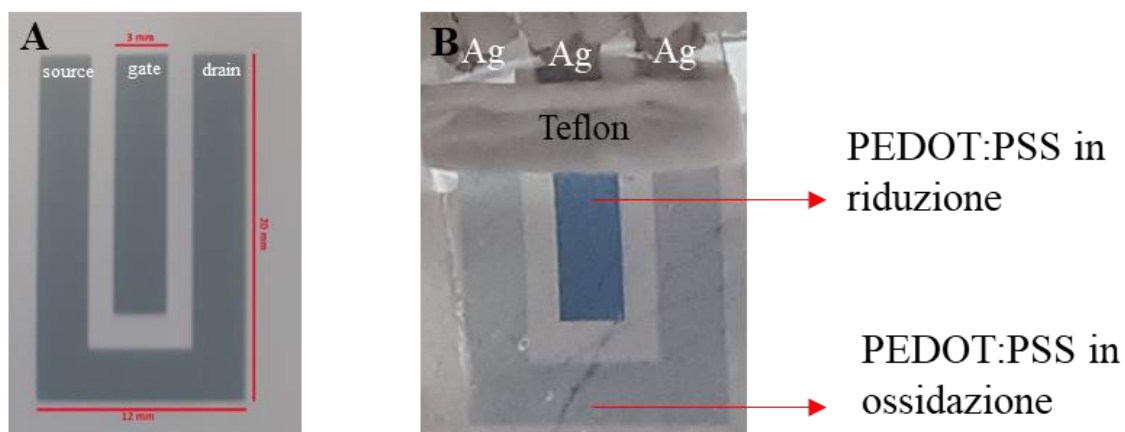


Fig. 6: (A) Architettura dell'OECT *all*-PEDOT:PSS; (B) OECT *all*-PEDOT:PSS.

3.2.9 Caratterizzazione elettrochimica

3.2.9.1 Misure in Voltammetria Ciclica

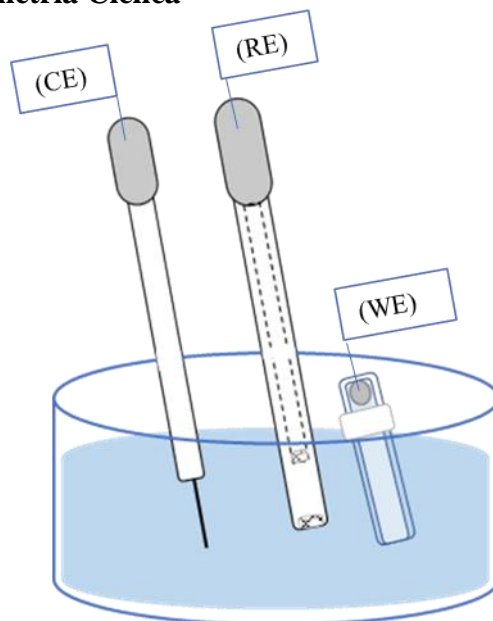


Fig. 7: Set-up di cella.

Per la caratterizzazione dei film *ink-jet printed*, il gate dell'OECT è stato utilizzato come elettrodo lavorante (WE) in una configurazione a tre elettrodi, un filo di Pt come controelettrodo (CE) e un elettrodo a calomelano saturo acquoso (SCE) come riferimento (RE). Come elettrolita di supporto si è utilizzato PBS 0.1 M a pH 5.5, preparato a partire da una soluzione 0.1M di KH_2PO_4 a cui è stato aggiunto KOH 10 M fino al raggiungimento del pH desiderato.

Una volta collegati gli elettrodi ai terminali del potenziostato, le misure sono state condotte in due range di potenziale, a velocità di scansione pari a 0.01 v s^{-1} . Nel range da -0.2 a $+0.6 \text{ V}$ vs. SCE, la cella utilizzata è esposta all'aria, mentre nel range da -1.2 a $+0.8 \text{ V}$ vs. SCE la cella è stata degassata e mantenuta in atmosfera di azoto durante tutta l'analisi. Lo stesso set up è stato utilizzato anche per la verifica del comportamento elettrocatalitico del film di PEDOT:PSS a seguito di aggiunte progressive di AA.

3.2.9.2 Calcolo del grado di doping elettrochimico per ogni valore di potenziale applicato

Il calcolo è stato fatto seguendo la procedura seguente:

1. Integrazione dal CV di Figura 12 (sezione risultati) della corrente anodica (e capacitiva) nel range di potenziale da $-0,6$ ÷ $+0,6\text{V}$ ricavando un valore espresso in $\text{A}\cdot\text{V}$;
2. Divisione del valore d'integrazione per la velocità di scansione (V s^{-1}) ottenendo il corrispettivo valore di carica Q espresso in $\text{A s} = \text{Coulomb}$.

3.2.9.3 Calcolo della concentrazione stimata di siti attivi

Esempio di Procedura di calcolo:

1. Integrazione dal CV di Figura 12 (sezione risultati) della corrente catodica (e capacitiva) nel range di potenziale $-0,9 \div +0,6$ V ricavando un valore espresso in A V;
2. Divisione del valore d'integrazione per la velocità di scansione ($V s^{-1}$) ottenendo il corrispettivo valore di carica Q espresso in A s = Coulomb;
3. Dalla relazione $n = Q \text{ cost.Faraday}^{-1}$ si ricavano le moli $\Rightarrow n = Q \text{ cost.Faraday}^{-1}$;
4. Calcolo della Concentrazione $C = \text{mol Volume}^{-1} = \text{mol (area elettrodo} \cdot \text{spessore stimato)}^{-1}$.

3.2.9.4 Calcolo della capacità volumetrica

Esempio di procedura di calcolo:

1. Si isolano i valori di corrente lineari di un segmento del 29esimo (Figura 11) ciclo nel range $+0.007 \div 0.47$ V;
2. Ogni valore di corrente è diviso per la velocità di scansione ottenendo la capacità in (A s) $V^{-1} = F$.

Infine ogni valore di capacità è diviso per il volume (area elettrodo · spessore stimato) ottenendo la capacità volumetrica in $F \text{ cm}^{-3}$.

3.2.9.5 Studio della conducibilità del PEDOT:PSS in funzione dello stato redox del film di PEDOT:PSS

Per effettuare questo tipo di misure si è reso necessario utilizzare simultaneamente due strumenti: un potenziostato ed un sourcemeter (SMU). Di seguito si riporta l'illustrazione schematica (Fig. 8) del set-up sperimentale.

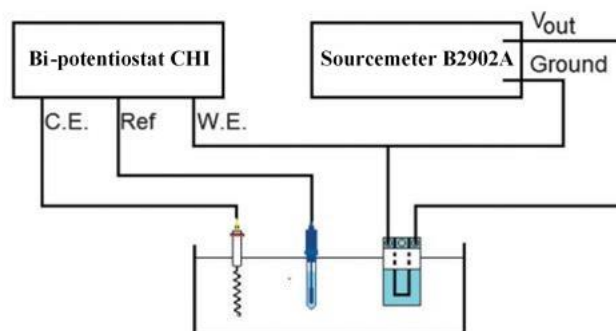


Fig. 8: Set-up sperimentale. Adattato da⁹⁶.

I due strumenti non sono collegati fra di loro attraverso la terra della rete elettrica in quanto è attiva la modalità “floating” del SMU. In questa configurazione, il source di un OECT è il WE, mentre SCE e filo di Platino sono collegati ai terminali RE e CE del bipotenzio stato, rispettivamente. Si effettua quindi una voltammetria ciclica in PBS 0.1 M a pH 5.5 applicando una rampa di potenziale al WE (nei range $-0.2 \div +0.6$ V –e $1.2 \div +0.8$ V, come descritto in precedenza) con una velocità di scansione di 0.01 V s^{-1} e si misura la corrente (I_{redox}) che fluisce attraverso l’elettrolita tra WE e CE. Contemporaneamente, una differenza di potenziale costante (V_d) e pari a -0.3 V è mantenuta fra source e drain dell’OECT grazie all’utilizzo del SMU e si misura la corrente generata (I_d).

3.2.10 Caratterizzazione degli OECTs

Per questo tipo di misure si utilizza un bipotenzio stato, come strumento in grado di misurare ed applicare potenziali/correnti a una coppia di terminali collegati all’OECT da caratterizzare, e il terminale source del dispositivo è convenzionalmente messo a terra. Come elettrolita di supporto è stato utilizzato PBS 0.1 M a pH 5.5.

Curve Caratteristiche

I terminali (CE) ed (RE) del bipotenzio stato sono cortocircuitati sul terminale di *source* dell’OECT, posto a terra. La coppia di terminali WE del bipotenzio stato viene collegata nel modo seguente: WE-1 è collegato sul terminale di *drain* dell’OECT mentre WE-2 è collegato sul terminale di *gate* dell’OECT.

Su WE-1 si applica una scansione triangolare di potenziale nell’intervallo $-0.5 \div +0.5$ V, con una velocità di scansione pari a 0.01 V s^{-1} , mentre sul WE-2 si applica un potenziale costante. Si misura la corrente sul terminale di *drain*, I_d , di cui si studia l’andamento in funzione di V_d .

Curve Trans-caratteristiche

I terminali (CE) ed (RE) del bipotenzio stato sono cortocircuitati sul terminale di *source* dell’OECT, posto a terra. La coppia di terminali WE del bipotenzio stato viene collegata nel modo seguente: WE-1 è collegato sul terminale di *drain* dell’OECT mentre WE-2 è collegato sul terminale di *gate* dell’OECT.

Su WE-2 si applica una scansione triangolare di potenziale per 5 cicli, nell’intervallo $-0.5 \div +0.5$ V con una velocità di scansione pari a 0.01 V s^{-1} , mentre su WE-1 si applica un potenziale costante pari a -0.3 V. Si misura la corrente sul terminale di *drain*, I_d , di cui si studia l’andamento in funzione di V_g .

3.2.11 Determinazione di AA

Le prestazioni degli OECT come sensori elettrochimici sono state studiate in risposta ad aggiunte progressive di AA ad una soluzione elettrolitica di PBS 0.1 M a pH 5.5 mantenuta in agitazione magnetica costante. Analogamente a quanto descritto in precedenza, i terminali CE e RE sono stati cortocircuitati al source dell'OECT. I test sono stati effettuati in due condizioni operative, applicando potenziali costanti al gate e al drain tramite i terminali WE1 e WE2 del bipotenziostato:

1. $V_g = -0.9 \text{ V}$ e $V_d = -0.3 \text{ V}$;
2. $V_g = +0.4 \text{ V}$ e $V_d = -0.3 \text{ V}$.

Il volume di soluzione elettrolitica (pre-aggiunta) contenuto all'interno della cella era pari a 40 mL e le concentrazioni in cella a seguito di ciascuna aggiunta di AA sono le seguenti: 1 nM, 10 nM, 100 nM, 1 μM , 10 μM , 0.1 mM, 0.4 mM, 0.5 mM, 1.5 mM.

RISULTATI E DISCUSSIONE

I risultati ottenuti sono presentati seguendo l'ordine in cui si sono svolte le varie fasi del progetto. Inizialmente, è stato effettuato uno studio sulle caratteristiche del film di PEDOT:PSS stampato su substrato flessibile. Tramite misure voltammetriche, sono state verificate la stabilità elettrochimica e le proprietà elettrocatalitiche in presenza di acido ascorbico. Una volta caratterizzato il materiale elettrodico, si è proceduto con la stampa di transistor elettrochimici organici (OECTs), interamente a base di PEDOT:PSS, e ne sono state caratterizzate le proprietà elettriche ed elettrochimiche. Inoltre, tali dispositivi sono stati applicati come sensori elettrochimici per la determinazione di acido ascorbico. Infine, si sono realizzati nuovi OECTs interamente stampati, con bracci di Argento, di cui verranno presentati i risultati preliminari di caratterizzazione.

4.1 Caratterizzazione superficiale del PEDOT:PSS stampato

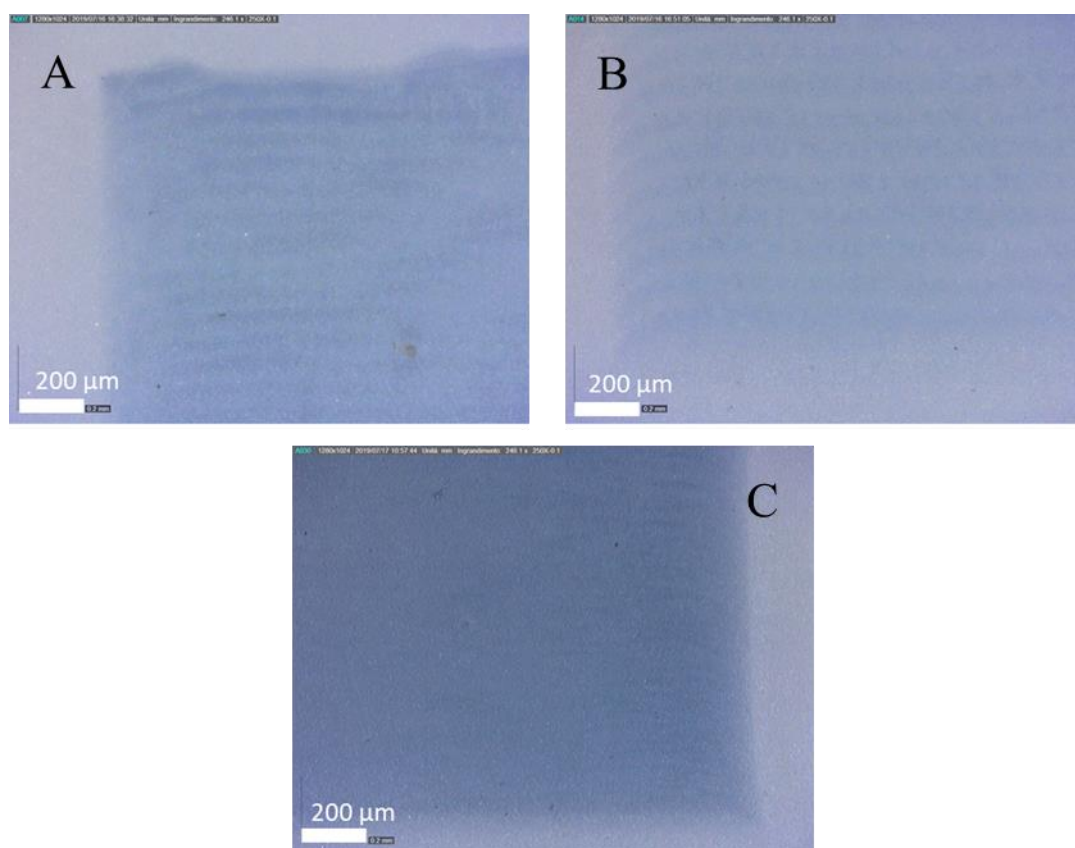


Fig. 9: (A) DS 15 μm , 1 layer; (B) DS 20 μm , 1 layer; (C) DS 25, 1 layer.

La caratterizzazione superficiale del pattern stampato è stata eseguita per individuare il DS ottimale prima di stampare gli elettrodi. Dalle immagini riportate in Figura 10 si osserva che all'aumentare del DS migliorano sia la definizione del pattern, sia l'omogeneità del film, per cui si è scelto un DS pari a 25 μm .

4.1.2 Stima dello spessore di film stampato

Il valore stimato dello spessore (d_{film}) di PEDOT:PSS stampato via ink-jet su PET è stato ricavato indirettamente dalla seguente formula empirica:

$$d_{\text{Film}} = \frac{\text{Volume di solido nella goccia}}{(\text{Drop Spacing})^2}$$

Avendo un DS di 25 μm e un volume di solido nella goccia pari a $9.214 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3$ (calcolato come da procedura sperimentale riportata nel paragrafo 3.2.7, lo spessore medio stimato del film è risultato circa 150 nm.

4.2 Caratterizzazione elettrochimica del film di PEDOT:PSS

4.2.1 Verifica del comportamento elettrochimico in due intervalli di potenziale

Per prima cosa, è stato misurato il valore di Open Circuit Potential (OCP) in soluzione elettrolitica di PBS 0.1 M pH 5.5 per 12 elettrodi di PEDOT:PSS, che è risultato 0.32 ± 0.03 V vs. SCE, indice dello stato parzialmente ossidato del film polimerico.

La caratterizzazione elettrochimica è stata effettuata in PBS 0.1M tramite CV, impiegando il gate dell'OECT di PEDOT:PSS come elettrodo di lavoro (WE), nella configurazione di cella a tre elettrodi dettagliata precedentemente. Tutte le prove sono state eseguite con elettrodi di lavoro caratterizzati dalle stesse dimensioni geometriche, denominati WE-i, stampati con DS pari a $25\mu\text{m}$ su un unico layer. Inizialmente si sono eseguiti 30 cicli voltammetrici su tre diversi elettrodi, in un intervallo di potenziale ritenuto di massima stabilità per il PEDOT:PSS⁹⁶.

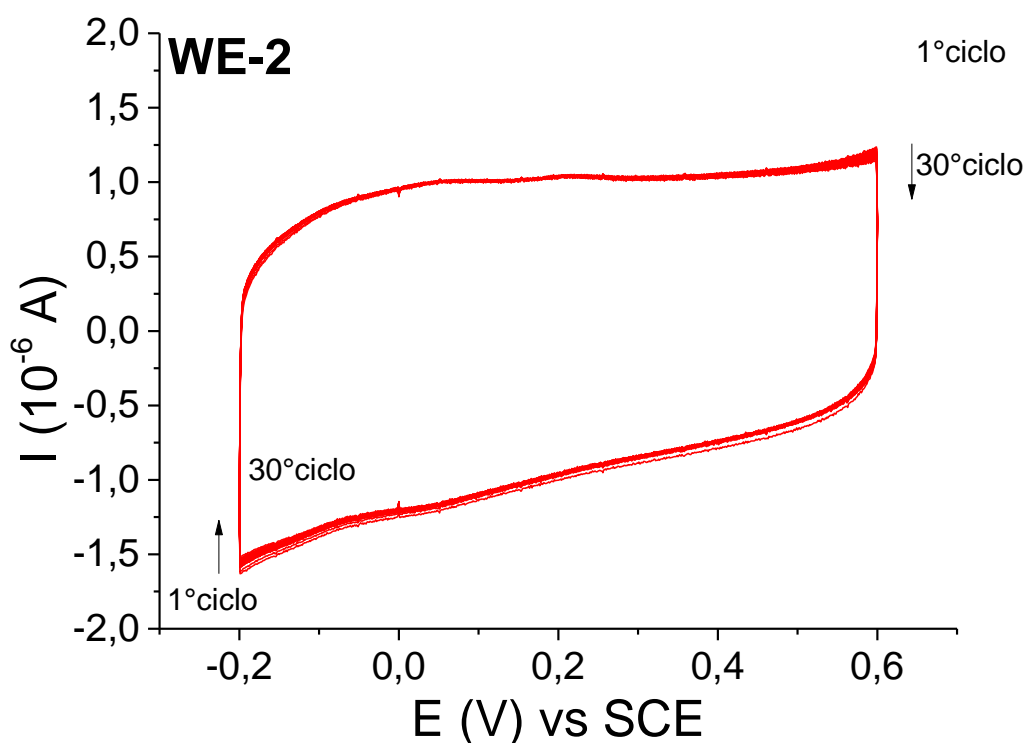


Fig 10: Responso sperimentale registrato in CV (0.01 V s^{-1}) con l'elettrodo **WE-2** in PBS 0.1 M, pH 5.5.

