

Scuola di Scienze
Corso di Laurea in Fisica

Fabbricazione, caratterizzazione ed applicazioni di
transistor elettrochimici organici

Relatore:

Prof. Beatrice Fraboni

Presentata da:

Mattia Bassotti

Correlatori:

Dott. Isacco Gualandi

Dott. Marco Marzocchi

Sessione II

Anno Accademico 2014/2015

*Ad Aniusca e Massimo,
i miei tifosi preferiti.*

Introduzione	1
1 Polimeri conduttivi organici e PEDOT	3
1.1 Polimeri conduttivi e loro drogaggio	3
1.2 PEDOT:PSS	5
1.2.1 Struttura e proprietà del PEDOT	5
1.2.2 Caratteristiche e deposizione del PEDOT:PSS	6
2 Transistor elettrochimici organici (OECTs)	9
2.1 Un modello per l'OECT	9
2.2 Analisi del funzionamento dell'OECT	11
2.2.1 Comportamento statico	11
2.2.2 Comportamento dinamico	13
2.3 PEDOT:PSS come semiconduttore organico negli OECTs	14
3 Gli OECTs nel mondo di oggi	17
3.1 Bioelettronica organica	17
3.2 Applicazioni biologiche	19
3.3 Applicazioni cliniche	19
3.3.1 Registrazione dell'attività cardiaca	19
3.3.2 Registrazione dell'attività cerebrale	20
3.4 Circuiti organici	21
4 Materiali e metodi	23
4.1 Costruzione di un OECT	23
4.2 Apparato strumentale	25
4.3 Misure	25
5 Analisi dati	31
5.1 Influenza dell'ossigeno	32
5.2 Applicazione dell'oro	33
5.3 Ferro	33

5.4 DPPH	36
Conclusioni	39
Bibliografia	41

Introduzione

Nel seguente lavoro vengono trattati i transistor elettrochimici organici, o OECTs, descrivendo la loro costruzione, analizzando il loro funzionamento e presentando alcune loro applicazioni.

Come prima cosa, per giungere al processo di fabbricazione degli OECTs, è opportuno chiarire la natura del dispositivo ed il suo principio di funzionamento. Nel capitolo 1, a tal scopo, si introducono i polimeri conduttivi organici, e si elencano le loro proprietà come semiconduttori organici. In particolare, tra questi, ne viene esposto uno con più dettaglio, il poli-3,4-etilenediossitiotofene, o PEDOT, spesso drogato con l'acido polistirene sulfonato, o PSS. Il prodotto del drogaggio è un polielettrolita complesso (PEC) chiamato PEDOT:PSS. Questo composto è attualmente uno dei protagonisti nel campo della bioelettronica, merito dovuto alle sue buone proprietà come semiconduttore organico, tra cui la stabilità chimica e l'alta conduttività.

La struttura del dispositivo è descritta nel capitolo 2. Essendo un transistor, questo è dotato di tre terminali, chiamati source, drain e gate. Il source ed il drain sono posti agli estremi di un film polimerico chiamato canale; il gate, invece può essere un elettrodo metallico, oppure anch'esso composto da un altro strato di semiconduttore organico. La caratteristica che contraddistingue i transistor come l'OECT è quella di avere il canale ed il gate fisicamente separati: è la soluzione elettrolitica in cui vengono immersi, che quindi è parte integrante del dispositivo, a permettere che le due componenti interagiscano. Nello stesso capitolo è anche analizzato un modello, capace di descrivere le risposte del transistor ai segnali esterni che causano una variazione del drogaggio nel canale. Usando un circuito elettronico ed uno ionico, il modello è in grado di predire il comportamento dell'OECT, che sia quello statico o quello dinamico. Tutto questo si è poi trasportato nel caso in cui il transistor usi il PEDOT:PSS come semiconduttore organico, poiché è quello trattato nei capitoli seguenti.

Le applicazioni in cui gli OECTs sono usati sono diverse, e spaziano su vari settori di ricerca, appartenenti oltre che al mondo della fisica, anche a quello della chimica e della biologia. Si esplica allora, nel capitolo 3, alcune di queste applicazioni. Si presenta prima la bioelettronica organica, ovvero la scienza che permette al mondo fisico, in particolare a quello degli impulsi elettrici, di interfacciarsi con quello della biologia. L'OECT è uno strumento capace di mettere in contatto questi due settori, poiché, alla base del suo funzionamento, risiede la principale proprietà di poter trasformare un circuito elettronico in uno ionico, e viceversa. Questo permette al transistor di poter essere usato, ad esempio, come sensore di sostanze biologiche, nelle applicazioni cliniche e per la realizzazione di circuiti organici.

Avendo concluso i principi teorici alla base dell'OECT, si dà seguito a due capitoli, nei quali

viene esposto il lavoro che è stato svolto in laboratorio. Nel capitolo 4 si parla di come il transistor è stato costruito, indicandone i materiali e gli strumenti usati, nonché le tecniche adoperate per mettere a punto tutti i processi di fabbricazione. A seguire, si presenta l'apparato strumentale usato in laboratorio per l'acquisizione dei dati, quindi, la tipologia di misurazioni effettuate nel corso delle esperienze, che sono poi state utilizzate nell'analisi dati.

Nel capitolo 5 sono esposte alcune analisi dei dati raccolti durante le esperienze. Si vogliono dapprima chiarire alcuni aspetti sperimentali, che sono emersi nel corso delle prove, come l'influenza dell'ossigeno e la difficoltà di stabilizzazione della corrente di canale. Rispettivamente, il primo tende ad ossidare il film polimerico con cui viene a contatto, causando un drift della corrente di canale, mentre il secondo è dovuto alla mancanza di uniformità nella variazione del drogaggio del semiconduttore organico. Vengono esposte allora le soluzioni messe a punto per rimediare a questi aspetti, illustrando le differenze, nelle misure raccolte, in seguito alla loro attuazione. Si è poi fatto uso dell'OECT come sensore di analiti ossidanti. Dopo aver calibrato il dispositivo nel caso del ferro, scelto come analita modello, si è determinata una retta di calibrazione di un OECT come sensore di 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl, o DPPH, una sostanza spesso usata per simulare i radicali liberi. Per entrambi gli analiti, si sono forniti i parametri della sensitivity e del limit-of-detection, previa analisi del tipo di range di lavoro adottato dal transistor.

Polimeri conduttivi organici e PEDOT

Con *polimero* si intende una molecola di massa molecolare relativamente alta, la cui struttura è composta dalla ripetizione multipla di unità derivanti da molecole di massa molecolare relativamente bassa[11]. Il processo tramite cui si sintetizzano i polimeri è detto *polimerizzazione*. Il polimero che si viene a creare può essere assimilato ad una catena, i cui anelli sono appunto i monomeri. Il tipo di legame covalente che unisce i vari monomeri sono vari e dipendono dalla natura del monomero stesso, nonché dal tipo di polimero che si vuol creare. Infatti, come si vedrà nel caso del PEDOT, i legami tra i monomeri possono determinare alcune delle proprietà possedute dalla macromolecola che compongono. Ora, se i monomeri sono molecole *organiche*, cioè contengono almeno un carbonio, il polimero sarà detto organico¹. Invece, per essere definito *conduttivo*, deve essere in grado di condurre la corrente elettrica.

1.1 Polimeri conduttivi e loro drogaggio

Se i legami che costituiscono la catena polimerica sono tra atomi di carbonio, possono presentarsi tre tipi di ibridazione [15]. Sebbene il carbonio abbia una configurazione elettronica $1s^2 2s^2 2p^2$, il fenomeno dell'ibridazione tra gli orbitali di tipo $2s$ e quelli di tipo $2p$ gli permette di effettuare fino a 4 legami singoli. Nei polimeri detti *saturi* l'ibridazione dei carboni è di tipo sp^3 , ciò vuol dire che l'orbitale $2s$ si mescola con tutti i tre orbitali della subshell $2p$ per dar luogo a 4 orbitali ibridi capaci di formare legami σ . La natura del legame σ comporta un'energia di gap, tra la banda di conduzione e quella di valenza, che permette di definire i polimeri saturi come degli isolanti. Quel che interessa maggiormente ai fini delle trattazioni seguenti sono invece i polimeri detti *coniugati*. In quest'ultimi, a differenza degli isolanti, i carboni responsabili dei legami tra i monomeri hanno una ibridazione sp^2 o sp . Di conseguenza, per il caso sp^2 ad esempio, l'orbitale di tipo $2s$ si mescola soltanto con 2 orbitali di tipo $2p$, lasciandone uno inalterato, che si dispone perpendicolarmente all'asse della molecola e dà luogo ad un legame π con lo stesso tipo di orbitale degli atomi accanto. Perciò ora, affianco ai due legami σ se ne può trovare un terzo di tipo π . In un polimero coniugato, i legami π tra i vari monomeri si sovrappongono dando origine ad un sistema che si dispone lungo la *backbone* della molecola. Ciò spiega l'abbassamento dell'energia di

¹Esempi di polimeri organici che si possono trovare in natura sono la cellulosa, le proteine e gli acidi nucleici; composti rispettivamente da monomeri di D-glucosio, amminoacidi e nucleotidi.

gap che si riscontra in questo tipo di polimeri, che quindi non possono più essere paragonati agli isolanti, in quanto le loro caratteristiche li avvicinano maggiormente ai semiconduttori.

A causa delle loro proprietà, i semiconduttori sono sempre descritti come materiali con caratteristiche intermedie tra quelle dei conduttori e degli isolanti [16]. Come si vede in figura 1.1, negli isolanti l'energia di gap è relativamente alta, il che impedisce agli elettroni di passare dalla banda di valenza a quella di conduzione, da cui la non conducibilità di questo tipo di materiali. Al contrario, nei metalli le bande di conduzione e di valenza sono sovrapposte. Ciò permette agli elettroni di passare liberamente tra le due bande facendo sì che il materiale conduca. La peculiarità dei materiali semiconduttori è quella di non avere le due bande sovrapposte, bensì separate da un gap più piccolo di quello degli isolanti. La minore ampiezza della banda di gap permette che, a temperature maggiori dello 0 K, alcuni elettroni possano comunque passare dalla banda di valenza a quella di conduzione, lasciando nella prima delle lacune. Gli elettroni nella banda di conduzione e le lacune in quella di valenza sono responsabili della conducibilità del materiale.

