

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Corso di Laurea in Fisica

Caratterizzazione di film sottili di PEDOT:PSS

Tesi di Laurea in Fisica della Materia

Relatore:
Chiar.ma Prof.ssa
Beatrice Fraboni

Correlatore:
Dott. Marco Marzocchi

Presentata da:
Leonardo Benini

Sessione II
2013-2014

A Davide, Antonella e Federico.

Abstract

Negli ultimi 20 anni lo studio dei materiali organici dalle proprietà conduttive si è ampliato significativamente in un range di applicazioni molto vasto, che va dall'assemblaggio e costruzione di sistemi microelettronici avanzati ad applicazioni nel campo della bioelettronica e dell'ingegneria biomedica. Il presente lavoro rappresenta un punto d'incontro tra la fisica dei materiali e la ricerca in ambito biomedico e verte sullo studio delle particolari proprietà del poli(3,4-etilenediossitiófene) drogato con poli(stirene sulfonato), o PEDOT:PSS, utilizzato nella preparazione di substrati per colture cellulari.

Nel primo capitolo, di natura descrittiva, viene presentata una panoramica sui polimeri conduttivi e sulle loro caratteristiche principali con particolare approfondimento sul PEDOT:PSS e sulle sue applicazioni in ambito di ricerca.

Il secondo capitolo contiene una descrizione approfondita della strumentazione e delle procedure utilizzati per la caratterizzazione dei campioni: sommariamente, questi comprendono misure di resistività superficiale, di angolo di contatto e analisi morfologiche tramite AFM.

Nel terzo e ultimo capitolo vengono esposte le tecniche di preparazione dei campioni e vengono mostrati e discussi i risultati delle misure eseguite sui campioni preparati.

Indice

| | |
|--|------------|
| Indice | iii |
| 1 Polimeri conduttori | 1 |
| 1.1 Polimeri | 1 |
| 1.2 Proprietà conduttive dei polimeri | 2 |
| 1.2.1 Polimeri coniugati | 3 |
| 1.2.2 Drogaggio | 5 |
| 1.3 Film sottili di PEDOT:PSS | 6 |
| 1.3.1 PEDOT | 6 |
| 1.3.2 PEDOT:PSS | 8 |
| 1.3.3 Conducibilità di film sottili di PEDOT:PSS | 10 |
| 1.4 Applicazioni del PEDOT:PSS | 12 |
| 1.4.1 Bioelettronica organica | 12 |
| 2 Tecniche sperimentali | 17 |
| 2.1 Resistività | 17 |
| 2.1.1 Metodo delle quattro punte | 18 |
| 2.1.2 Apparato sperimentale | 21 |
| 2.2 Microscopia a Forza Atomica | 23 |
| 2.2.1 Funzionamento di un AFM | 23 |
| 2.2.2 Principi teorici dell'interazione punta-campione | 25 |
| 2.2.3 Modalità operative | 29 |
| 2.3 Angolo di contatto | 30 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.3.1 | Equazione di Young per la tensione superficiale e l'angolo di contatto | 30 |
| 2.3.2 | Calcolo dell'energia libera superficiale | 31 |
| 2.3.3 | Setup sperimentale | 33 |
| 3 | Preparazione campioni e analisi dati | 35 |
| 3.1 | Materiali utilizzati | 35 |
| 3.1.1 | PEDOT:PSS | 35 |
| 3.1.2 | PBS (Phosphate Buffered Saline) | 37 |
| 3.1.3 | DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium) | 37 |
| 3.2 | Tecniche di deposizione | 38 |
| 3.2.1 | Spin coating | 38 |
| 3.2.2 | Elettrodeposizione | 38 |
| 3.3 | Misure e analisi dati | 40 |
| 3.3.1 | Angolo di contatto e tensione superficiale | 40 |
| 3.3.2 | Analisi morfologica | 44 |
| 3.3.3 | Misure di resistenza superficiale | 51 |
| | Conclusioni | 59 |
| | Bibliografia | 61 |

Capitolo 1

Polimeri conduttori

In questo capitolo vengono presentati i polimeri conduttivi e le loro caratteristiche principali, con particolare interesse nei riguardi del PEDOT:PSS e delle sue applicazioni.

1.1 Polimeri

Un **polimero** [comp. poli- e -mero; dal greco "che ha molte parti"] è una macromolecola formata da una catena di molte unità ricorrenti, legate tra loro tramite addizione sequenziale di molecole dette *monomeri*.

A seconda della quantità di monomeri strutturali che contribuiscono alla costituzione della sua molecola, i polimeri si distinguono in *oligomeri* (*dimeri*, *trimeri*, ecc), *polimeri* in senso stretto, o *alto polimeri*, questi ultimi con un peso molecolare che può superare $1 \cdot 10^6$ Da.

La *polimerizzazione* è il processo di addizione dei monomeri nella catena polimerica, e si distingue in due tipi: la *poliaddizione*, in cui la reazione è scatenata da un attivatore, una sostanza in grado di liberare un radicale (atomi o molecole con un elettrone spaiato, dalla vita media brevissima), e la *policondensazione*, una reazione di sintesi tra composti che possiedono più radicali liberi. Un tipico esempio di polimero formato per poliaddizione è la gomma naturale (caucciù), mentre composti come i polisaccaridi, le proteine o gli acidi nucleici sono forma-

ti per policondensazione. Molti polimeri sintetici rivestono grande importanza in campo industriale e sono presenti in massiccia quantità in molti oggetti di uso comune: materie plastiche (PVC, polipropilene, polietilene), fibre tessili (nylon), gomme sintetiche, ecc. Esistono anche polimeri inorganici di grande rilevanza, prevalentemente a base di silicio, come i *siliconi*, i *silici colloidali* e i *polisilani*.

1.2 Proprietà conduttive dei polimeri

A metà del XX secolo fu scoperta una classe di polimeri con proprietà conduttive, la cui importanza si rivelerà tale da indurre l'Accademia delle Scienze di Svezia a conferire il Premio Nobel per la Chimica nel 2000 ad Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa, "per la scoperta e lo sviluppo di polimeri conduttori."^[1]

I polimeri conduttori sono caratterizzati da uno scheletro costituito da legami σ ed un sistema di orbitali molecolari π , che danno origine a legami coniugati lungo tutta la catena. Per questo motivo i polimeri conduttori sono spesso chiamati anche polimeri *coniugati*. All'aumentare del numero di doppi legami coniugati, ovvero all'aumentare della lunghezza della catena del polimero, diminuisce l'*energy gap*, ovvero il salto di energia da un orbitale all'altro tra la banda di valenza, formata dagli orbitali π di legame, e quella di conduzione, formata dagli orbitali π^* di antilegame. Il salto di energia è dell'ordine di 1.3-1.5 eV, valore per il quale, a temperatura ambiente, non si verifica conduzione spontanea.

I polimeri conduttori si dividono in due tipi, a seconda della natura della loro conduttività^[2] :

- *Polimeri a conduttività estrinseca*, ottenuti legando un materiale conduttore (fibre metalliche, grafite) con un polimero non conduttore (o *saturo*).
- *Polimeri a conduttività intrinseca*, prodotti inserendo cariche elettriche all'interno del polimero per via chimica o elettrochimica.

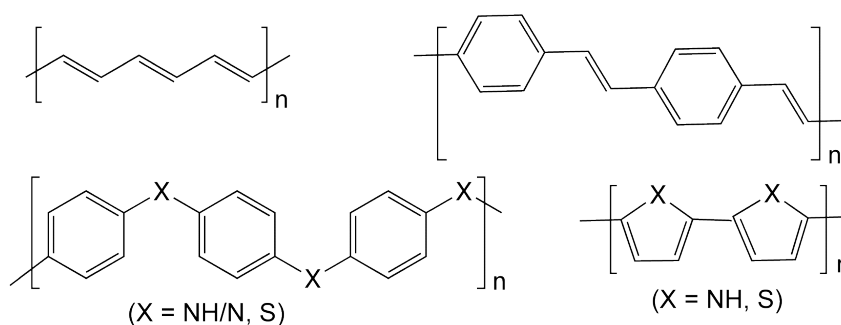


Figura 1.1: Struttura chimica di alcuni polimeri conduttori. Dall'alto a sinistra, in senso orario: *poliacetilene*, *poliparafenilenvinilene*, *polipirrolo*(X=NH) e *politiofene*(X=S), *polianilina*(X=NH/N) e *polifenilene sulfide*(X=S)

1.2.1 Polimeri coniugati

Le proprietà elettriche di questo tipo di polimeri dipende dalla struttura chimica della loro catena macromolecolare. I polimeri tradizionali, come il polietilene o il polipropilene, sono composti essenzialmente tramite legami σ e una volta creata la catena le cariche sono immobili. Affinchè un polimero acquisti proprietà conduttive è necessaria una struttura dello scheletro più complessa in cui si alternino legami singoli e doppi. Questo poichè, come i metalli hanno alta conduttività grazie alla possibilità delle cariche di muoversi liberamente al loro interno, per ottenere polimeri conduttivi si richiede non solo la presenza di portatori di carica ma anche un sistema orbitale che permetta il loro moto. Questa seconda condizione è soddisfatta da una struttura coniugata in cui lungo tutta la catena polimerica si verifica una sovrapposizione di orbitali p, permettendo la delocalizzazione elettronica e quindi la mobilità delle cariche^[3].

I legami coniugati conferiscono tuttavia alla catena polimerica una rigidità molto maggiore rispetto ai polimeri saturi, a causa della forte interazione intermolecolare lungo lo scheletro. Questo comporta la perdita di alcune caratteristiche peculiari dei polimeri, come la solubilità e la flessibilità, e quindi in generale della loro versatilità di utilizzo in ambito tecnologico e industriale. Le ultime ricerche hanno dato una risposta a questo problema grazie all'inserimento laterale di alcuni

sostituenti particolari che rendono il polimero solubile senza una cospicua riduzione della sua conduttività^[4]. L'esempio più comune di polimero conduttore, studiato ampiamente come prototipo di altri polimeri coniugati grazie alla sua struttura molecolare coniugata semplice e alle sue proprietà conduttive, è il *poliacetilene*.

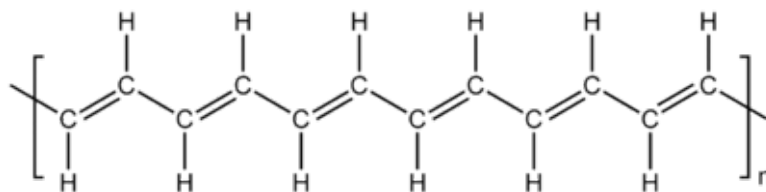


Figura 1.2: Struttura chimica del poliacetilene.

Sfruttando la descrizione del modello a bande, possiamo associare i polimeri coniugati puri alla categoria dei semiconduttori, poichè non contengono mai bande solo parzialmente occupate e a temperatura ambiente e in condizioni neutre non conducono. L'energy gap tra la banda di valenza e la banda di conduzione diminuisce con l'aumentare della lunghezza della catena, ma recenti studi mostrano l'impossibilità di raggiungere livelli di conducibilità propri dei metalli, almeno non in condizioni normali. Comportamenti metallici o comunque approssimativamente di tale natura, possono essere raggiunti tramite uno specifico processo detto *drogaggio*.

1.2.2 Drogaggio

Nel campo dei semiconduttori inorganici, il termine "drogaggio" si riferisce alla procedura di inserimento in un semiconduttore "puro" di piccole percentuali di atomi di diverso tipo allo scopo di aumentare la sua conducibilità. Nell'ambito dei polimeri conduttori l'inserimento di cariche viene effettuato in diverso modo, tramite processi di ossido-riduzione. In un polimero coniugato il drogaggio può agire sia estraendo un elettrone dalla banda di valenza (*p doping*), sia aggiungendo un elettrone alla banda di conduzione (*n doping*).

L'aggiunta di portatori di carica da parte dell'agente dopante dà luogo alla creazione di nuovi stati localizzati, chiamati *polaroni*, *bipolaroni* o *solitoni*, che includono una carica e una distorsione del reticolo. Un *polarone* si forma quando un elettrone viene aggiunto alla catena o rimosso da essa. Questa modificazione della struttura del polimero porta a un cambiamento dei livelli energetici. Nel caso si abbia l'aggiunta di un elettrone lo stato creatosi, detto polarone-elettrone, si localizza in fondo alla banda di conduzione, mentre nel caso contrario (polarone-lacuna), esso si trova sopra la banda di valenza. In ciascuno dei due casi viene comunque a formarsi uno stato semipieno con spin $\frac{1}{2}$. Un polarone presenta una limitata mobilità, a causa dell'attrazione Coulombiana con il controione associato e della variazione geometrica della struttura. Con alti livelli di drogaggio si può aumentare la mobilità del polarone: con un'alta densità di controioni il polarone potrà spostarsi sotto l'effetto del campo in siti adiacenti.

Se viene rimosso un elettrone da una sezione già ossidata del polimero si può creare un secondo polarone indipendente dal primo, mentre se l'elettrone estratto è quello spaiato del polarone presente si forma un bipolarone. Allo stesso modo si può ottenere un bipolarone aggiungendo un elettrone a una sezione precedentemente ridotta del polimero. Un bipolarone contiene quindi due cariche non indipendenti che si muovono accoppiate. In questo stato si presentano due livelli energetici separati da un energy gap, che possono essere entrambi pieni nel caso di un bipolarone negativo o entrambi vuoti nel caso di un bipolarone positivo. In entrambi i casi lo stato presenta uno spin totale nullo.

In polimeri che presentano un livello fondamentale degenero, come il trans-

poliacetilene, si può verificare la scissione del bipolarone in due *solitoni* a spin nullo che abbassa ancora il livello di energia tra le due bande. La popolazione di polaroni, bipolaroni o eventuali solitoni cresce all'aumentare del livello di drogaggio. Ad alti livelli di drogaggio i polaroni, bipolaroni o solitoni localizzati vicino agli ioni dopanti possono sovrapporsi, creando nuove bande che possono permettere il moto degli elettroni dalla banda di valenza alla banda di conduzione.

1.3 Film sottili di PEDOT:PSS

1.3.1 PEDOT

Sebbene il *politiofene* sia un polimero relativamente stabile confrontato con altri polimeri conduttivi, la decrescita della sua conducibilità attraverso lunghi periodi ha minato per lungo tempo il suo effettivo utilizzo in applicazioni industriali. La sua stabilità può essere ulteriormente incrementata abbassando il suo potenziale di ossidazione. Ciò può essere realizzato introducendo un gruppo elettron-donatore come il gruppo alcossilico. Il polimero così costituito può essere polimerizzato a un potenziale molto minore del politiofene tradizionale ed è molto più stabile, soprattutto quando la catena non è eccessivamente estesa.^[5]

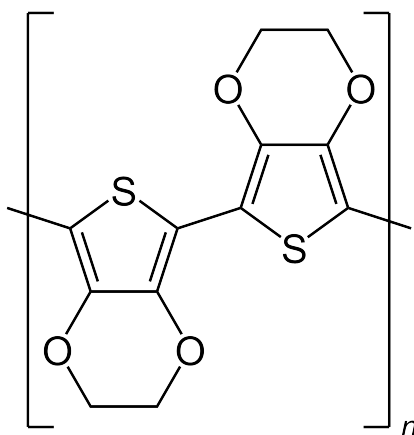


Figura 1.3: Struttura chimica del PEDOT.

Nella seconda metà degli anni '80 alcuni ricercatori ai laboratori della Bayer AG in Germania svilupparono un nuovo derivato del politiofene, il **poli(3,4-etilenediossitiufene)**, spesso abbreviato **PEDOT** o *PEDT*, la cui struttura è rappresentata in figura 1.5. Il PEDOT è un polimero ad elevata conducibilità (circa 300 S/cm), ottenuto dalla polimerizzazione chimica o elettrochimica di monomeri di *EDOT*:

Il PEDOT ha acquisito nel corso degli anni '90 una crescente popolarità, come testimoniato dal numero di pubblicazioni a esso legate. Questo perchè il PEDOT mostrò alcune caratteristiche particolari che lo resero un promettente materiale in vista di future applicazioni:

1. *Drogaggio reversibile*: il PEDOT presenta un'ottima reversibilità di dopaggio. Il cambiamento dello stato di ossidazione di film sottili di PEDOT è visibile anche a occhio nudo, passando da un leggero azzurro nello stato ossidato a un blu scuro nello stato neutro. Questa proprietà rende il PEDOT interessante in vista di applicazioni ottiche, come i vetri elettrocromici.
2. *Stabilità*: il PEDOT possiede un'eccellente stabilità chimica e termica. Gli studi mostrano che la degradazione comincia attorno ai 150° e la totale decomposizione sui 390°. La sua stabilità è dovuta alla sua configurazione geometrica ad anello e all'effetto degli atomi di ossigeno nelle posizioni 3 e 4, che stabilizzano la carica positiva lungo la catena polimerica.
3. *Alta conducibilità*: il PEDOT è un polimero ad elevata conducibilità, grazie a un basso energy gap di circa 1.5-1.6 eV che si riduce ulteriormente a 1 eV dopo il drogaggio. Nello stato dopato il PEDOT possiede una conducibilità di circa 550 S/cm.
4. *Proprietà elettrochimiche*: confrontato con altri polimeri conduttori, il PEDOT sintetizzato elettrochimicamente possiede un potenziale di riduzione molto basso. Questa qualità conferisce al PEDOT un'eccezionale stabilità anche nello stato dopato.