I voltammogrammi registrati appaiono sovrapponibili per cicli successivi, evidenziando la stabilità del film di PEDOT:PSS su PET (Figura 10).

Inoltre, si riporta in Figura 11 il 30° ciclo registrato per ciascuno dei 3 elettrodi. Vista la sovrapposizione dei tre responsi nel range di potenziale scelto, si evidenzia un elevato grado di riproducibilità nella procedura di fabbricazione ottimizzata. Avendo verificato la stabilità elettrochimica del film e la riproducibilità di stampa, si è constatata l'effettiva possibilità di realizzare dispositivi stampati a base di PEDOT:PSS.

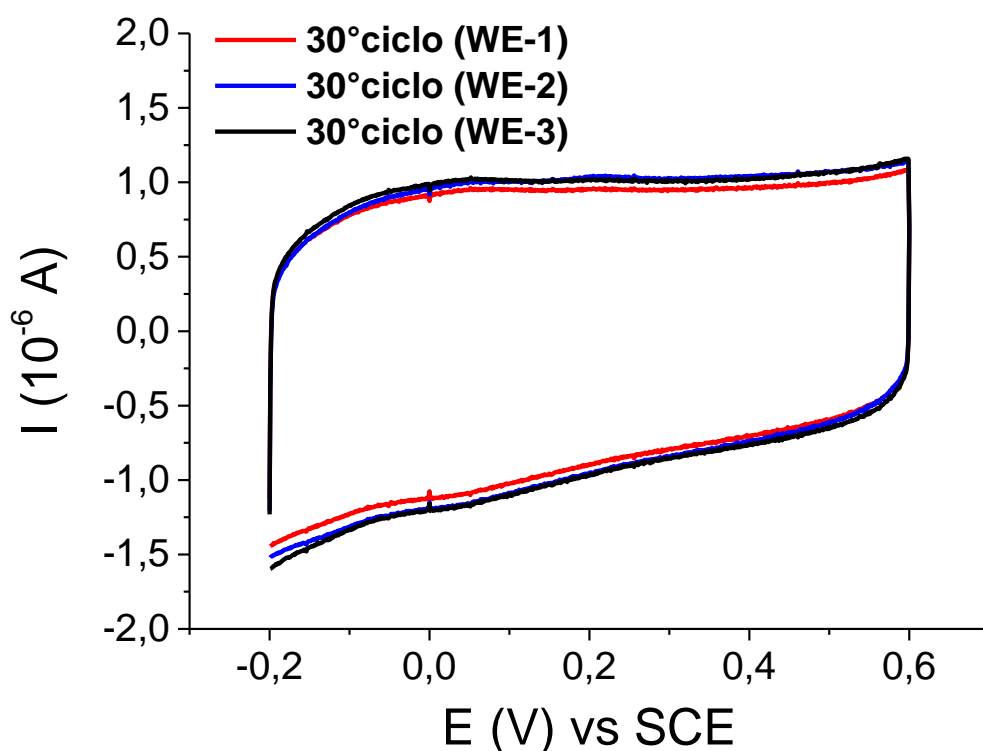


Fig. 11: Sovrapposizione dei responsi relativi al 30° ciclo in CV (0.01 V s^{-1}) degli elettrodi **WE-1**, **WE-2** e **WE-3** in PBS 0.1 M pH 5.5.

Aumentando il range di potenziale scansionato ($-1.2 \div +0.8$ V vs. SCE) e mantenendo il sistema in atmosfera inerte, dal voltammogramma è possibile individuare i potenziali di picco anodico e catodico della coppia redox reversibile $\text{PEDOT}^+/\text{PEDOT}^0$. La forma del responso evidenzia il comportamento pseudo-capacitivo del PEDOT:PSS (Fig.12). L'onda anodica attribuita all'ossidazione coinvolge la formazione di stati polaronici e bipolaronici, i quali hanno origine dalla forma neutra del PEDOT^{96} . Tale processo sottolinea che il dopaggio elettrochimico è dovuto all'iniezione di lacune nel sistema π -coniugato sulla catena principale del polimero.

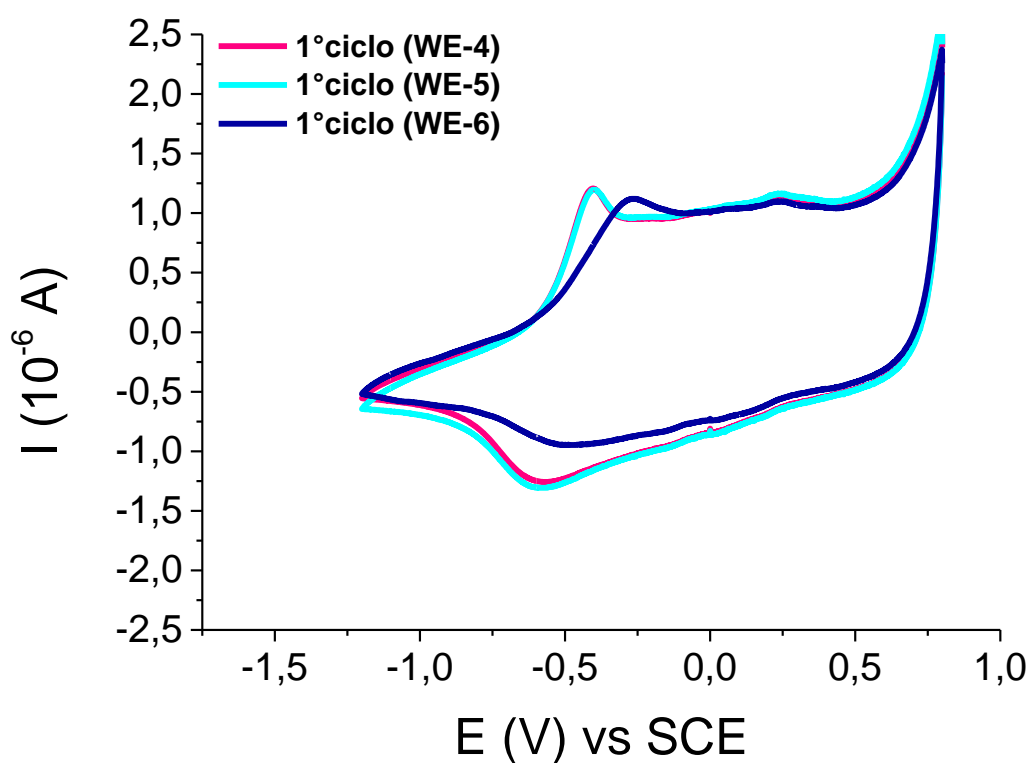


Fig. 12: Sovrapposizione dei responsi sperimentali relativi al 1° ciclo in CV (0.01 V s^{-1}) degli elettrodi **WE-4, WE-5** e **WE-6** in PBS 0.1 M, pH 5.5 in atmosfera inerte.

4.2.2 Verifica del comportamento capacitivo

La forma rettangolare del responso voltammetrico del PEDOT:PSS (Fig. 13 A) e la dipendenza lineare della corrente dalla velocità di scansione (Fig. 13 B) evidenziano il comportamento capacitivo del PEDOT:PSS.

Le proprietà capacitive dei film a base di PEDOT:PSS sono state caratterizzate registrando voltammogrammi a diversa velocità di scansione ($0.02 - 0.2 \text{ V s}^{-1}$) nel range di potenziale di stabilità del PEDOT. La forma rettangolare dei voltammogrammi ottenuti è ascrivibile al comportamento tipicamente capacitivo del film polimerico nell'intervallo di potenziale investigato (Figura 13 A). Ad ulteriore prova di questa evidenza, la media dei valori di corrente registrata è stata messa in grafico in funzione della velocità di scansione in Figura 13 B. Data la correlazione lineare ottenuta ($R^2 = 0.99903$), è verificata la proporzionalità diretta esistente fra le due variabili in assenza di processi faradici.

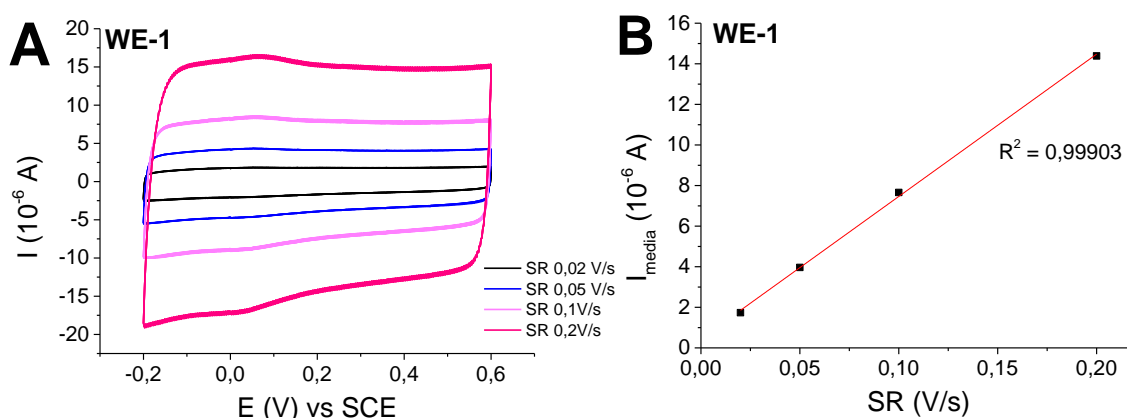


Fig. 13: (A) CVs (0.01 V s^{-1}) del **WE-1** registrate in PBS 0.1 M pH 5.5 nel range di potenziale da -0.2 a +0.6 V vs SCE variando la velocità di scansione e (B) intensità di corrente del tratto anodico mediata del **WE-1** in funzione della velocità di scansione.

4.2.3 Calcolo del grado di doping elettrochimico per ogni valore di potenziale applicato

La carica che fluisce durante la scansione in CV nell'intervallo di potenziale più ampio ($-1,2 \div +0,8 \text{ V vs. SCE}$, Fig. 12) corrisponde al numero di elettroni necessari per modificare lo stato redox del PEDOT:PSS. Di conseguenza, è possibile calcolare il grado di doping elettrochimico per ogni valore di potenziale. Dai grafici in Fig. 14 A, B, si può osservare che il limite anodico per la polarizzazione corrisponde al valore di potenziale di circa +0,6 V vs. SCE, mentre valori di potenziale più elevati causano sovraossidazione del polimero conduttivo. Pertanto, è stato

esaminato solo il range da -0.7 a +0.6 V. La frazione ossidata e la frazione ridotta di siti attivi nel film polimerico sono state calcolate secondo la procedura riportata nel paragrafo 3.2.9.2 e i valori ottenuti in funzione di E sono riportati in Figura 14.

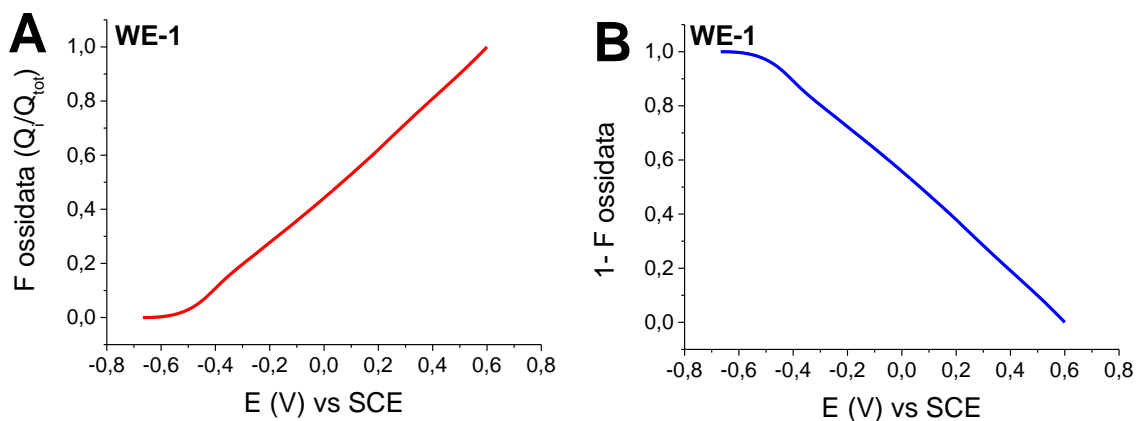


Fig. 14: Il grafico (A) presenta in ordinata la frazione di siti ossidati rispetto al numero totale di siti attivi di PEDOT:PSS (Q_i / Q_{tot}) in funzione del potenziale elettrochimico; il grafico (B) presenta in ordinata la frazione di siti ridotti rispetto al numero totale di siti attivi di PEDOT:PSS ($1 - F_{\text{ossidata}}$) in funzione del potenziale elettrochimico.

Il calcolo è stato eseguito dal CV di Figura 12 effettuando una integrazione della corrente anodica e capacitiva nel range di potenziale da -0.6 a +0.6 V dividendo il valore ottenuto per la velocità di scansione e ricavando il valore corrispondente di carica Q espresso in $A \cdot s = \text{Coulomb}$.

Assumendo che una sola carica interagisca con ciascun sito attivo del polimero conduttivo, è anche possibile calcolare la concentrazione di siti che cambiano il loro stato redox nel PEDOT:PSS (Tab. 7).

Concentrazione media stimata di siti attivi in anodica [mol dm^{-3}]	$0.39 \pm 0.01^*$
Concentrazione media stimata di siti attivi in catodica [mol dm^{-3}]	$0.41 \pm 0.04^*$

* valori ottenuti da 3 misure relative agli elettrodi WE-4, WE-5, WE-6.

Tabella 7: Concentrazioni medie, stimate, di siti attivi.

Il calcolo è stato eseguito dal CV di Figura 12 integrando la corrente catodica e capacitiva nel range di potenziale da -0.9 a +0.6 V, dividendo il valore ottenuto per la velocità di scansione, ottenendo la carica Q. Si sono ricavate il numero di moli dividendo Q per la costante di Faraday.

Infine, si è ricavata la concentrazione dividendo il numero di moli per il volume (area elettrodo · spessore di film stimato).

4.2.4 Stima della Capacità volumetrica (C_v)

La capacità volumetrica è una grandezza che permette di quantificare l'accumulo di carica in un materiale che presenta le proprietà di un condensatore.

In CV, nel range di potenziale da -0.2 a +0.6 V vs. SCE il PEDOT:PSS mostra le proprietà di un condensatore (Fig. 11), l'accumulo di carica comporta la formazione di un doppio strato elettrico all'interfaccia tra il film polimerico e l'elettrolita. In tal caso la corrente non dipende dal potenziale⁹⁹.

Mentre in CV nel range di potenziale da -1,2 a +0.8 V vs. SCE il PEDOT:PSS mostra le tipiche proprietà di un materiale pseudocapacitore (Fig. 12) in quanto l'accumulo di carica coinvolge l'intero volume di film polimerico. In tal caso la carica accumulata dipende dal potenziale⁹⁹.

In tabella 8 si riportano i risultati di C_v per ogni elettrodo, da cui si ricava una C_v media di $32 \pm 1 \text{ F cm}^{-3}$.

Elettrodo	Capacità volumetrica [F cm^{-3}]
WE-1	30.8 ± 0.3
WE-2	33.2 ± 0.5
WE-3	32.8 ± 0.4

Tabella 8: capacità volumetrica ricavata (Figura 13) per gli elettrodi WE-1, WE-2, WE-3.

Per il calcolo si è considerato il CV di Figura 11, isolando i valori di corrente lineari di un segmento di un ciclo (nel range da +0.007 a +0.47 V vs. SCE), dividendo ogni valore per la velocità di scansione ottenendo la capacità in $\text{A s V}^{-1} = \text{F}$. Infine ogni valore di capacità è stato diviso per il volume (area elettrodo · spessore di film stimato) ricavando la capacità volumetrica in F cm^{-3} .

4.2.5 Caratterizzazione elettrochimica del film di PEDOT:PSS sugli OEECTs *all*-PEDOT:PSS

Una volta verificata la stabilità elettrochimica del film di PEDOT:PSS e caratterizzate il comportamento elettrochimico, si è passati alla caratterizzazione dei transistor elettrochimici organici (OEECTs) *all*-PEDOT:PSS.

4.2.5.1 Studio della conducibilità elettrica del PEDOT:PSS in funzione del potenziale elettrochimico applicato.

Per eseguire queste misure è stato utilizzato il setup dettagliato nella sezione Materiali e Metodi, paragrafo 3.2.6.2, che prevede l'utilizzo di un bipotenziostato e un sourcemeter (SMU) contemporaneamente.

In figura 15 si riporta il grafico I_{redox} vs. E , dove I_{redox} è la corrente di ossido riduzione a carico del PEDOT:PSS registrata dal bipotenziostato a seguito della scansione di potenziale applicata all'elettrodo di source. La principale differenza rispetto alle voltammetrie cicliche tradizionali è data dal fatto che al terminale di drain è contemporaneamente applicato un potenziale costante ($V_d = -0.3$ V) rispetto al source tramite SMU, quindi il film redox attivo (PEDOT:PSS) non è isopotenziale. La corrente I_{redox} è proporzionale al numero di siti di PEDOT che cambiano stato di ossidazione nell'unità di tempo, ed è pressochè costante nell'intervallo tra -0,2 e 0,6 V, come già osservato precedentemente. È importante ricordare che le i centri ossidati di PEDOT, nella forma di polaroni e bipolaroni, sono le specie responsabili del trasporto di carica nel polimero conduttore.

In figura 16 si riportano le curve di conducibilità I_d vs. E ed il diagramma normalizzato i quali mostrano l'andamento della corrente I_d , che fluisce nel canale ed è registrata al SMU, al variare di E , ovvero dei processi redox che coinvolgono il PEDOT e variano la concentrazione di portatori di carica nel materiale. Nell'intervallo tra -0,2 e 0,4 V, l'andamento della curva di conducibilità è lineare, mentre per valori di E maggiori di +0,4 V si osserva un regime di saturazione in cui la corrente raggiunge un plateau.