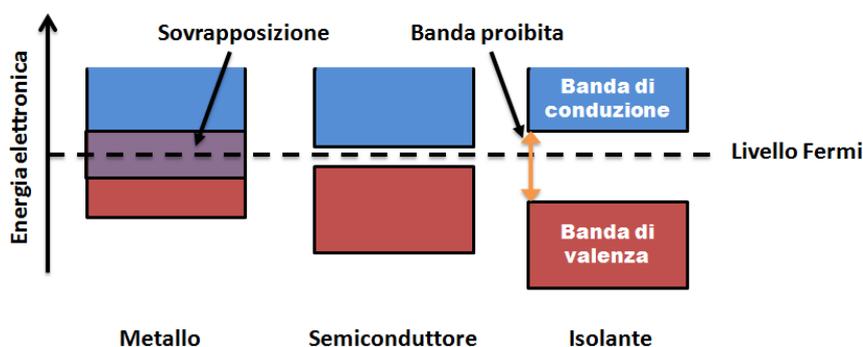


Figura 1.1. Energia di gap in isolanti, semiconduttori e conduttori.

L'aspetto più interessante che contraddistingue i materiali semiconduttori da tutti gli altri, e ne determina il loro largo impiego, è il fatto che possono essere drogati. Per i semiconduttori inorganici, l'operazione di drogaggio consiste nell'iniettare impurezze nel materiale per far in modo che questo aumenti gli elettroni nella propria banda di conduzione o le lacune in quella di valenza e, in ogni caso, la sua conducibilità (nel primo caso le impurezze sono atomi detti di tipo n , nel secondo di tipo p). Per quanto riguarda i semiconduttori organici, il processo di drogaggio può avvenire tramite più metodi. Ne descriviamo alcuni [3]:

Drogaggio chimico Avviene tramite reazioni di tipo redox tra il polimero da drogare e la specie drogante, in caso di ossidazione il drogaggio è di tipo p , in caso di riduzione è di tipo n . Questo drogaggio però porta alla formazione di un materiale non omogeneo.

Drogaggio elettrochimico Un elettrodo viene polarizzato così da produrre un flusso di ioni verso (o proveniente da) il polimero da drogare che tende a mantenere la neutralità nel polimero stesso. La differenza di potenziale applicata all'elettrodo determina il livello del drogaggio.

Fotodrogaggio Il polimero viene ossidato e ridotto tramite fotoassorbimento e conseguente separazione di cariche, in modo così da produrre coppie elettrone-lacuna e quindi portatori liberi.

Iniezione di carica Gli elettroni e le lacune vengono iniettati tramite un contatto metallico, ottenendo uno stato di ossidazione o riduzione del polimero. Non necessita di alcun controione, a differenza dei drogaggi chimici o elettrochimici.

La scoperta che questi semiconduttori organici possano essere trattati per raggiungere livelli di conducibilità paragonabili a quelli di un metallo risale al 1977 ed è attribuita ai professori Alan J. Heeger, Alan J. McDiarm e Hideki Shirakawa [17]. In particolare, essi studiarono il più semplice polimero conduttore, il poliacetilene (PA), visibile in figura 1.2, già sintetizzato in laboratorio negli anni '50 da Giulio Natta *et al.*, ma ritenuto per molti anni di scarso interesse poiché, a prescindere dal metodo di polimerizzazione, veniva ottenuto come polvere nera infusibile, insolubile ed instabile in aria. Soltanto grazie ai lavori di Shirakawa ci si accorse che, se esposto a vapori di bromo e iodio e trattamenti con pentafluoruro di arsenico, il PA assumeva nuove proprietà elettroniche. Più precisamente, la sua conducibilità poteva variare da 10^3 S/m a 10^{11} S/m, ciò significa che il polimero era in grado di assumere, in base al trattamento impiegato, la conducibilità di un isolante, di un semiconduttore o di un metallo.

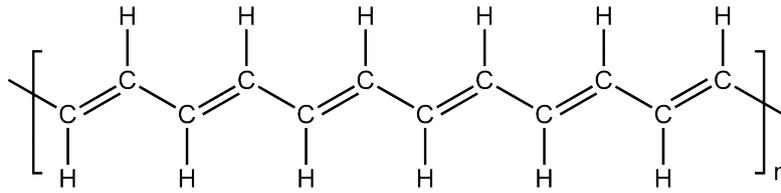


Figura 1.2. Struttura chimica del Poliacetilene.

Queste scoperte ed i conseguenti studi sui meccanismi che regolano tale fenomeno, determinarono lo sviluppo dei cosiddetti “metalli sintetici” denominati *polimeri intrinsecamente conduttori* (ICPs), nonché l’attribuzione del premio Nobel per la chimica ai tre scienziati nel 2000. A partire dagli anni '80, per le loro ottime proprietà di processabilità, leggerezza e versatilità in aggiunta a quelle elettroniche descritte, furono sintetizzati diversi ICPs; per citarne alcuni: il poliparafenilene (PPP), il poliparafenilensolfuro (PPS), il poliparafenilenvinilene (PPV), la polianilina (PANI), il polipirrolo (PPy), il politiofene (PT), il poliisotianafene (PITN) ed il polietilenediossitiófene (PEDOT).

1.2 PEDOT:PSS

1.2.1 Struttura e proprietà del PEDOT

La figura 1.3 mostra la struttura del poli(3,4-etilenediossitiófene), o PEDOT, polimero ottenuto dalla polimerizzazione di molecole di 3,4-etilenediossitiófene, o EDOT, che ne costituiscono i monomeri.

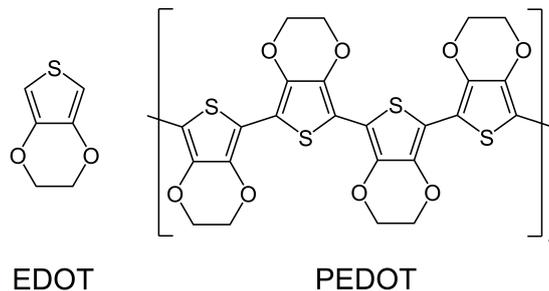


Figura 1.3. Struttura chimica del PEDOT e del EDOT.

Si elencano ora le principali proprietà che contraddistinguono questo ICP e lo rendono ad oggi uno dei più usati [1].

Alta conduttività Come un buon ICP, il PEDOT è caratterizzato da una band gap di circa 1.5 – 1.6 eV che può scendere al di sotto dell'eV se sottoposto a drogaggio. Ciò comporta una elevata conducibilità elettrica, di circa 550 S/cm.

Reversibilità dello stato di drogaggio Il PEDOT ha la capacità di poter tornare allo stato iniziale dopo aver subito un drogaggio e di essere drogato nuovamente. Inoltre il PEDOT, normalmente blu scuro ed opaco, se drogato diviene blu chiaro e trasparente: è questo cambio di colore ed opacità a renderlo sfruttabile in alcuni apparati ottici.

Regolarità della struttura Essendo composto da catene di lunghezza ridotta del gruppo alcossilico, il PEDOT ha nello spazio una struttura regolare.

Stabilità Il PEDOT presenta un'ottima stabilità termica e chimica e le sue proprietà inerenti la conducibilità elettrica sembrano rimanere pressoché invariate nello scorrere del tempo.

Stabilità elettrochimica Film di PEDOT sintetizzati elettrochimicamente presentano non solo bassi potenziali di riduzione e ossidazione, ma anche un'eccellente stabilità nel loro stato drogato.

1.2.2 Caratteristiche e deposizione del PEDOT:PSS

Seppur dotato delle proprietà elencate nel paragrafo precedente, il PEDOT è però un polimero insolubile in acqua, il che complica notevolmente il processo di deposizione di questo materiale per ottenere film sottili e uniformi. Per rimediare a questo problema si giunse alla sintesi di un polielettrolita complesso (PEC), formato dal PEDOT con l'acido polistirene sulfonato (PSS), chiamato PEDOT:PSS, nella forma di dispersione stabile e visibile in figura 1.4. Il PSS è un polianione, che ha il compito di drogare il PEDOT e di compensarne le lacune nella backbone con le sue cariche negative. Così facendo, le corte catene di PEDOT si allineano alle più lunghe catene di PSS: il PEDOT ha ora una disposizione spaziale tipica di una catena cationica, nella quale può scorrere corrente tramite il trasporto di lacune.

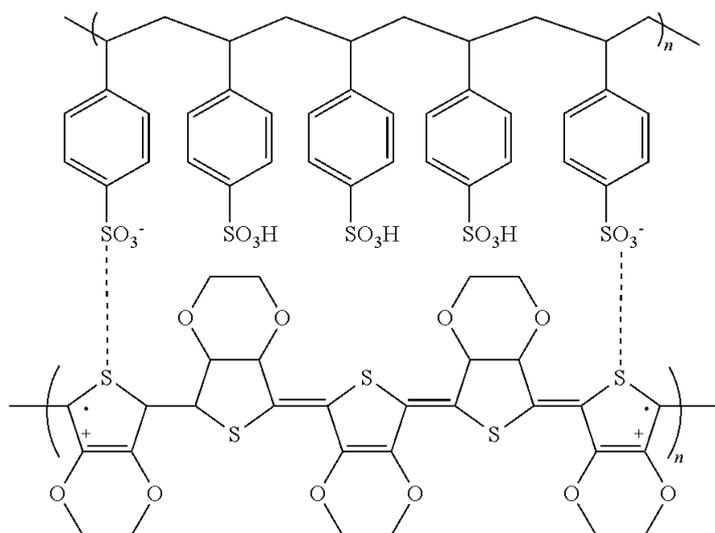


Figura 1.4. Il polielettrolita complesso PEDOT:PSS formato dall'interazione coulombiana tra le lacune del PEDOT e le cariche negative scoperte del PSS.

Il PEDOT:PSS assume a questo punto, oltre la solubilità in acqua, una maggiore conduttività, per dei valori compresi generalmente tra 100 e 1000 S/cm, mantenendo comunque una buona stabilità. Altre proprietà relative all'uso del PSS da citare, sono: la trasparenza, un buon filmforming e l'ampia disponibilità commerciale.

Si discutono brevemente, a questo punto, le principali tecniche di deposizione del PEDOT:PSS [2]. Innanzitutto è utile differenziare due modalità diffuse di deposizione: la tecnica di *coating*, e quella di *printing*. Come si evince dai nomi stessi, la prima consiste nel ricoprire tutta l'area disponibile nel substrato, mentre tramite la seconda si stampa uno strato preformato, con precisa forma e dimensione, di soluzione (chiamata inchiostro) sul substrato. Avendo come criteri di scelta la viscosità della soluzione usata, la forma, l'omogeneità e l'aderenza del substrato che si vuol creare, lo spreco di soluzione e la velocità del processo, si può determinare, tra le tante, la migliore tecnica di deposizione da usare. Alcune di queste tecniche vengono ora descritte.