1.3.2 PEDOT:PSS

Il PEDOT puro è un polimero insolubile e ha quindi bisogno di un controione per poter essere combinato in complessi polielettrolitici (*PEC*). Il primo composto ad essere utilizzato per formare un PEC con il PEDOT fu il *polistirene sulfonato*, o **PSS**, che dal 1990 rimane lo standard industriale ancor oggi utilizzato.

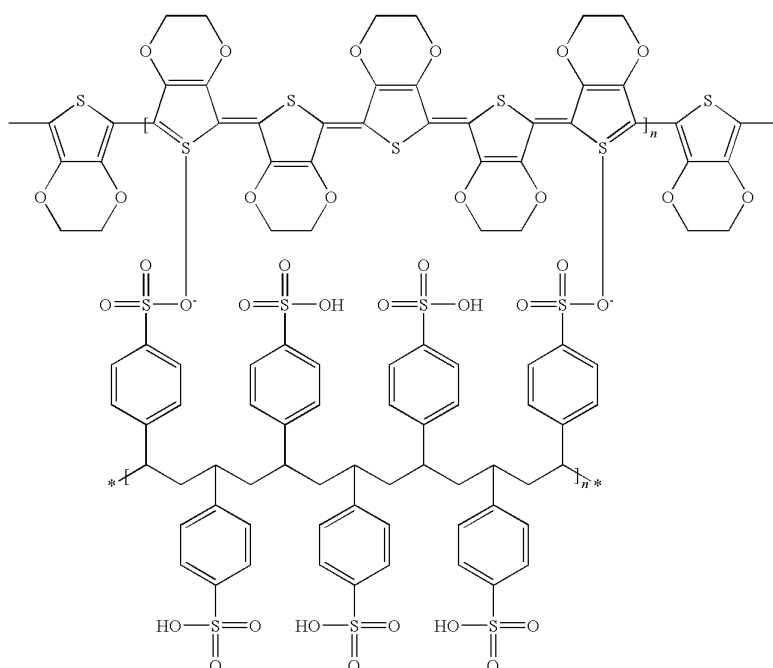


Figura 1.4: Struttura del PEDOT:PSS, con evidenziati i punti di legame.

Il PSS è un composto facilmente reperibile in commercio e indicato per formare film resistenti e trasparenti, poichè non presenta assorbimento nel campo del visibile. In qualità di dopante, il PSS viene sempre usato in eccesso in combinazione con il PEDOT: il rapporto molare dei gruppi di tiofene sui gruppi di acido solfonico nella dispersione standard PEDOT:PSS varia tra 1:1,9 a 1:15,2, che corrisponde a una variazione del rapporto di massa tra 1:2,5 a 1:20. La carica in eccesso di PSS varia da 6 a 46 volte, in quanto è presente una carica per ogni 3 o 4 anelli di tiofene.

La struttura del PEDOT:PSS risente fortemente della delocalizzazione delle cariche positive lungo la catena del PEDOT e dei deboli gruppi polari risultanti. E' quindi ragionevole ritenere che lo scheletro del PEDOT:PSS si basi su interazioni casuali tra le due catene, senza un particolare ordine a livello molecolare o supermolecolare.

La dimensione media delle particelle in una dispersione di PEDOT:PSS in acqua varia in un range compreso tra 10 nm e 1 μ m e la distribuzione corrispondente è tipicamente non-gaussiana.

E' possibile ridurre la dispersione iniziale in film di vario spessore attraverso varie tecniche, tra cui lo *spin-coating*. I film ottenuti possiedono diverse proprietà che li rendono ottimi candidati in applicazioni di varia natura.

Stabilità termica e sensibilità luminosa I film sottili di PEDOT hanno una grande stabilità termica fino a 200° circa. Al di sopra di tale valore si verifica l'evaporazione del PSS e inizia il degradamento del film che culmina quando si sale oltre i 350°, oltre i quali il carbonio si ossida.

Interessante è anche il comportamento dei film esposti alla luce: quando vengono assorbiti fotoni provenienti da fasci UV con $\lambda < 320$ nm la conducibilità decresce notevolmente. Questo fatto limita l'utilizzo del PEDOT:PSS in ambienti esterni, ove non presenti appropriate misure di protezione.^[2] ;

Proprietà meccaniche e morfologiche il PEDOT:PSS possiede una flessibilità molto elevata. Le caratteristiche meccaniche del materiale presentano una forte dipendenza dal valore *rH* di umidità relativa, dovuta alla struttura interna della macromolecola. A un basso livello di umidità, infatti, i legami a idrogeno tra le molecole di PSS sono molto forti e in caso di frattura della catena non si ha separazione dei singoli grani, ma si verifica una *frattura transgranulare*. Quando invece il livello di umidità è più elevato, l'acqua si lega attorno ai grani, aumentando l'effettiva distanza intergranulare. Per questo motivo quando il materiale viene sottoposto a trazione i grani riescono a scorrere tra loro dando vita a una *frattura intergranulare* che può portare a difetti macroscopici.^[6]

1.3.3 Conducibilità di film sottili di PEDOT:PSS

Il PEDOT:PSS è un polimero a conduttività intrinseca. Gli anelli di tiofene, fortemente drogati p, creano un sistema π in cui, a causa della reazione di ossidazione, ogni tre o quattro anelli si crea una carica positiva libera. Le proprietà conduttive del PEDOT:PSS sono dovute solo al PEDOT mentre il PSS non partecipa attivamente al trasporto di carica, ma agisce indirettamente permettendo il mantenimento dello stato di dispersione polimerica.

La *conducibilità* di un materiale è definita come il prodotto della carica elementare e , della *mobilità elettrica* μ e della densità di portatori di carica n . In caso di materiali che permettano il moto di portatori di carica sia negativa che positiva, entrambi i tipi di portatori contribuiscono alla conduttività secondo la formula^[7]:

$$\sigma = e(\mu_e \cdot n_e + \mu_p \cdot n_p) \quad (1.1)$$

Nel PEDOT:PSS abbiamo corrente formata unicamente da lacune, poichè gli elettroni iniettati si ricombinano nei siti ossidati del PEDOT senza contribuire al moto di cariche. La misura elettrochimica del livello di ossidazione ci indica una carica ogni 3 EDOT, per cui la densità delle lacune è stimata pari a $n_p = 3 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$. La mobilità μ_p è calcolata approssimativamente pari a $20 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$.

Nel caso di film sottili di PEDOT:PSS la resistività ρ , o la conducibilità σ , sono determinate dal prodotto della resistenza superficiale R_S e dello spessore d del campione:

$$\rho = \sigma^{-1} = R_S \cdot d \quad (1.2)$$

E' possibile spiegare il meccanismo di conduzione all'interno di polimeri coniugati in termini di *hopping* tra siti adiacenti. Segmenti adiacenti di polimeri coniugati formano facilmente siti elettricamente attivi, a causa della facilità con cui possono essere ossidati o ridotti. La frequenza del trasporto di carica tra due siti adiacenti è correlata alla loro mutua posizione energetica, alla distanza e all'orientazione relativa.

In alcuni dei primi studi sulla conduttività dei film di PEDOT:PSS A.N. Ale-shin e i suoi collaboratori^[8] hanno messo in luce la dipendenza di σ dalla tempera-

tura, evidenziando l'incremento della conduttività all'aumentare di T. La relazione tra σ e T è stata poi discussa utilizzando il modello VRH (Variable Range Hopping) di Mott.^[9]

1.4 Applicazioni del PEDOT:PSS

Grazie alle sue proprietà, oggi il PEDOT è utilizzato in un ampio ventaglio di applicazioni in ambito industriale e commerciale, che comprende^[2]:

- Condensatori elettrolitici
- Sostituto di ossidi conduttivi trasparenti (TCOs) come elettrodo conduttore sulla superficie dei pannelli solari, di dispositivi touch-screen, etc
- Rivestimenti antistatici per pellicole fotografiche e schermi LCD
- Strati conduttivi elettroluminescenti per OLEDs (*Organic Light Emitted Diodes*)
- Vetri elettrocromici (*Smart Windows*)
- OFETs (*Organic Field Effect Transistors*)
- Dispositivi bioelettronici

Data la natura del presente lavoro, nella prossima sezione verrà approfondito l'ambito della bioelettronica organica.

1.4.1 Bioelettronica organica

L'elettronica organica è una branca di ricerca che si occupa delle applicazioni tecnologiche di materiali semiconduttori a base di carbonio, principalmente polimeri o oligomeri. Dalla fine degli anni '70 in poi, dopo la scoperta dell'elevata conducibilità del poliacetilene, è stata avviata la commercializzazione di diversi dispositivi elettronici organici in ambito fotografico e alla fine degli anni '80 la ricerca si fissò sulle proprietà di elettroluminescenza dei polimeri conduttivi, da cui seguirà lo sviluppo dei *diodi organici a emissione di luce (OLED)*. Nel corso degli anni '90 si è poi assistito a un boom del settore con l'ampliamento della ricerca sugli OLED, sui *transistor organici a film sottile (OTFTs)* e sui *materiali fotovoltaici organici (OPVs)*.

Nonostante la ricerca in questo campo vada quindi avanti da circa 30 anni, è in tempi recenti che è cresciuto enormemente l'interesse nei confronti dell'elettronica organica a livello industriale e commerciale e ad oggi il mercato dell'elettronica organica è in rapido sviluppo.

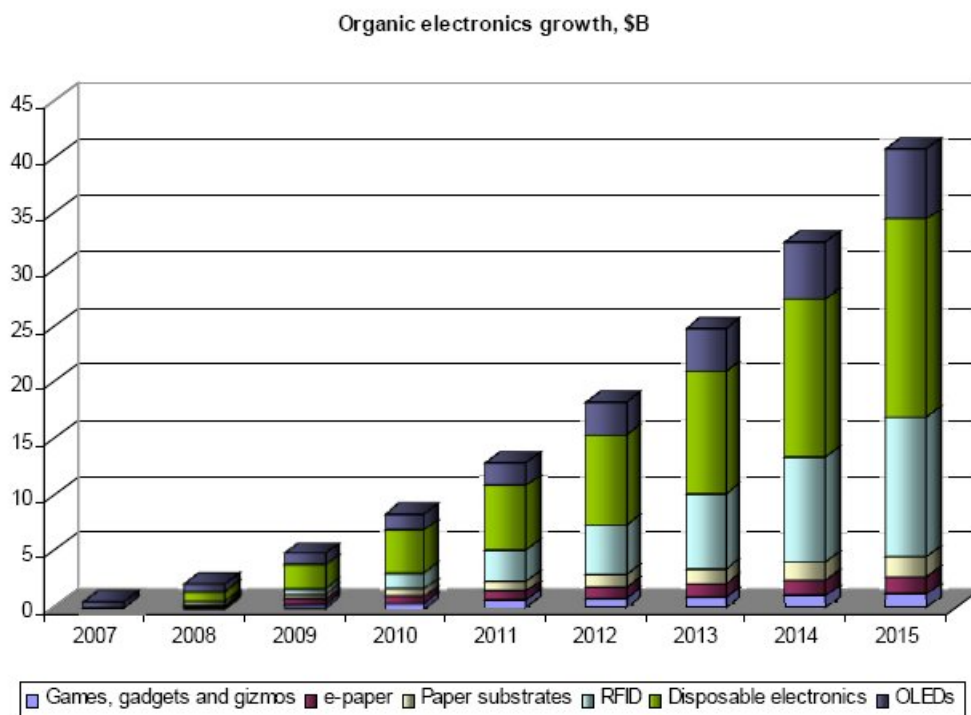


Figura 1.5: Crescita del mercato dell'elettronica organica dal 2006 ad oggi, in miliardi di dollari.^[10]

I principali vantaggi dei materiali organici elettronici rispetto a quelli tradizionali sono legati alla loro compatibilità con materiali flessibili e, a livello biologico, con tessuti cellulari. In quest'ultimo ambito in particolare la ricerca è oggi particolarmente attiva, poichè la capacità dei semiconduttori organici di trasportare ioni, oltre che elettroni e lacune, ha creato un punto di contatto con la biologia e la ricerca medica, a causa dell'importanza che ricoprono i flussi di ioni nei sistemi

biologici. Questo nuovo tema di interesse accademico e applicativo prende il nome di *bioelettronica organica*.

Transistor organici elettrochimici

Un OTFT è un transistor a film sottile a base di un materiale organico. Il principio di funzionamento di tali dispositivi è del tutto analogo a quello dei TFT a base di semiconduttori tradizionali. Al livello attuale gli OTFT hanno raggiunto un livello prestazionale paragonabile a quello dei TFT a base di silicio policristallino, sui quali si fonda la produzione di display LCD. Un esempio di OTFT nel quale il PEDOT:PSS è un componente spesso utilizzato è il *transistor organico elettrochimico*, o **OECT**.

Tipicamente, un OECT è composto da:^[11]

- Un *canale*, formato da un film sottile di un polimero semiconduttore nel suo stato drogato, depositato su un substrato.
- *Source* e *drain*, contatti posizionati ai lati del canale.
- Il *gate*, un elettrodo immerso in un mezzo elettrolitico (solido o liquido) che, a contatto con il canale, controlla il livello di drogaggio del polimero tra gli elettrodi di source e drain.

Un OECT opera per via elettrochimica attraverso l'ossidazione o la riduzione del polimero che ne varia la conducibilità. Il processo di drogaggio è reversibile e coinvolge la migrazione di ioni attraverso la catena polimerica. Il polimero quindi è in una continua condizione dinamica tra il suo stato ossidato e il suo stato ridotto.

Il funzionamento di un OECT si basa sull'applicazione di una tensione di gate (V_g) attraverso il mezzo elettrolitico che causa una variazione della corrente tra source e drain (I_{sd}). Applicando una piccola tensione di gate gli ioni migrano nel polimero (o escono dal polimero a seconda del segno di V_g) alterando il livello di drogaggio dell'area attiva. Data la geometria del transistor, una piccola corrente di gate controlla una corrente molto elevata che scorre nel canale polimerico e, come per i TFT classici, il vantaggio principale di un OECT è l'amplificazione del segnale.

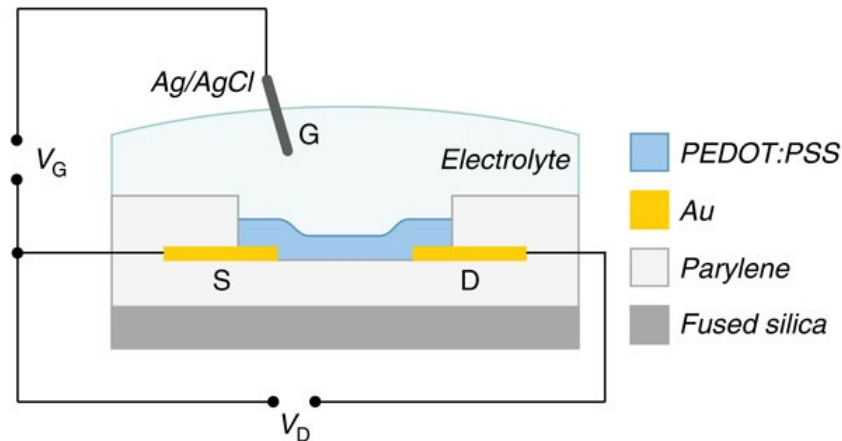


Figura 1.6: Descrizione schematica di un OEET a base di PEDOT:PSS^[12]

PEDOT come substrato per colture cellulari

Un'applicazione rilevante dei polimeri conduttori interessa il campo della bioingegneria dei tessuti. Nel 1990 il gruppo di ricerca di Langer scoprì che le cellule endoteliali dell'aorta crescevano in modo differente su strati di polipirrolo a seconda dello stato di ossidazione di quest'ultimo. Su un film di polipirrolo ossidato aderivano e si riproducevano in maniera normale mentre nello stato neutro del polimero non si verificava la distribuzione cellulare. Ulteriori lavori di Langer hanno mostrato che le cellule nervose cresciute su un film di polipirrolo, se stimolate elettricamente, si estendono il doppio rispetto al caso in assenza di stimolo elettrico.^[13]

Nonostante il polipirrolo e la polianilina siano stati i primi polimeri utilizzati in quest'ambito, recentemente il PEDOT ha assunto un ruolo primario all'interno della ricerca. Film di PEDOT:TOS (TOS è il *p-toluenesulfonato*) sono stati utilizzati per direzionare l'aderenza e la proliferazione di cellule verso una ben definita area di una piastra Petri, attraverso un'alterazione dello stato di ossidazione del polimero. Il PEDOT:TOS è stato inserito in un terreno di coltura cellulare a cui è stato successivamente applicato un potenziale. Il gradiente di ossido-riduzione creatosi lungo il film di PEDOT ha differenziato la densità delle cellule sulla pia-

stra separando zone a bassa densità in cui le cellule erano totalmente divise le une dalle altre e zone ad alta densità, dove le cellule confluivano in un tessuto.

Studi recenti condotti su film di PEDOT hanno messo in luce la sua non-tossicità per una vasta tipologia di cellule, quali le cellule endoteliali, le cellule epiteliali, i fibroblasti, i linfociti T e le cellule neuronali^[14].