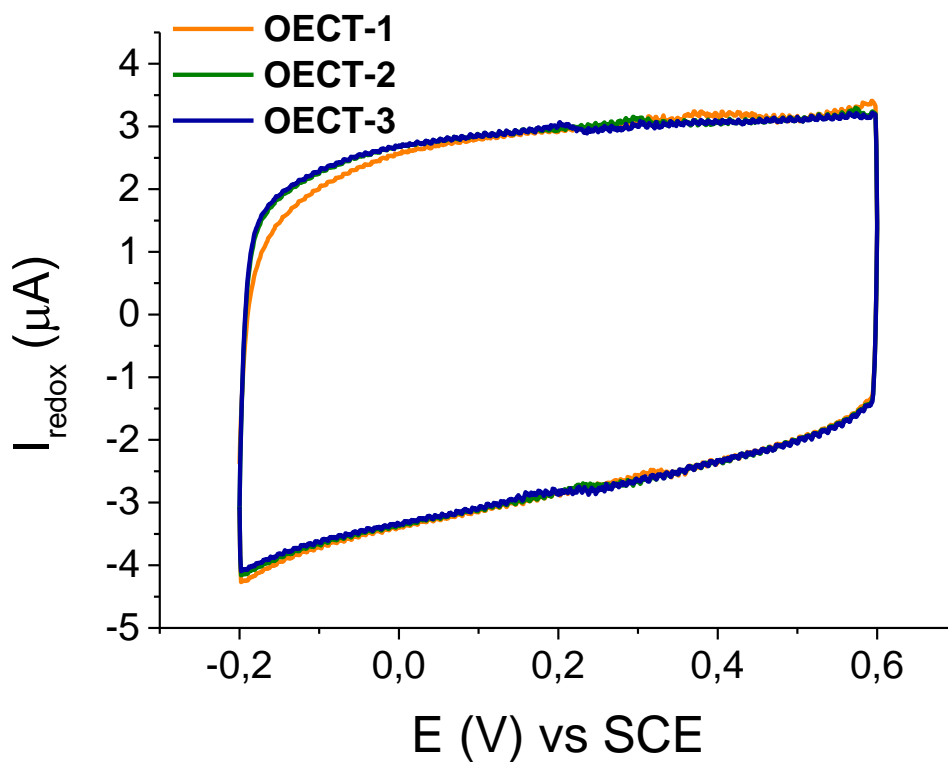


Fig. 15: CV_s (0.01 V s^{-1}) registrate in PBS 0.1 M pH 5.5 in atmosfera inerte nell'intervallo di potenziale $-0.2 \div +0.6 \text{ V vs. SCE}$.

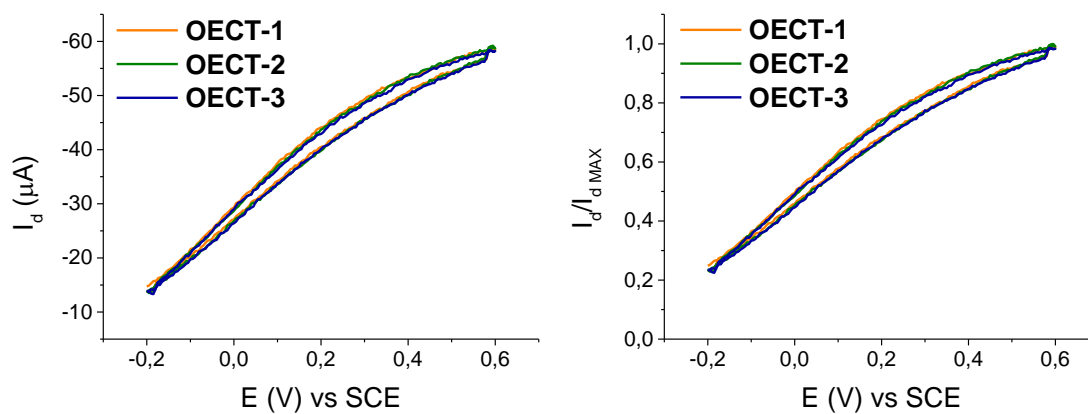


Fig. 16: Diagrammi I_d vs. E ricavati dalla registrazione di I_d mediante Sourcemeter ed E vs. SCE utilizzando un potenziostato; (0.01 V s^{-1}) in PBS 0.1 M a pH 5.5 in atmosfera inerte. $V_d = -0.3 \text{ V}$.

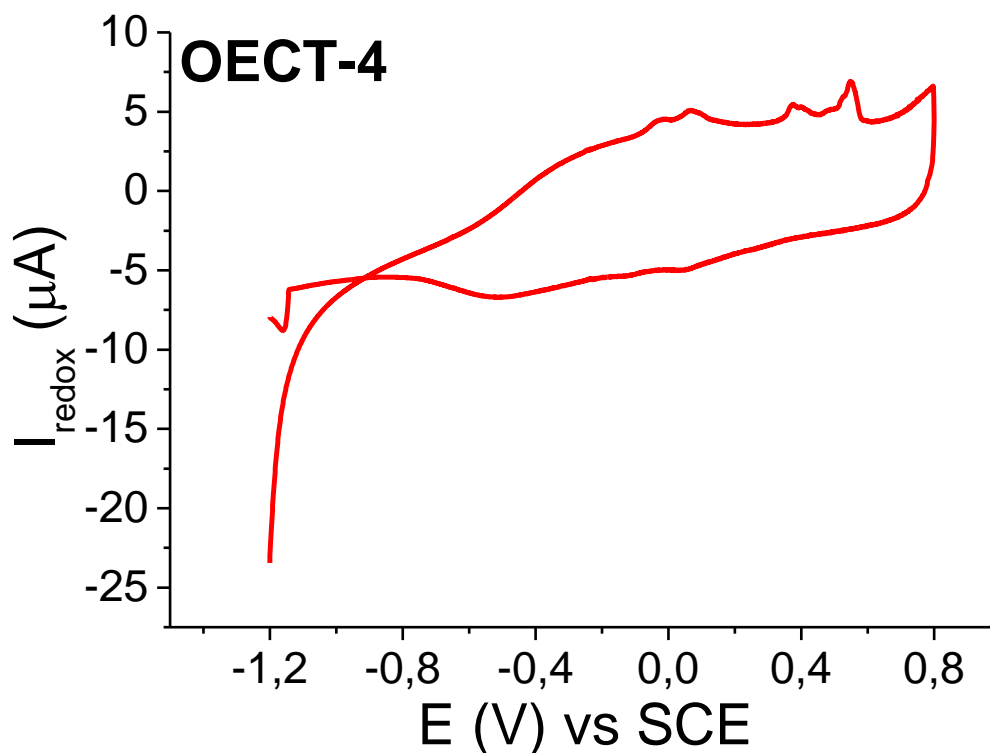
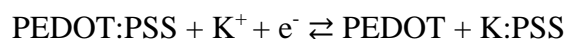


Fig. 17: CV_s (0.01 V s⁻¹) registrate in PBS 0.1 M pH 5.5 in atmosfera inerte, nell'intervallo di potenziale - 1.2 ÷ + 0.8 V vs. SCE

In figura 17 è mostrata la curva I_{redox} vs. E registrata nell'intervallo di potenziale da - 1.2 ÷ + 0.8 V vs. SCE. Il grafico evidenzia la presenza di una coppia di onde redox nell'intervallo di potenziale tra -0,8 V e +0,8 V che sono associate al processo:



La Figura 17 indica che per valori di E inferiori a -0,8 V il PEDOT sarà nella forma ridotta e non conduttiva e che l'ossidazione del PEDOT, e quindi l'iniezione di portatori di carica nel polimero conduttore avviene per valori di E applicato maggiori di -0,8 V.

In figura 18 si riportano i diagrammi I_d vs E nell'intervallo di potenziale da - 1.2 ÷ + 0.8 V. Nella zona tra -1,2 e -0,4 V il materiale è principalmente nella forma ridotta e quindi si comporta come un isolante come suggerito da valori di I_d prossimi a zero. Tra -0,4 e + 0,4 V l'iniezione di nuovi portatori di carica porta a un andamento lineare della curva I_d vs E , mentre per valori di E maggiori di circa +0.4 V si osserva saturazione.

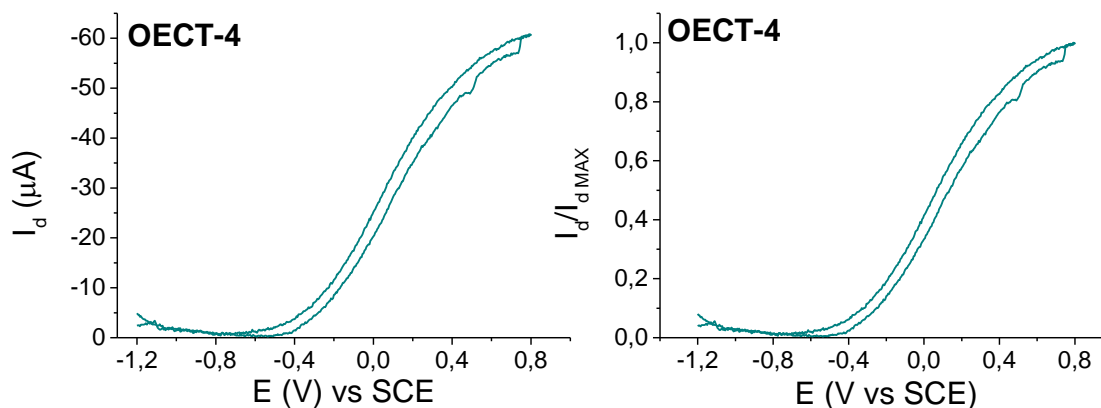


Fig. 18: Diagrammi I vs. E ricavati dalla registrazione di I_d mediante Sourcemeter ed E vs. SCE mediante l'utilizzo di un potenziostato; (0.01 V s^{-1}), in PBS 0.1 M pH 5.5 ed atmosfera inerte, nell'intervallo di potenziale $-1.2 \div +0.8 \text{ V vs. SCE}$.

Dai dati riportati in figura 18 è possibile calcolare la concentrazione molare di siti attivi del PEDOT, riportata in Figura 19 in funzione di E. La curva mostra un incremento della concentrazione di siti ossidati per valori di E maggiori di $-0,4 \text{ V}$, in accordo con le curve riportate in fig. 18.

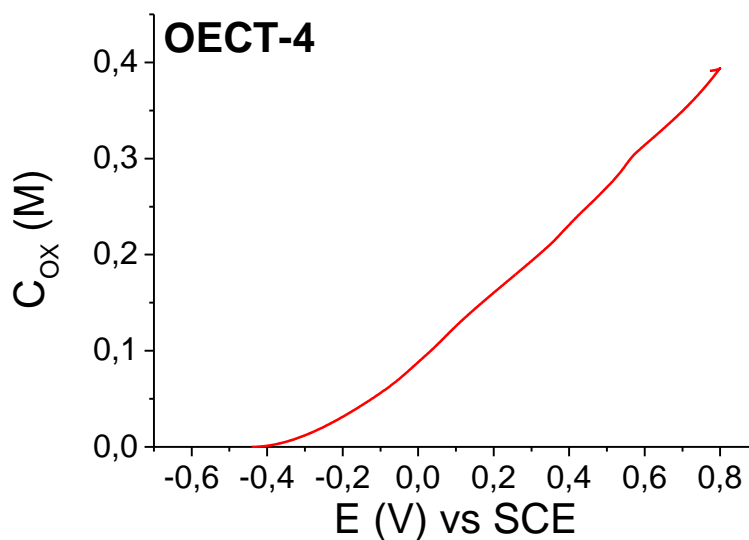


Fig. 19: Concentrazione di siti attivi coinvolti nel processo redox del PEDOT in funzione del potenziale E vs. SCE.

4.3 Verifica delle proprietà elettrocatalitiche del film di PEDOT:PSS

4.3.1 Risposta amperometrica all'Acido Ascorbico (AA)

In Figura 20 (A) sono riportati i voltammogrammi ottenuti in assenza ed in presenza di AA a differenti concentrazioni. Per aggiunta di AA ad una soluzione contenente tampone fosfato (PBS), una nuova onda redox è attribuita all'ossidazione di AA all'elettrodo di PEDOT:PSS. L'assenza di un picco catodico suggerisce che il processo di ossidazione dell'AA è irreversibile e il PEDOT svolge un'azione elettrocatalitica secondo la reazione:¹⁰⁰

Schema di reazione:

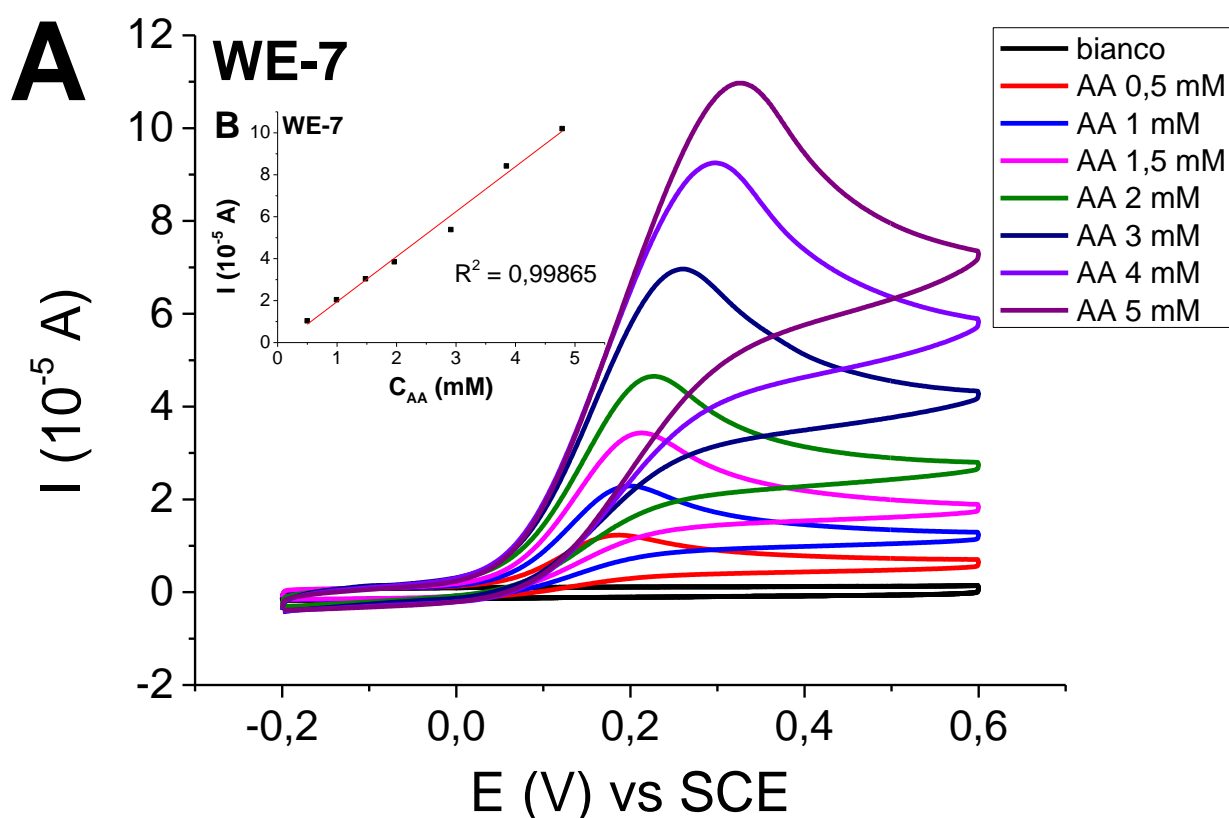
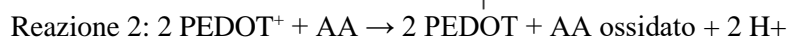


Fig. 20: (A) CVs (0.01 V s⁻¹) registrate in PBS 0.1 M (pH 5.5) in assenza (bianco) e in presenza di AA a differenti concentrazioni (0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5 mM). (B) grafico delle correnti di picco vs. concentrazioni di acido ascorbico.

Dal grafico di calibrazione, in figura 20 (B), risulta evidente la dipendenza lineare fra la corrente di picco e la concentrazione di AA.

Al pH 5.5 tamponato della soluzione elettrolitica, l'AA è presente in forma di ascorbato, come acido monoprotico. In letteratura¹⁰⁰ è riportato che l'ascorbato subisce ossidazione elettrochimica su generici elettrodi inerti (ad esempio a base di Pt o glassy carbon) a potenziali superiori di 0.3 V vs. SCE. Le prove sperimentali dimostrano che l'ossidazione dell'ascorbato ha inizio per potenziali minori di circa 0.2 V vs. SCE (Fig. 20A). L'anticipo di potenziale rappresenta una ulteriore conferma dell'azione elettrocatalitica del PEDOT:PSS.

Per valutare la riproducibilità della risposta, è stato verificato il comportamento di 3 diversi elettrodi per cui si è ricavata una sensibilità media all'AA, pari a $(9.9 \pm 0.5) \cdot 10^{-6} \text{ A cm}^{-2} \text{ M}^{-1}$. Il LOD medio è risultato $0.44 \pm 0.07 \text{ mM}$.

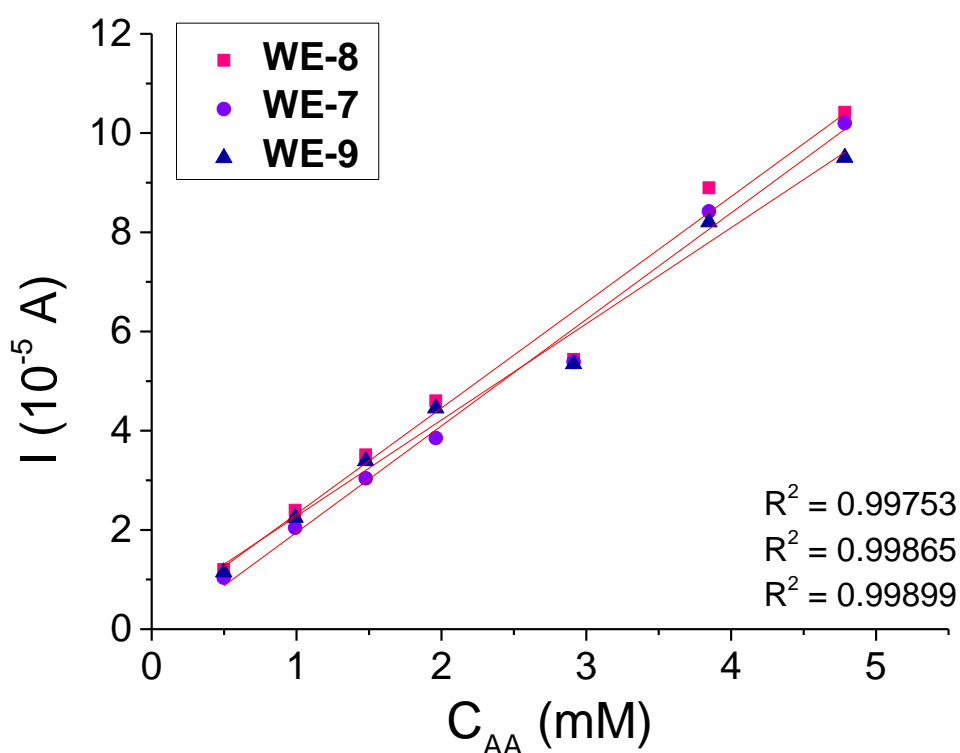


Fig. 21: Grafici di calibrazione sovrapposti dei tre elettrodi WE-7, WE-8, WE-9.