Spin coating Si deposita una quantità di inchiostro liquido sul substrato che sia sufficiente a ricoprirlo tutto, quindi si specificano allo spin coater la velocità angolare e l'accelerazione scelta per lo spinning. In base a questi parametri si regola lo spessore del film sul substrato, che rimane entro i $100\mu\text{m}$, ed è calcolabile con una relazione del tipo: $d = k\omega^\alpha$, in cui ω è la velocità angolare di spinning, k ed α sono costanti che dipendono dal solvente e dal substrato scelti. Come si nota in figura 1.5, la soluzione in eccesso viene rimossa a causa della rotazione. Quel che si ottiene tramite lo spin coating è un film omogeneo su ampie aree (anche fino a circa 30cm^2) ed altamente riproducibile, infatti le sue principali caratteristiche sono determinate dai parametri scelti per lo spinning e dal tipo di soluzione usata, piuttosto che dalla quantità di inchiostro inizialmente depositata. A causa del principio di funzionamento di questa tecnica è inevitabile che un certo quantitativo di soluzione vada sprecato. Questo non è però causa di problemi, almeno in un laboratorio, poiché per il processo si richiede una piccola quantità di inchiostro.

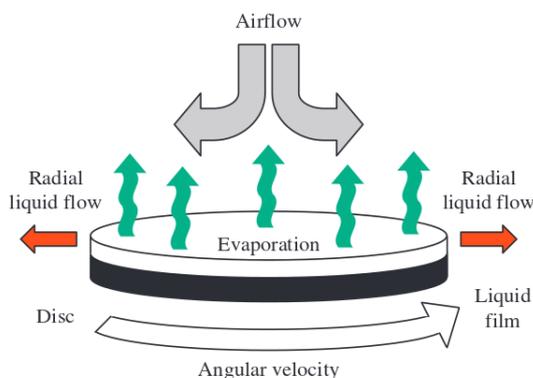


Figura 1.5. Nel processo di spin coating, sono molteplici i fattori che determinano lo spessore finale del film: oltre all'espulsione della soluzione per via della forza centrifuga, intervengono l'evaporazione del solvente, il cambio di viscosità, la formazione di aggregati ed altri ancora [2].

Ink-jet printing Con questa tecnica si rimedia allo spreco di soluzione, a costo, però, di dover porre adeguati accorgimenti durante la preparazione della stessa. Questo perché l'ink-jet printing consiste nell'iniezione dell'inchiostro sul substrato accelerando delle goccioline di soluzione tramite un campo elettrico, come si nota in figura 1.6. Per poterle accelerare, queste devono essere elettricamente cariche. Mentre, per formarle, si usa un ago, oppure, si riscalda la soluzione, che quindi deve godere di un'alta tensione superficiale e di una bassa viscosità.

Lo spessore del film che si viene a creare può variare da 1 a $500\mu\text{m}$ mentre la risoluzione laterale è di circa 20 micron: La tecnica è quindi vantaggiosa se si vogliono creare substrati con aree attive relativamente piccole o complesse.

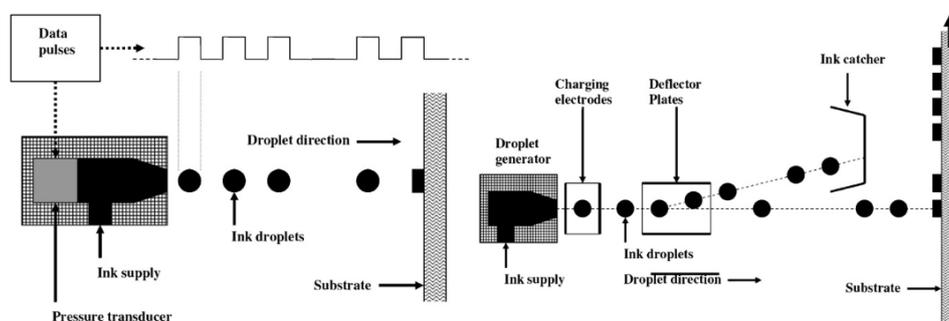


Figura 1.6. A sinistra: con una certa frequenza un impulso genera goccioline, le quali si depositano sul substrato. A destra: le goccioline vengono generate continuamente, ma alcune vengono deflesse e catturate, le altre raggiungono il substrato [2].

Elettrodeposizione A differenza delle prime due tecniche descritte, l'elettrodeposizione ha una natura differente. In situ, cioè direttamente su di un substrato conduttore, si polimerizza l'EDOT con il PSS drogante. Per far questo, si lavora in una soluzione elettrolitica acquosa, contenente EDOT e PSS nelle giuste quantità. La deposizione avviene applicando una differenza di potenziale di pochi volt, costante o variabile, tra due elettrodi: uno che realizza il substrato e l'altro, il contro elettrodo, che polarizza la soluzione. L'elettrodeposizione richiede, però, che lo strato su cui si depositi il PEDOT:PSS sia conduttivo anche se varie applicazioni, come la realizzazione degli OECTs, necessitano invece che questo sia isolante. Una soluzione è quindi quella di effettuare l'elettrodeposizione su di uno strato di PEDOT:PSS già depositato per mezzo di altre tecniche. Ciò può rivelarsi utile, ad esempio, se si vuole funzionalizzare il PEDOT:PSS con altre sostanze, come il ferrocene.

Una frequente strategia usata per migliorare l'adesione del PEDOT:PSS al substrato, che vale la pena di citare, è quella di aggiungere alla dispersione acquosa del PEC il reticolante 3-glicidossipropiltrimetossisilano, o GOPS. Nel tempo, infatti, il PEDOT:PSS ha delle probabilità di erodersi a contatto con l'acqua, a causa della sua idrofilicità, cosa che non succede con il GOPS. Il GOPS è capace di aumentare il numero dei legami chimici tra le particelle di PEDOT:PSS, rallentando notevolmente il processo di delaminazione del film polimerico.

Transistor elettrochimici organici (OEECTs)

I transistor elettrochimici organici, o OEECTs, appartengono alla classe dei transistor con gate elettrolitico, o EGTs [4]. Nello stesso gruppo si trovano i transistor con gate elettrolitico ad effetto di campo, o EGOFETs. La loro differenza risiede nella modalità con cui l'elettrolita si interfaccia con il gate: negli EGOFETs gli ioni dell'elettrolita creano un doppio strato elettrico con le cariche del canale, mentre, negli OEECTs, gli ioni dell'elettrolita possono penetrare nel materiale organico, interagendo con l'intero volume del canale [4]. Quest'ultima caratteristica permette agli OEECTs di generare grandi amplificazioni, anche qualora si lavori con differenze di potenziale inferiori al Volt. Tutti gli EGTs, invece, data la loro natura, possono essere impiegati in ambienti acquosi, permettendogli di aver accesso ad un gran numero di applicazioni, specialmente di natura biologica [4], come vedremo nel capitolo seguente.

2.1 Un modello per l'OEECT

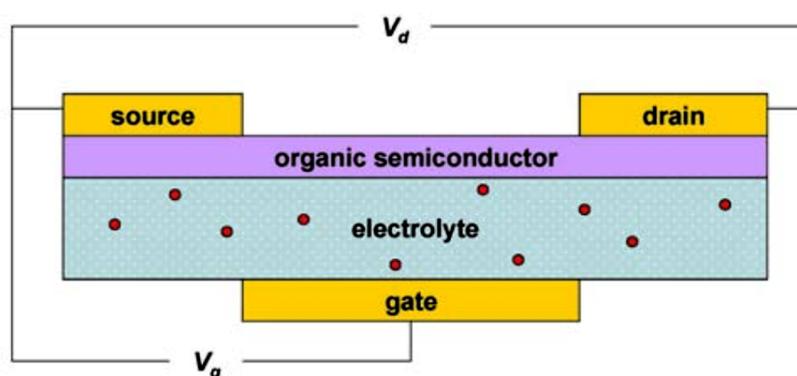


Figura 2.1. Struttura di un OEECT: V_d è la differenza di potenziale tra i terminali di drain e source, V_g è invece quella applicata al terminale di gate [4].

Il transistor elettrochimico organico, visibile in figura 2.1, è un dispositivo composto da 3 terminali chiamati *source*, *drain* e *gate*. I terminali di *source* e *drain* sono connessi da uno strato di materiale organico conduttivo che prende il nome di *canale*. Il *gate*, su cui è posto il terzo terminale,

può essere formato da un altro strato di materiale organico conduttivo oppure da un elettrodo metallico. Parte essenziale ed integrante del transistor è l'elettrolita (solido, liquido o gel), che pone in contatto canale e gate, altrimenti separati.

Per capire il funzionamento degli OECTs, si faccia riferimento sempre alla figura 2.1. Quella che segue è la trattazione riguardante la modalità di funzionamento a *svuotamento* del canale del transistor, poiché di maggior interesse nei successivi capitoli rispetto alla seconda modalità, ad *arricchimento* del canale, comunque analoga alla prima. Si considerano inoltre materiali organici conduttivi *p-doped*, in cui sono le lacune ad essere responsabili del trasporto di corrente, poiché questo è il caso del PEDOT:PSS. Per lavorare con il transistor raffigurato abbiamo bisogno di una differenza di potenziale V_d applicata ai terminali di drain e di source (per convenzione posto a terra) e di un'altra, V_g , applicata al terminale di gate, con riferimento a terra. Poniamo V_g a zero; se si applica una V_d positiva, le lacune nel canale inizieranno a scorrere dal drain al source, generando una corrente I_d nel canale. Se ora accendiamo la V_g con un valore positivo, i cationi dell'elettrolita vengono allontanati dal gate in direzione del canale, nel quale interagiscono in maniera diretta con il semiconduttore organico, causando un'alterazione del livello di drogaggio dello stesso ed una conseguente diminuzione della I_d .

Al fine di dare un aspetto quantitativo, occorre creare un modello fisico del transistor che ci spieghi in che misura la I_d sia funzione della V_g . Nella trattazione che segue si descrive il modello elaborato da D.A. Bernards e G.G. Malliaras [6]. Tale modello è più facilmente comprensibile se pensato come l'unione di un modello elettronico ed uno ionico. Il primo ha il compito di descrivere il trasporto di lacune che avviene nel canale, mentre il secondo illustra il trasporto degli ioni carichi nell'elettrolita [6].