In conclusione, il PEDOT presenta numerose caratteristiche che ne fanno un ottimo candidato come substrato intelligente per colture cellulari e per applicazioni bioelettroniche in genere, riassumibili nel seguente elenco:

- Facilità di alterazione delle proprietà elettroniche in risposta a stimoli elettrici
- Capacità di condurre sia ioni che elettroni
- Flessibilità e compatibilità meccanica con tessuti
- Biocompatibilità e citocompatibilità
- Biodegradabilità
- Trasparenza
- Basso costo di produzione

Capitolo 2

Tecniche sperimentali

2.1 Resistività

La *resistività* elettrica è una proprietà intrinseca di un qualunque materiale. Tale proprietà è determinata dalla disponibilità di elettroni liberi all'interno del materiale, che a sua volta dipende dalla natura e dalle proprietà dei legami fisici a livello molecolare. A partire da misure di resistività si possono ricavare molte informazioni su altre proprietà caratteristiche del campione in esame. Ad esempio, nel caso di materiali semiconduttori, la resistività è un indice molto importante del livello di drogaggio, poichè fortemente legata alla quantità di impurità aggiunte.^[15]

Come già introdotto nel primo capitolo, infatti, nei semiconduttori la resistività ρ è legata alla concentrazione dei portatori di carica e alla loro mobilità:

$$\rho = \sigma^{-1} = \frac{1}{e(\mu_e \cdot n_e + \mu_p \cdot n_p)} \quad (2.1)$$

questa formula non si rivela però molto pratica se si vuole ottenere informazioni sulla sola resistività, poichè presuppone la misura delle mobilità e delle concentrazioni dei portatori. Le misure di resistività sono quindi in genere basate su metodi elettrici diretti, fondati sulla legge di Ohm locale nelle due forme equivalenti^[16]:

$$\vec{E} = \rho \cdot \vec{J} \quad \vec{J} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (2.2)$$

2.1.1 Metodo delle quattro punte

In figura 2.2 viene mostrato uno schema di un apparato per una misura a due punte, in cui si fa scorrere una corrente I all'interno di un materiale di cui si vuole conoscere la resistività. Con questo metodo le misure di V e di I non sono direttamente collegabili alle proprietà del mezzo conduttore o semiconduttore in questione. Questo perchè tra le due punte il circuito equivalente è un resistore \mathcal{R} dato da:

$$\mathcal{R} = R_{C1} + R_{C2} + R_M$$

dove R_{C1} e R_{C2} sono le resistenze di contatto fra le punte e la superficie e solo R_M è effettivamente la resistenza propria del materiale.

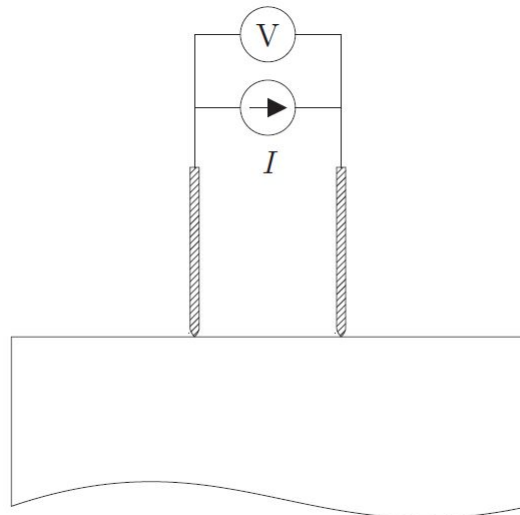


Figura 2.1: Schema di una misura a due punte.^[16]

Per superare questo problema si può passare alla configurazione mostrata in figura 2.3, in cui vengono utilizzati quattro terminali (1,2,3,4) allineati ed equispaziati da una stessa distanza s . Le punte esterne sono collegate a un generatore di corrente, mentre quelle interne a un misuratore di tensione. Il misuratore di tensione viene considerato idealmente ad impedenza di ingresso infinita, in modo tale da non risentire delle resistenze di contatto R_C delle punte interne. Per

ricavare ora una relazione che leghi la resistività alle due quantità misurate, V ed I , occorre considerare il materiale in esame come un semispazio (infinitamente esteso al di sotto delle punte), in cui la resistività sia la stessa in ogni punto. Si fa inoltre l'ipotesi che il diametro di contatto delle punte sia trascurabile rispetto alla distanza s .

Attraverso le punte 1 e 4 si avrà una distribuzione di densità di corrente \vec{J} nel volume del materiale che può essere determinata sovrapponendo le distribuzioni dovute alle punte separatamente. La densità di corrente dovuta a una singola punta si scrive come

$$\vec{J} = \sigma \cdot \vec{E} = -\sigma \frac{dV(r)}{dr} \hat{u}_r \quad (2.3)$$

dove σ è la conducibilità del mezzo, \vec{E} è il campo elettrico, V è il potenziale, r è la distanza dalla punta e \hat{u}_r è il versore associato alla coordinata r . L'intensità di corrente I si ottiene integrando l'eq (2.6) sulla semisfera di raggio r attraverso cui fluisce \vec{J} :

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

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

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

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

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

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

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

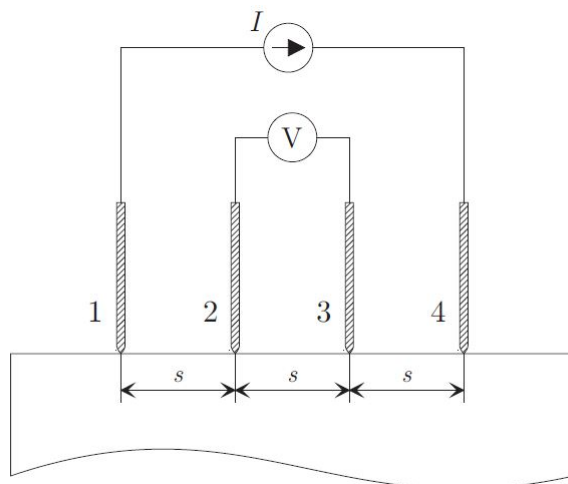


Figura 2.2: Schema di una misura a quattro punte.^[16]

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

$$V = V_3 - V_2 = \frac{I\rho}{2\pi s} \quad (2.4)$$

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

$$\rho = \frac{V}{I} 2\pi s \quad (2.5)$$

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

$$\rho = \frac{V}{I} 2\pi F s \quad (2.6)$$

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

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

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln(2)} \frac{V}{I} \quad (2.7)$$

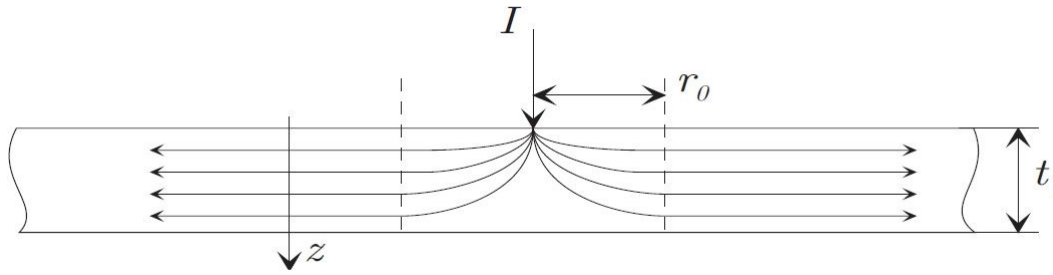


Figura 2.3: Distribuzione della corrente in un campione con spessore ridotto.^[16]

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

$$R_S = \frac{\rho}{t} = \frac{1}{\sigma t} = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{V}{I} = \mathcal{A} \frac{V}{I} \quad (2.8)$$

con $\mathcal{A} \approx 4.532$ fattore di correzione geometrico.

2.1.2 Apparato sperimentale

Nell'ambito di questo lavoro il setup sperimentale per misure a 4 punte è stato basato sull'acquisizione dati attraverso un *Keithley Sourcemeter 2400*. Tale strumento può operare sia come generatore di tensione e corrente continua (DC), sia come multimetro, in grado di misurare tensioni, intensità di correnti o resistenze. In tutte le configurazioni si presenta molto stabile e preciso, con un basso rumore di fondo. Ha un errore strumentale dello 0,015% per le tensioni, dello 0,035% per le correnti e dello 0,04% per le resistenze, con una risoluzione di 5-digit e mezzo.



Figura 2.4: Keithley 2400 series Sourcemeter©.^[17]

I range di funzionamento dello strumento sono:^[18]

- Sorgente di tensione da μV a 210V; Misure di tensione da μV a 211V.
- Sorgente di corrente da 50pA a 1,05A; Misure di corrente da 10pA a 1,055A.
- Misure di resistenze da $100\mu\Omega$ a 211 Ω .

I campioni sono stati collegati al pannello frontale attraverso una connessione a 4 cavi, come mostrato in figura 2.5.

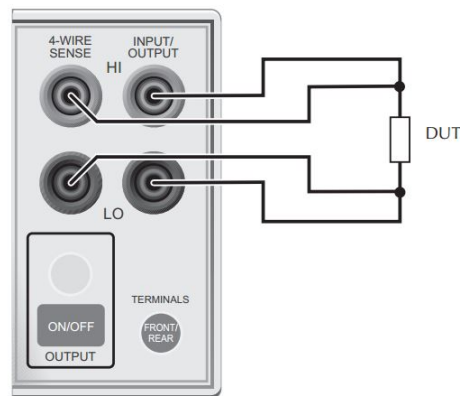


Figura 2.5: Schema di collegamento per misure a 4 punte tra il Sourcemeter e il campione (**D**evice **U**nder **T**est).^[18]

2.2 Microscopia a Forza Atomica

Nell'ambito di questo lavoro è stata effettuata una caratterizzazione morfologica della superficie di film sottili di PEDOT:PSS attraverso misure di *roughness* e di spessori dei campioni con AFM.

Lo sviluppo del **microscopio a forza atomica** (*AFM*) nel 1986 da parte di G.Binnig, C.F.Quate e C.Gerber^[19] rappresentò un'evoluzione dello *scanning tunnelling microscope* (*STM*), frutto del precedente lavoro di Binnig e H. Rohrer^[20] (1981). L'STM misura le correnti di tunnelling microscopiche tra una sonda conduttiva e la superficie di un campione, anch'esso conduttivo. Si rivelò un potente mezzo di indagine delle proprietà locali e superficiali di metalli e semiconduttori, grazie alla sua straordinaria risoluzione spaziale: con una risoluzione laterale di 0,1nm e una risoluzione in profondità di 0,01nm, si riuscì a visualizzare e manipolare i singoli atomi all'interno dei materiali. Nonostante il suo successo, il limite principale dell'STM, cioè di richiedere un materiale conduttivo come campione di studio, portò a nuove evoluzioni nel campo della microscopia a scansione di sonda.

2.2.1 Funzionamento di un AFM

L'AFM è in grado di operare praticamente su qualunque superficie, senza restrizioni sulle proprietà elettriche del campione. Invece di una sonda conduttiva, nell'AFM la scansione superficiale avviene tramite una leva flessibile detta *cantilever* alla cui estremità è fissata una punta molto sottile ed appuntita. Nella microscopia a forza atomica, come dice il nome, l'analisi del campione si basa sull'esistenza di forze attrattive e repulsive tra la punta e la superficie.

In figura 2.6 è riportato la configurazione di base della maggior parte degli AFM. L'interazione tra gli atomi della superficie e quelli della punta viene misurata studiando la deflessione della cantilever. Tale deflessione viene quantificata sfruttando un fascio laser che viene riflessa sulla parte posteriore della leva e viene rivelato da un sensore composto da un fotodiodo sensibile. Lo scanner piezoelettrico muove il campione sia lungo gli assi x e y sia lungo l'asse z . La scansione viene effettuata linea per linea, mentre il segnale del fotodiodo viene sfruttato per

innescare un loop di feedback che controlla lo spostamento verticale dello scanner durante il movimento della cantilever.^[21]

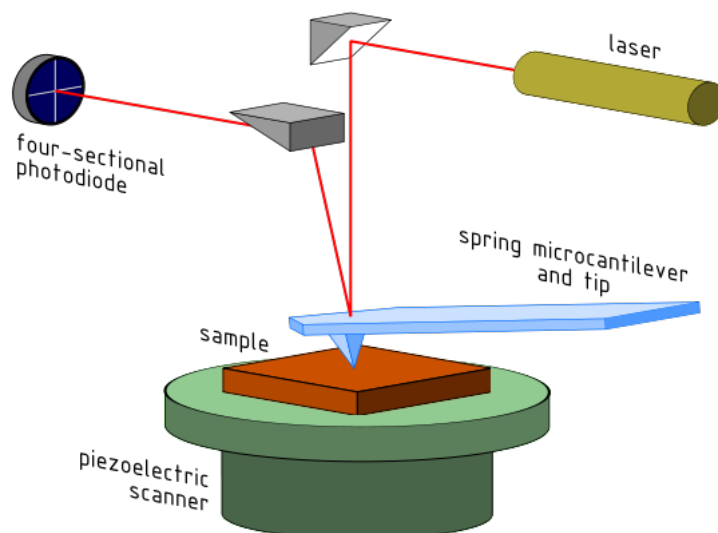


Figura 2.6: Schema convenzionale di un AFM.

A dispetto dei molteplici vantaggi dell'AFM rispetto ad altri microscopi come l'STM o il TEM (possibilità di studiare campioni conduttivi e non conduttivi, preparazione non troppo precisa e delicata del campione), esso presenta anche alcuni svantaggi:^[21]

- Generalmente, come già accennato, gli scanner degli AFM sono costituiti da tubi di ceramica piezoelettrica. A causa della non-linearità e dell'isteresi dei materiali piezoelettrici si possono verificare errori di misura;
- I limiti geometrici e strutturali dello scanner mostrato in figura 2.6 rendono impossibile il movimento indipendente lungo i tre assi x , y e z .
- Essendo la punta di dimensione finita, è molto difficile e a volte impossibile misurare una pendenza molto ripida. L'analisi software dell'immagine acquisita permette di ridurre a posteriori questo problema, ma ovviamente non è possibile superare un certo limite di accuratezza.

- La scansione avviene attraverso il movimento meccanico della punta, perciò il tempo di misura di un AFM è molto maggiore rispetto a quello di un tradizionale microscopio ottico o elettronico.

L'aspetto più sconveniente dell'utilizzo di un AFM è la velocità di acquisizione. I principali fattori che influenzano la lentezza di misura di un AFM sono i rate di risposta dello scanner lungo l'asse z e del circuito che rileva i cambiamenti della frequenza di risonanza della cantilever (generalmente nell'ordine di centinaia di Hz). Per dare un'idea, per misurare accuratamente un'area di 256×256 pixels è necessario effettuare una scansione a un rate di una linea per secondo. Perciò, il tempo di acquisizione di una singola immagine è in questo caso di circa 4 minuti.

Lo strumento utilizzato per la caratterizzazione morfologica dei film di PEDOT:PSS è il **Park NX10**, prodotto dalla *Park Systems*. A differenza dei comuni AFM, in questo modello è stato risolto il problema del movimento indipendente degli scanner lungo gli assi mediante la separazione fisica dello scanner Z dallo scanner X-Y. Il sistema NX è quindi progettato in modo da effettuare una scansione bidimensionale del campione grazie allo scanner X-Y mentre lo scanner Z muove verticalmente la testa del microscopio. Questa particolare configurazione porta molti vantaggi, aumentando la sensibilità lungo l'asse z e permettendo misurazioni in *non-contact mode* (si veda 2.2.3). Dato che lo scanner X-Y effettua solo un movimento orizzontale, inoltre, il rate di acquisizione è molto più alto rispetto a un AFM standard (10 – 50) Hz.

2.2.2 Principi teorici dell'interazione punta-campione

Analizziamo ora i principi fisici alla base dell'interazione tra la punta e il campione. Tra la punta e la superficie è presente una forza F_{ps} data dalla variazione lungo z del potenziale di interazione V_{ps} :

$$F_{ps} = -\frac{\partial V_{ps}}{\partial z} \quad (2.9)$$

Data inoltre la costante elastica della cantilever k_{ts} , vale la relazione

$$k_{ps} = \frac{\partial F_{ps}}{\partial z} \quad (2.10)$$

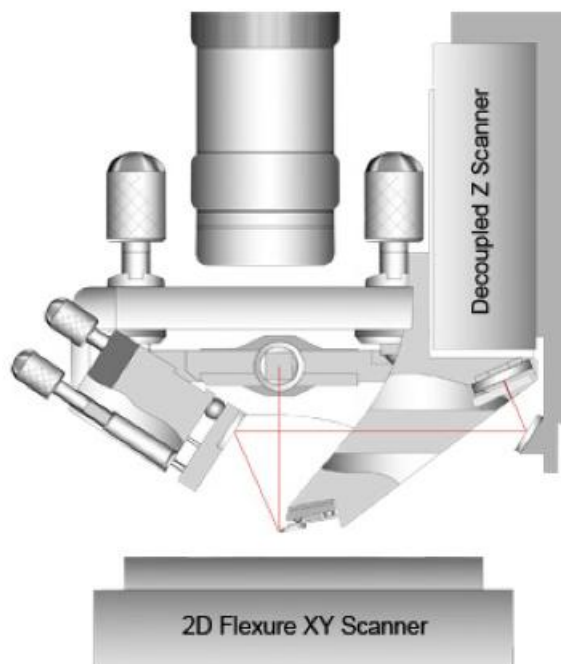


Figura 2.7: Scanner Z separato dallo scanner X-Y.

A seconda della modalità di utilizzo, l'AFM utilizza F_{ps} o una grandezza derivata da essa come segnale di imaging. F_{ps} contiene vari contributi di forze sia a corto che a lungo raggio: nel vuoto si hanno forze chimiche di legame a corto raggio (pochi nm) e forze di van Der Waals, forze elettrostatiche e magnetiche a lungo raggio (fino a 100 nm). In condizioni ambientali si presentano inoltre anche alcune forze viscosive dovute all'adesione sulla superficie del campione da parte di impurità presenti nell'aria, come acqua o idrocarburi.