I risultati qui presentati dimostrano quindi che gli elettrodi stampati a base di PEDOT:PSS possono essere impiegati come sensori per la determinazione di AA.

4.4 Caratterizzazione degli OECTs *all*-PEDOT:PSS

L'architettura e le caratteristiche geometriche dell'OECT adottate in questo lavoro sono state scelte in base a studi precedenti, del gruppo di ricerca⁸⁶. In letteratura è stato dimostrato che la geometria dell'OECT ha una influenza significativa sulle prestazioni dell'OECT in presenza di analita. In particolare gli OECT con rapporto area gate/ area canale minore rilevano correnti Faradiche più elevate a parità di condizioni.

$$\frac{\text{AREA GATE}}{\text{AREA CANALE}} = 0.23$$

Si sono valutate le prestazioni di circa 35 transistor ottenuti a partire da diverse condizioni operative di stampa, individuando tre serie (Tab. 9) con le seguenti caratteristiche:

PARAMETRI DI STAMPA		
SERIE	DROP SPACING [μm]	NUMERO DI LAYER
1	15	1
2	20	1
3	25	1

Tabella 9: Parametri di stampa delle tre serie.

4.4.1 Curve Caratteristiche

Con questo tipo di misura si valuta il comportamento del transistor in stato stazionario. La corrente che fluisce nel canale è misurata mentre al terminale di drain è applicato un potenziale che varia linearmente ed al gate un potenziale costante. In tal modo, si può valutare come il potenziale applicato al gate agisce sulla conducibilità del canale, attraverso processi di dopaggio e de-dopaggio del PEDOT:PSS. Approssimando il funzionamento di un transistor a quello di un interruttore, dall'osservazione del grafico in Figura 22 si può valutare qualitativamente lo *switching time* fra stato *on* e stato *off* del dispositivo. Ad un fissato valore di V_d si può valutare l'entità della variazione di I_d considerando i due valori estremi dell'intervallo di V_g , e la variabilità degli incrementi o decrementi di I_d per ogni valore di V_g . Applicando un voltaggio positivo al gate e negativo sul drain, si otterrà rispettivamente l'ossidazione sul gate e la riduzione sul canale del PEDOT:PSS, con la conseguente diminuzione di I_d . I cationi, presenti nell'elettrolita, saranno iniettati all'interno del canale per il principio di elettroneutralità, per compensare le cariche in eccesso del polianione PSS. Per meglio comprendere l'effetto del

voltaggio di gate sulla I_d , in Figura 22 è rappresentata una curva caratteristica. Applicando $V_g = +0.5$ V si ha spegnimento del dispositivo, con la massima diminuzione di I_d .

Per confrontare le prestazioni delle tre serie di dispositivi si considera il rapporto fra $\frac{I_{d\ on}}{I_{d\ off}}$ (Tabella 10). Il valore massimo di corrente che fluisce sul canale è rappresentato da $I_{d\ on}$ e corrisponde all'applicazione di $V_g = -0.5$ V mentre il valore minimo di I_d è rappresentato da $I_{d\ off}$ e corrisponde all'applicazione di $V_g = +0.5$ V.

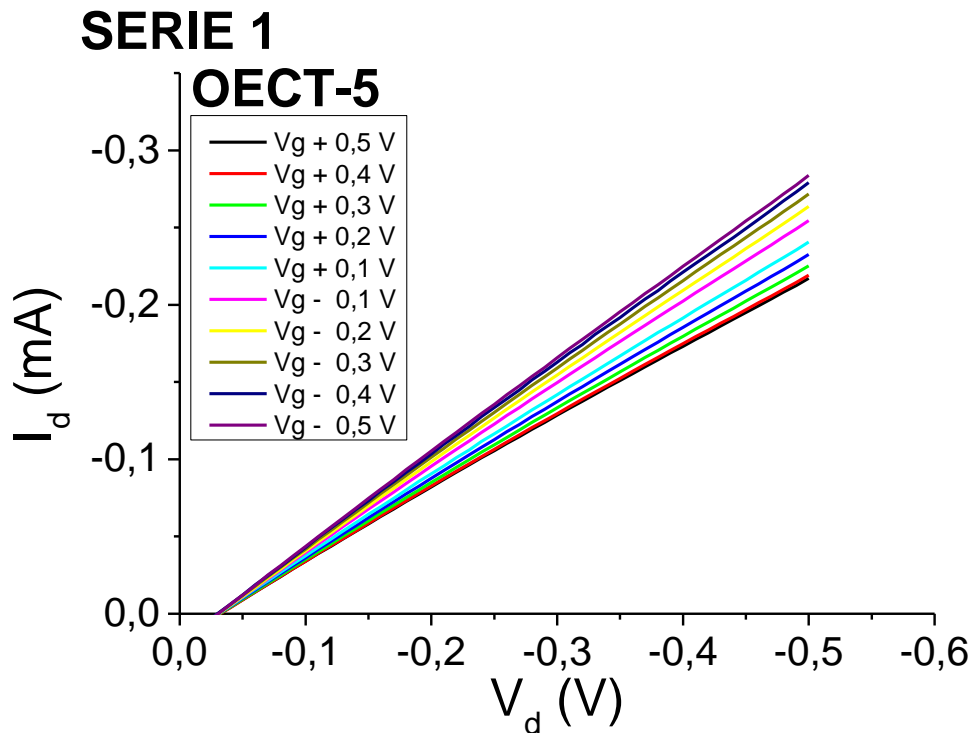


Fig. 22: Ingrandimento di una curva caratteristica, da assumere come modello per comprendere il comportamento del transistor in stato stazionario.

La serie 1 presenta un rapporto minore rispetto alle altre due serie, mentre serie 2 e serie 3 hanno un rapporto fra loro confrontabile. Inoltre, le correnti che fluiscono sulla serie 3 sono maggiori. Per questi motivi i dispositivi della serie 3 presentano prestazioni più elevate.

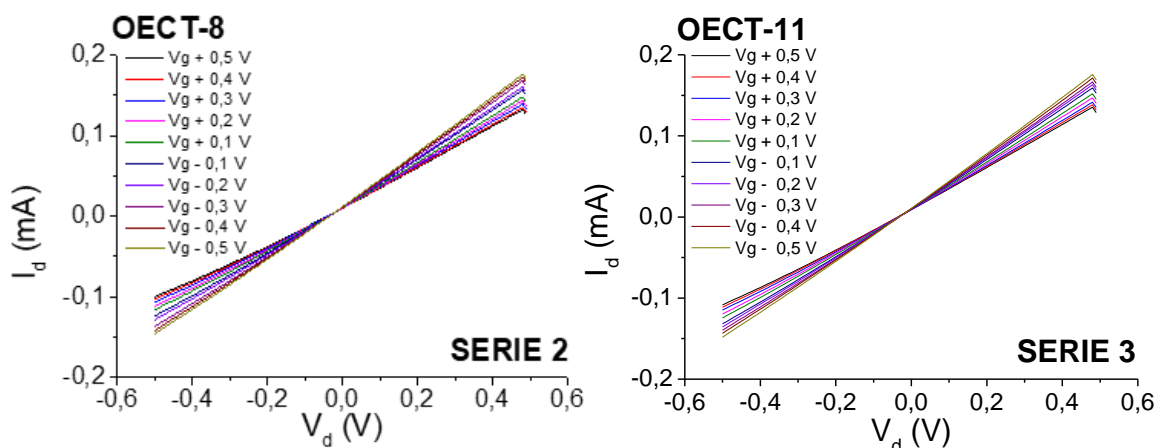


Fig. 23: Curve caratteristiche per un dispositivo della **SERIE 2** e per un dispositivo della **SERIE 3**.

4.4.2 Curve Trans-caratteristiche

In queste prove è stata applicata una scansione di potenziale all'elettrodo di gate di ciascun dispositivo ($-0.5 < V_g < +0.5$ V) mantenendo costante il potenziale applicato su $V_d = -0.3$ V, in tal modo si è potuta verificare la stabilità del segnale ed anche la riproducibilità di ciascuna serie, per sovrapposizione dei responsi.

La corrente del canale I_d diminuisce per valori di V_g più positivi ed il comportamento è consistente rispetto al regime di svuotamento in cui opera l'OECT, come descritto nel paragrafo precedente. per applicazione di V_g più positivi, dall'elettrolita i cationi penetrano il film di PEDOT:PSS e compensano le cariche del PSS per il principio di elettroneutralità. Questo conduce ad una diminuzione della densità di lacune all'interno del PEDOT, le quali sono estratte dal drain e non sono re-iniettate al source. Come mostrato dalle curve, ciò determina una diminuzione della corrente di drain. Il risultato è rappresentato da una modulazione del livello di dopaggio e quindi della conduttività del canale, la quale è "elettricamente misurata" e costituisce il segnale analitico I_d . La corrente che fluisce attraverso il semiconduttore organico I_d può essere monitorata come una funzione del potenziale applicato sul gate (V_g). L'efficienza di amplificazione, misurata dalla transconduttanza è descritta dalla pendenza di una curva trans caratteristica.

A seguire, in figura 24 le curve trans-caratteristiche delle SERIE 1, 2 e 3.

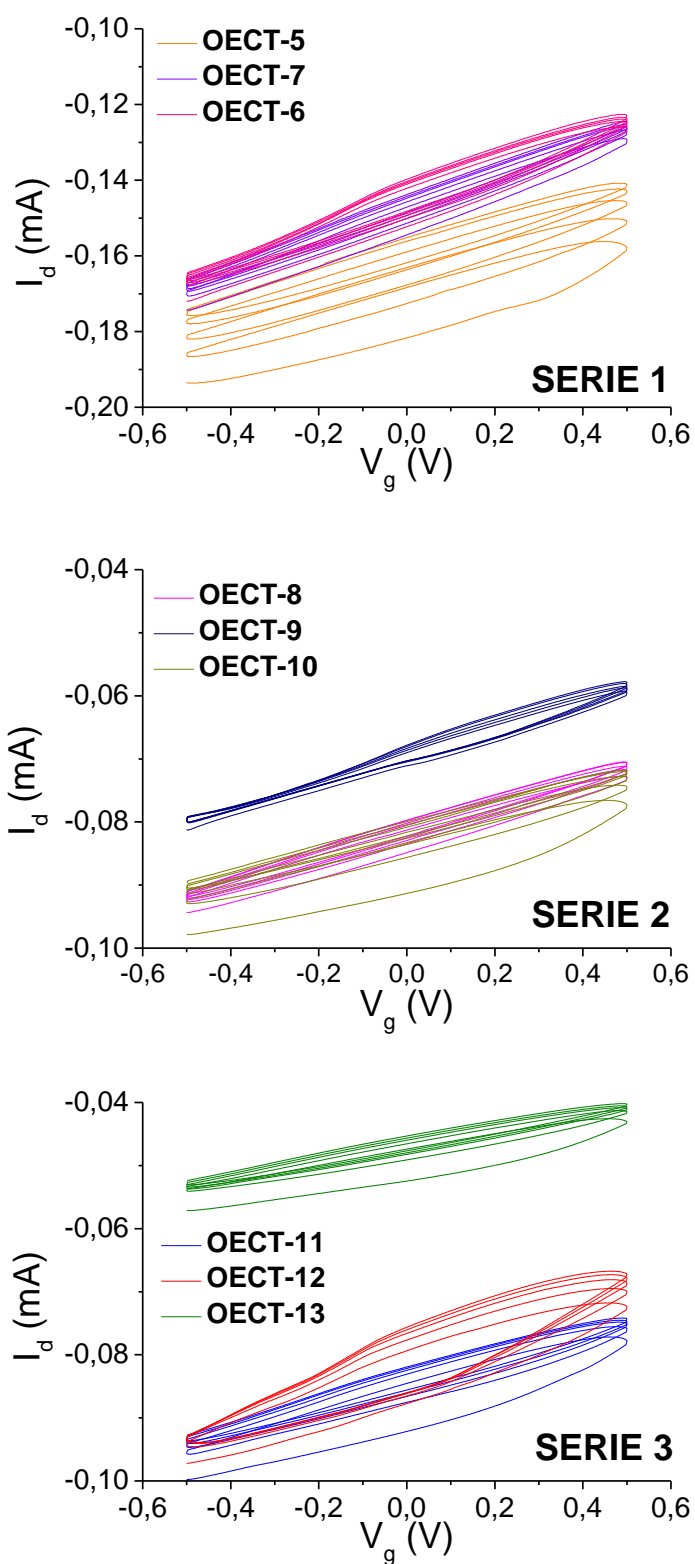


Fig. 24: Curve Trans-caratteristiche delle **SERIE 1, 2, 3** registrate in PBS 0.1 M pH 5.5 (0.01 V s^{-1})
con $V_d = -0.3 \text{ V}$.

4.4.3 Calcolo della Transconduttanza (G)

In tabella 10 sono riportate le misure di resistività e i valori di transconduttanza (calcolati con due metodi differenti) relativi alle tre serie.

Per ricavare i valori di transconduttanza si sono utilizzati due metodi attraverso l'uso di due programmi. Il metodo Origin dal programma di elaborazione dati Origin Pro 9 e il metodo CHI mediante l'utilizzo del software del bipotenziostato.

SERIE	RESISTIVITA' MEDIA – Source-Drain -[kΩ]	(G) - Metodo Origin - [mS]	(G) - Metodo CHI - [mS]	$\frac{I_{d\ off}}{I_{d\ on}}$ medio
1	1.598 ± 0.043	0.05	0.040 ± 0.004	0.77 ± 0.04
2	3.047 ± 0.234	0.023 ± 0.006	0.019 ± 0.002	0.77 ± 0.03
3	3.809 ± 1.438	0.023 ± 0.008	0.017 ± 0.004	0.76 ± 0.04

Tabella 10: Dati e risultati quantitativi per il raffronto delle tre serie.

Le misure di resistività dimostrano che la serie 1 presenta una conducibilità sul canale circa doppia rispetto alle altre due serie. L'aumento di resistività dalla serie 1 alla 3 è in accordo con la diminuzione di risoluzione di stampa, secondo il parametro DS che aumenta progressivamente da 15 a 25 μm .

Le serie 2 e 3 presentano valori di transconduttanza comparabili mentre per la serie 1 risulta maggiore di circa un fattore due rispetto alle altre serie.

Si riporta in figura 25 il grafico dell'OECT 7 (serie 1), con in ordinata la derivata di I_d in funzione di V_g .

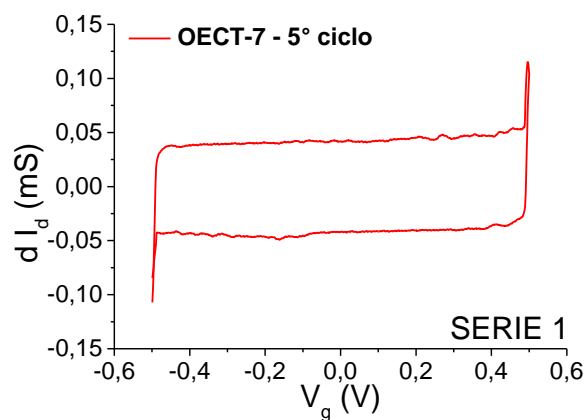


Fig. 25: Grafico dell'OECT 7 SERIE 1 in cui è riportata la transconduttanza in funzione di V_g .

4.5 OECT *all*-PEDOT:PSS come sensore

4.5.1 Risposta in Cronoamperometria all'Acido Ascorbico

Gli OECTs della serie 3 sono stati testati come sensori per la determinazione dell'Acido Ascorbico, ponendo attenzione ai seguenti fattori:

- *Set up* di cella;
- *Quite time* pre-analisi per la stabilità della baseline;
- *Velocità di agitazione* della soluzione;
- *Rise time* per aggiunta di AA.

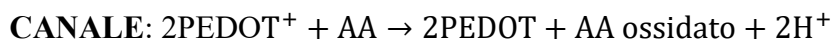
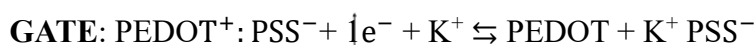
In tabella 11 si riportano i potenziali applicati agli OECTs 14 e 16, e a seguire lo schema di reazione corrispondente.

POTENZIALI APPLICATI	
Source [V]	0
Gate [V]	- 0.9 V vs. ground
Drain [V]	- 0.3 C vs. ground

Tabella 11: potenziali applicati sui terminali elettrodi degli OECT-14 E 16.

Applicando un potenziale più ossidativo sul terminale di drain dell'OECT rispetto al potenziale applicato sul gate (tab.11) si può ragionevolmente ipotizzare che la reazione di ossidazione dell'acido ascorbico avvenga sul canale secondo il seguente schema di reazione:

SCHEMA DI REAZIONE:



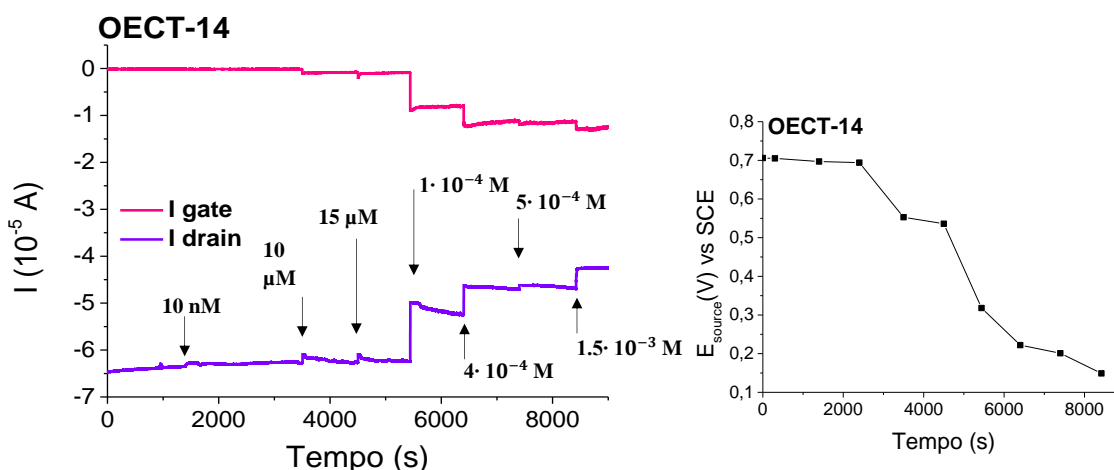


Fig. 26: A sinistra responso cronoamperometrico registrato in PBS 0.1 M pH 5.5, a destra misura del potenziale E vs. SCE nel tempo per ogni aggiunta di AA con potenziali applicati $V_g = -0.9V$ e $V_d = -0.3V$.