Modello elettronico Il trasporto di lacune nel canale è regolato essenzialmente dalla legge di Ohm:

$$J = \sigma E, \quad (2.1)$$

che esprime la densità di corrente J in funzione del campo elettrico E applicato tramite la costante σ , detta conducibilità elettrica del materiale. Tale legge si può esplicitare come:

$$J(x) = q\mu p(x) \frac{dV_d(x)}{dx}, \quad (2.2)$$

in cui si è indicata con μ la mobilità delle lacune e con $p(x)$ la loro concentrazione nel semiconduttore, mentre x è la coordinata relativa all'asse su cui è posto longitudinalmente il canale. La migrazione dei cationi nel film polimerico è un processo che mantiene la neutralità dello stesso e contemporaneamente ne diminuisce il drogaggio, semplicemente perché ogni catione che si aggiunge bilancia la carica di una lacuna estratta dall'elettrodo di source. In questa maniera, il numero di lacune, e di conseguenza il drogaggio, diminuisce, ma l'elettroneutralità del materiale è garantita. L'espressione che descrive questo processo è

$$p = p_0 \left(1 - \frac{Q}{qp_0v}\right), \quad (2.3)$$

dove con p_0 è indicata la concentrazione di lacune per $V_g = 0$, v è il volume del semiconduttore e Q è la carica elettrica dei cationi iniettati nel film polimerico. Come ci si aspetta, all'aumentare di Q , p diminuisce. Questo risultato, però, è frutto di alcune approssimazioni: seppur piccola, non si è tenuto conto dell'influenza che hanno gli anioni dell'elettrolita nel processo e si è assunta uniformità nel film polimerico lungo il suo spessore.

Modello ionico Per descrivere il trasporto ionico attraverso l'elettrolita si può far uso di una resistenza R che fornisce la conduttività dell'elettrolita, in serie ad una capacità C , che

rappresenta la polarizzazione presente ai lati film-elettrolita del canale ed elettrodo-elettrolita del gate. Questo semplice circuito è associato ad una legge esponenziale che descrive la carica Q accumulata nel condensatore al tempo t :

$$Q(t) = Q_S(1 - e^{-t/\tau}) \quad (2.4)$$

in cui Q_S è la massima carica accumulabile mentre la costante di tempo τ è pari al prodotto RC .

2.2 Analisi del funzionamento dell'OECT

Per comprendere le risposte che il transistor fornisce, occorre descrivere il suo comportamento in base alle diverse configurazioni di lavoro che si possono impostare settando differientemente i due input principali: V_d e V_g . Se si tiene costante V_g e si osserva la I_d in funzione di V_d , quello che si analizza è il comportamento statico del transistor; mentre se si tiene fissa V_d e si osserva la I_d nel tempo, con V_g nella forma di onda quadra, si analizza il comportamento dinamico del transistor.

2.2.1 Comportamento statico

La curva che esibisce il comportamento statico del transistor è detta curva caratteristica. Un esempio è visibile in figura 2.2.

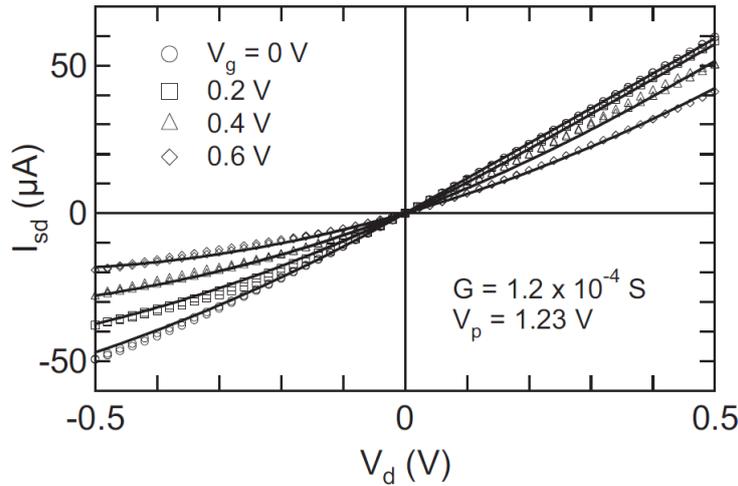


Figura 2.2. Curve caratteristiche al variare di V_g e per V_d da $-0.5V$ a $0.5V$. Si è usata una soluzione elettrolitica di NaCl ed un canale lungo 5mm e largo 6mm [6].

Per spiegare la curva caratteristica è necessario conoscere la concentrazione di lacune $p(x)$ dell'equazione (2.3). Per farlo, si riprende la (2.4) e si scrive la carica $Q(x)$ presente nel tratto compreso tra x e $x + dx$, tenendo conto che $V = Q/C$ e facendo riferimento alla figura 2.3, come

$$Q(x) = cW dx(V_g - V(x)), \quad (2.5)$$

nella quale è stata indicata con c la capacità per unità di area. Combinando ora le (2.2),(2.3) e (2.5), si ottiene

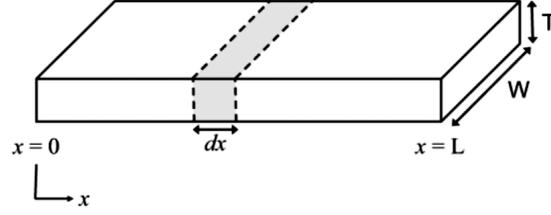


Figura 2.3. Rappresentazione spaziale di un OECT [6].

$$J(x) = q\mu p_0 \left(1 - \frac{V_g - V(x)}{V_p}\right) \frac{dV(x)}{dx}, \quad (2.6)$$

dove è stata introdotta la tensione di pinch-off $V_p = qp_0T/c$. L'equazione (2.6) riesce a descrivere il comportamento statico del transistor e può essere studiata in più regimi.

$V_d > 0$; $V_d < V_g$ E' il caso in cui il processo di de-doping si verifica con buona uniformità lungo tutto il canale, cioè da $x = 0$, dove è posto il source, fino ad $x = L$, dove è posto il drain. L'equazione differenziale (2.6) è quindi risolvibile integrando tra questi due estremi, e sapendo che $V(0) = 0$, poiché il contatto di source è posto a massa. Si ottiene

$$I_d = G \left(1 - \frac{V_g - V_d/2}{V_p}\right) V_d, \quad (2.7)$$

nella quale $G = q\mu p_0 WT/L$ è la conduttanza del film polimerico.

$V_d > 0$; $V_d > V_g$ In questo regime il de-doping può avvenire soltanto nei punti in cui $V(x) < V_g$. L'equazione (2.6) si risolve allora come

$$I_d = G \left(V_d - \frac{V_g^2}{2V_p}\right), \quad (2.8)$$

in cui viene evidenziata la linearità presente tra la corrente I_d e V_d .

$V_d < 0$ Se si inverte la polarità del canale diventa possibile svuotare completamente le porzioni di semiconduttore nelle quali la densità di cationi iniettati eguaglia quella del materiale drogante. Se ciò accade, si dice che il transistor è entrato in saturazione. La regione di saturazione è matematicamente ben definita dalla condizione $V_g - V_d \geq V_p$, dove il valore critico di saturazione è scritto come $V_{dSAT} = V_g - V_p$. Indagando più a fondo, al diminuire di V_d al di sotto di V_{dSAT} , lo svuotamento del canale inizia a manifestarsi in prossimità del terminale di drain, estendendosi poi, lungo il semiconduttore, in direzione del terminale di source. In altre parole, si diffonde lungo il semiconduttore la cosiddetta *depletion region*. La risposta del transistor nella regione di saturazione dipende in maniera significativa dalla lunghezza del canale: più questo è esteso, minore è la dipendenza di I_d da V_d . Nel limite per distanza tra source e drain molto grande la saturazione è descritta dalla seguente formula:

$$I_d = -\frac{GV_{dSAT}^2}{2V_p}. \quad (2.9)$$

2.2.2 Comportamento dinamico

Come già citato in precedenza, con lo studio del comportamento dinamico dell'OECT si vuole mettere in risalto la risposta del dispositivo a repentine variazioni di V_g , da 0 ad un valore costante, tenendo fissa V_d . Ciò che si ottiene è un grafico analogo a quello riportato in figura 2.4.

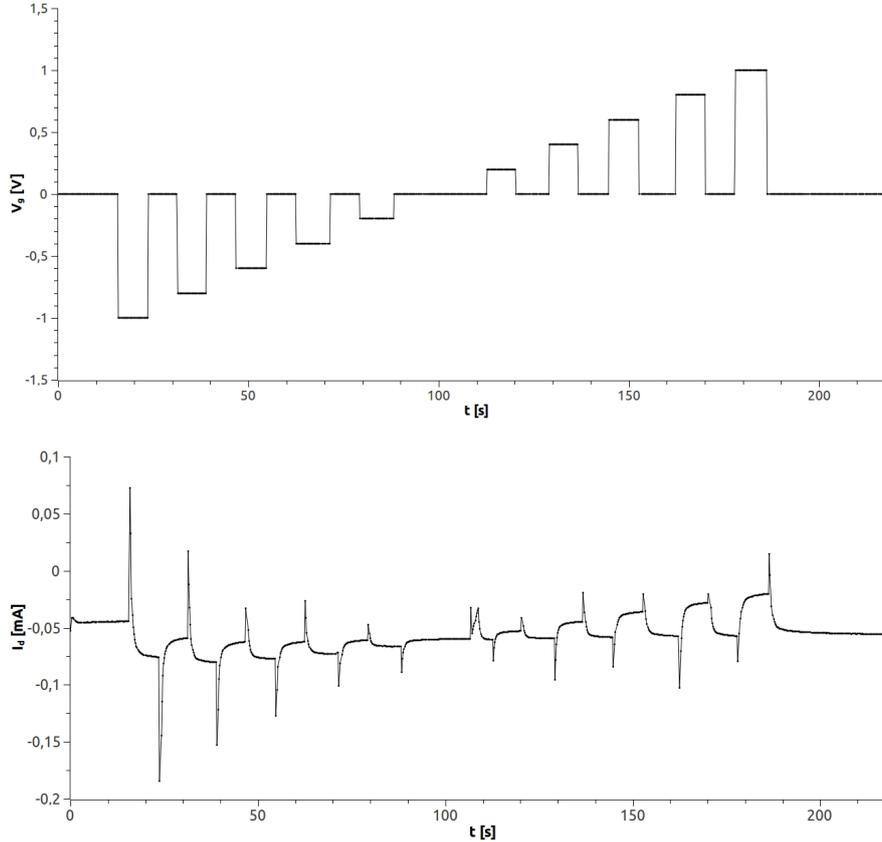


Figura 2.4. Comportamento dinamico di un OECT con canale e gate di PEDOT:PSS, in una soluzione elettrolitica di PBS 0.1M, ad un valore di V_d fissato a 0.5V. In alto è graficata la V_g applicata, che prende valori da -1 ad 1V con intervalli di 0.2V; in basso è rappresentata la I_d , in cui si può notare il suo particolare andamento del tipo spike-and-recovery.