Un modello quantistico che possiede una soluzione analitica corretta e che descriva il legame chimico tra gli atomi è quello dello ione H_2^+ . Il *potenziale di Morse*^[22]

$$V_{Morse} = -E_{Legame} (2e^{-\alpha(z-\sigma)} - e^{-2\alpha(z-\sigma)}) \quad (2.11)$$

descrive qualitativamente un legame chimico con energia di legame E_{Legame} , una distanza di equilibrio tra gli atomi del reticolo σ e una costante di lunghezza α .

L'interazione di van Der Waals è causata dalle fluttuazioni del momento di dipolo elettrico degli atomi e dalla loro mutua polarizzazione. Possiamo approssimare il sistema punta-superficie per distanze minime come una sfera di raggio R vicina a un piano infinito. In questo caso il potenziale di van Der Waals è dato da^[22]

$$V_{vDW} = -\frac{A_H R}{6r^2} \quad (2.12)$$

Con r distanza tra gli atomi della punta e quelli della superficie e A_H un parametro dipendente dalla geometria della punta e del campione detto *costante di Hamaker*. Per punte sferiche quindi il potenziale di van Der Waals è proporzionale a $\frac{1}{r^2}$, mentre per punte coniche o piramidali si ha una dipendenza da $\frac{1}{r}$ ^[23]. L'intensità delle forze di van der Waals può essere ridotta drasticamente immergendo il campione in acqua, come dimostrano gli studi di Ohnesorge e Binnig^[24].

Un potenziale empirico molto utilizzato per trattare le interazioni di van Der Waals tra atomi non legati, distanti r tra loro, è anche il *potenziale di Lennard-Jones* :

$$V_{LJ}(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \quad (2.13)$$

ove A e B sono costanti definite positive che dipendono dal sistema considerato, cioè dalla natura degli atomi interagenti.

Il primo termine descrive essenzialmente la forza attrattiva causata dall'interazione dipolo-dipolo, il secondo è dovuto alla repulsione a corto raggio dovuta al principio di esclusione di Pauli. A distanze brevi prevale il termine repulsivo mentre a distanze maggiori il primo termine diventa dominante. A distanze intermedie ci si aspetta un bilanciamento dei due termini e quindi la presenza di un minimo del potenziale. A partire dalla (2.13) si può ricavare il valore di r per il quale si ha il minimo del potenziale, che corrisponde alla distanza di equilibrio atomica:

$$r_0 = \sigma = \left(\frac{2A}{B}\right)^{1/6} \quad (2.14)$$

Si può inoltre calcolare l'energia di dissociazione D_0 del legame di van Der Waals, come il lavoro necessario per separare due atomi a distanza infinita partendo dalla

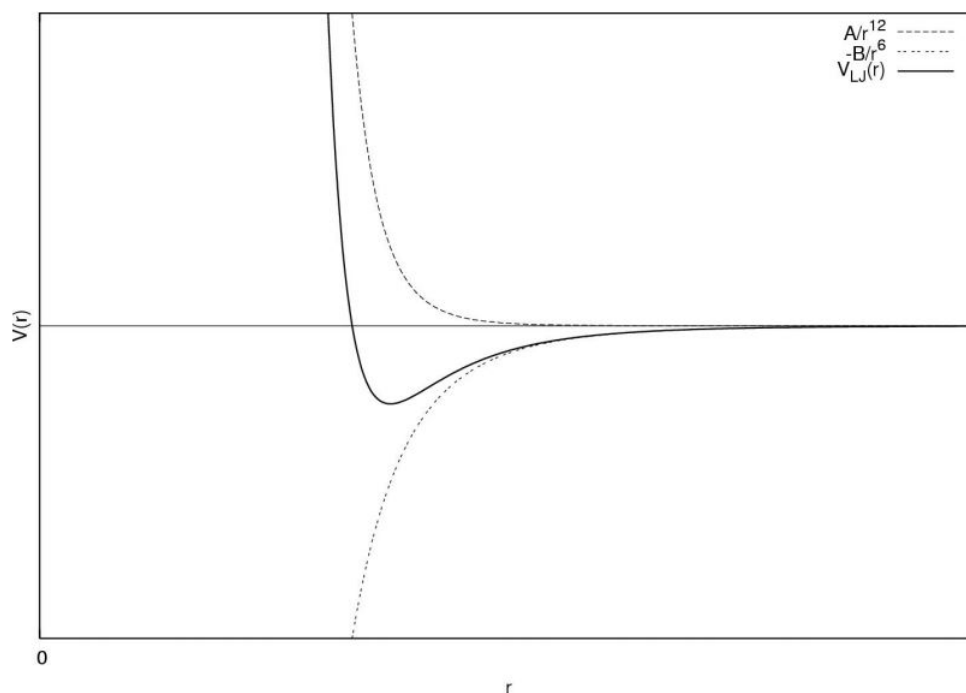


Figura 2.8: Grafico del potenziale di Lennard-Jones. In evidenza i contributi attrattivo $-Br^{-6}$ e attrattivo Ar^{-12} .^[25]

geometria più stabile (corrispondente a r_0):

$$D_0 = V_{LJ}(r_\infty) - V(r_0) = \frac{B^2}{4A}$$

Riscriviamo quindi il potenziale di Lennard-Jones in funzione dei due nuovi parametri trovati:

$$V_{LJ}(r) = 4D_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (2.15)$$

Quando sia la punta che il campione sono conduttivi e si ha una differenza di potenziale elettrostatico $U \neq 0$, la forza elettrostatica diventa rilevante. Se la distanza tra la superficie del campione e la punta di raggio R è piccola rispetto al raggio stesso, la forza è data approssimativamente da^[26]

$$F_{elett.}(z) = -\frac{\pi\epsilon_0 R U^2}{d} \quad (2.16)$$

Come per le forze di van Der Waals i contributi della forza elettrostatica possono essere molto grandi (per una punta di raggio 100nm, $U = 1V$ e $d = 0,5nm$ la forza elettrostatica è circa $-5,5nN$).

2.2.3 Modalità operative

Le tecniche di acquisizione immagini in un AFM possono essere suddivise in due gruppi: *Contact Modes* (quasi statici), in cui la punta è a diretto contatto con la superficie del campione, e *Non-Contact Modes* (oscillatori). La contact mode garantisce una risoluzione spaziale molto elevata, ma produce danni e deterioramento sia della punta che del campione ed è perciò sconsigliata per misure su campioni organici e biologici. Per le misure eseguite sui campioni di PEDOT:PSS l'AFM è stato utilizzato in non-contact mode.

Non-Contact Mode

Nelle modalità a non contatto, la punta è situata a una distanza molto piccola (qualche Å) dalla superficie. Il cantilever cui è attaccata la punta è montata su un attuatore in grado di farla oscillare vicino alla sua frequenza di risonanza ω_0 . Le immagini possono essere ottenute sia misurando la variazione dell'ampiezza mantenendo fissa la frequenza di oscillazione ω (*Amplitude Modulation*, AM-AFM), sia misurando direttamente la variazione della frequenza di oscillazione (*Frequency Modulation*, FM-AFM). Nella modalità AM, descritta anche nel primo lavoro di Binnig e Gerber^[19], la leva è fatta vibrare a una ampiezza iniziale A_{drive} e a una frequenza ω_{drive} costanti. Quando la punta si avvicina al campione, le interazioni attrattive e repulsive causa una variazione dell'ampiezza e della fase dell'oscillazione della leva. Le variazioni di ampiezza non avvengono tuttavia istantaneamente con il cambiamento della forza punta-campione, ma in una scala di tempo $\tau = 2Q/\omega_0$, dove Q è il fattore di qualità della cantilever. Nel vuoto il valore di Q raggiunge anche 100000, per cui la modalità AM si rivela essere piuttosto lenta. Per questo motivo venne introdotta la modalità FM^[27].

2.3 Angolo di contatto

Un'altra proprietà superficiale studiata nel corso di questa ricerca è stata l'adesione sui film sottili di PEDOT:PSS mediante la misura di *angoli di contatto*.

2.3.1 Equazione di Young per la tensione superficiale e l'angolo di contatto

[28] Considerando una goccia di un liquido aderente a una superficie solida piana e orizzontale, l'*angolo di contatto* è definito come l'angolo formato dall'intersezione dell'interfaccia liquido-solido e dell'interfaccia liquido-vapore. In generale, un

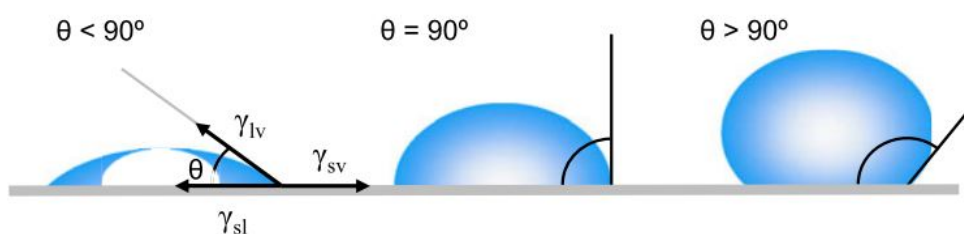


Figura 2.9: Rappresentazione di vari angoli di contatto tra una goccia liquida e una superficie solida liscia e omogenea^[28].

angolo di contatto minore di 90° indica che la superficie è *idrofilica*, e la goccia si espanderà su un'ampia porzione della superficie. Per angoli maggiori di 90° , al contrario, la goccia minimizzerà la superficie di contatto col solido, rimanendo più compatta, e la superficie è detta *idrofobica*. Per superfici superidrofobiche gli angoli di contatto con gocce d'acqua sono solitamente maggiori di 150° .

Idealmente, la forma di una goccia di un liquido è determinata dalla *tensione superficiale* del liquido in questione. In un liquido puro, ogni molecola è attratta equamente in ogni direzione dalle molecole vicine, con una forza netta risultante nulla. Le molecole della superficie, invece, sono soggette a forze composte che le spingono verso l'interno, generando una pressione interna (fig. 2.10). La tensione superficiale è generalmente definita come la densità di energia di legame sull'interfaccia tra un corpo continuo e un materiale di un'altra natura, ad esempio un

solido, un liquido o un gas. Dal punto di vista dimensionale non è quindi associata a una tensione, che è definita come densità superficiale di una forza.

Nella pratica la goccia è sottoposta anche all'azione di forze esterne, come ad esempio la forza di gravità, e viene deformata: l'angolo di contatto è quindi determinato dalla combinazione di tensione superficiale e forze esterne.



Figura 2.10: Rappresentazione delle forze attrattive interne a una goccia liquida che danno vita all'azione contraente.^[28]

Nel 1805 Thomas Young^[29] formulò una prima descrizione dell'angolo di contatto di una goccia liquida su una superficie solida ideale, ricavandolo dalla condizione di equilibrio tra tre tensioni superficiali:

$$\gamma_{lv} \cos \theta_Y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (2.17)$$

dove γ_{lv} , γ_{sv} e γ_{sl} rappresentano le tensioni di interfaccia liquido-vapore, solido-vapore e solido-liquido. θ_Y è l'angolo di contatto, spesso riportato come angolo di contatto di Young.

2.3.2 Calcolo dell'energia libera superficiale

La misura dell'angolo di contatto è la via più pratica per calcolare l'energia superficiale libera associata alle tensioni superficiali γ_{sv} per l'interfaccia solido-vapore e γ_{sl} per l'interfaccia solido-liquido. Un approccio molto utilizzato per determinare γ_{sv} e γ_{sl} è l'equazione di stato per le tensioni superficiali^[30]. Questo approccio è basato sull'acquisizione di dati sperimentali riguardanti la tensione superficiale liquido-vapore γ_{lv} e l'angolo di contatto θ_Y : γ_{sv} e γ_{sl} si ricavano allora

combinando l'equazione (2.17) con l'equazione di stato per le tensioni superficiali nella forma

$$\gamma_{sl} = f(\gamma_{lv}, \gamma_{sv}) \quad (2.18)$$

L'esistenza dell'equazione di stato nella forma (2.18) è stata dimostrata analiticamente da Ward e Neumann^[31] e una formulazione empirica è data da^[32]:

$$\gamma_{sl} = \frac{(\sqrt{\gamma_{lv}} - \sqrt{\gamma_{sv}})^2}{1 - 0,015\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}}} \quad (2.19)$$

Il problema dell'equazione (2.19) è che per valori molto grandi del prodotto $\gamma_{lv}\gamma_{sv}$ il denominatore tende a zero e si ottiene una funzione discontinua. Una successiva riformulazione portò all'equazione

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - 2\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}} = (\sqrt{\gamma_{lv}} - \sqrt{\gamma_{sv}})^2 \quad (2.20)$$

che funziona soltanto per situazioni in cui i valori di γ_{lv} e γ_{sv} sono vicini. In studi più moderni^[30] venne proposta un'equazione di stato per le tensioni superficiali che superava i problemi di discontinuità precedenti e in grado di avere riscontri sperimentali in casi in cui l'eq. (2.20) si rivelava inadeguata:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - 2\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}}e^{-\beta(\gamma_{lv}-\gamma_{sv})^2} \quad (2.21)$$

Combinandola con l'equazione di Young si ottiene

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}}}e^{-\beta(\gamma_{lv}-\gamma_{sv})^2} \quad (2.22)$$

dove β è una costante di valore $0,000115 (m^2/mJ)^2$ ottenuta dall'interpolazione con dati sperimentali di angoli di contatto misurati principalmente su solidi polimerici.^[33]

2.3.3 Setup sperimentale

Per le misure dell'angolo di contatto sui film di PEDOT:PSS è stato utilizzato un setup realizzato in laboratorio. Si è combinata una siringa contenente acqua fissata verticalmente la cui pressione era controllata attraverso una vite posizionata sopra lo stantuffo e una videocamera per acquisire l'immagine della goccia d'acqua depositata sulla superficie del campione.

Le immagini ottenute sono state successivamente elaborate utilizzando il software di analisi *ImageJ* per ottenere l'angolo di contatto e sfruttando l'equazione (2.22) è stato calcolato numericamente tramite software il valore della tensione superficiale.



Figura 2.11: Apparato sperimentale per la misura degli angoli di contatto.

Capitolo 3

Preparazione campioni e analisi dati

3.1 Materiali utilizzati

3.1.1 PEDOT:PSS

Lo studio delle proprietà di film sottili di PEDOT:PSS è il fulcro del lavoro svolto. Sono state utilizzate tre diverse formulazioni di PEDOT:PSS, prodotte dalla ditta Heraeus con il nome commerciale di *Clevios PTM*: *Clevios CPP 105D*, *Clevios PH500* e *Clevios PH1000*. Tutte le formulazioni utilizzate sono prodotte e distribuite come dispersioni acquose di colore blu.

Il CPP 105D presenta buone proprietà di conduzione, di adesione su superfici di plastica e vetro e resistenza a solventi idrocarburici sia alifatici che aromatici^[34]. La CPP 105D è l'unica formulazione delle tre utilizzate di cui conosciamo le proporzioni dei costituenti, poichè si tratta di prodotti commerciali. I campioni di CPP 105D sono stati immersi durante la preparazione in glicole etilenico (1,2-etandiolo) per aumentarne ulteriormente la conducibilità. Le due formulazioni PH500 e PH1000 sono entrambe ottimizzate per applicazioni che richiedano un'alta conducibilità e un'alta trasparenza. Secondo i dati del produttore il PH1000 presenta una conducibilità nominale di 850 S/cm, il PH500 di 300 S/cm.^{[35] [36]}

| Componente | % |
|------------------------------|--------|
| Clevios P | 42,92 |
| N-Methyl-2-pyrrolidone | 2,58 |
| Silquest TM A 187 | 0,86 |
| Isopropanolo | 53,34 |
| Dynol 604 | 0,30 |
| Total | 100,00 |

Tabella 3.1: Percentuali sul peso dei componenti del Clevios CPP 105D

I campioni di CPP 105D utilizzati sono:

- CPP 105D + glicole etilenico (GE)
- CPP 105D + reticolante (R)
- CPP 105D con 4 cicli di elettrodeposizione (ED 4)
- CPP 105D con 8 cicli di elettrodeposizione (ED 8)
- CPP 105D con 12 cicli di elettrodeposizione (ED 12)

I campioni di PH:

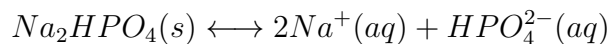
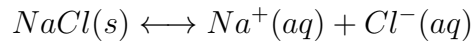
- PH500
- PH1000
- PH1000 con 4 cicli di elettrodeposizione (ED 4)
- PH1000 con 8 cicli di elettrodeposizione (ED 8)
- PH1000 con 12 cicli di elettrodeposizione (ED 12)

Ai campioni di PH500 e PH1000 sono stati poi aggiunti glicole etilenico (20% in volume) per aumentarne la conducibilità, acido dodecilbenzene sulfonato (0,05% in volume) per diminuire la tensione superficiale e facilitare così il processo di

spin coating, e infine 3-glicidossipropil trimetossisilano (1% in peso), un agente reticolante che aumenta il numero di legami tra le catene che formano il polimero, incrementando quindi la resistenza del materiale alla degradazione a contatto con l'acqua. L'agente reticolante è stato aggiunto anche ad alcuni campioni di CPP 105D (indicati con R), mentre gli altri sono stati immersi in glicole etilenico per 5 minuti e quindi asciugati su hotplate a 140°C per 40 minuti. Entrambi i trattamenti hanno lo scopo di diminuire la degradazione del polimero.