Inizialmente, si sono testati i dispositivi stampati con prove cronoamperometriche di lunga durata, circa due ore e trenta minuti, allo scopo di verificare la stabilità del film di PEDOT:PSS esposto a potenziali ossidativi (Fig. 26). Sperimentalmente, si è provveduto ad inserire nella cella un elettrodo di riferimento (SCE) collegato al terminale di *Source* per valutare ad ogni aggiunta il comportamento del sistema al raggiungimento della stabilità, in termini di correlazione corrente-potenziale. Si è osservato che al raggiungimento di un valore stabile di corrente, il potenziale diveniva costante, a dimostrazione della stabilità del film, in accordo con la legge di Ohm (grafico a destra in Fig. 26).

Valutata la stabilità del film, si sono ridotti i tempi di analisi alla ricerca di condizioni ottimizzate valutando e variando i seguenti parametri: set-up di cella, velocità di agitazione magnetica, *quite time* (tempo di pre-analisi in cui l'OECT è immerso in soluzione a cui sono mantenuti applicati i potenziali V_d e V_g), *rise time* (tempo fra una aggiunta e la successiva di AA).

In linea teorica, il corretto funzionamento del transistor prevede che vi siano tre ordini di grandezza di differenza fra le correnti misurate rispettivamente su canale e gate. Per applicazione di un potenziale più ossidativo fra source e drain, si può ragionevolmente ipotizzare che l'acido ascorbico reagisca sul canale.

Fin dalle prime prove sperimentali, in corrispondenza dell'aggiunta di ascorbico pari a 10^{-4} M, si è constatato che gli ordini di grandezza di I_d e I_g divenivano confrontabili, riscontrando quindi l'assenza di amplificazione del segnale analitico. Evidentemente, i siti di PEDOT nel quale l'AA ha reagito, non raggiungono reversibilmente lo stato ossidativo di partenza, di conseguenza, la conducibilità del canale diminuisce drasticamente rispetto a quella del gate. L'effetto è evidente sulle rette di calibrazione in cui vi sono due regimi: per basse concentrazioni di AA ($10^{-9} \div 10^{-6}$ M), I_d , (segnale analitico) è proporzionale al logaritmo della [AA] con buona interpolazione lineare; mentre per concentrazioni intermedie di AA ($1 \cdot 10^{-4} \div 1.5 \cdot 10^{-3}$ M) si osserva mancanza di linearità.

In figura 27 è rappresentato il responso cronoamperometrico (sia I_d che I_g) dell'OECT 16. Risultati confrontabili si ottengono anche con gli altri dispositivi a dimostrazione della riproducibilità dei dispositivi.

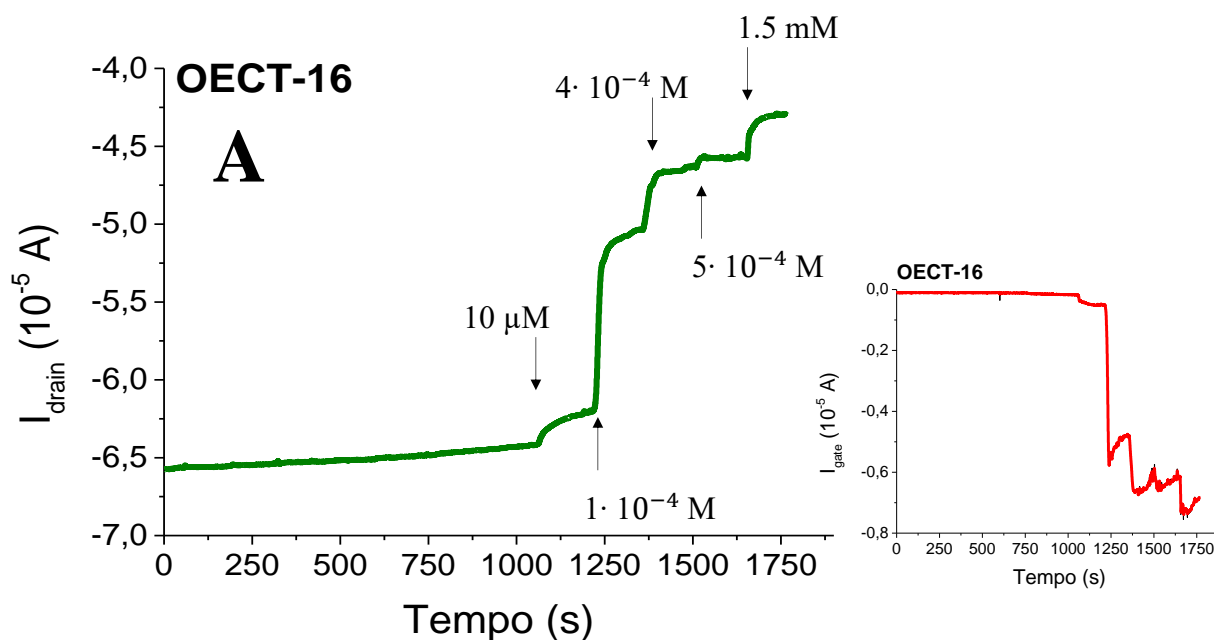


Fig. 27: (A), Responso cronoamperometrico registrato in PBS 0.1 M pH 5.5 dell'OECT 16 con potenziali applicati $V_g = -0.9V$ e $V_d = -0.3V$.

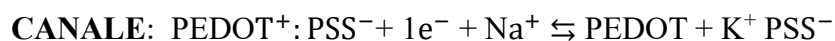
MISURE DI RESISTIVITA' Source - Drain		
OECT	PRE – analisi [kΩ]	POST – analisi [kΩ]
16	4.082 ± 0.005	10.88 ± 0.04
17	4.113 ± 0.007	9.341 ± 0.010
18	4.090 ± 0.012	14.70 ± 0.06

Tabella 12: Misure di resistività pre e post analisi.

E' stata anche misurata la resistività del film di PEDOT prima e dopo le prove cronoamperometriche, ottenendo le variazioni mostrate in tabella 12. L'aumento riscontrato è spiegabile ipotizzando che il PEDOT al termine delle prove cronoamperometriche rimanga ad uno stato meno ossidato rispetto a quello iniziale.

Sono state poi condotte prove variando i potenziali applicati ai terminali del transistor e in particolare utilizzando: $V_d = -0.3$ V e $V_g = +0.4$ V sugli OECS 19, 20 e 21. In queste condizioni, l'Acido Ascorbico reagisce sull'elettrodo nel quale è applicato un potenziale più ossidativo e quindi sul gate. Si riporta di seguito lo schema di reazione.

SCHEMA DI REAZIONE:



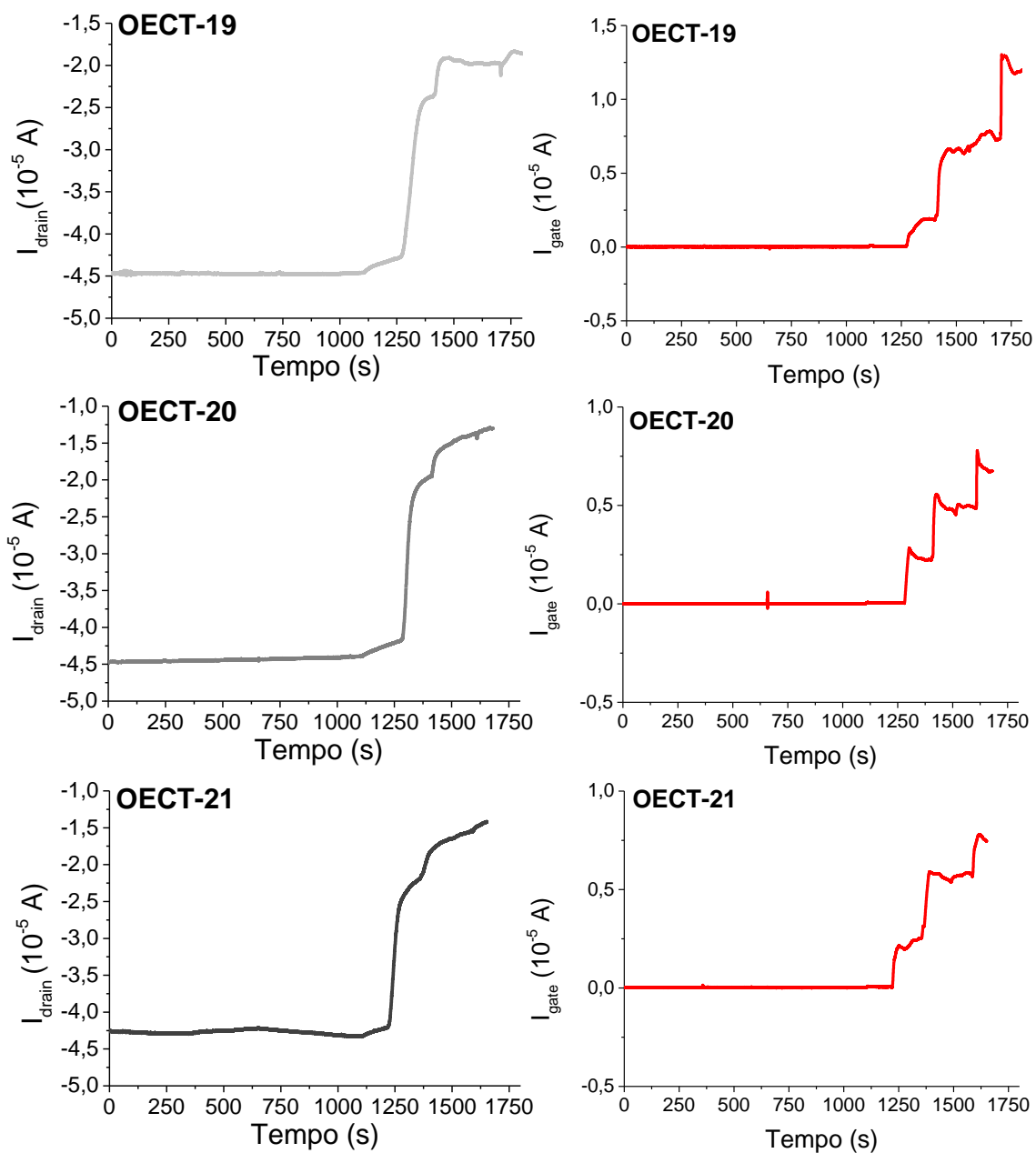


Fig. 28: Responsi cronoamperometrici registrati in PBS 0.1 M pH 5.5 degli OECT-19, 20 e 21.

Osservando i responsi di figura 28 (I_{gate} vs. tempo), si evince che la risposta degli OECTs ai potenziali applicati non risulta ripetibile.

Si riporta in figura 29 la sovrapposizione dei tre responsi ottenuti sul canale.

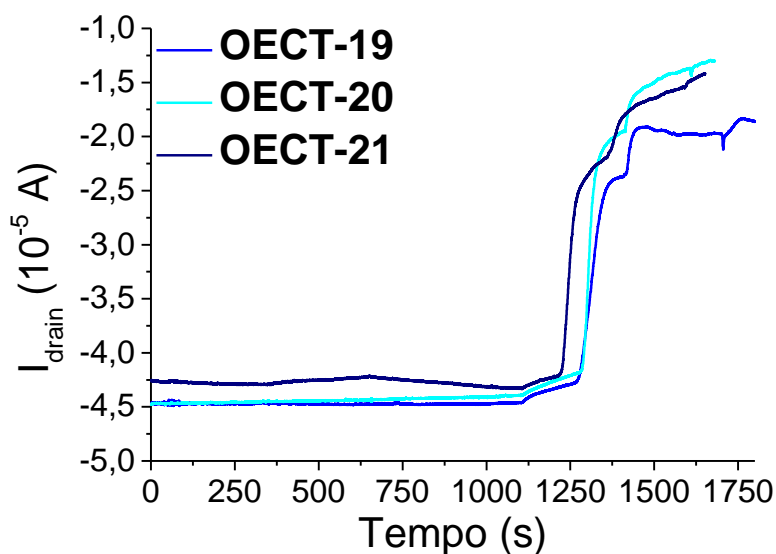


Fig. 29: Sovrapposizione dei responsi cronoamperometrici registrati in PBS 0.1 M pH 5.5 degli **OECT-19, 20 e 21.**

Dalle prove eseguite si sono individuate condizioni sperimentali più favorevoli e *constraints* imposti dal dispositivo, alla ricerca di una ottimizzazione. Per ottenere una *baseline* stabile si è reso necessario immergere l'OECT in PBS mantenendo applicati sui terminali di *gate* e *drain* i potenziali previsti, per circa un'ora. Per l'intera durata della prova cronoamperometrica, l'agitazione magnetica deve essere mantenuta costante e minima affinché il trasporto di massa possa garantire risposte maggiori (a parità di concentrazione di analita) in termini di corrente rispetto a tecniche stazionarie.

A titolo di esempio, in Figura 30 è riportato l'effetto di un'agitazione magnetica troppo elevata, in cui dopo ogni aggiunta il segnale non raggiunge la stabilità ma decresce. Applicando $V_g = -0.9$ V e $V_d = -0.3$ V, il tempo minimo fra una aggiunta di AA e l'altra, affinché sia raggiunta sul canale la stabilità del segnale, è risultato pari a circa 150 s. Programmando nove aggiunte di analita, il tempo di analisi (non considerando il *quite time*), è risultato di circa trenta minuti.

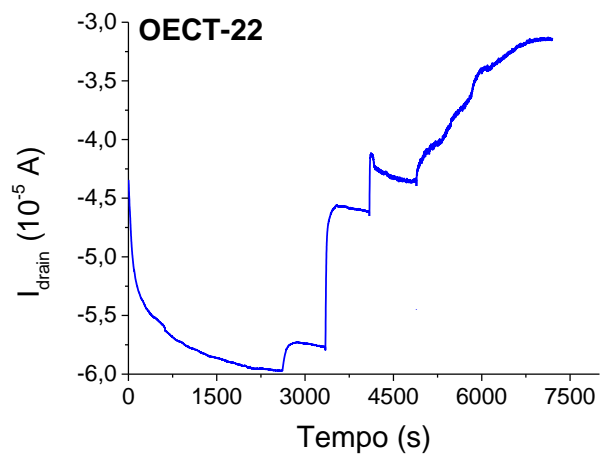


Fig. 30: Risposta cronoamperometrica registrata in PBS 0.1 M pH 5.5 con agitazione magnetica elevata.

4.5.2 Rette di calibrazione e sensibilità

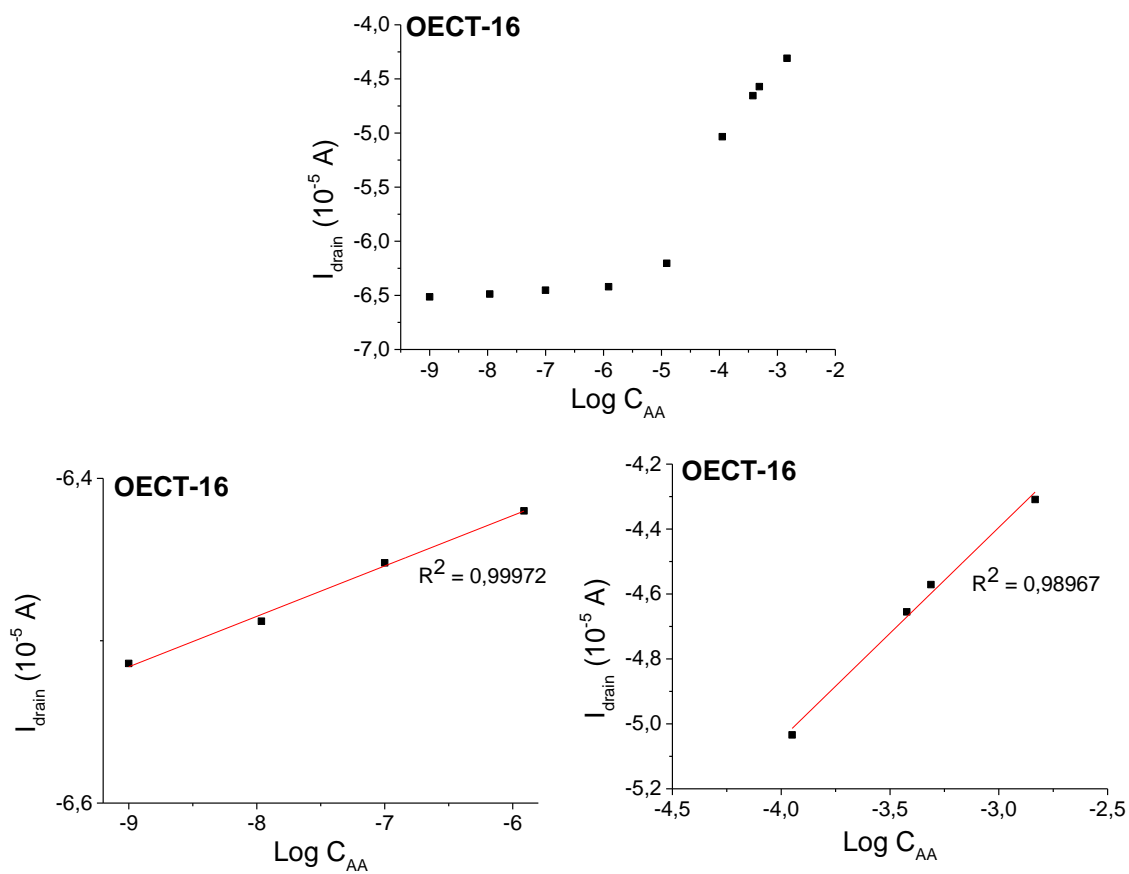


Fig. 31: Rette di calibrazione dell'OECT 16.