Anche soltanto qualitativamente, questo tipo di grafici può fornire alcune delle caratteristiche dell'OECT che stiamo usando. La risposta dinamica della I_d in corrispondenza di un aumento della V_g è conseguenza, a livello microscopico, di due principali effetti, quali l'iniezione di un catione dall'elettrolita nel film polimerico e l'estrazione dal source di una lacuna. Questi effetti possono dar luogo a due modalità con cui la risposta del transistor si può riflettere. Il decadimento della I_d nel tempo può infatti essere del tipo spike-and-recovery, oppure, di tipo monotono. Il primo caso si manifesta quando il tempo con cui le lacune vengono estratte è relativamente breve rispetto a quello con il quale vengono iniettati i cationi. E' quindi quest'ultimo processo a determinare il tipo di risposta del transistor. Viceversa, nel caso di decadimento monotono, l'effetto trascurabile è l'iniezione di cationi, rispetto all'estrazione delle lacune, che avviene ad una (relativamente) bassa frequenza.

Per approfondire questo interessante aspetto, emergente dal comportamento dinamico del

transistor, è utile introdurre le due costanti di tempo, τ_i e τ_e , relative, rispettivamente, ai processi di trasporto ionico ed elettronico, di cui ne caratterizzano i tempi con i quali avvengono. Il loro rapporto è quindi la quantità che ci informa su quale sia il tipo di decadimento adottato dal transistor, ed è interessante sapere che

$$\frac{\tau_e}{\tau_i} \sim \frac{lL^2}{\mu V_d}. \quad (2.10)$$

Il comportamento del transistor è quindi determinabile da parametri di costruzione, come la distanza tra canale ed elettrodo di gate l e la lunghezza del canale L , in aggiunta alla polarizzazione dei contatti di source e drain[6].

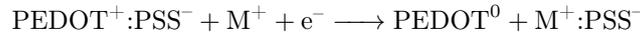
2.3 PEDOT:PSS come semiconduttore organico negli OECTs

Attualmente, un largo impiego degli OECTs prevede che nella loro realizzazione si usi il PEDOT:PSS come semiconduttore organico per la costruzione del canale ed, eventualmente, del gate. Questo materiale è commercializzato in sospensione acquosa, nello stato *p-doped*. I motivi che rendono la scelta del PEDOT conveniente rispetto ad altre sostanze organiche sono stati discussi nel capitolo 1; riassumendo, il PEDOT offre dei vantaggi come la stabilità ambientale, la capacità di lavorare in ampi range di pH e il fatto di essere elettrochimicamente attivo. Prima di procedere è utile fornire alcuni parametri, citati in precedenza, che caratterizzano i semiconduttori organici di PEDOT:PSS. Quelli che si forniscono in tabella 2.1 sono i più comuni intervalli in cui possono variare queste grandezze[6].

Tabella 2.1. Principali parametri del PEDOT:PSS.

Conduttività [Scm^{-1}]	$20 \div 100$
Tensione di pinch-off [V]	$0.5 \div 2$
Capacità per unità di area [μFcm^{-2}]	$10 \div 40$
Densità di lacune [cm^{-3}]	$10^{19} \div 10^{20}$
Mobilità delle lacune [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	$10^{-2} \div 10^{-3}$

In un film di PEDOT:PSS le cariche positive associate alle lacune del PEDOT⁺ sono compensate dalle cariche negative degli ioni sulfonato SO₃⁻ del PSS⁻. Come concluso dalle analisi precedenti, nel suo stato imperturbato il film polimerico è nello stato on, capace di trasmettere la massima corrente di canale, dipendente dalla polarizzazione dei contatti di source e drain. In seguito all'applicazione di una tensione positiva al gate, il transistor tende al suo stato off a causa dei cationi dell'elettrolita iniettati nel canale. Ciò che accade è ben descritto dalla seguente reazione elettrochimica:



in cui M⁺ è il catione dell'elettrolita, mentre l'elettrone è quello proveniente dall'elettrodo di source. L'arrivo del catione nel canale tende a disaccoppiare i due polimeri; quindi, il PEDOT, prima nella sua forma ossidata ed altamente conduttiva di PEDOT⁺ muta nel stato neutro e meno conduttivo di PEDOT⁰, assorbendo un elettrone dal source, mentre gli ioni sulfonato SO₃⁻ del drogante si legano al catione M⁺ generando M⁺:PSS⁻, poiché le catene di PSS sono troppo lunghe per poter uscire fuori dal film polimerico. La reversibilità della reazione permette al canale di poter tornare al suo stato originario, nel caso in cui la tensione di gate venga spenta. Ciò comporta, infatti, il ritorno dei cationi dal semiconduttore all'elettrolita e, di conseguenza, l'ossidazione del PEDOT. A questo punto viene recuperata la conducibilità iniziale del film, che quindi ha la possibilità di subire nuovamente il processo [5].

Il livello di ossidazione del PEDOT, permette al canale di variare la conducibilità fino a circa 5 ordini di grandezza [6]. Ciò implica un'alta sensibilità, da parte del gate, nel controllo della corrente di canale. Questa qualità permette a dispositivi come l'OECT di essere abili sensori, capaci di rilevare anche minime quantità della sostanza di cui vogliamo sapere la concentrazione. Inoltre, è proprio la capacità di questi dispositivi di trasdurre un segnale ionico in uno elettronico a renderli adeguati all'utilizzo in numerose applicazioni, di ambito biologico e non solo [5].

Gli OEETs nel mondo di oggi

I transistor elettrochimici organici sono un particolare esempio, assieme ai transistor organici ad effetto di campo a gate elettrolitico (EGOFET), di transistor a gate elettrolitico, o EGTs; sono cioè contraddistinti dall'aver l'elettrolita come parte integrante del dispositivo. Questo conferisce agli EGTs il notevole vantaggio di avere un'elevata compatibilità con gli ambienti acquosi, tra cui quelli biologici. La differenza tra gli OEETs e gli EGOFETs ricade principalmente sulla modalità con cui l'elettrolita interagisce col canale. Mentre negli EGOFETs gli ioni dell'elettrolita danno luogo ad un doppio strato elettrico con le cariche del canale, negli OEETs questi possono penetrare direttamente il cosiddetto *bulk* del film polimerico. A causa di questa differenza, gli EGOFETs possono vantare una maggiore rapidità nei tempi di reazione, ma una minore capacità di amplificazione rispetto agli OEETs.

3.1 Bioelettronica organica

Lo studio degli OEETs è immerso nel giovane e crescente settore della *bioelettronica organica*. Come descritto dal nome stesso, questa nuova area di ricerca tende a portare la ben conosciuta bioelettronica verso nuove sfide. L'innovazione consiste nell'abbattere alcuni limiti di questa tecnologia, legati, ad esempio, all'uso di dispositivi non biocompatibili per la comunicazione col mondo biologico, usando i semiconduttori organici. Tutto diventa più chiaro se si fa riferimento alla figura 3.1, in cui è messa in evidenza la differenza tra un semiconduttore organico, silicio, ed uno organico, PEDOT, in contatto con un elettrolita, e drogati, rispettivamente, con atomi di boro e molecole di PSS, dei droganti di tipo *p*. Lo stesso ione dell'elettrolita è rappresentato nei due schemi, che hanno una diversa scala. Il semiconduttore inorganico è un cristallo di silicio, in cui ogni atomo è legato ad altri quattro tramite altrettanti legami covalenti. Nel polimero coniugato, invece, sono presenti dei blocchi di macromolecole, legati tra loro da legami deboli, come le interazioni di van der Waals.

Nella differenza tra le tipologie (e quindi tra le intensità) dei legami nei due tipi di semiconduttori, risiedono tutte le caratteristiche che avvantaggiano quelli organici a discapito di quelli inorganici, almeno per gli usi relativi alla bioelettronica. Di seguito, una loro descrizione [8].

Corpo flessibile Come prima cosa, la debolezza del legame di van der Waals permette ai polimeri coniugati come il PEDOT:PSS di avere una struttura riarrangiabile, dando potenzialmente luogo ad una moltitudine di possibilità di configurazioni chimiche. Di conseguenza, è possibile

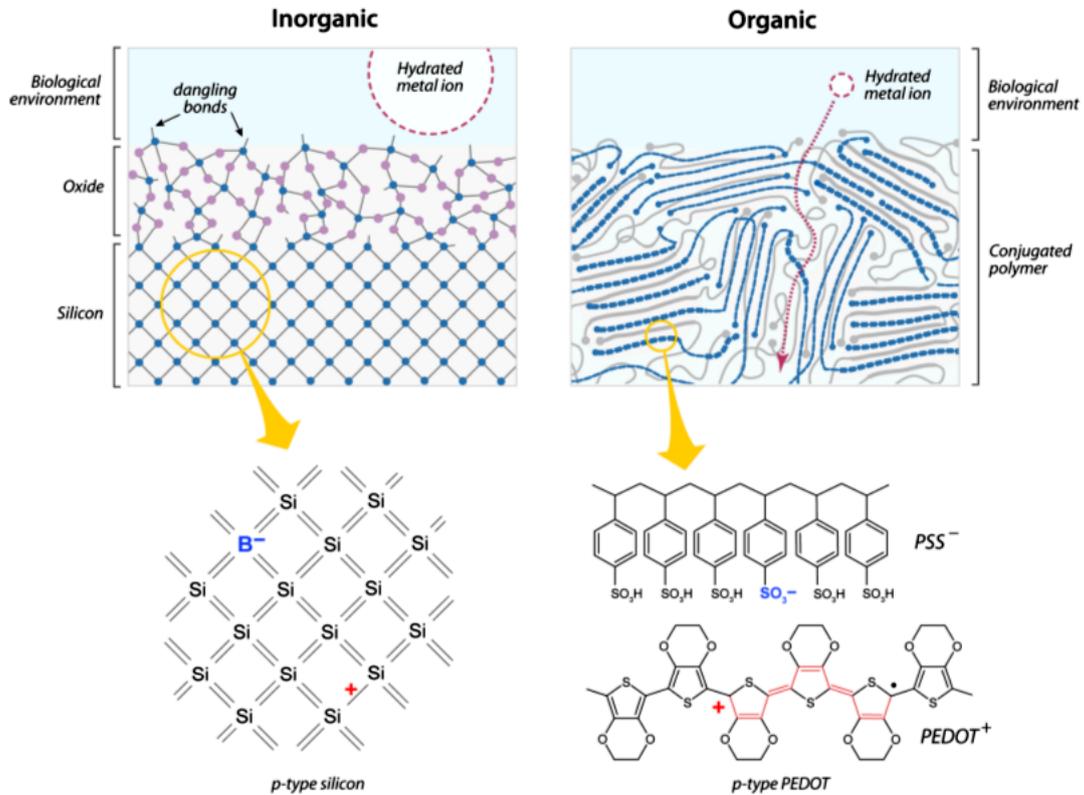


Figura 3.1. Confronto tra un semiconduttore organico ed uno inorganico, entrambi a contatto con l'elettrolita ed esposti all'atmosfera. In basso, l'ingrandimento della struttura atomica/molecolare dei due materiali, dopo essere stati drogati [8].

andare a ricercare le migliori proprietà elettroniche, chimiche, ottiche, ecc, in relazione al tipo di lavoro che si vuol eseguire col transistor.