3.1.2 PBS (Phosphate Buffered Saline)

Per ossidare e ridurre i film sottili di PEDOT:PSS è necessaria una soluzione elettrolitica, ovvero una soluzione in grado di condurre corrente elettrica grazie alla presenza di ioni positivi e negativi, derivati dalla dissociazione e ionizzazione dell'elettrolita in soluzione. In questo lavoro è stato utilizzato il PBS, una soluzione tampone acquosa, che mantiene quindi fisso il valore del pH, con una concentrazione di pH e ioni analoga a quella del corpo umano. Il PBS utilizzato è composto da cloruro di sodio (NaCl) e fosfato di sodio (Na_2HPO_4) disciolti in acqua con concentrazione, rispettivamente, di 8.01 g/L e 1.78 g/L. Il pH della soluzione è pari a 7.4. Questi sali dissociano in acqua secondo la reazione:



Il PBS viene normalmente utilizzato anche per diluire altre sostanze e risciacquare contenitori di cellule.

3.1.3 DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium)

Il DMEM, uno dei più comuni mezzi per la coltura cellulare, è una variazione dell'EMEM (Eagle's Minimal Essential Medium). Entrambi sono soluzioni acquose contenenti sali, aminoacidi, glucosio e vitamine, e l'indicatore di pH rosso fenolo; il DMEM però contiene circa quattro volte più vitamine e aminoacidi, e da due a quattro volte più glucosio. La composizione specifica può poi differire tra un

preparato e l'altro. Il DMEM è adatto per moltissimi tipi di cellule, tra cui quelle di esseri umani, scimmie, topi, polli e pesci.^[37]

3.2 Tecniche di deposizione

Sono stati utilizzati due metodi di deposizione della soluzione di PEDOT:PSS sul vetrino per ottenere film sottili: *spin coating* ed *elettrodeposizione*.

3.2.1 Spin coating

Lo spin coating, altrimenti detto rivestimento per rotazione, è una procedura molto utilizzata per depositare uniformemente film sottili di un certo materiale su un substrato piano. Nel caso presente, il substrato è rappresentato da un vetrino semplice precedentemente pulito attraverso due bagni in acqua distillata e in isopropanolo.

Il vetrino pulito è alloggiato sullo slot dello spin coater e, tramite una comune pipetta Pasteur, viene ricoperto di PEDOT:PSS, precedentemente immerso in una vasca ad ultrasuoni per circa 10 minuti per omogeneizzare la sospensione. Il vetrino viene fatto ruotare a una velocità di 700 rpm per 10 s. Si ottiene sulla superficie del vetrino una pellicola sottile di sospensione di PEDOT:PSS che viene fatta essiccare su una piastra riscaldante (Hot Plate) a 140°C per 40 minuti circa, formando un film compatto.

Lo strumento utilizzato è un *SCS 6800*, prodotto dalla Specialty Coating Systems™.

3.2.2 Elettrodeposizione

La tecnica di elettrodeposizione *E-ALD* (Electrochemical Atomic Layer Deposition) permette di ottenere composti altamente strutturati, controllandone l'accrescimento strato per strato. I film di PEDOT:PSS elettrodepositato sono realizzati per elettrosintesi sfruttando come superficie conduttiva un film di PEDOT:PSS precedentemente depositato tramite spin-coating.



Figura 3.1: SCS 6800 Spin Coater Series^[38]

La procedura è stata effettuata in una cella a tre elettrodi, in cui l'elettrodo di lavoro è il film sottile di PEDOT:PSS precedentemente preparato, l'elettrodo di riferimento è un elettrodo a calomelano saturo e il contro elettrodo è un filo di oro. Per svolgere l'elettrodeposizione è stato impiegato un potenziostato eDAQ controllato da un personal computer tramite il software eDAQ chart. L'elettropolimerizzazione è avvenuta in soluzione acquosa contenente EDOT 10 mM e PSS 0.1 mM in condizioni potenziodinamiche, ovvero con potenziale variato ciclicamente tra un valore minimo e un valore massimo (*ciclovoltammetria*). Il potenziostato è stato impostato con i seguenti parametri:

- *Scan Rate* = 100 mV/s
- *Low Potential/High Potential* = 0 V / +1,5V
- *N° Cicli* = 8

La polimerizzazione dell'EDOT è innescata dalla sua ossidazione, che attraverso la formazione di radical cationi e conseguenti reazioni di accoppiamento, porta alla formazione di specie polimeriche insolubili che precipitano, inglobando il PSS, sulla superficie elettrodica. Il dispositivo così preparato viene lavato con acqua distillata e lasciato asciugare all'aria.

contatto supera i 90°), i campioni di PH si sono dimostrati molto meno idrofilici rispetto a quelli di CPP 105D, almeno nello stato neutro.

In figura 3.2 è riportato un grafico che presenta i dati rilevati nei campioni ossidati. Sia per i campioni di CPP 105D che di PH si nota un aumento apprezzabile del valore di θ rispetto ai corrispondenti campioni neutri.

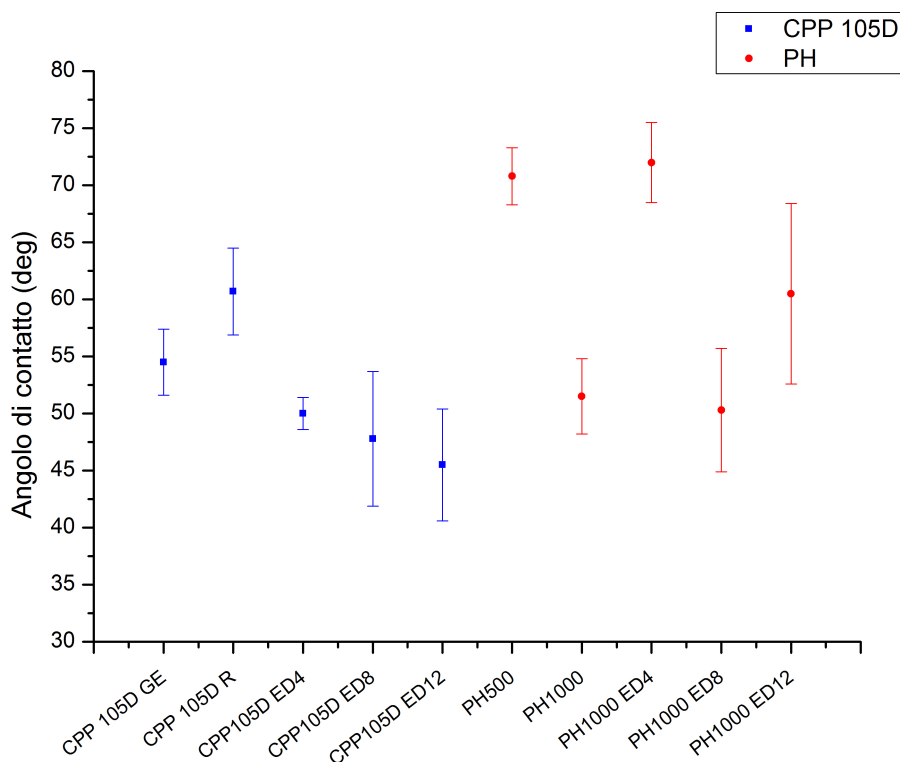


Figura 3.2: Angoli di contatto dei campioni ossidati.

Un risultato analogo è stato ottenuto dalle misure effettuate sui campioni ridotti (fig. 3.3), con le uniche eccezioni rappresentate dai campioni PH1000 ED8 e PH1000 ED12, per i quali si è registrato un decremento del valore di θ rispetto ai campioni neutri. In figura 3.4 è riportato un istogramma riassuntivo di confronto tra le misure eseguite sui campioni prima e dopo la variazione dello stato di ossidazione.

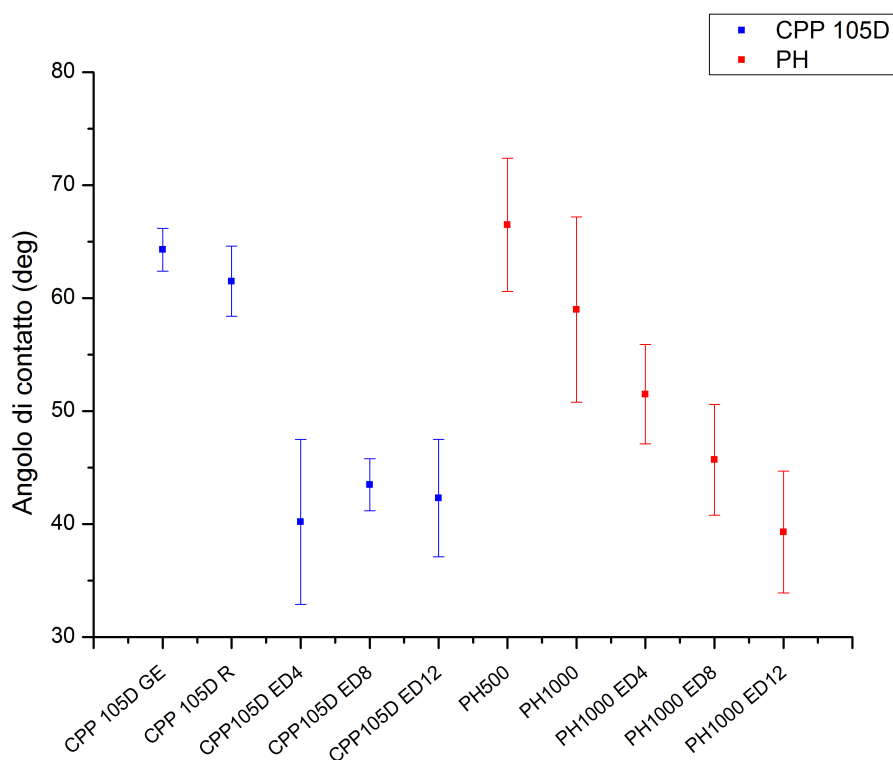


Figura 3.3: Angoli di contatto dei campioni ridotti.

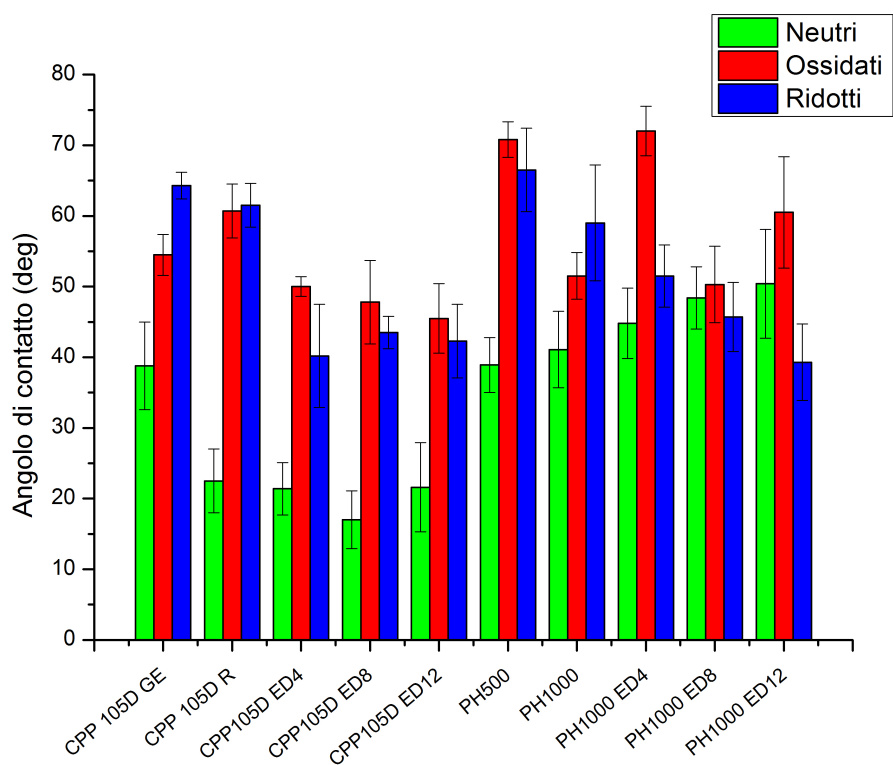


Figura 3.4: Istogramma di confronto tra le misure eseguite.

Dai dati ottenuti è stata poi ricavata la tensione superficiale attraverso la formula (2.22)

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}}} e^{-\beta(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2}$$

implementata in Python. I risultati ottenuti sono riportati nelle tabelle 3.3, 3.4 e 3.5.

| Campione | $\gamma_{sv} \left(\frac{mJ}{m^2}\right)$ | $\sigma_{\gamma_{sv}} \left(\frac{mJ}{m^2}\right)$ | Campione | $\gamma_{sv} \left(\frac{mJ}{m^2}\right)$ | $\sigma_{\gamma_{sv}} \left(\frac{mJ}{m^2}\right)$ |
|-----------------|---|--|-----------------|---|--|
| GE | 60 | 5 | PH500 | 60 | 3 |
| R | 68 | 2 | PH1000 | 59 | 5 |
| ED 4 | 68 | 2 | PH1000 ED4 | 57 | 5 |
| ED 8 | 70 | 2 | PH1000 ED8 | 55 | 5 |
| ED 12 | 68 | 3 | PH1000 ED12 | 54 | 9 |

(a) CPP 105D (b) PH

Tabella 3.3: Valori di tensione superficiale dei campioni neutri.

| Campione | $\gamma_{sv} \left(\frac{mJ}{m^2}\right)$ | $\sigma_{\gamma_{sv}} \left(\frac{mJ}{m^2}\right)$ | Campione | $\gamma_{sv} \left(\frac{mJ}{m^2}\right)$ | $\sigma_{\gamma_{sv}} \left(\frac{mJ}{m^2}\right)$ |
|-----------------|---|--|-----------------|---|--|
| GE | 51 | 4 | PH500 | 41 | 5 |
| R | 47 | 6 | PH1000 | 53 | 4 |
| ED4 | 54 | 2 | PH1000 ED4 | 41 | 8 |
| ED8 | 55 | 6 | PH1000 ED8 | 54 | 6 |
| ED12 | 56 | 5 | PH1000 ED12 | 48 | 12 |

(a) CPP 105D (b) PH

Tabella 3.4: Valori di tensione superficiale dei campioni ossidati.

Mediamente si nota che i campioni neutri e quelli ossidati di PH possiedono una tensione superficiale minore rispetto a quelli di CPP 105D, indifferentemente dai cicli di elettrodeposizione.

| Campione | $\gamma_{sv} \left(\frac{mJ}{m^2}\right)$ | $\sigma_{\gamma_{sv}} \left(\frac{mJ}{m^2}\right)$ |
|---------------|---|--|
| CPP 105D GE | 45 | 3 |
| CPP 105D R | 47 | 5 |
| CPP 105D ED4 | 59 | 6 |
| CPP 105D ED8 | 57 | 2 |
| CPP 105D ED12 | 58 | 5 |
| PH500 | 44 | 10 |
| PH1000 | 48 | 12 |
| PH1000 ED4 | 53 | 5 |
| PH1000 ED8 | 56 | 5 |
| PH1000 ED12 | 60 | 5 |

Tabella 3.5: Valori di tensione superficiale dei campioni ridotti.

3.3.2 Analisi morfologica

Le analisi superficiali dei film di PEDOT:PSS sono state effettuate tramite AFM in modalità *non contact*. Sono state eseguite scansioni su campioni di CPP 105D, PH500 e PH1000 spin coated ed elettrodepositati. Per ogni campione sono state acquisite da varie zone diverse immagini superficiali di area $5 \times 5 \mu/m^2$ e dalla successiva analisi si sono estrapolati gli indici di *root mean squared roughness* (RMS roughness), o *rugosità superficiale*. La rugosità è una proprietà superficiale di un materiale, quantificata dalla deviazione verticale della superficie reale rispetto a una superficie ideale detta di riferimento. L'indice di RMS (R_q) è stato calcolato come:

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^N (z_k - \bar{z})^2}{N}}$$

dove z_k è l'altezza misurata in un singolo punto e \bar{z} è la media dei valori delle altezze. I campioni scansionati sono stati inoltre incisi con una sottile lametta per ottenere misure dello spessore dello strato di PEDOT:PSS depositato sul vetrino.

La figura seguente mostra la tipica morfologia superficiale dei campioni di CPP 105D, caratterizzati da zone piuttosto estese molto profonde. Queste buche si

presentano in forma circolare e dimensioni variabili, con diametri che vanno da 100 nm a 1 μm e profondità variabili fino anche a 100 nm.

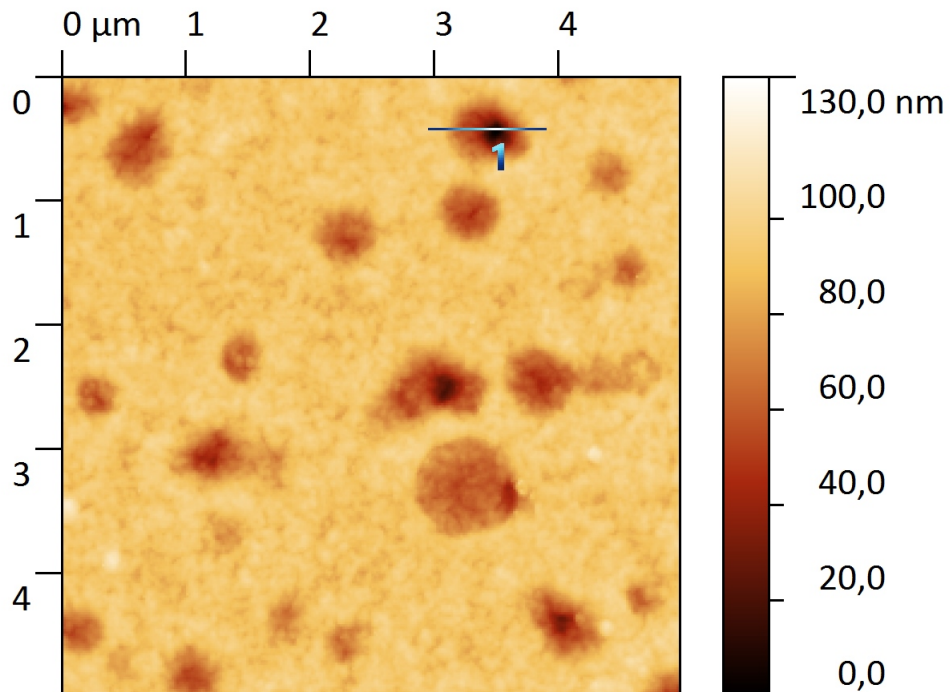


Figura 3.5: Scansione di un campione di CPP 105D GE.