Come menzionato in precedenza, il problema della mancata amplificazione del segnale analitico sul canale si presenta da concentrazioni di AA circa pari a 10^{-4} M (aggiunta N.5). Per questo motivo, la calibrazione mostra due regimi distinti e solo a basse concentrazioni si ottengono robuste interpolazioni lineari. In figura 31, sono rappresentate le rette di calibrazione dell'OECT 16, e nel range di concentrazione di ascorbico compreso fra $10^{-9} \div 10^{-6}$ M l'indice di correlazione lineare è risultato pari a 0.99972 a conferma del buon *fitting*.

SENSIBILITA' OECT-16 [$A M^{-1}$]	
Range [$10^{-9} \div 10^{-6}$ M] AA	Range [$10^{-4} \div 10^{-3}$ M] AA
$(0.32 \pm 0.02) \cdot 10^{-6}$	$(7.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$

Tabella 13: Valori di sensibilità dell'OECT-16 nella determinazione di AA ricavati dalle rette di calibrazione in figura 31.

4.5.3 Performance degli OECTs

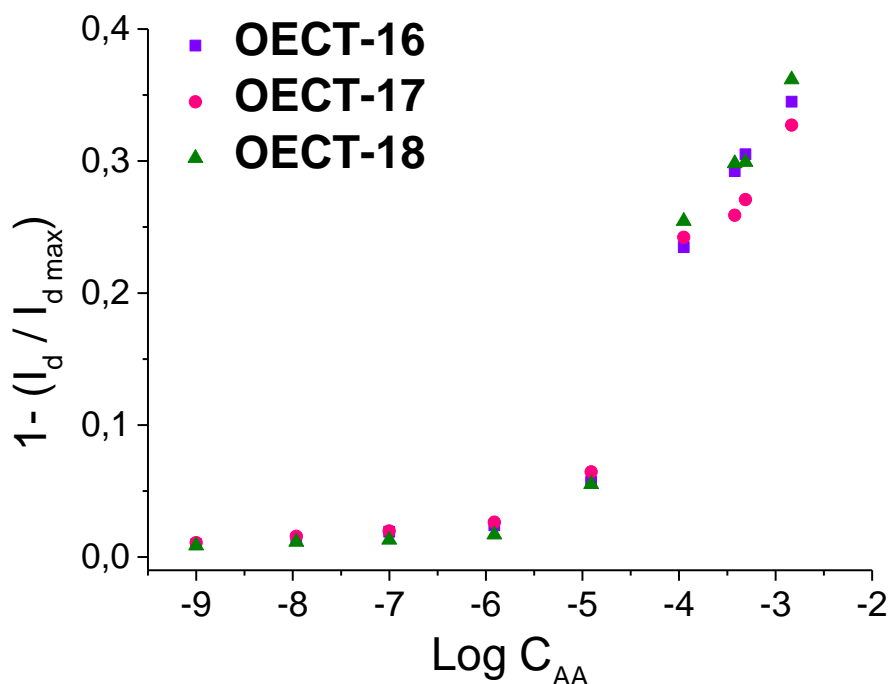


Fig. 32: Grafico $1 - (I_d / I_{d \max})$ vs. $\text{Log } C_{AA}$ per gli OECT 16, 17 e 18.

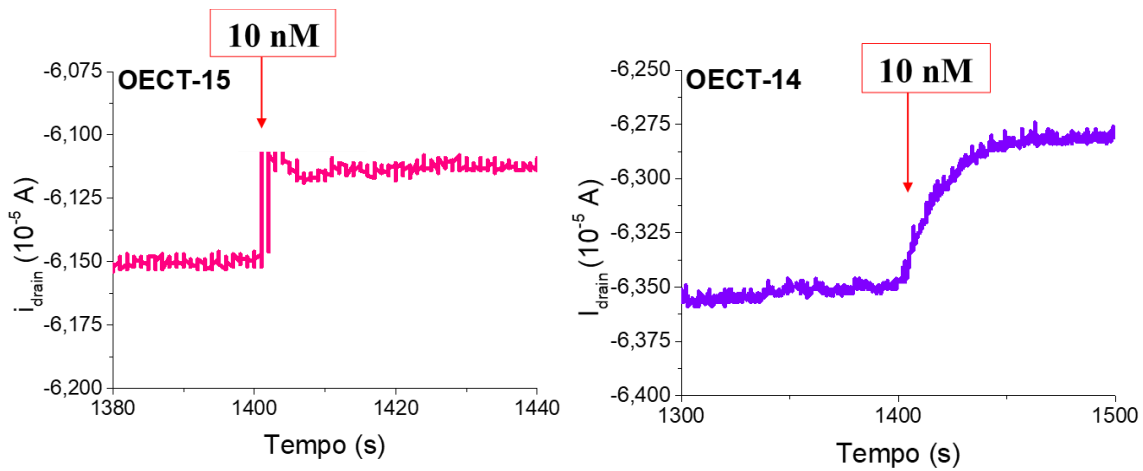


Fig. 33: Risposti cronoamperometrici in cui si evidenzia la risposta dell'OECT all'aggiunta di AA pari a 10 nm.

Le reali performance dei dispositivi, nelle condizioni sperimentali adottate, sono valutabili quantitativamente a partire da concentrazioni di AA dell'ordine di circa $10 \mu\text{M}$ (aggiunta N.5) come si evince dal diagramma in figura 32. Infatti, la variazione di corrente per tale concentrazione, considerata minima, corrisponde a circa il 5%. Tuttavia, alcuni dispositivi hanno rilevato concentrazioni di AA pari a 10 nM come riportato in figura 33.

4.6 Verso OEECTs interamente stampati a getto d'inchiostro a base di Ag, PEDOT:PSS e film dielettrico - risposta preliminare

Si è deciso di realizzare un dispositivo di nuova generazione per aumentare la conducibilità fra source e drain, rispetto alla prima serie, sfruttando la possibilità di stampare i bracci dell'OEECT in Argento.

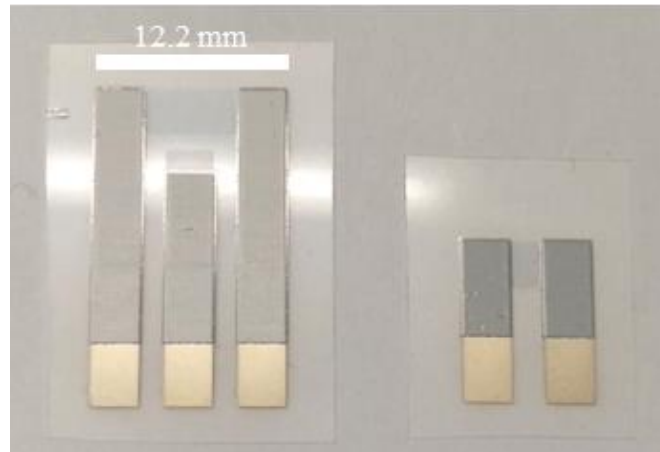


Fig. 34: OEECT con bracci in Argento e dispositivo a due terminali.

4.6.1 Procedura di stampa inkjet per l'OEECT con bracci di Argento

I materiali stampati che costituiscono il dispositivo sono tre: Argento, PEDOT:PSS ed un isolante polimerico, su un foglio di polietilentereftalato (PET) dello spessore di 125 μm . Le dimensioni finali dell'OEECT sono 12.2 \times 20.1 mm.

Il processo di stampa del dispositivo si è articolato in tre fasi distinte, una per ogni materiale stampato. La prima fase ha riguardato la stampa dell'Argento. La progettazione del pattern digitale ha tenuto conto delle dimensioni del canale e del gate a base di PEDOT:PSS che dovranno essere poste a contatto con il *layer* di argento. Dopo aver verificato la stabilità del getto ed effettuati opportuni test di stampa per valutare le interazioni inchiostro-substrato, si sono identificati i parametri ottimali (voltaggio imposto agli ugelli, frequenza del getto, temperatura della piastra, *drop spacing*).

Successivamente alla stampa, il foglio di PET ha subito il seguente trattamento termico:

- rampa di temperatura ad 1°C al minuto fino a 130°C;
- stazionamento a temperatura costante per 30 minuti;
- raffreddamento fino a temperatura ambiente.

La seconda fase ha riguardato la stampa del canale e del *gate* a base di PEDOT:PSS. Dopo il posizionamento del foglio di PET sulla piastra ed il caricamento della cartuccia, si sono ricercati i parametri ottimali per la stabilità del getto. Prima di effettuare i test di stampa si sono eseguite le due procedure di calibrazione menzionate nella sezione materiali e metodi al paragrafo (3.2.4), per ottenere l'allineamento del substrato rispetto alla direzione di stampa e per determinare l'esatta posizione della goccia stampata dall'ugello. Progettati i pattern si sono eseguiti i test, verificando lungo le direzioni x e y le ampiezze dell'errore di stampa rispetto alle coordinate impostate sul software. In fase di stampa del secondo layer si è tenuto conto dell'errore meccanico impostando manualmente le nuove coordinate di origine evitando l'errore in stampa ed ottenendo il risultato desiderato.

Infine si è posto il foglio di PET in muffola per eseguire il trattamento termico sul layer di PEDOT:PSS:

- rampa di temperatura ad 1°C al minuto fino a 130°C;
- stazionamento a temperatura costante per 15 minuti;
- raffreddamento fino a temperatura ambiente.

In figura 44 è riportato il risultato di questa seconda fase.

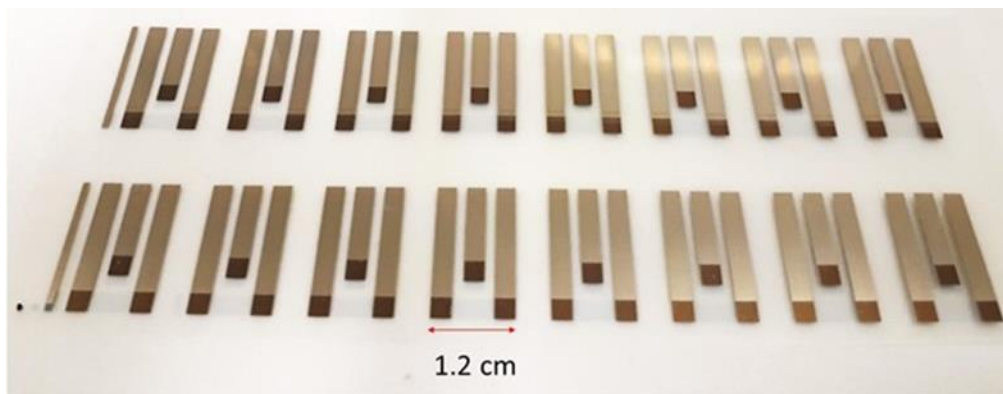


Fig. 35: Immagine dei dispositivi dopo la stampa del layer di PEDOT:PSS e trattamento termico.

La terza fase riguarda la stampa dell'isolante polimerico sul film di Argento. Dopo il caricamento della cartuccia ed il posizionamento del substrato si sono effettuate le due calibrazioni già citate. In questo caso la stampante era collegata ad una lampada UV di Hg, mediante fibra ottica. L'interfaccia fra i due strumenti avveniva attraverso il software della stampante. La configurazione permetteva di selezionare l'intensità della radiazione e la lunghezza d'onda tramite l'utilizzo di filtri. Gli strumenti erano collegati tramite software.

Avviata la stampa, le gocce di inchiostro si depositavano sul substrato e seguiva irraggiamento UV, che causava l'attivazione di fotoiniziatori presenti nell'inchiostro, responsabili del processo di polimerizzazione radicalica. L'inchiostro passava allo stato solido fissandosi sul substrato.

Trovate le condizioni di stabilità del getto, dai primi test di stampa si è notato che stampando un unico layer sull'argento non era possibile ottenere un pattern regolare ed uniforme. Si è reso necessario stampare un secondo layer in sovrapposizione al primo, identificando i parametri ottimali al variare della tensione superficiale. Per il primo layer il DS è risultato pari a $37\ \mu\text{m}$ (686 dpi) mentre per il secondo $25\ \mu\text{m}$ (1016 dpi) con UV al 50% in entrambi i casi. In figura 36 si riporta la dipendenza risoluzione – drop spacing.

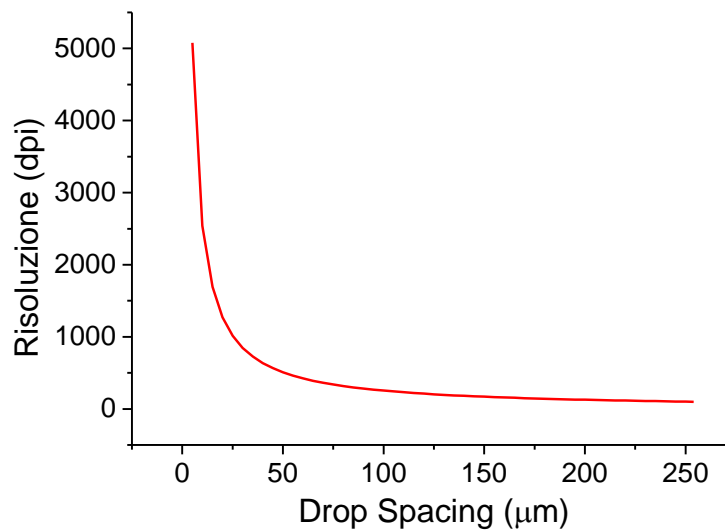


Fig. 36: Dipendenza risoluzione – drop spacing

4.6.2 Caratterizzazione superficiale dei nuovi OEETs



Fig. 37: Ingrandimento 30×

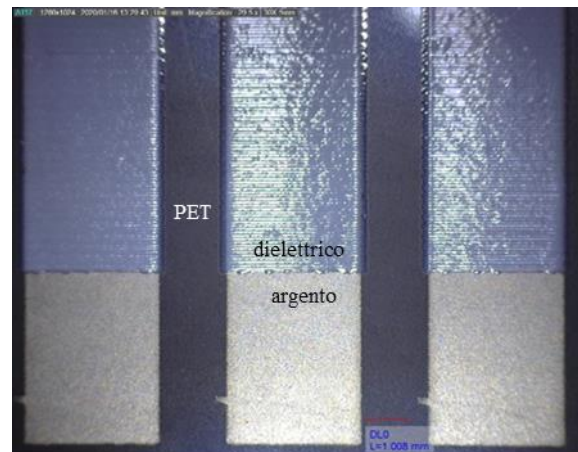


Fig. 38: Ingrandimento 30×

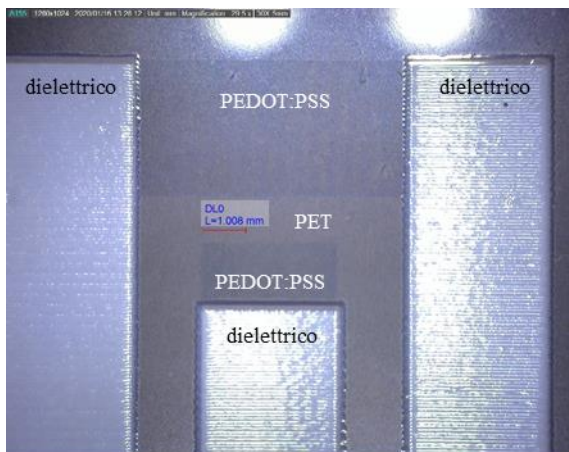


Fig. 39: Ingrandimento 30×

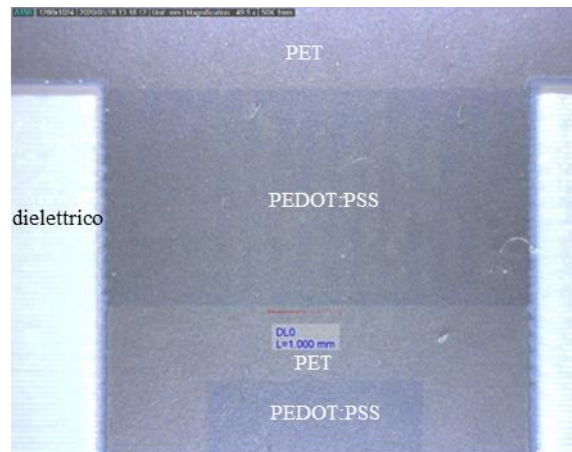


Fig.40: Ingrandimento 50×

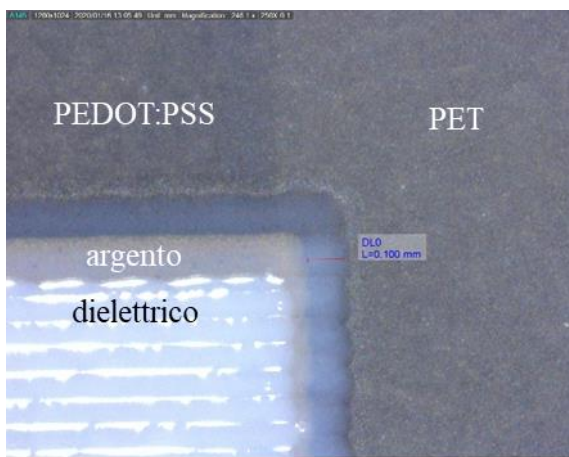


Fig. 41: Ingrandimento 250×

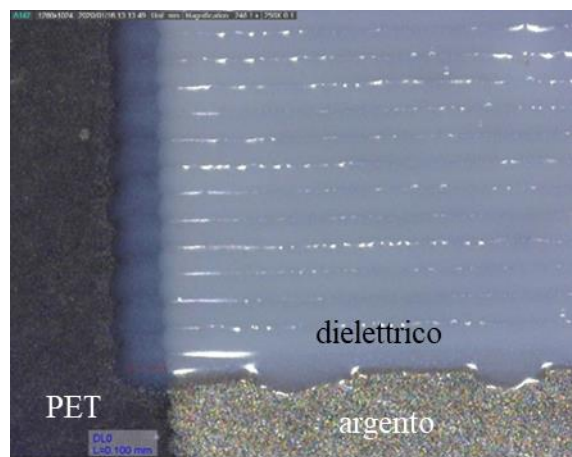


Fig.42: Ingrandimento 250×

I dispositivi sono stati caratterizzati con microscopio digitale a vari ingrandimenti per valutare l'accuratezza di stampa dei tre layer: argento, PEDOT:PSS ed isolante polimerico (Fig. 37 - 42).

4.6.3 Curve Caratteristiche

In figura 43, 44 e 45 le curve caratteristiche degli OECTs con bracci in argento.