Basse temperature di lavoro I legami di van der Waals possono inoltre essere rotti riscaldando leggermente il semiconduttore organico, oppure tramite appositi solventi, ed, in ogni caso, senza dover ricorrere alle alte temperature.

Inossidabilità Ritornando alla figura 3.1, un'altra differenza che emerge dai due schemi è la presenza, tra il cristallo di silicio e l'elettrolita, di uno strato di ossido, non presente nel semiconduttore organico. Lo strato di ossido potrebbe peggiorare il contatto tra elettrodo e la superficie su cui è posto, il che comporterebbe una peggiore resa della misura che si effettua.

Mobilità ionica Non meno importante è l'efficiente trasporto ionico garantito dallo spazio, relativamente ampio, tra le molecole. Tale efficienza può anche essere migliorata se il film si ingrandisce, ad esempio assorbendo acqua.

Proprietà ottiche e meccaniche Infine, la variazione del livello di drogaggio del canale, in un transistor organico, mette in evidenza una particolare peculiarità da questo posseduta. Mentre in un cristallo di silicio l'arrivo o la fuoriuscita di atomi droganti si riflette unicamente in un cambio delle sue proprietà elettriche, come la conducibilità del canale, in un film polimerico

dà anche luogo ad un cambio delle proprietà ottiche e meccaniche del dispositivo. Questa è la chiave di funzionamento di alcune delle tecnologie che sono state realizzate con l'impiego degli OEECTs.

3.2 Applicazioni biologiche

Quando una cellula si trova in prossimità del canale dell'OEECT, la sua membrana si polarizza. Tale effetto, conseguenza della differenza di potenziale tra il canale e la cellula, viene interpretato dal transistor come uno shift del potenziale di gate. Ecco come l'arrivo di una cellula si traduce in una variazione del livello di drogaggio del canale, quindi, in una risposta del transistor.

Sulle basi di questa idea, si sono realizzati OEECTs capaci di rilevare la presenza di ceppi patogeni di *E. coli*, ma per far questo, il transistor deve essere in grado di intrappolare i batteri presenti in soluzione, prima di poter fornire una risposta. La biofunzionalizzazione del canale permette di sfruttare le reazioni anticorpo-antigene per far in modo che la cellula di *E. coli* si fermi in prossimità del canale. È noto che in soluzioni a bassa concentrazione ionica, i batteri caricano negativamente la loro membrana, allora, lo strato di *E. coli* che si forma attorno al canale, attrae i cationi dell'elettrolita che penetrerebbero nel film polimerico ed agisce, quindi, in maniera tale da abbassare la V_g efficace. Tale diminuzione di V_g risulta essere proporzionale al logaritmo della concentrazione dei batteri presente in soluzione.

È anche possibile costruire OEECTs che rivelino macromolecole come il DNA. Il dispositivo deve, in questo caso, essere modificato per poter prima immobilizzare la biomolecola su di un substrato specializzato, quindi, riuscire a fornire una risposta sulla sua concentrazione. A tal scopo il transistor è dotato di due gate. Su di un gate è posto il substrato, dove viene legato ed ibridizzato il DNA, mentre il secondo gate è di controllo. Il principio di funzionamento è lo stesso del caso precedente: la carica posseduta dal DNA altera il potenziale efficace del gate, variando il drogaggio nel canale [4].

3.3 Applicazioni cliniche

3.3.1 Registrazione dell'attività cardiaca

La registrazione dell'attività cardiaca o cerebrale è un metodo diretto molto utilizzato per ricavare informazioni sulla salute del cuore o del cervello. Per quanto riguarda l'attività cardiaca, la registrazione prende il nome di elettrocardiogramma (ECG) e viene effettuata utilizzando elettrodi che sono posti a contatto con la pelle e sono in grado di rilevare gli impulsi elettrici trasmessi dal cuore. Una delle limitazioni principali, che presenta oggi l'ECG, risiede nella rigidità degli elettrodi che sono di natura metallica. Una migliore registrazione dell'attività cardiaca può essere compiuta da elettrodi che si adattano alla pelle su cui vengono posti, in maniera tale da non permettere alla respirazione, o ad altri movimenti, di interferire con la misura. Elettrodi di questo tipo, sono stati costruiti sfruttando la tecnologia degli OEECTs. La loro possibilità di essere fabbricati su substrati flessibili (figura 3.2), biocompatibili e biodegradabili li rende ottimi candidati come futuri sensori per l'ECG [4].

Nei lavori compiuti da Campana *et al.* [7], il gate dell'OEECT è stato posto a diretto contatto con la pelle, vicino al cuore, mentre il canale è stato posizionato nell'avambraccio, per mezzo di un gel conduttivo. Le tensioni usate furono: $V_g = 0.5V$, rispetto al potenziale del corpo e $V_d = -0.3V$, rispetto alla terra. Ogni battito cardiaco aumenta la V_g efficace percepita dal canale, quindi ne diminuisce il drogaggio. Uno schema della misurazione, assieme al confronto dell'impulso di un battito cardiaco rilevato con uno ideale, sono presenti in figura 3.3.

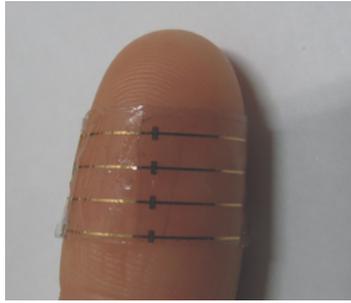


Figura 3.2. Trasparenza ed adattabilità dell'OECT sulla pelle[7].

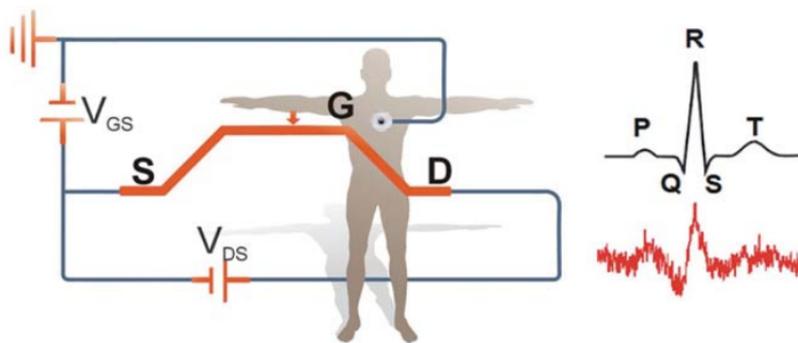


Figura 3.3. Schema che delinea la configurazione usata per l'ECG tramite un OECT, mentre, a destra, la registrazione di un battito cardiaco messa a confronto con l'impulso ideale [7].

3.3.2 Registrazione dell'attività cerebrale

Per quanto riguarda l'attività cerebrale, invece, i metodi usati per registrarla si dividono in elettroencefalogramma (EEG), che utilizza elettrodi a contatto con la pelle, elettrocorticografia (ECoG), in cui gli elettrodi sono posti direttamente sulla superficie del cervello e stereoelettroencefalografia (SEEG), che si realizza facendo penetrare delle sonde nel cervello. Come per il caso dell'ECG, gli elettrodi usati in queste tecniche sono di natura metallica, quindi inflessibili e non biocompatibili. Ciò comporta che i sensori non riescano ad adattarsi ai movimenti cerebrali e non possano lavorare per tempi lunghi, a causa delle reazioni del sistema immunitario che tende a passivarne la superficie e dei danni che potrebbero provocare ai tessuti. Anche questa volta, la tecnologia dell'OECT può rimediare a questi difetti; inoltre, la migliore capacità di amplificazione, permette agli OECTs di registrare segnali più deboli e veloci, non percepibili normalmente se non attraverso l'uso del SEEG [7].

La rete neuronale genera, nel cervello, dei piccoli gradienti di potenziale, che costituiscono il principale metodo di lettura dello stato del cervello che si conosce. Gli elettrodi metallici comunemente utilizzati presentano un rumore sperimentale elevato, che rende difficile individuare tali differenze di potenziale. Dispositivi più sofisticati sono i transistor ad effetto di campo, poiché aumentano il *signal-to-noise-ratio* (SNR) grazie all'amplificazione locale, garantita dal circuito in cui sono posti. Tecnologie a base di FETs però sono state solamente usate *in vitro*, poiché la natura metallica di questi dispositivi impedisce loro di poter avere un contatto diretto con le cellule degli organismi in vita, a causa delle reazioni immunitarie che queste, inevitabilmente, mettono in atto per difesa [9].

A conferma di quanto detto riguardo l'uso degli OECTs per la registrazione dell'attività cerebrale, è utile citare un lavoro di Khodagholy *et al.* [9], i quali hanno per primi funzionalizzato un OECT per misurare, *in vivo*, l'attività cerebrale di alcuni topi, con ottimi risultati. L'esperimento fu portato avanti utilizzando, affianco agli OECTs, i classici elettrodi metallici, in maniera da evidenziare le differenze nei risultati ottenuti, tramite le due diverse tecnologie. Quanto si vede in figura 3.4 mostra chiaramente che il SNR di una misurazione tramite OECT è maggiore di quello fornito dagli elettrodi, permettendo così una registrazione di più facile interpretazione, nonché più precisa.

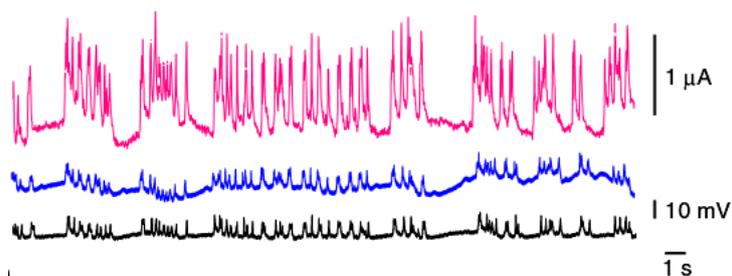


Figura 3.4. RegISTRAZIONI di un OECT (rosso), di un elettrodo con superficie di PEDOT:PSS (blu) e di un elettrodo di iridio (nero). L'OECT era settato con $V_d = -0.4V$ e $V_g = 0.3V$ [9].