Le buche sono probabilmente solchi lasciati dallo scoppio di bolle sulla superficie del campione. Le prove eseguite su campioni ossidati e ridotti hanno mostrato una morfologia inalterata rispetto ai campioni neutri. Ciò significa che è possibile utilizzare in ambito di ricerca il campione nello stato di ossidazione desiderato, senza preoccuparsi di eventuali variazioni morfologiche.

Il rendering 3D (fig. 3.7) mostra in maniera ancora più chiara la struttura tipica dei campioni di CPP 105D.

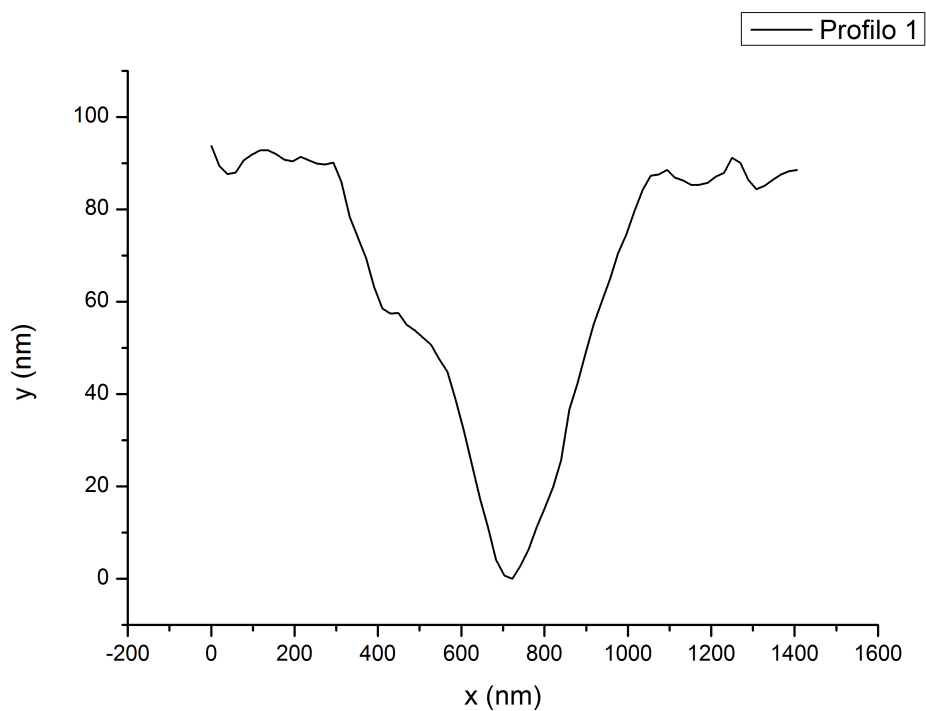


Figura 3.6: Profilo estratto dall'immagine 3.5 in corrispondenza della buca più profonda.

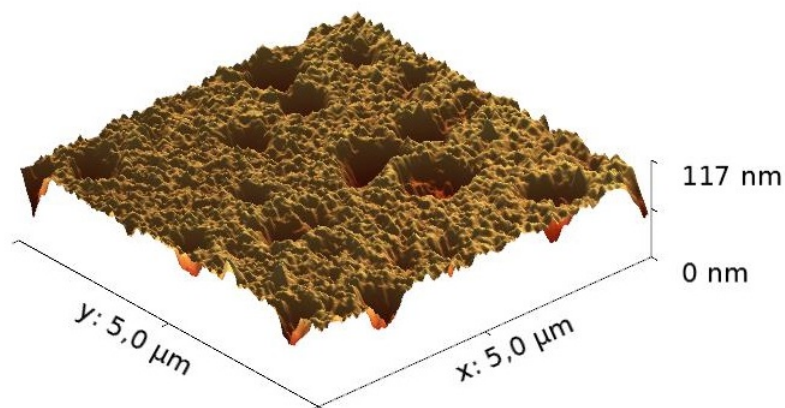


Figura 3.7: Immagine tridimensionale del campione di CPP 105D GE di figura 3.6.

Di seguito sono riportate le immagini acquisite ed elaborate dei campioni di CPP 105D R, CPP 105D ED4, CPP 105D ED8 e CPP 105D ED12.

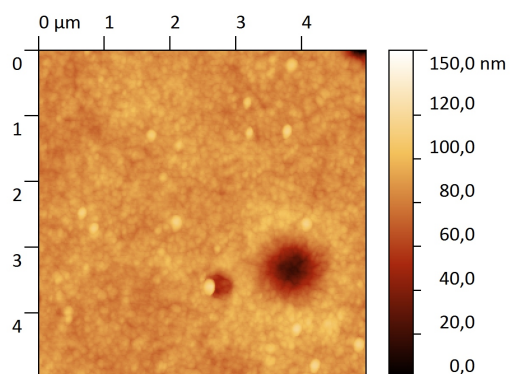


Figura 3.8: CPP 105D R

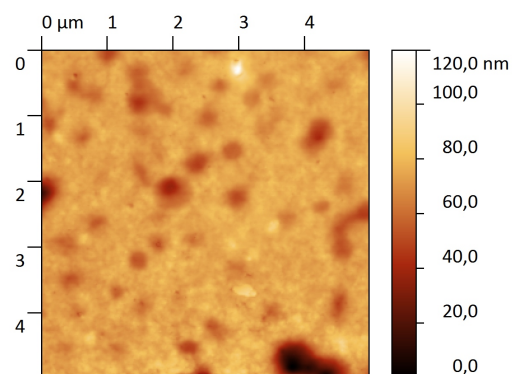


Figura 3.9: CPP 105D ED4

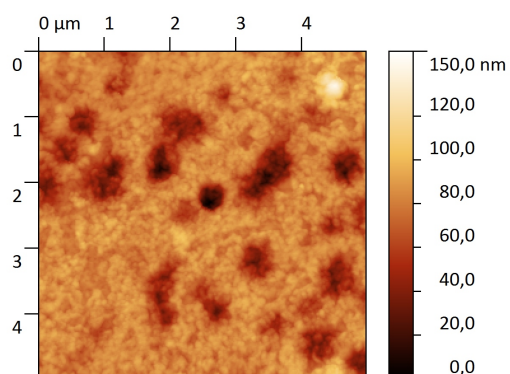


Figura 3.10: CPP 105D ED8

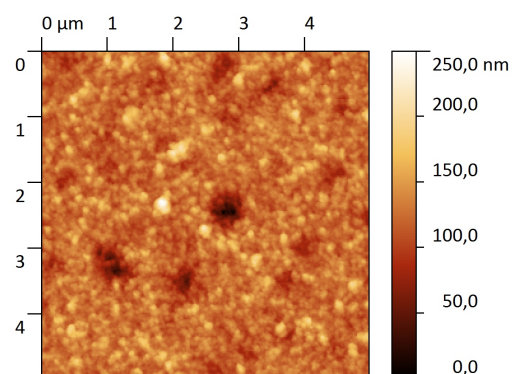


Figura 3.11: CPP 105D ED12

Si può notare, soprattutto dall'immagine 3.11, che all'aumentare dei cicli di elettrodeposizione la superficie presenta una rugosità maggiore.

Per quanto riguarda i campioni di PH, invece, essi non presentano le buche caratteristiche dei campioni di CPP 105D, ma una superficie più liscia e omogenea. Anche i campioni di PH, all'aumentare dei cicli di elettrodeposizione, presentano una crescente rugosità, a causa del sovrapporsi delle imperfezioni dei vari strati di PEDOT:PSS.

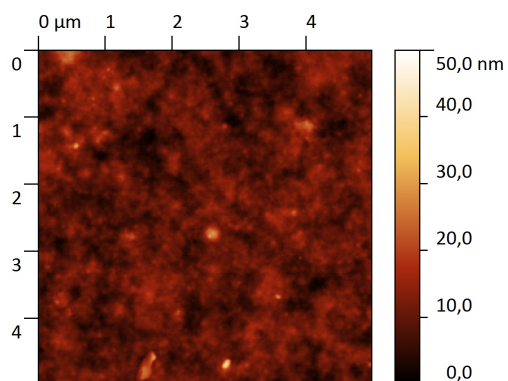


Figura 3.12: PH500

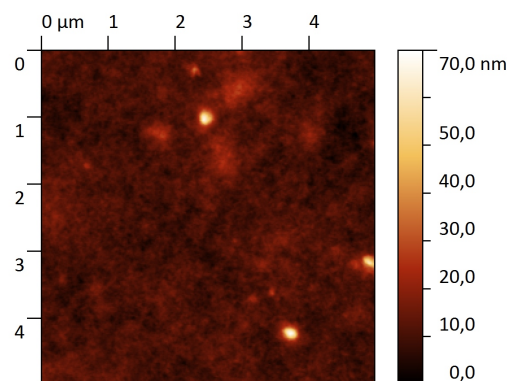


Figura 3.13: PH1000

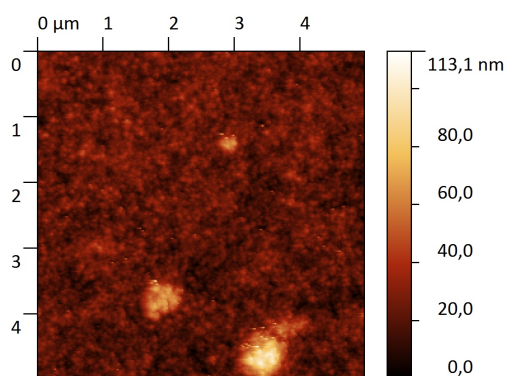


Figura 3.14: PH1000ED4

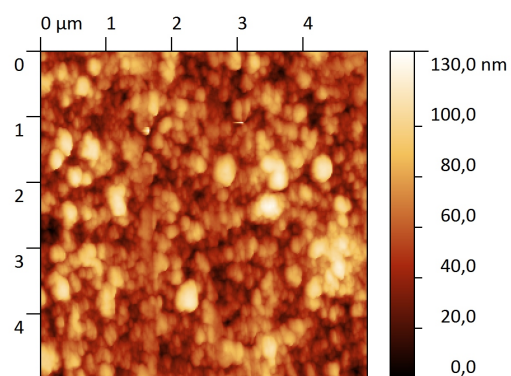


Figura 3.15: PH1000ED8

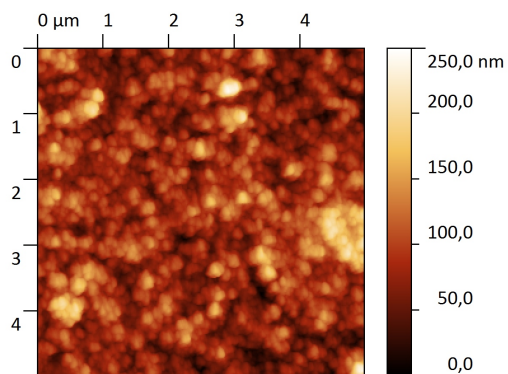


Figura 3.16: PH1000ED12

Il calcolo dell'indice di roughness è stato eseguito calcolando la media delle deviazioni verticali di vari campioni per ogni tipo di film. Nella seguente tabella

sono mostrati i valori ottenuti:

| Campione | R_q (nm) | σ (nm) | Campione | R_q (nm) | σ (nm) |
|----------|------------|---------------|-------------|------------|---------------|
| GE | 8 | 2 | PH500 | 2,3 | 0,7 |
| R | 9,8 | 1,0 | PH1000 | 6,0 | 1,7 |
| ED4 | 9,1 | 1,6 | PH1000 ED4 | 11,1 | 1,3 |
| ED8 | 16 | 3 | PH1000 ED8 | 18 | 3 |
| ED12 | 30 | 3 | PH1000 ED12 | 31 | 3 |

(a) CPP 105D (b) PH

Tabella 3.6

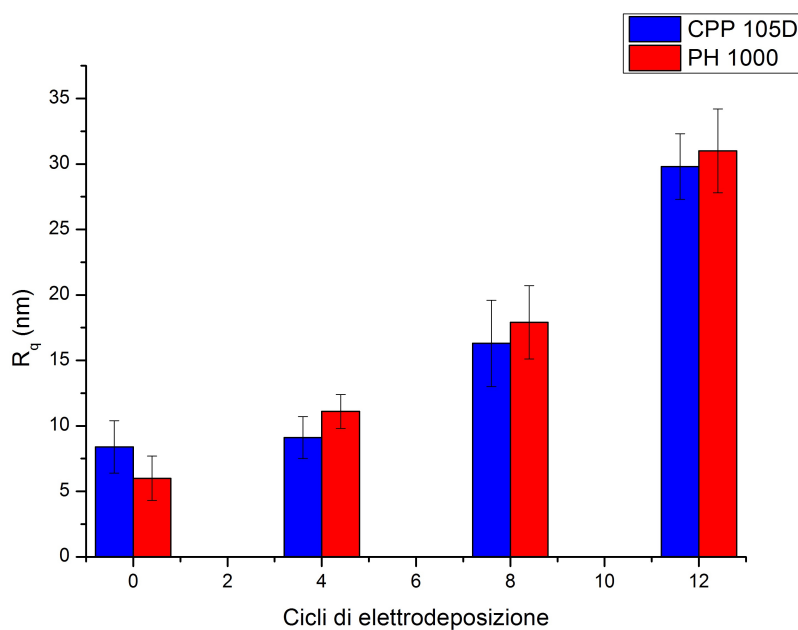


Figura 3.17: Confronto tra indici di roughness, in nm, dei campioni elettrodepositati.

Le misure di spessore sono state ottenute scansionando le zone del campione precedentemente incise ed estrapolando dalla successiva analisi dell'immagine la variazione in z dello scalino creatosi a causa del taglio del film. Per ogni campione

sono state eseguite 3 incisioni in zone differenti della superficie, e i risultati esposti di seguito sono i valori medi calcolati per ogni campione con la relativa deviazione standard.

| Campione | Spessore (nm) | σ (nm) |
|---------------|---------------|---------------|
| CPP 105D GE | 260 | 70 |
| CPP 105D ED4 | 230 | 80 |
| CPP 105D ED8 | 480 | 120 |
| CPP 105D ED12 | 700 | 130 |
| PH500 | 390 | 80 |
| PH1000 | 440 | 30 |
| PH1000 ED4 | 540 | 70 |
| PH1000 ED8 | 930 | 70 |
| PH1000 ED12 | 1290 | 180 |

Tabella 3.7: Spessori medi dei campioni analizzati.

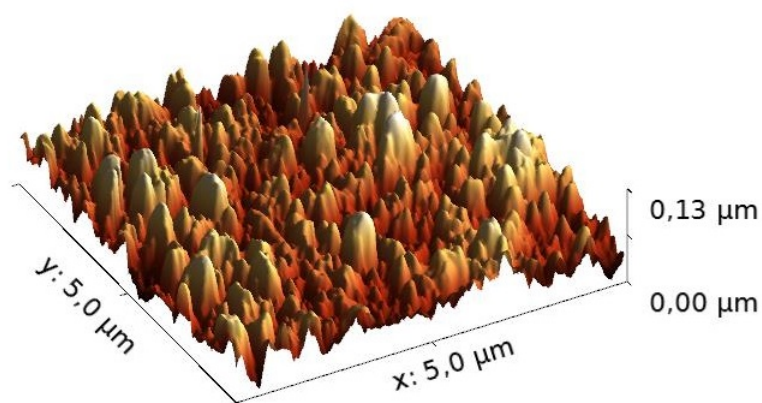


Figura 3.18: Profilo 3D del campione di PH1000 ED8.

3.3.3 Misure di resistenza superficiale

Le misure di resistenza superficiale sono state acquisite tramite il metodo delle quattro punte descritto nelle sezioni 2.1.1, 2.1.2. Sono state eseguite prove su una grande varietà di campioni e sono stati osservati eventuali cambiamenti delle loro proprietà conduttive dopo reazioni di ossidazione e riduzione.