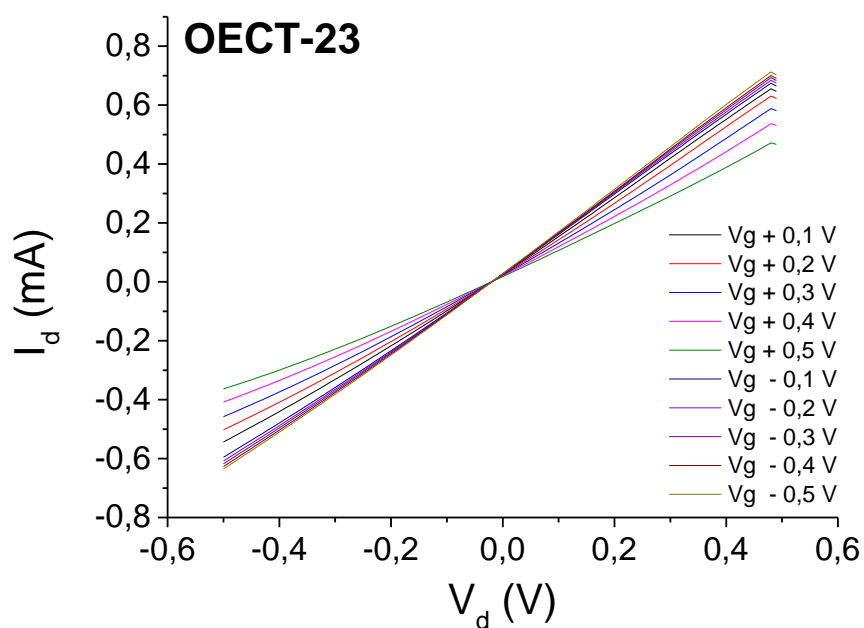


Fig. 43: Curva caratteristica (0.01 V s^{-1}) registrata in PBS 0.1 M pH 5.5, **OECT-23**.

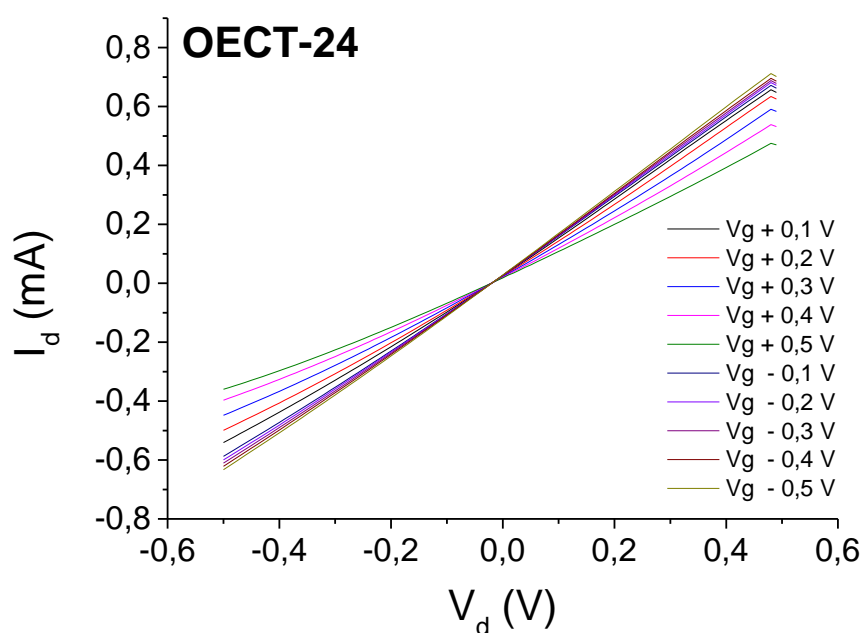


Fig. 44: Curva caratteristica (0.01 V s^{-1}) registrata in PBS 0.1 M pH 5.5, **OECT-24**.

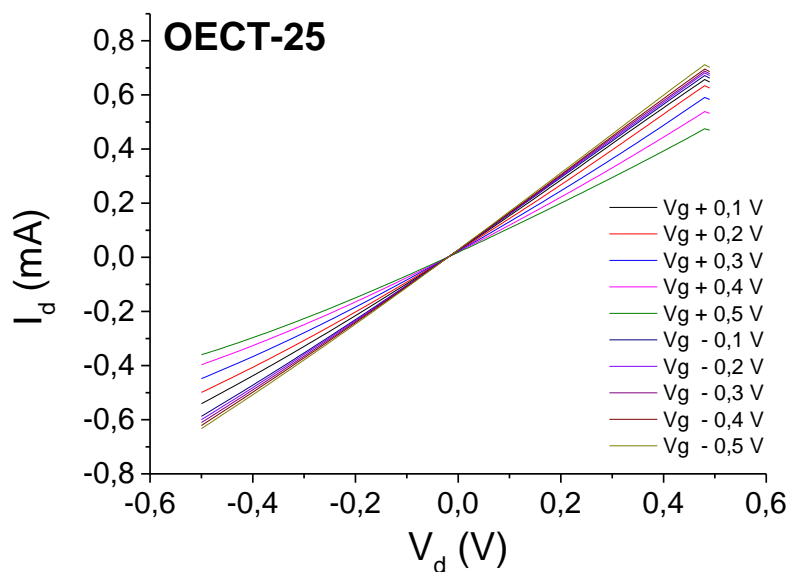


Fig. 45: Curva caratteristica (0.01 V s^{-1}) registrata in PBS 0.1 M pH 5.5, **OECT-25**.

Rispetto alla serie *all*-PEDOT:PSS, sulla nuova generazione di OECTs fluiscono correnti dello stesso ordine di grandezza ma più elevate di circa un fattore 6. Inoltre, si osserva una maggiore variazione di corrente (circa 0.2 mA vs. 0.05 mA) fra stato *on* e stato *off* del dispositivo con tempi di spegnimento nettamente inferiori.

4.6.4 Curva Trans-caratteristica

In figura 46, si riporta la curva trans-caratteristica dell'OECT-24 con i bracci in Argento.

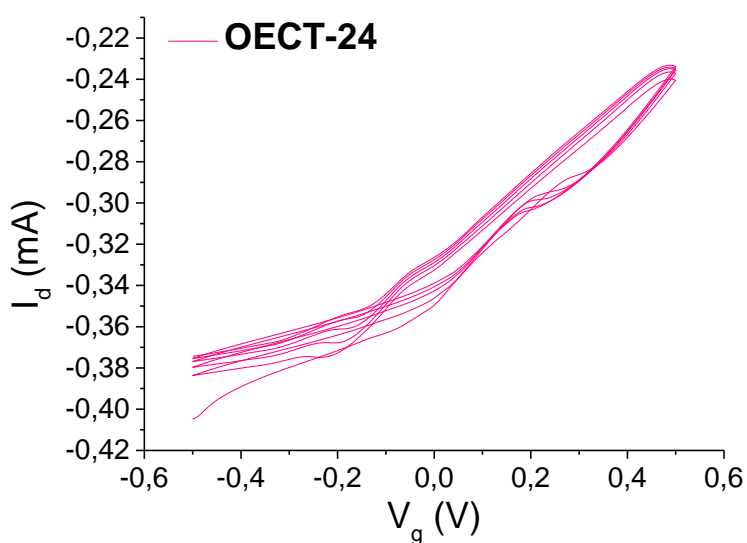


Fig. 46: Trans-caratteristica (0.01 V s^{-1}) registrata in PBS 0.1 M pH 5.5, $V_d = -0.3 \text{ V}$, **OECT-24**.

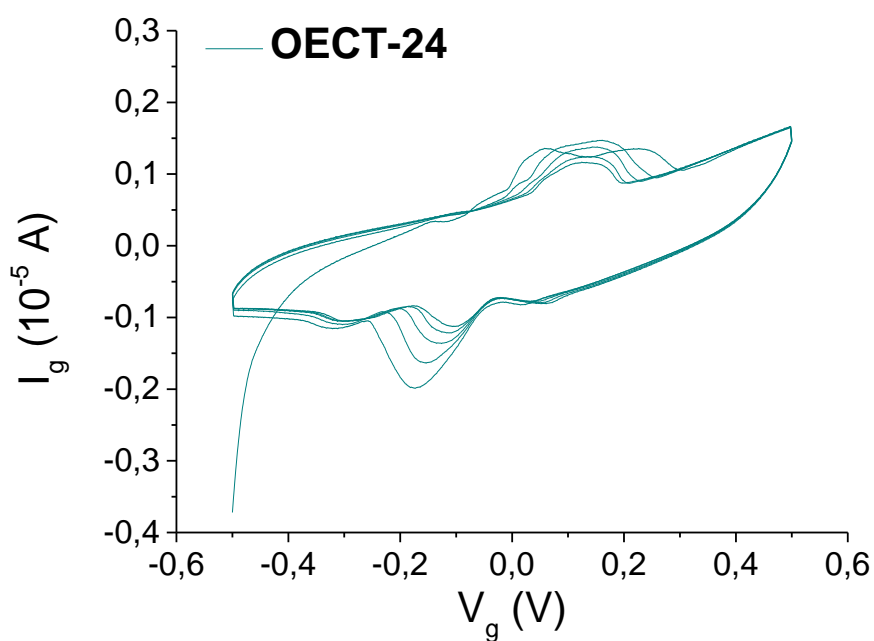


Fig. 47: I_g vs. V_g , (0.01 V s^{-1}) registrata in PBS 0.1 M pH 5.5, $V_d = -0.3 \text{ V}$, **OECT-24**.

La pendenza della curva trans-caratteristica è più elevata rispetto alla serie *all*-PEDOT, il valore calcolato di trans-conduttanza permetterà di quantificarne la differenza (paragrafo 4.6.6).

Tuttavia i responsi sul gate evidenziano la presenza dei picchi di Argento, come mostrato in figura 47, e si ipotizza che in seguito alla variazione di volume del film sottile di PEDOT:PSS (*swelling*) la soluzione sia entrata in contatto con l'Argento.

4.6.5 Misure di resistività Source – Drain

RESISTIVITA' MEDIA OECTs [Ω]
741.3 \pm 45.1

Tabella 14: resistività misurata e mediata fra **OECT-23, 24 e 25**.

La maggiore conducibilità di questa serie di OECTs rispetto alla serie a base di PEDOT è data dal contatto elettrico, fornito dai bracci in Argento (Tab. 14).

ESPOSIZIONE ALL'ARIA	
Sensore a 2 terminali senza isolante	
TEMPO [min]	RESISTIVITA' [Ω]
0	206.1
5	206.1
10	206.1
15	206.1
20	206.1
25	206.1
30	206.1

IN TAMPONE pH 5.5	
Sensore a 2 terminali con isolante	
TEMPO [min]	RESISTIVITA' [Ω]
0	261.9 (non immerso)
5	275.3
10	274.7
15	274.1
20	273.9
25	274.0
30	274.0

Tabella 15 e 16: resistività misurata su due sensori a due terminali: (1) senza isolante, in condizioni di esposizione all'aria, (2) con isolante, in tampone a PH 5.5.

Al tempo zero, il dispositivo con isolante presenta maggiore resistività (Tab. 15 e 16).

4.6.6 Calcolo della Transconduttanza

Metodo ORIGIN [mS]	Metodo CHI [mS]
0.2	0.115 \pm 0.002

Tab. 17: Valori medi di trans-conduttanza calcolati.

I valori sono stati calcolati dalle curve transcaratteristiche a $V_g = 0.001$ V e mediati. Rispetto alla serie *all*-PEDOT:PSS, la transconduttanza risulta maggiore di un ordine di grandezza (Tab. 17). Nonostante l'importanza di tale parametro, in letteratura è stato dimostrato che non vi è sempre correlazione fra la transconduttanza e la capacità di amplificazione del segnale Faradico⁸⁶.

5. CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE

5.1 Raffronto dei dati sperimentali ottenuti con OECTs *all*-PEDOT:PSS con la letteratura scientifica

C_V [$F\text{ cm}^{-3}$] medio INK-JET printing su PET (AGFA)	C_V [$F\text{ cm}^{-3}$] medio SPIN COATING su vetro *(CLEVIOS PH 1000)
32.3 ± 1.3 (N = 3)	34.7 ± 9.1 (N = 3)

Tab. 18: Capacità volumetrica stimata sperimentale (AGFA) a confronto con dato di *Gualandi et al. 2018.⁸⁶

ink-jet su PET con d_{FILM} stimato AGFA via i [nm]	~ 150
Ink-jet su vetro/ITO con d_{FILM} misurato da *letteratura [nm]	~ 120
spin coating su vetro con d_{FILM} misurato da **letteratura [nm]	870 ± 110

Tab. 19: Spessore del film di PEDOT:PSS stimato sperimentalmente (AGFA) a confronto con dati misurati da *Singh et al. 2015⁷⁰; **Gualandi et al. 2018⁸⁶.

Denominazione inchiostro	Tecnica di deposizione	substrato	Concentrazione di siti attivi [mol dm^{-3}]
AGFA	Inkjet printing	PET	0.41 ± 0.04
*CPP105D	Spin coating	Glass	0.21 ± 0.06
*ED4	Polimerizzazione elettrochimica	Glass + CPP105D	0.54 ± 0.16
*ED8	Polimerizzazione elettrochimica	Glass + CPP105D	0.55 ± 0.14
*PH1000	Spin coating	Glass	0.16 ± 0.02

Tab. 20: Concentrazione di siti attivi stimati sperimentalmente a confronto con dati da *Marzocchi et al. 2015¹⁰¹.

DETERMINAZIONE DI AA IN VOLTAMMETRIA CICLICA con velocità di scansione pari a 0.01 V s ⁻¹	
SENSIBILITA' AGFA media sperimentale [A cm ⁻² M ⁻¹]	(9.9 ± 0.5) · 10 ⁻⁶

Tab. 21: Valore di sensibilità ottenuto sperimentalmente (AGFA) per la determinazione di AA.

*SENSIBILITA' [A cm ⁻² M ⁻¹] con velocità di scansione pari a 0.02 V s ⁻¹	(6.3 ± 0.5) · 10 ⁻⁶
---	--------------------------------

Tab. 22: Valore di sensibilità in CV per la determinazione di AA da *Gualandi et al. 2016¹⁰¹.

SERIE	TRANSCONDUTTANZA (G) - Origin metodo - [mS]	TRANSCONDUTTANZA (G) - CHI metodo - [mS]
1	0.05	0.040 ± 0.004
2	0.023 ± 0.006	0.019 ± 0.002
3	0.023 ± 0.008	0.017 ± 0.004

Tab. 23: Valori di transconduttanza medi ottenuti sperimentalmente con due metodi.

spessore [nm]	TRANS CONDUTTANZA [mS]
170 ± 50	*0.011 ± 0.001

Tab. 24: Valori di transconduttanza da *Gualandi et al. 2018⁸⁶.

Si è scelto di porre in evidenza alcuni dati sperimentali ottenuti allo scopo di confrontarli con articoli di letteratura riguardanti lo sviluppo di sensori elettrochimici a base di PEDOT:PSS, depositato in forma di film sottile mediante l'uso di varie tecniche, *spin coating*, polimerizzazione elettrochimica e stampa a getto di inchiostro.

I dati sperimentali presentati in tabella 18, 19 e 20 sono stimati in quanto non si è misurato lo spessore del film di PEDOT:PSS stampato. In tali casi il confronto si limita a valutare l'accordo rispetto agli ordini di grandezza.

Comparando i dati in tabella 21 e 22, si può effettuare invece un confronto su un parametro quantitativo riguardante la sensibilità ottenuta nella determinazione dell'acido ascorbico in voltammetria ciclica. Il confronto è reso possibile in quanto i dati sono normalizzati rispetto alle rispettive aree elettrodiche. In tal caso si è ottenuta sperimentalmente sensibilità dello stesso

ordine di grandezza ma più elevata di qualche unità con velocità di scansione minore (quindi con velocità di trasferimento elettronico più elevata rispetto al trasporto di massa).

In tabella 23 e 24 si confrontano i valori di transconduttanza degli OEECTs *all*-PEDOT:PSS, con i valori derivanti da OEECTs realizzati per *spin coating*. I valori delle tre serie ottenuti sperimentalmente risultano più elevati.

Questo lavoro di tesi ha permesso di sviluppare e caratterizzare due tipi di sensori elettrochimici organici: uno amperometrico e due tipi di transistor. Il primo OEECT interamente di PEDOT:PSS, l'altro, con i contatti elettrici stampati in Argento.

Grazie alle proprietà elettrocatalitiche del PEDOT:PSS è stato possibile determinare l'acido ascorbico in voltammetria ciclica a potenziali $E \leq 0.2$ V vs. SCE.

In cronoamperometria alcuni transistor *all*-PEDOT:PSS hanno rilevato concentrazioni di acido ascorbico pari a 10 nM, presentando buona riproducibilità grazie alla tecnologia della stampa a getto di inchiostro. Il tempo di risposta per condurre una analisi è risultato di circa un'ora e mezza, questo parametro segnala i limiti e le criticità dei dispositivi. Inoltre, si è riscontrato un problema di amplificazione causato dalla bassa conducibilità del canale per concentrazioni di acido ascorbico pari a 10^{-4} M. Nell'ottica di ottimizzare il funzionamento del dispositivo, si propongono due diverse soluzioni per ovviare a tale problema:

- 1) diminuire l'area di *gate* cambiando il rapporto area *gate*/area canale;
- 2) aumentare lo spessore di PEDOT:PSS del canale, con lo svantaggio di diminuire la sensibilità dell'OEECT nel rilevare basse concentrazioni di analita.

In futuro, se si volesse tentare di giustificare le variazioni di resistività misurate pre e post reazione con l'acido ascorbico, si potrebbe studiare il grado di reversibilità della reazione elettrochimica che coinvolge il PEDOT:PSS utilizzato.