3.4 Circuiti organici

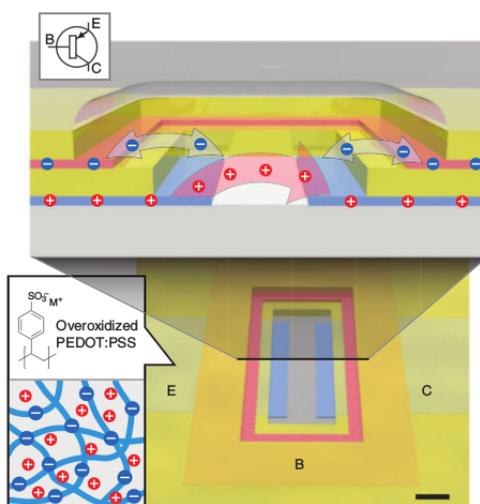


Figura 3.5. Negli npn-IBJT gli anioni provengono dall'emettitore (E), diffondono attraverso la giunzione (J) e procedono verso il collettore (C). La concentrazione salina nella giunzione, che governa il flusso di anioni, è modulata dalla corrente cationica attraverso la base (B) [10].

Se si vuole evidenziare l'ampia varietà di settori in cui la tecnologia dell'OECT è stata studiata, vanno senz'altro discussi i lavori in cui questi transistor sono stati impiegati per la realizzazione dei circuiti logici. È bene chiarire che i convenzionali transistor, usati nei dispositivi che ci circondano, sono composti da semiconduttori inorganici, come il silicio. In quest'ultimi, la mobilità delle cariche

mobili, che siano elettroni o lacune, è nettamente maggiore di quella degli ioni, i responsabili della comunicazione tra gate e canale negli OECTs. Di conseguenza, in termini di rapidità di risposta, i transistor di silicio rimangono i migliori. Cos'è, allora, che spinge alcuni ricercatori a realizzare e studiare circuiti logici organici?

Lo stesso trasporto ionico, che da una parte causa un rallentamento della velocità con cui i transistor possono lavorare, dall'altra permette all'elettronica di potersi interfacciare col mondo biologico. I vari sistemi di un organismo vivente, o gli organi che lo compongono, oppure, ancora più sotto, le cellule che lo costituiscono, hanno la capacità di comunicare tra loro per mezzo degli ioni. Se lo scopo di un dispositivo elettronico è quello di leggere, o trasmettere, certe informazioni ad un organismo vivente, è bene che i due parlino un linguaggio comune. Le parole che questi possono scambiarsi tra loro altro non sono che segnali di tipo elettrico. Ecco come la stessa tecnologia attraverso cui guardiamo la televisione, o mandiamo un messaggio ad un nostro collega, potrà essere trasportata, con le dovute precauzioni, in tutt'altro ambito, per “guardare” una reazione immunitaria in un organismo o per mandare “messaggi” ad un certo organo.

Berggren *et al.* [10] costruirono un nuovo tipo di transistor, simile ai ben noti transistor a giunzione bipolare (BJTs), ma basato sul trasporto ionico e chiamato, per questo IBJT (figura 3.5). Il nuovo dispositivo è stato realizzato tramite membrane ion-selective e polimeri conduttivi (in particolare PEDOT:PSS) ed ha risposto bene ai test cui è stato sottoposto, dimostrando di avere un alto guadagno di corrente. In seguito gli IBJTs sono stati impiegati per implementare alcune funzioni logiche di base, in modo da realizzare alcune funzioni elementari. Sono allora state realizzate le porte NOT e NAND nella versione organica, a partire da IBJTs in configurazione singola o complementare.

Materiali e metodi

In questo capitolo si vuole descrivere il processo di fabbricazione dei transistor che sono stati utilizzati nelle prove sperimentali effettuate ed esposte nel capitolo successivo. Dopo aver discusso i materiali e la strumentazione necessaria per loro costruzione, si esporranno le tipologie di misure effettuate nonché gli apparati sperimentali e le tecniche adottate che le hanno permesse.

4.1 Costruzione di un OECT

I transistor realizzati per la raccolta dati sono costituiti da canali e gates di PEDOT:PSS. Il polimero viene prima unito ad altre sostanze e depositato poi su di un vetrino per mezzo dello spin-coating. La forma caratteristica del canale è quella ad “ U ”, con il gate al centro dello stesso vetrino, oppure in un altro vetrino.

Di seguito si espongono gli step seguiti per la realizzazione degli OECTs. La tabella 4.1 espone le sostanze utilizzate durante il processo, indicandone proprietà e concentrazione necessaria.

Tabella 4.1. Sostanze usate per realizzare un OECT.

Sostanza	Proprietà	Concentrazione
PH1000 Clevios	È il PEDOT:PSS, il semiconduttore organico dell'OECT.	Base della soluzione
Glicole Etilenico	Ha lo scopo di aumentare la conducibilità del PEDOT:PSS	20% in volume
Acido dodecilbenzene-sulfonico (DBSA)	È un tensioattivo, abbassa la tensione superficiale della soluzione e permette al PEDOT:PSS di distendersi sul substrato con più facilità	0.01% in volume
Glicidossipropil-trimetossisilano (GOPS)	È un reticolante, genera legami tra le varie catene polimeriche di PEDOT, ostacolando la delaminazione del film.	1% in volume

Preparazione della soluzione Per realizzare la soluzione, inizialmente, si aggiunge il glicole etilenico al PEDOT:PSS, dopodiché si unisce il DBSA con una spatola. Per ultimo, si mescola il GOPS. Allo scopo di rendere la soluzione, che altro non è che una sospensione, più omogenea, la si pone in agitazione ultrasonica per circa 10 minuti.

Pulizia del vetrino Per preparare il substrato, occorre eliminare le impurezze dal vetrino scelto. Per far questo lo si pone in un bagno di acqua e sapone (in rapporto 1:10 nella soluzione), in agitazione per circa 10 minuti, in maniera tale che tutta la superficie stia a contatto con la soluzione. Per altri 10 minuti il vetrino deve essere immerso, e quindi posto in agitazione, con dell'acetone. Lo si pone poi ad asciugare su di una piastra riscaldante a 50/60°C.

Creazione del substrato Una volta terminato il processo di pulizia, si delimitano sul vetrino, con del nastro isolante, le aree che andranno a costituire il gate ed il canale del transistor. In questa maniera la soluzione di PEDOT:PSS non riuscirà a depositarsi nei tratti di vetrino sul quale è posto il nastro. La struttura usata per i transistor nel presente lavoro è come quella in figura 4.1.

Spin coating La tecnica di spin-coating prevede, in seguito al posizionamento del vetrino nello spin-coater, l'applicazione della soluzione preparata in precedenza su tutta la superficie. Per evitare la presenza di grumi, la soluzione viene filtrata con un filtro di acetato di cellulosa, dotato di pori del diametro di 1.2 μm . I parametri dello spin-coater sono stati settati in maniera da far ruotare il vetrino a 700 rpm, da raggiungere in un secondo e da mantenere per altri 9 secondi. Una volta azionato lo spin-coater, la pompa a vuoto tiene fisso il vetrino durante lo spinning, mentre la soluzione in eccesso viene eliminata.

Approntamento Per completare il processo si riscalda il vetrino sulla piastra a 50/60°C, soltanto in seguito si può eliminare il nastro adesivo. Si riscalda ulteriormente il vetrino sulla piastra a 150°C circa, per garantire l'eliminazione del solvente. Eventualmente, a questo punto, per mezzo di una punta diamantata, si può tagliare il vetrino in modo da ottenere le dimensioni desiderate per il transistor, oppure, affinché se ne ottengano più di uno dallo stesso vetrino. La pasta d'argento, infine, va applicata nei punti in cui si vogliono realizzare i terminali di drain, source e gate, allo scopo di diminuire la resistività dei contatti e proteggere il film di PEDOT:PSS dalle morse dei coccodrilli, durante le misure.

Collaudo Può accadere che i transistor ottenuti tramite questo processo abbiano dei difetti. In particolare, occorre verificare che il PEDOT:PSS si sia depositato nelle giuste zone del vetrino ed in maniera omogenea. Con un multimetro digitale impostato come ohmmetro, è opportuno effettuare questi controlli prima di eventuali misure: lungo lo stesso tratto di film, che sia canale o gate, si deve leggere una bassa resistività, dell'ordine dei k Ω ; mentre tra film differenti, questa dev'essere dell'ordine dei M Ω o superiore, poiché è compito dell'elettrolita metterli in contatto.

Per lasciare i contatti con gli elettrodi asciutti, mentre si effettuano le misure, il transistor non può essere immerso completamente nella soluzione elettrolitica. Ciò implica che l'ossidazione del canale e del gate avvenga prima nelle parti bagnate e, soltanto in seguito, in quelle prossime ai terminali. Il processo di ossidazione, in questi tratti rimasti asciutti, avviene molto più lentamente che nel resto dell'OECT; inoltre, fino a quando tutto il semiconduttore non raggiunge una stabilità elettrochimica, l'alta resistività del film polimerico che si trova fuori dalla soluzione causa una variazione, non trascurabile, dei valori di corrente letti ai terminali. Sorge quindi il problema dell'instabilità della corrente di drain, che può protrarsi per ordini di tempo superiori a quelli impiegati per le misurazioni, come è capitato durante le prove in laboratorio. Per rimediare a questo inconveniente, si applica un sottile strato di oro sul transistor, la cui alta conduttività

permette al film polimerico, che sia immerso in soluzione o non, di subire l'ossidazione in maniera uniforme.

Le piste in oro sono state preparate attraverso l'evaporazione sotto vuoto. Prima, è stata applicata un'opportuna maschera al vetrino, in modo da lasciare scoperte le parti sulle quali verrà effettuata la deposizione. Dopodiché, in una camera ad alto vuoto (10^{-5} torr), si posizionano 150mg di oro su di un filamento di tungsteno. Il metallo, per evaporazione, si diffonde nello spazio e si deposita sulle superfici fredde, dove solidifica.

Alcuni esempi di risultati ottenuti sono visibili in figura 4.1.



Figura 4.1. Da sinistra verso destra: canale in cui è stato depositato l'oro; transistor completo di canale e gate su di un unico vetrino, non trattato con l'oro; gate non trattato con l'oro.

4.2 Apparato strumentale

L'apparato realizzato per effettuare le misure è visibile in figura 4.2. L'OECT viene immerso in 10ml di soluzione di tampone fosfato salino, o PBS (di concentrazione 0.1M e pH 5.5), che si trovano in una cella elettrolitica contenente un'ancoretta magnetica e fissata su di un supporto verticale. A questo punto, per posizionare il transistor, si applicano tre coccodrilli sui terminali di source, drain e gate, allo scopo di metterli a contatto con due SourceMeter, che sono posti a massa comune. Uno di questi leggerà i terminali collegati al drain ed al source, mentre l'altro comunicherà con il gate.