Nello stato neutro, i campioni di CPP 105D si sono dimostrati in generale meno conduttivi rispetto ai campioni di PH, come mostrato nel seguente grafico:

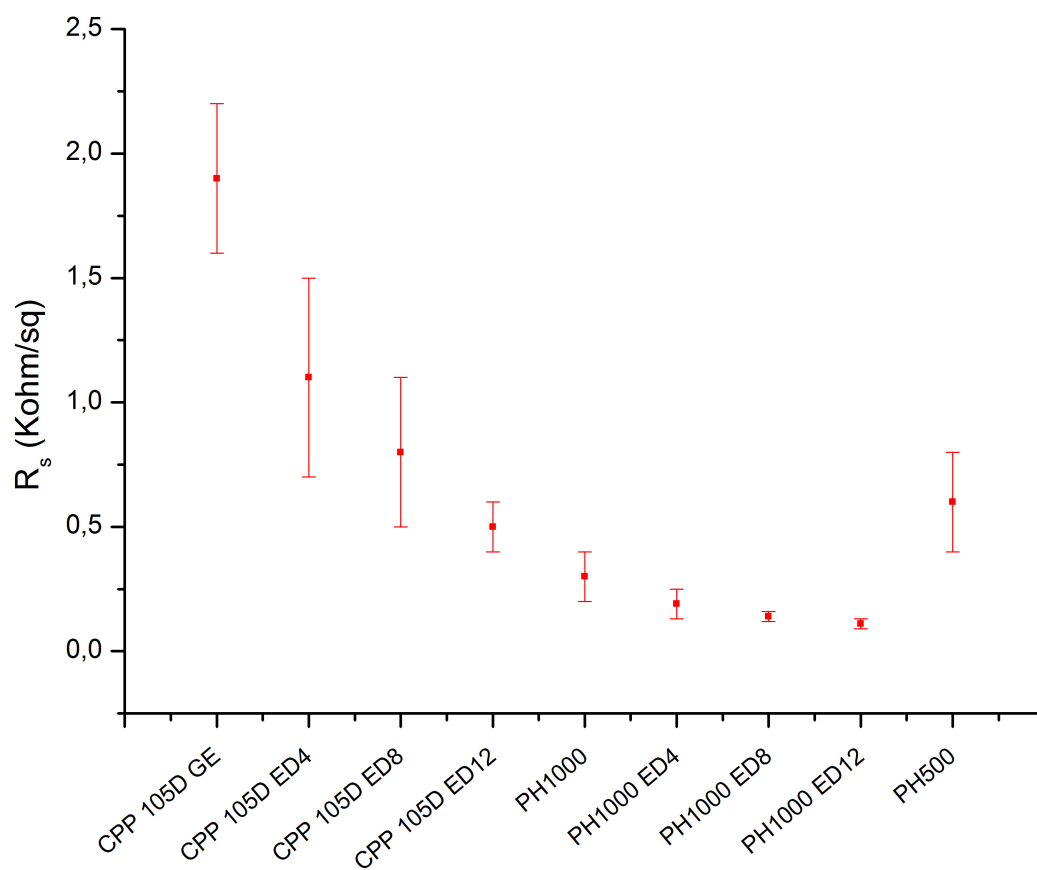


Figura 3.19: Misure di resistenza superficiale su campioni neutri.

Oltre al minore valore di R_s dei campioni di PH (PH500 a parte) rispetto ai campioni di CPP 105D, si può notare dal grafico soprastante l'andamento atteso e confermato dalle analisi sperimentali della conducibilità dei campioni rispetto ai cicli di elettrodeposizione. All'aumentare dei cicli, infatti, la resistenza superficiale diminuisce e i campioni sono più conduttivi. Il campione più conduttivo è risultato il PH1000 ED12. Nel corso di tutte le prove effettuate sono stati riscontrati molti

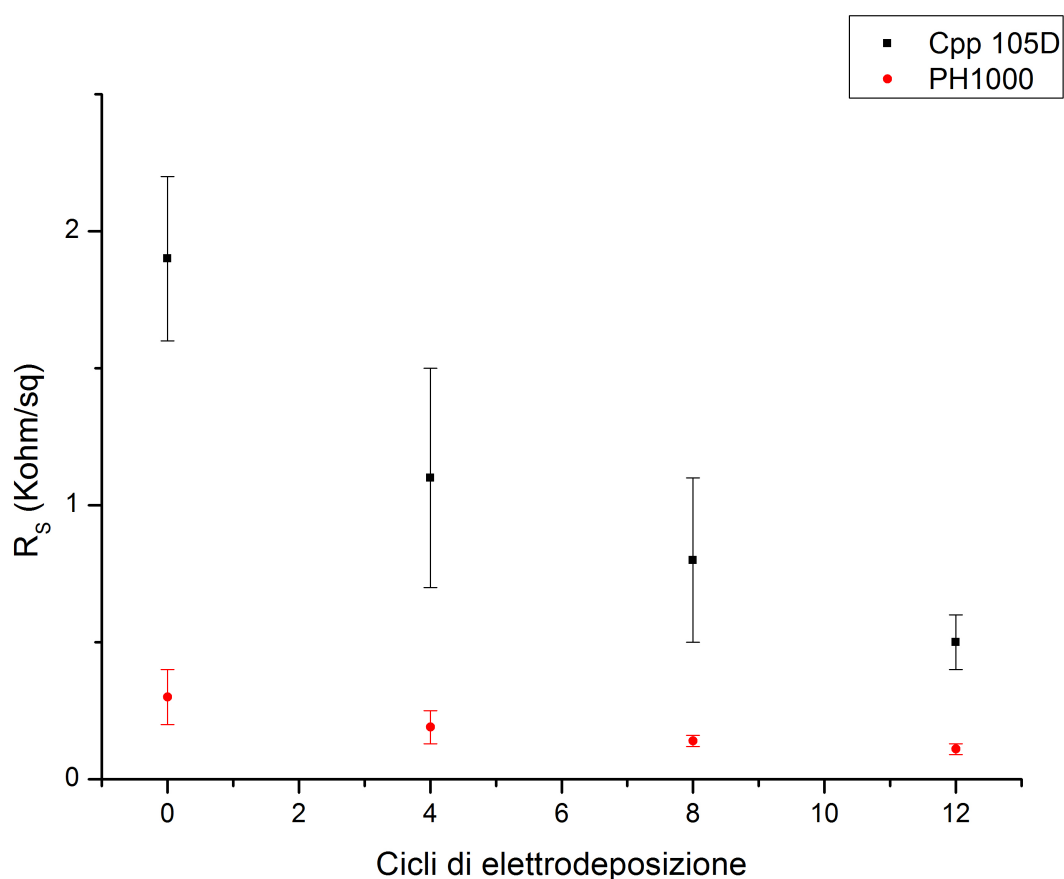


Figura 3.20: Andamento della resistenza superficiale per campioni elettrodeposti

tati
problemi nella misura di resistenza superficiale per i campioni CPP 105D R: i valori misurati erano di circa 1,5 ordini di grandezza superiori a quelli degli altri campioni, a causa dell'elevata resistività dovuta reticolante. Le misure sui campioni di questo

materiale hanno presentato un tasso di variabilità troppo elevato, per cui non sono state considerate significative e non verranno qui esposte.

L'ossidazione e la riduzione sono state ottenute immergendo in una vasca di PBS i campioni e applicando un potenziale pari a $\pm 0,4$ V. I risultati non hanno mostrato un andamento particolare di R_S in relazione allo stato del materiale e gli effetti dell'ossidazione e della riduzione variano da campione a campione. I risultati più variabili sono quelli dei campioni di CPP 105D e PH500 (fig. 3.21), mentre i campioni di PH1000 si sono dimostrati più stabili (fig. 3.22).

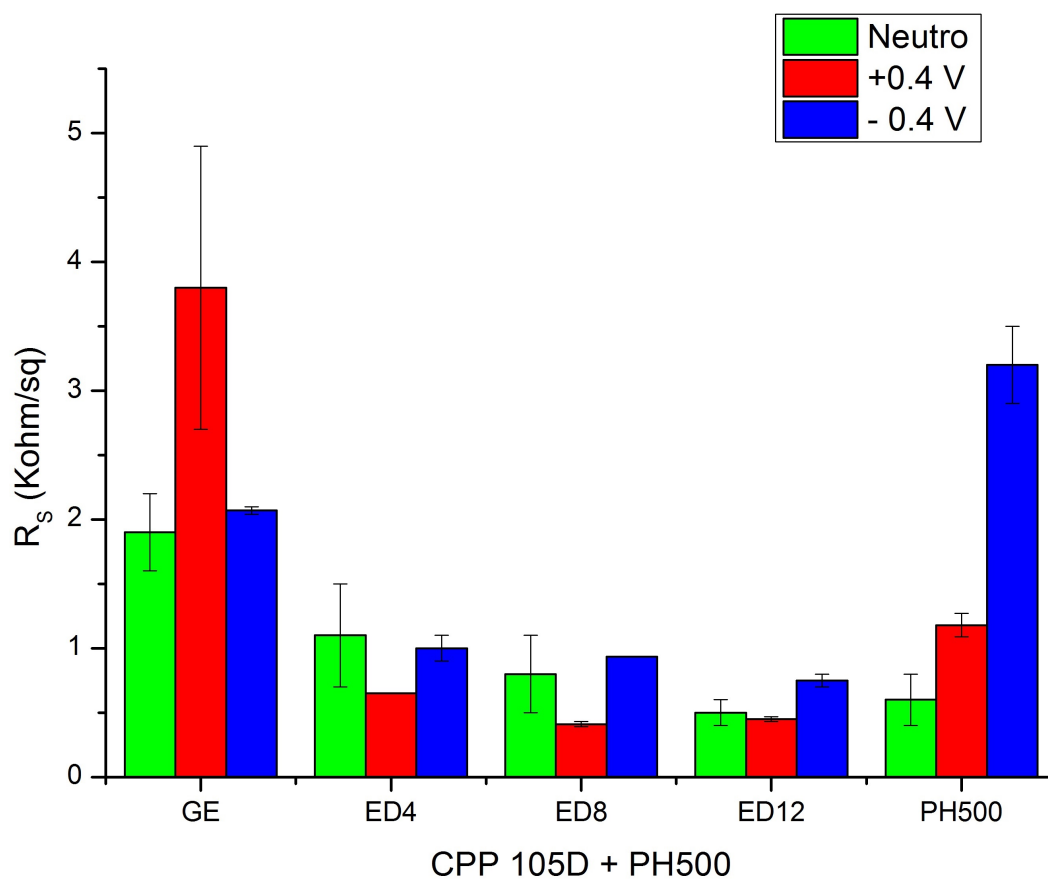


Figura 3.21: CPP 105D e PH500, ossidati e ridotti a ± 0.4 V.

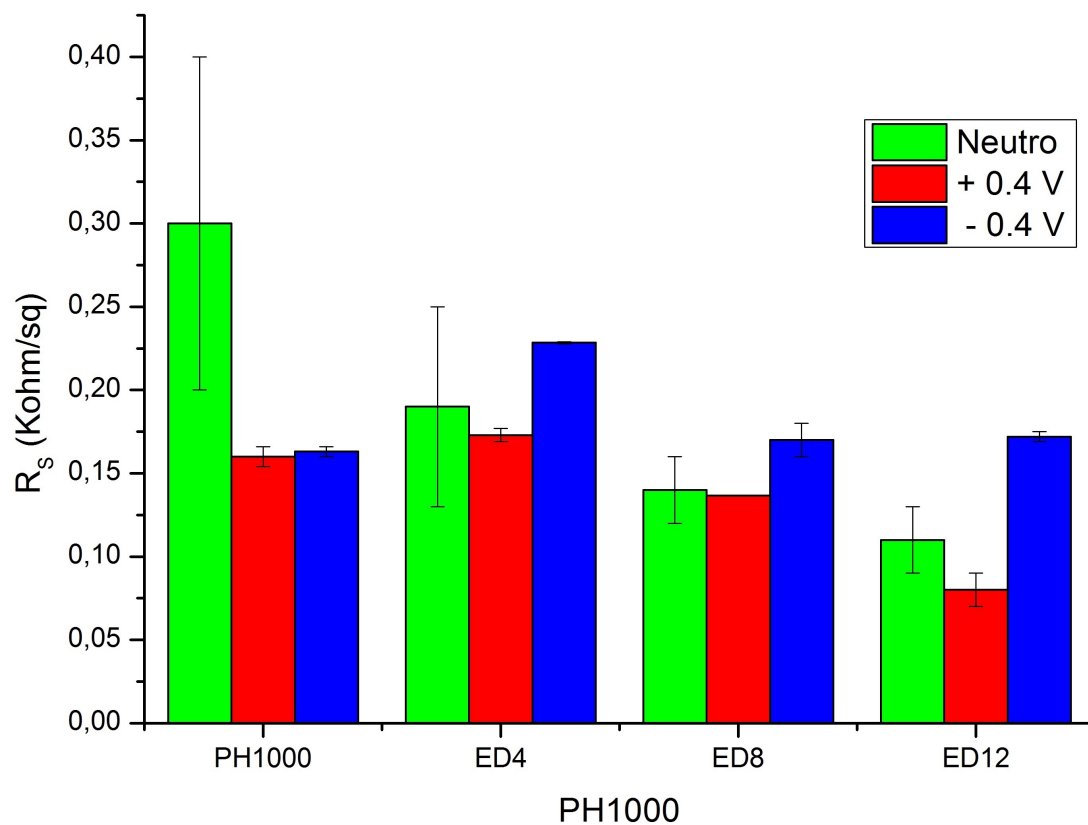


Figura 3.22: PH1000, ossidati e ridotti a ± 0.4 V.

Sono state effettuate misure preliminari anche per un potenziale di ossidazione pari a $+ 0.8$ V. In questo caso si sono manifestati problemi di sovraossidazione dei campioni di CPP 105D e PH500, con valori misurati di resistenza superficiale fino a 2 ordini di grandezza superiori rispetto ai campioni neutri. I campioni di PH1000 si sono nuovamente dimostrati più stabili: per tutti i campioni è stato rilevato un aumento della resistenza superficiale, indipendentemente dai cicli di elettrodeposizione.

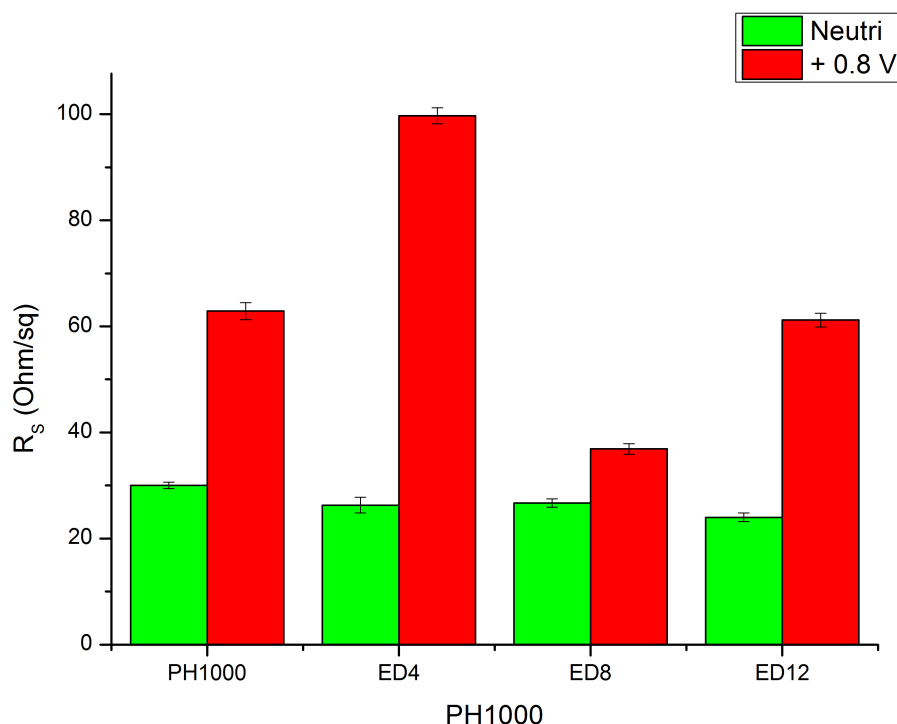


Figura 3.23: Campioni di PH1000 ossidati a + 0.8 V.

Per verificare che la semplice immersione nella soluzione elettrolitica non modificasse le proprietà conduttive dei campioni sono state effettuate misure di controllo prima dell'immersione e dopo un'ora di permanenza nella vasca. I risultati esposti in tabella 3.8 mostrano che le variazioni ottenute non sono significative.

R'_S è il valore misurato dopo un'ora di immersione del campione in PBS.

L'ultima prova effettuata è stata una misura di controllo sul terreno di coltura DMEM. Come per il PBS, per verificare eventuali cambiamenti delle proprietà di conducibilità dei film a seguito della sola immersione nel terreno di coltura, sono state eseguite misure a quattro punte su ogni campione, in seguito immersi in DMEM per un'ora e nuovamente sottoposti a misurazioni. Sono state inoltre ripetute le misure dopo un tempo di permanenza in DMEM di 24 ore.

| Campione | $R_S(\frac{\Omega}{sq})$ | $\sigma(\frac{K\Omega}{sq})$ | $R'_S(\frac{K\Omega}{sq})$ | $\sigma'(\frac{K\Omega}{sq})$ |
|---------------|--------------------------|------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| CPP 105D GE | 500 | 90 | 520 | 40 |
| CPP 105D ED4 | 250 | 30 | 210 | 10 |
| CPP 105D ED8 | 240 | 12 | 350 | 50 |
| CPP 105D ED12 | 138 | 9 | 121 | 11 |
| PH500 | 83 | 5 | 100 | 7 |
| PH1000 | 96 | 5 | 89 | 8 |
| PH1000 ED4 | 54 | 13 | 53 | 12 |
| PH1000 ED8 | 34 | 3 | 35 | 4 |
| PH1000 ED12 | 27 | 4 | 28 | 2 |

Tabella 3.8: Misure a quattro punte prima e dopo immersione in PBS.

| Campione | Variazione % (1h) | σ % | Variazione % (24h) | σ % |
|---------------|-------------------|------------|--------------------|------------|
| CPP 105D GE | 59 | 6 | 155 | 12 |
| CPP 105D ED4 | 38 | 10 | 100 | 15 |
| CPP 105D ED8 | 51 | 3 | 99 | 12 |
| CPP 105D ED12 | 58 | 10 | 97 | 23 |
| PH500 | 92 | 43 | 204 | 39 |
| PH1000 | 34 | 12 | 108 | 34 |
| PH1000 ED4 | 18 | 6 | 54 | 10 |
| PH1000 ED8 | 1 | 12 | 35 | 11 |
| PH1000 ED12 | 19 | 1 | 41 | 11 |

Tabella 3.9: Variazione percentuale di R_S dopo 1h e dopo 24h di permanenza in DMEM.