Bibliografia

1. Natta, G., Mazzanti, and Corradini, P. *Atti Acad. Naz. Lincei Rend., Cl. Sci. Fis. Mat. Nat.* **25**, 3 (1958).
2. Shirakawa, H. The discovery of polyacetylene film. *Synth. Met.* **125**, 3–10 (2001).
3. Shirakawa, H., Ito, T., Ikeda, S. Thermal cis-trans isomerization and decomposition of polyacetylene. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **13**, 1943 (1975).
4. Ito, T., Shirakawa, H. & Ikeda, S. Simultaneous Polymerization and Formation of Polyacetylene. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **12**, 11–19 (1974).
5. Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K. & Heeger, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 578–580 (1977)
doi:10.1039/C39770000578.
6. MacDiarmid*, A. G. ‘Synthetic Metals’: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture)**. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **40**, 2591–2611 (2001).
7. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, and A. J. Heeger and H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. M. Electrical Conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098–1101 (1977).
8. Guimard, N. K., Gomez, N. & Schmidt, C. E. Conducting polymers in biomedical engineering. *Prog. Polym. Sci.* **32**, 876–921 (2007).
9. Hess, M. *et al.* Terminology of polymers containing ionizable or ionic groups and of polymers containing ions (IUPAC Recommendations 2006). *Pure Appl. Chem.* **78**, 2067–2074 (2006).
10. Heeger, A. J. Semiconducting and Metallic polymers: The fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture)**. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2591–2611 (2001).
11. Snook, G. A., Kao, P. & Best, A. S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *J. Power Sources* **196**, 1–12 (2011).
12. Diaz, AF, Bargon, J. Electrochemical synthesis of conducting polymers. in *Handbook of conducting polymers* (ed. TA, S.) vol. 1 81–115 (1986).
13. Roncali, J., Garreau, R., Yassar, A., Marque, P., Garnier, F., and Lemaire, M. . Effects of steric factors on electrosynthesis and properties of conducting poly(3-alkylthiophenes). *J. Phys. Chem* **91(27)**, 6706–6714 (1987).
14. Elschner, A., Kirchmeyer, S., Lovenich, W., Merker, U., Reuter, K. *PEDOT*.

- Principles and Applications of Intrinsically Conductive Polymer*. (CRC Press, 2011).
15. Saxena, V. & Malhotra, B. D. Prospects of conducting polymers in molecular electronics. *Curr. Appl. Phys.* **3**, 293–305 (2003).
 16. H. Letheby, M. B., M. A., PhD., &c. On the Production of a Blue Substance by Electrolysis of Sulphate of Aniline. *J. Chem. Soc.* **19**, 161–163 (1862).
 17. Innocenti, M., Loglio, F., Pigani, L., Seeber, R., Terzi, F., Udisti, R. In situ atomic force microscopy in the study of electrogeneration of polybithiophene on Pt electrode. *Electrochim. Acta* **50**, 1497–1503 (2005).
 18. Ruiz, V., Colina, A., Heras, A., Palacios, J. L., Seeber, R. Bidimensional Spectroelectrochemistry Applied to the Electrosynthesis and Characterization of Conducting Polymers: Study of Poly[4,4'-bis(butylthio-2,2'-bithiophene)]. *Helv. Chim. Acta* **84**, 3628–3642 (2002).
 19. Tourillon, G. Polythiophene and its derivatives. in *Handbook of conducting polymers* (ed. TA, S.) vol. 1 293–350 (1986).
 20. Inzelt, G. *Conducting Polymers. A new Era in Electrochemistry*. (Springer, 2008).
 21. Terzi, F., Pasquali, L., Montecchi, M., Nannarone, S., Viinikanoja, A., Aaritalo, T., Salomaki, M., Lukkari, J., Doyle, B. P. and Seeber, R. New Insight on the Interaction between Thiophene Derivatives and Au Surfaces. The Case of 3,4-Ethylenedioxythiophene and Relevant Polymer. *J. Phys. Chem. C* **115**, 17836–17844 (2011).
 22. Pruneanu, S., Csahók, E., Kertész, V. & Inzelt, G. Electrochemical quartz crystal microbalance study of the influence of the solution composition on the behaviour of poly(aniline) electrodes. *Electrochim. Acta* **43**, 2305–2323 (1998).
 23. Hummel, E. R. *Electronic Properties of Materials*. (Springer, 2011).
 24. Chawla, M., Aggarwal, S. & Sharma, A. Rutherford Backscattering Spectrometry studies of 100 keV nitrogen ion implanted polypropylene polymer. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **407**, 125–131 (2017).
 25. Zerbi, G. Conduzione elettrica. *La Chim. e l'Industria* **73**, 355 (1991).
 26. Grundmann, M. *The Physics of Semiconductors - An introduction including Devices and Nanophysics*. (Springer, 2006).
 27. Brédas, J. L., Street G. B. Polarons, Bipolarons and Solitons in Conducting Polymers. *Acc. Chem. Res.* **18**, 309–315 (1985).
 28. Bredas, J. L. Chance, R. R. Silbey, R. Comparative theoretical study of the doping of

- conjugated polymers: Polarons on polyacetylene and polyparaphenylene. *Phys. Rev. A* **26**, 5843 (1982).
29. Furukawa, Y. Electronic absorption and vibrational spectroscopies of conjugated conducting polymers. *J. Phys. Chem.* **100**, 15644–15653 (1996).
 30. Malik, S. & Nandi, A. K. Crystallization mechanism of regioregular poly(3-alkyl thiophene)s. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **40**, 2073–2085 (2002).
 31. Du, Y., Shen, S. Z., Cai, K. & Casey, P. S. Research progress on polymer-inorganic thermoelectric nanocomposite materials. *Prog. Polym. Sci.* **37**, 820–841 (2012).
 32. Kroon, R. *et al.* Thermoelectric plastics: From design to synthesis, processing and structure-property relationships. *Chem. Soc. Rev.* **45**, 6147–6164 (2016).
 33. Kaiser, A. B. Systematic conductivity behavior in conducting polymers: Effects of heterogeneous disorder. *Adv. Mater.* **13**, 927–941 (2001).
 34. Zhang, X., Bäuerle, P., Aida, T., Skabara, P. & Kagan, C. Organic Electronics for a Better Tomorrow : Innovation , Accessibility , Sustainability. *A White Pap. from Chem. Sci. Soc. Summit* 34 (2012).
 35. Rivnay, J., Owens, R. M. & Malliaras, G. G. The rise of organic bioelectronics. *Chem. Mater.* **26**, 679–685 (2014).
 36. Armour, M., Davies, A. G., Upadhyay, J., Wassermann, A. Colored electrically conducting polymers from furan, pyrrole, and thiophene. *J. Polym Sci A-1* **5**, 1527–1538 (1967).
 37. Tourillon, G., Garnier, F. New electrochemically generated organic conducting polymers. *J. Electroanal. Chem.* **135**, 173–178 (1982).
 38. Feldhues, M., Kampf, C., Litterer, H., Mecklenburg, T., and Wegener, P. Polyalkoxythiophenes. Soluble electrically conducting polymers. *Synth. Met.* **28 (C)**, 487–493 (1989).
 39. Daoust, G., Leclerc, M. Structure-property relationships in alkoxy-substituted polythiophenes. *Macromolecules* **24(2)**, 455–459 (1991).
 40. Johansson, T., Mammo, W., Svensson, M., Andersson, M. R. & Inganäs, O. Electrochemical bandgaps of substituted polythiophenes. *J. Mater. Chem.* **13**, 1316–1323 (2003).
 41. Perepichka, I. F., Perepichka, D. F. *Handbook of Thiophene-based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics.* (WILEY, 2009).
 42. Kiebooms, R., Aleshin, A., Hutchison, K. and Wudl, F. Thermal and electromagnetic

- behaviour of doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films. *J. Phys. Chem. B.* **101** (51), 11037 (1997).
43. Khodagholy, D. *et al.* High transconductance organic electrochemical transistors. *Nat. Commun.* **4**, 1–6 (2013).
 44. Jonas, F., Schrader, L. Conductive modifications of polymers with polypyrroles and polythiophenes. *Synth. Met.* **41**, 831–836 (1991).
 45. Kirchmeyer, S. & Reuter, K. Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *J. Mater. Chem.* **15**, 2077–2088 (2005).
 46. Ghosh, S., and Inganas, O. Self-assembly of a conducting polymer nanostructure by physical crosslinking: applications to conducting blends and modified electrodes. *Synth. Met.* **101(1–3)**, 413–416 (1999).
 47. Ouyang, J., Xu, Q., Chu, C. W., Yang, Y., Li and Shinar, J. On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment. *Polymer (Guildf).* **45(25)**, 8443–8450 (2004).
 48. Timpanaro, S., Kemerink, M., Touwslager, F. J., De Kok, M. M. and Schrader, S. Morphology and conductivity of PEDOT/PSS films studied by scanning-tunneling microscopy. *Chem. Phys. Lett.* **394(4–6)**, 339–343 (2004).
 49. Jonas, F., Heywang, G., Schmidtberg, W. European Patent EP 340 512. (1988).
 50. Heuer, H. W., Wehrmann, R. and Kirchmeyer, S. Electrochromic window based on conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate). *Adv. Funct. Mater.* **12(2)**, 89–94 (2002).
 51. Sonmez, G., Sonmez, H. B., Shen, C. K. F., Wudl, F. Red, Green, and Blue Colors in Polymeric Electrochromics. *Adv. Mater.* **16**, 1907 (2004).
 52. Okuzaki, H., Suzuki, H. and Ito, T. Electrochemical properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrene sulfonate) films. *Phys. Chem. B* **113(33)**, 11378–11383 (2009).
 53. Lang, U., Naujoks, N., and Dual, J. Mechanical characterization of PEDOT:PSS thin films. *Synth. Met.* **159(5–6)**, 473–479 (2009).
 54. Greczynski, G., Kugler, T., and Salaneck, W. R. Characterization of the PEDOT-PSS system by means of X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Thin Solid Films* **354(1,2)**, 129–135 (1999).
 55. Nardes, A. M., Kemerink, M., Janssen, R. A., Bastiaansen, J. A. M., Kiggen, N. M. M.,

- Langeveld, B. M. W., van Breemen, A. J. J. M., de Kok, M. M. Microscopic Understanding of the Anisotropic Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films, *Adv. Mater.* **19**, 1196–1200 (2007).
56. Aleshin, A. N., Williams, S. R., and Heeger, A. J. Transport properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) / poly(styrenesulfonate). *Synth. Met.* **94(2)**, 173–177 (1998).
 57. Borsenberger, P. M. and Weiss, D. S. *Organic Photoreceptors for Imaging System*. (Marcel Dekker, 1993).
 58. Xia, Y. and Ouyang, J. Salt-induced charge screening and significant conductivity enhancement of conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate). *Macromolecules* **42(12)**, 4141–4147 (2009).
 59. Strakosas, X., Bongo, M. & Owens, R. M. The organic electrochemical transistor for biological applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **132**, 1–14 (2015).
 60. Hoath, S. D. *Foundamentals of Inkjet Printing. The science of Injet and Droplets*. (WILEY, 2016).
 61. Krebs, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 394–412 (2009).
 62. Norman, K., Ghanbari-Siahkali, A., Larsen, N. B. Studies of spin-coated polymer films. *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C* **101**, 174–201 (2005).
 63. de Gans, B. J., Duineveld, P. C., Schubert, U. S. Inkjet printing of polymers: state of the art and future developments. *Adv. Mater.* **16**, 203–213 (2004).
 64. Derby, B. Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluids Property Requirements, Feature Stability, and Resolution. *Annu. Rev. Mater. Res.* **40**, 395–414 (2010).
 65. Martin, G. D., Hoath, S. D., Hutchings, I. M. Inkjet printing: the physics of manipulating liquid jets and drops. *J. Phys. Conf. Ser.* **105**, 012001 (2008).
 66. Reis, N., Derby, B. Inkjet deposition of ceramic suspensions: modelling and experiments of droplet formation. *MRS Symp. Proc.* **624**, 65–70 (2000).
 67. Bhola, R., Chandra, S. Parameters controlling solidification of molten wax droplets falling on a solid surface. *J. Mater. Sci.* **34**, 4883–4894 (1999).
 68. Frederik, C., Krebs, C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 394–412 (2009).
 69. Mabrook, M. F., Pearson, C. and Petty, M. C. Inkjet-printed polymer films for detection of organic vapors. *IEEE Sens. J.* **6**, 1435–1444 (2006).

70. Singh, A., Katiyar, M. & Garg, A. Understanding the formation of PEDOT:PSS films by ink-jet printing for organic solar cell applications. *RSC Adv.* **5**, 78677–78685 (2015).
71. Molina-Lopez, F. *et al.* Inkjet-printed stretchable and low voltage synaptic transistor array. *Nat. Commun.* **10**, 1–10 (2019).
72. Wang, J. Z., Zheng, Z. H., Li, H. W., Huck, W. T. S., Sirringhaus, H. Dewetting of conducting polymer inkjet droplets on patterned surfaces. *Nat. Mater.* **3**, 171–176 (2004).
73. Noh, Y. Y., Zhao, N., Caironi, M., Sirringhaus, H. Downscaling of self-aligned, all-printed polymer thin-film transistors. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 58 (2008).
74. Fukai, J., Ishizuka, H., Sakai, H., Kaneda, M., Morita, M. and Takahara, A. Effects of droplet size and solute concentration on drying process of polymer solution droplets deposited on homogeneous surfaces. *Int. J. Heat Mass Transf.* **49**, 3561–3567 (2006).
75. Murray, R. W. Chemically Modified Electrodes. *Acc. Chem. Res.* **13**, 135–141 (1980).
76. Thévenot, D. R., Toth, K., Durst, R. A. & Wilson, G. S. Electrochemical biosensors: Recommended definitions and classification. *Biosens. Bioelectron.* **16**, 121–131 (2001).
77. Zanardi, C., Terzi, F. & Seeber, R. Polythiophenes and polythiophene-based composites in amperometric sensing. *Anal. Bioanal. Chem.* **405**, 509–531 (2013).
78. Malliaras, G. G. Organic bioelectronics: A new era for organic electronics. *Biochim. Biophys. Acta - Gen. Subj.* **1830**, 4286–4287 (2013).
79. Someya, T., Bao, Z. & Malliaras, G. G. The rise of plastic bioelectronics. *Nature* **540**, 379–385 (2016).
80. White, H. S., Kittlesen, G. P. and W. M. S. Chemical Derivatization of an Array of Three Gold Microelectrodes with Polypyrrole: Fabrication of a Molecule-Based Transistor. *J. Am. Chem. Soc.* 1–9 (1984).
81. Bernards, D. A. & Malliaras, G. G. Steady-state and transient behavior of organic electrochemical transistors. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 3538–3544 (2007).
82. Bard, A. J., Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. (Wiley, 2001).
83. Lin, F. and Lonergan, M. C. Gate electrode processes in an electrolyte gated transistor: Non-faradaically versus faradacally coupled conductivity modulation of polyacetylene ionomer. *Appl. Phys. Lett.* **88(13)**, 133507 (2006).

84. Zhu, Z. T., Mabeck, J. T., Zhu, C., Cady, N. C., Batt, C. A. and Malliaras, G. G. A simple poly(3,4-ethylene dioxythiophene)/poly(styrene sulfonic acid) transistor for glucose sensing at neutral pH. *Chem. Commun.* **13**, 1556–1557 (2004).
85. Bernardis, D. A. *et al.* Enzymatic sensing with organic electrochemical transistors. *J. Mater. Chem.* **18**, 116–120 (2008).
86. Gualandi, I. *et al.* All poly(3,4-ethylenedioxythiophene) organic electrochemical transistor to amplify amperometric signals. *Electrochim. Acta* **268**, 476–483 (2018).
87. Khodagholy, D. *et al.* In vivo recordings of brain activity using organic transistors. *Nat. Commun.* **4**, (2013).
88. Lin, P., Yan, F. & Chan, H. L. W. Ion-sensitive properties of organic electrochemical transistors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 1637–1641 (2010).
89. Liao, C., Mak, C., Zhang, M., Chan, H. L. W. & Yan, F. Flexible organic electrochemical transistors for highly selective enzyme biosensors and used for saliva testing. *Adv. Mater.* **27**, 676–681 (2015).
90. Khodagholy, D. *et al.* Organic electrochemical transistor incorporating an ionogel as a solid state electrolyte for lactate sensing. *J. Mater. Chem.* **22**, 4440–4443 (2012).
91. Lin, P., Yan, F., Yu, J., Chan, H. L. W. & Yang, M. The application of organic electrochemical transistors in cell-based biosensors. *Adv. Mater.* **22**, 3655–3660 (2010).
92. Optimization of DPV potential waveform for determination of ascorbic acid on PEDOT-modified electrodes. **121**, 430–435.
93. Kumar, S. S., Mathiyarasu, J., Phani, K. L. N., Yegnaraman, V. Simultaneous determination of dopamine and ascorbic acid on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) modified glassy carbon electrode. *Solid State Electrochem* **10**, 905–913 (2006).
94. Zhang, L. *et al.* Highly selective and sensitive sensor based on an organic electrochemical transistor for the detection of ascorbic acid. *Biosens. Bioelectron.* **100**, 235–241 (2018).
95. Gualandi, I. *et al.* Textile Organic Electrochemical Transistors as a Platform for Wearable Biosensors. *Sci. Rep.* **6**, 1–10 (2016).
96. Gualandi, I. *et al.* A simple all-PEDOT:PSS electrochemical transistor for ascorbic acid sensing. *J. Mater. Chem. B* **3**, 6753–6762 (2015).
97. Cicoira, F. *et al.* Influence of device geometry on sensor characteristics of planar Organic electrochemical transistors. *Adv. Mater.* **22**, 1012–1016 (2010).

98. Rivnay, J. *et al.* High-performance transistors for bioelectronics through tuning of channel thickness. *Sci. Adv.* **1**, 1–6 (2015).
99. Frackowiak, E., Béguin, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon N. Y.* **39**, 937–950 (2001).
100. Malinauskas, A., Garjonyte, R., Mažeikiene, R. & Jurevičiute, I. Electrochemical response of ascorbic acid at conducting and electrogenerated polymer modified electrodes for electroanalytical applications: A review. *Talanta* **64**, 121–129 (2004).
101. Marzocchi, M. *et al.* Physical and Electrochemical Properties of PEDOT:PSS as a Tool for Controlling Cell Growth. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 17993–18003 (2015).

RINGRAZIAMENTI

Innanzitutto vorrei esprimere la mia più profonda gratitudine al mio supervisore, la Prof.ssa Erika Scavetta per avermi affidato un bel progetto di ricerca, ampio, articolato, entusiasmante.

Un ringraziamento speciale al Prof. Andreas Lesch e al Prof. Isacco Gualandi che con cura ed attenzione mi hanno seguito con scrupolo durante ogni fase del progetto.

Ringrazio la Prof.ssa Domenica Tonelli ed il gruppo di Elettrochimica del Dipartimento di Chimica Industriale per aver contribuito alla mia crescita professionale.

Ringrazio la Dott.ssa Federica Mariani per il prezioso contributo.

Un grazie di cuore a tutte le persone che mi sono state vicine in questi anni e che mi hanno sostenuto. Vorrei che questo pensiero speciale giungesse prima fra tutti alla mia cara amica Ilaria.

Infine ringrazio Martina a cui questo lavoro di tesi è dedicato.

Insieme abbiamo sfidato le insidie del mare aperto, continuando a navigare, talvolta controcorrente e con vento a sfavore contro ogni probabilità. Ogni giorno che mi sei accanto rappresenta un'opportunità per continuare ad imparare e a crescere insieme.