Ciò che si è verificato è un aumento consistente della resistenza superficiale dopo l'immersione in soluzione. Si è notato che la crescita di R_S è in proporzione molto più rapida nella prima ora di immersione in DMEM che dopo un intero giorno. Rispetto al PBS il DMEM è una soluzione molto più ricca di ioni, in grado di

strappare elettroni alla superficie del campione e ridurne la conducibilità. A fronte di una variazione del 35% dopo 24h di immersione il campione più stabile è risultato il PH1000 ED8, seguito dal PH1000 ED12 (41%) e dal PH1000 ED4 (54%). La tabella di seguito riporta i valori percentuali delle variazioni dei campioni dopo 1h e dopo 24h.

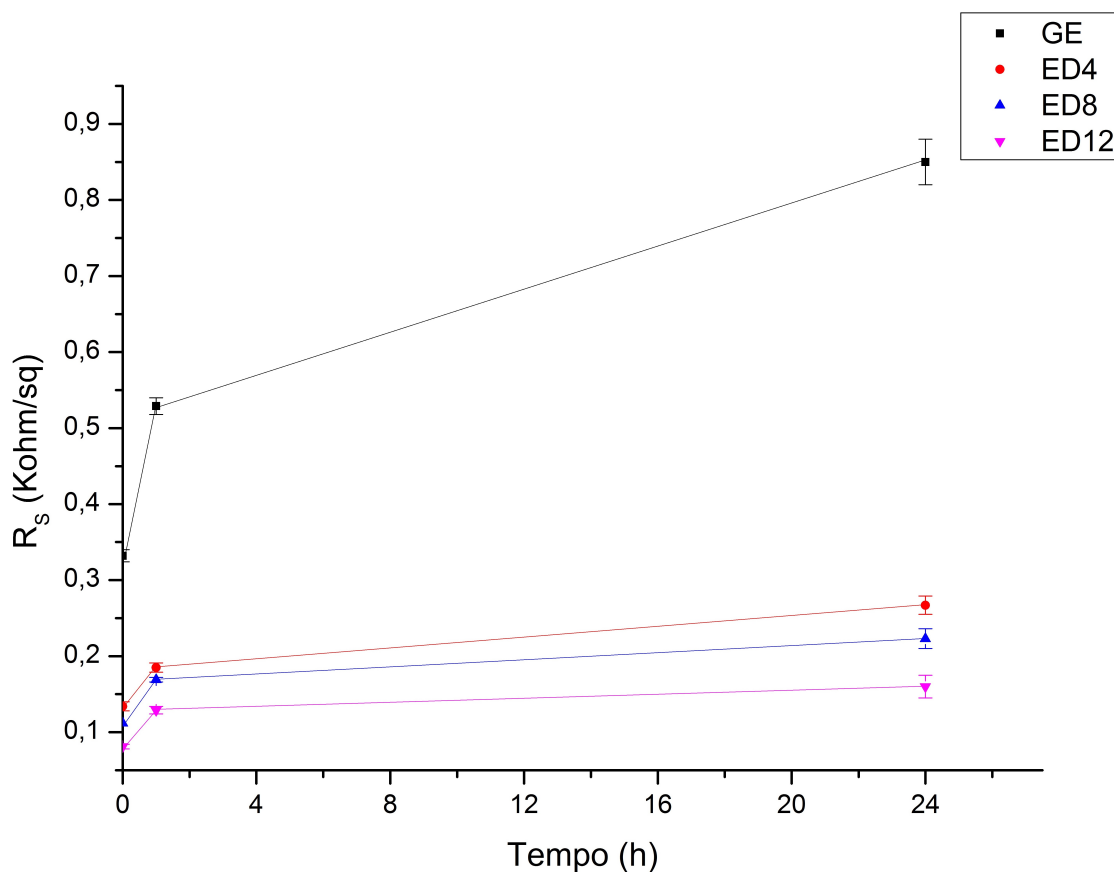


Figura 3.24: Variazione della resistenza superficiale di campioni di CPP 105D dopo 1h e dopo 24h di immersione in DMEM.

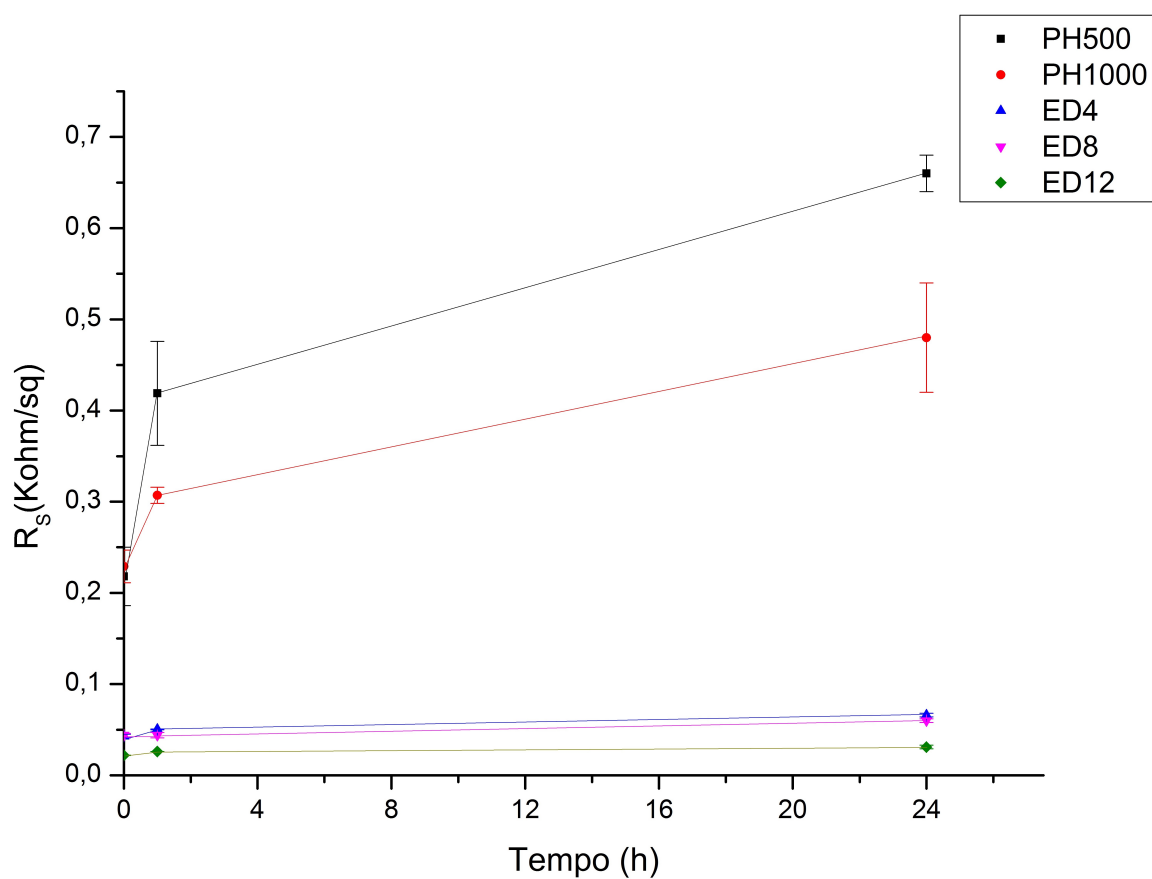


Figura 3.25: Variazione della resistenza superficiale di campioni di PH dopo 1h e dopo 24h di immersione in DMEM.

Conclusioni

Il lavoro svolto si è concentrato sulla preparazione e caratterizzazione di film sottili di PEDOT:PSS, fornito dalla ditta Heraeus in diverse formulazioni, sotto il nome commerciale di Clevios™. La preparazione dei campioni è stata effettuata attraverso due tecniche: spin-coating ed elettrodeposizione, realizzata usando come substrato conduttivo un film di PEDOT:PSS preparato precedentemente.

La caratterizzazioni dei film sottili ha compreso studi di morfologia superficiale tramite AFM, misure di angoli di contatto e lo studio delle proprietà conduttive dei campioni attraverso misure di resistenza superficiale, eseguite tramite metodo delle quattro punte. Le misure sono state eseguite sia su campioni neutri sia su campioni ossidati e ridotti a diversi potenziali.

Le analisi superficiali tramite AFM hanno evidenziato una sostanziale differenza tra la superficie dei campioni di Clevios CPP 105D, caratterizzati da buche con profondità variabili fino a 100 nm, e di Clevios PH500 e Clevios PH1000, che hanno presentato una superficie più omogenea. Sono stati estrapolati dalle immagini acquisite misure di spessore dello strato di PEDOT:PSS depositato sul campione e indici di rugosità superficiale (RMS). I risultati ottenuti hanno mostrato un andamento crescente sia dello spessore che dell'indice RMS in relazione all'aumentare dei cicli di elettrodeposizione.

Anche i valori misurati di angolo di contatto hanno mostrato una sensibile differenza tra le varie formulazioni di PEDOT:PSS utilizzato. Nello stato neutro i campioni di PH500 e PH1000 si sono dimostrati molto meno idrofilici rispetto ai campioni di CPP 105D. Per i campioni ossidati e ridotti è stato poi registrato un aumento dell'angolo di contatto rispetto ai campioni neutri, indipendentemente

dai cicli di elettrodeposizione e dalla formulazione del campione. Dai dati ottenuti è stata poi calcolata numericamente tramite software la tensione superficiale dei campioni. I campioni di CPP 105D hanno mostrato nello stato neutro e in quello ossidato una tensione superficiale mediamente maggiore rispetto ai campioni di PH500 e PH1000.

Infine, le misure di resistenza superficiale hanno evidenziato una conducibilità maggiore nei campioni di PH1000 rispetto a quelli di CPP 105D. Per tutti i campioni è stato inoltre osservato un andamento decrescente della resistività superficiale rispetto ai cicli di elettrodeposizione. Le misure sui campioni ossidati e ridotti hanno evidenziato una diminuzione della conducibilità dei campioni e non in tutti i casi le misure sono risultate significative, a causa di problemi di sovraossidazione dei campioni, in particolare quelli di CPP 105D e PH500. Sono state effettuate anche misure di controllo, studiando la variazione delle proprietà conduttive dei campioni dopo immersione nella soluzione elettrolitica di PBS, utilizzata per l'ossidazione e la riduzione, e dopo immersione in DMEM (Dulbecco Modified Eagle Medium), uno tra i più comuni terreni di coltura utilizzati in ricerca. Dopo un'ora di immersione in PBS i campioni non hanno mostrato variazioni significative della loro resistenza superficiale, mentre le prove di immersione in DMEM hanno evidenziato un decremento della conducibilità per tutti i campioni studiati.

I risultati ottenuti hanno confermato le ottime proprietà conduttive e superficiali del PEDOT:PSS, che si dimostra uno dei polimeri conduttori più indicati per applicazioni in campo di bioelettronica (transistor organici elettrochimici) e di ricerca biomedica, come substrato per colture cellulari.

Bibliografia

- [1] <http://www.nobelprize.org/nobelprizes/chemistry/laureates/2000/>.
- [2] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lovenich, U. Merker, , and K. Reuter. *PE-DOT - Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*. CRC Press, 2011.
- [3] L. Dai. *Intelligent Macromolecules for Smart Devices*. Springer, 2004.
- [4] S. Ramakrishnan. conducting polymers, from a laboratory curiosity to the market place. *Resonance*, 2(11):1255, 2011.
- [5] Y.Wang. Research progress on a novel conductive polymer – poly(3,4 ethylenedioxythiophene)(pedot). *J. Phys.: Conf. Series*, 152(1).
- [6] U. Lang, N. Naujoks, and J. Dual. Mechanical characterization of pedot:pss thin films. *Synth. Met.*, 159(5):473–479, 2009.
- [7] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physycs*. Brooks/Cole Cengage Learning, 1976.
- [8] A.J. Heeger A.N. Aleshin, S.R. Williams. Transport properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate). *Synth. Met.*, 94(2):173–177, 1998.
- [9] N. F. Mott. Conduction in non-crystalline materials. *Phil. Mag.*, 19(160): 835–852, 1969.
- [10] <http://www.oled-info.com/organic-electronics-growth-chart-nanomarkets-2009>.

- [11] G. G. Malliaras M. Nikolou. Applications of poly (3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(styrene sulfonic acid) transistors in chemical and biological sensors. *Chem. Rec.*, 8:13–22, 2008.
- [12] M. Sessolo M. Gurfinkel P. Leleux L.H. Jimison E. Stavrinidou T. Herve S. Sanaur R.M. Owens G.G Malliaras D. Khodagholy, J. Rivnay. High transconductance organic electrochemical transistors. *Nat. Comm.*, 4(2133), 2013.
- [13] D.E. Ingber J.Y. Wong, R. Langer. Electrically conducting polymers can noninvasively control the shape and growth of mammalian cells. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 91(8):3201–3204, 1994.
- [14] G. G. Malliaras R. M. Owens. Organic electronics at the interface with biology. *MRS Bulletin*, 35(6):449–456, 2010.
- [15] Four point probe resistivity. *Microworld*, FT09:1.
- [16] F. Pieri A. Diligenti. *Appunti di Strumentazione e Misure per la Microelettronica*. SEU, 2008.
- [17] <http://www.keithley.com/news/prod100810>.
- [18] *Keithley 2400 series Sourcemeter User's Manual*.
- [19] C. Gerber G. Binnig, C. F. Quate. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56(9):930–933, 1986.
- [20] H. Rohrer G. Binnig. Scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci.*, 126:236–244, 1983.
- [21] ParkSystems. *NX10 user's manual*, 2013.
- [22] J. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, 1991.
- [23] F. J. Giessibl. Forces and frequency shifts in atomic resolution dynamic force microscopy. *Phys. Rev. B*, 56(24):16010–16015, 1997.

- [24] G. Binnig F. Ohnesorge. True atomic resolution by atomic force microscopy through repulsive and attractive forces. *Science*, 260(5113):1451–1456, 1993.
- [25] A. Milani C. Castiglioni. *Note sui Potenziali Empirici e Meccanica Molecolare*.
- [26] F. Rieutord B. M. Law. Electrostatic forces in atomic force microscopy. *Phys. Rev. B*, 69:035402, 2002.
- [27] H. K. Horne D. Rugar T. R. Albrecht, P. Grutter. Frequency modulation detection using high-q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *J. Appl. Phys.*, 69:668–673, 1991.
- [28] L. T. Randall Y. Yuan. Contact angle and wetting properties. In *Surface Science Techniques*, volume 51 of *Springer Series in Surface Sciences*, pages 3–34. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [29] T. Young. An essay on the cohesion of fluids. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, 95:65–87, 1805.
- [30] A. W. Neumann D. Li. A reformulation of the equation of state for interfacial tensions. *J. Colloid Interface Sci.*, 137:304–307, 1990.
- [31] A. W. Neumann C. Ward. On the surface thermodynamics of a two component liquid-vapor ideal solid system. *J. Colloid Interface Sci.*, 49:286, 1974.
- [32] C. J. Hope M. Sejpal A. W. Neumann, R. J. Good.
- [33] R. Perea-Carpio E. Chibowski. Problems of contact angle and solid surface free energy determination. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 98:245–264, 2002.
- [34] Heraeus Conductive Polymer Division. Coating guide clevios p formulations, 2012.
- [35] Heraeus Conductive Polymer Division. Ph1000 data sheet, 2013.
- [36] Heraeus Conductive Polymer Division. Ph500 data sheet, 2010.

- [37] D. M. Molha S. M. P. Marques M. L. Cancela A. R. Pombinho, V. Laizè. Development of two bone-derived cell lines from the marine teleost *sparus aurata*; evidence for extracellular matrix mineralization and cell-type-specific expression of matrix gla protein and osteocalcin. *Cell and Tissue Res.*, 315: 393–406, 2004.
- [38] <http://scscoatings.com/equipment/spin-coating/6800.aspx>.

Ringraziamenti

Desidero ringraziare innanzitutto la Prof.ssa Beatrice Fraboni e il Dott. Marco Marzocchi, per la loro inesauribile disponibilità e pazienza, per le loro puntuali correzioni e per i preziosi consigli.

Ringrazio i miei genitori Davide e Antonella, mio fratello Federico e i miei nonni Elio, Paola, Norma e Sisto. Per avermi sempre permesso di seguire la mia strada e non aver mai smesso di credere in me, anche quando io stesso non ci riuscivo. Per il vostro sostegno incrollabile, per tenermi con i piedi per terra quando cerco di andare troppo su, per avermi fatto diventare quello che sono.

Un abbraccio ai miei compagni di viaggio e di sventura Francesco, Lorenzo, Ilaria, Mattia, Daniele e a tutti gli altri senza i quali questo cammino sarebbe stato ancora più arduo e faticoso. Un grazie particolare va a Sara, con la quale più di tutti ho condiviso gioie e difficoltà di questi tre anni.

Un grazie di cuore va anche ai miei amici di sempre Leo, Andrea, Giangiaco-
como, Cesare, Nicola e tutti quelli che mi offrono ogni giorno il loro affetto e il loro sostegno.

Infine, un ringraziamento speciale a Letizia. Grazie per sopportarmi e rimanere al mio fianco in qualunque circostanza, e per ricordarmi ogni giorno che ci sono cose che la fisica non può spiegare.