Prima di ogni esperimento, è necessario inoltre fare in modo che il transistor non stia a contatto con l'ossigeno, poiché questo potrebbe ossidarne e, di conseguenza, interferire con la misura. Si inietta perciò dell'azoto gassoso nell'ampolla, tramite una valvola che si inserisce direttamente nella soluzione di PBS. Dopo una decina di minuti, gran parte dell'ossigeno sarà eliminato; per evitare però che dell'aria rientri, si continua a fluire azoto per tutta la durata della prova. Come ultima cosa, ponendo al di sotto dell'ampolla una piastra riscaldante, si mette in agitazione la soluzione tramite l'ancoretta magnetica.

4.3 Misure

Una descrizione delle misure che si possono effettuare con gli OECTs è già stata data nel capitolo 2. Di seguito, vengono ripresi questi concetti ed adattati ai protocolli di misura adottati in questo

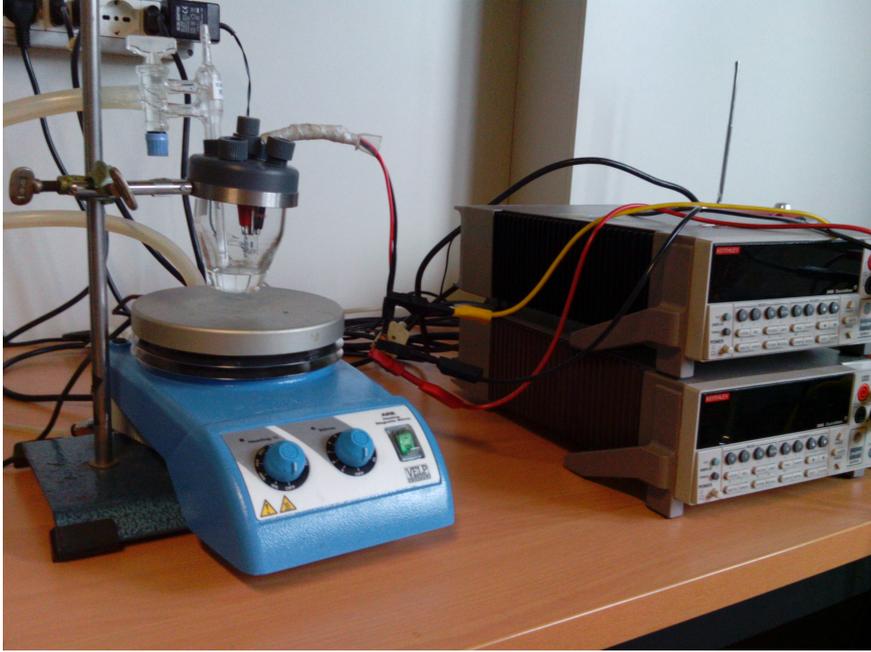
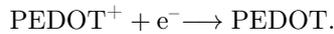


Figura 4.2. Apparato sperimentale adoperato durante le misure.

lavoro, ma per comprenderli meglio è utile prima mostrare le reazioni elettrochimiche coinvolte quando si applica una V_d diversa da zero ed una V_g positiva:



La prima di queste due reazioni avviene nel gate, da cui sono allontanati gli ioni Na^+ del PBS, i quali vengono iniettati nel canale, causando la seconda reazione, che chiude il circuito elettrochimico. Il processo tende a diminuire la concentrazione di PEDOT^+ nel canale, perciò la corrente che lo attraversa diminuisce.

Curve caratteristiche Sono in genere le prime prove che si effettuano sui nuovi transistor per, appunto, caratterizzarli. Per mezzo dei due SourceMeter viene misurata la corrente nel canale I_d in funzione della tensione applicata ai suoi estremi V_d , tenendo fissa la tensione applicata al gate V_g . Si possono ottenere più curve caratteristiche, ognuna corrispondente ad un valore di V_g differente, come si nota nell'esempio di figura 4.3, in cui sono rappresentate cinque curve, corrispondenti ad altrettanti valori di V_g .

Curve transcaratteristiche Questo tipo di misura si effettua valutando sempre la corrente I_d , in funzione, però, del potenziale V_g , fissando il valore di V_d . Un esempio di misura è graficato in figura 4.4. Talvolta i dati possono essere acquisiti anche in senso inverso, riportando la V_g al suo valore iniziale ed osservando un grafico di isteresi. La curva transcaratteristica si rende utile quando è necessario valutare per quali valori di V_g il transistor si spegne. Nell'esempio presentato, questo avviene per $V_g = 0.6\text{V}$.

Curve $I_d - t$ Queste curve rappresentano la corrente I_d nel tempo. Si possono effettuare facendo oscillare il potenziale V_g come descritto durante l'analisi del comportamento dinamico del

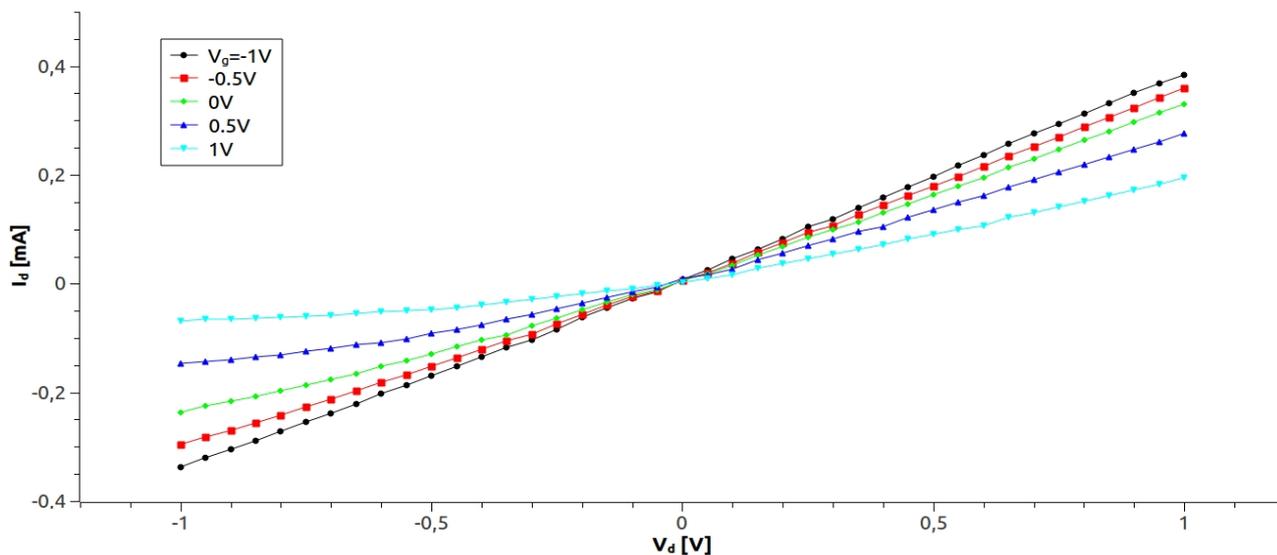


Figura 4.3. Curve caratteristiche di un transistor con canale e gate di PEDOT:PSS e PBS 0.1M a pH 5.5 come elettrolita, per valori di V_g da $-1V$ ad $1V$.

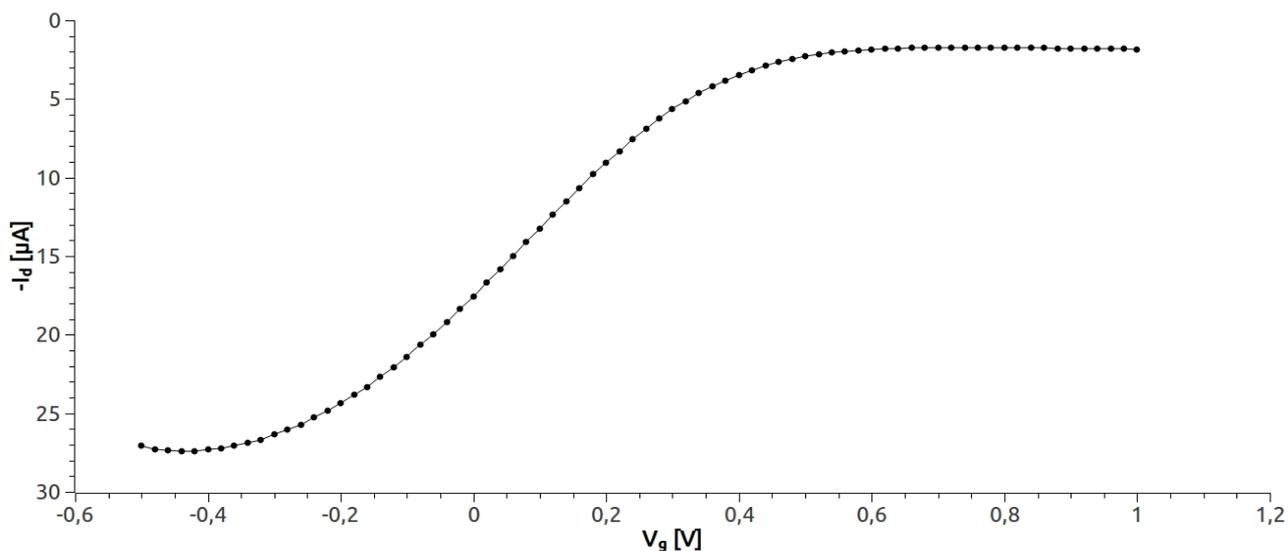


Figura 4.4. Transcaratteristica con $V_d = 0.3V$ e V_g da $-0.4V$ a $1.3V$, con step di $0.02V$. Si può notare che, in questo esempio, il transistor inizia a spegnersi per valori di V_g superiori a circa $0.6V$.

transistor, figura 2.4, mentre si mantiene fissa V_d . Ciò permetterebbe di capire quale sia il tipo di risposta (monotono o spike-and-recovery) fornito dal transistor in seguito alla variazione repentina di V_g e quindi quale sia il fenomeno, tra il trasporto ionico e quello elettronico, che dà forma alla risposta. Un altro tipo di misura viene effettuata dalla $I_d - t$ quando si aggiungono analiti di concentrazione nota alla soluzione di PBS (esempio in figura 4.5),

mantenendo costanti V_d e V_g . In tale misurazione, per avere una risposta più netta da parte del transistor, si usa scegliere valori di V_g che tengano abbastanza basso il valore della I_d . Rispetto alla situazione in cui il canale ha un drogaggio elevato, quando esso è relativamente basso, è sufficiente una piccola concentrazione di ioni per aumentare la conduttività del film polimerico.

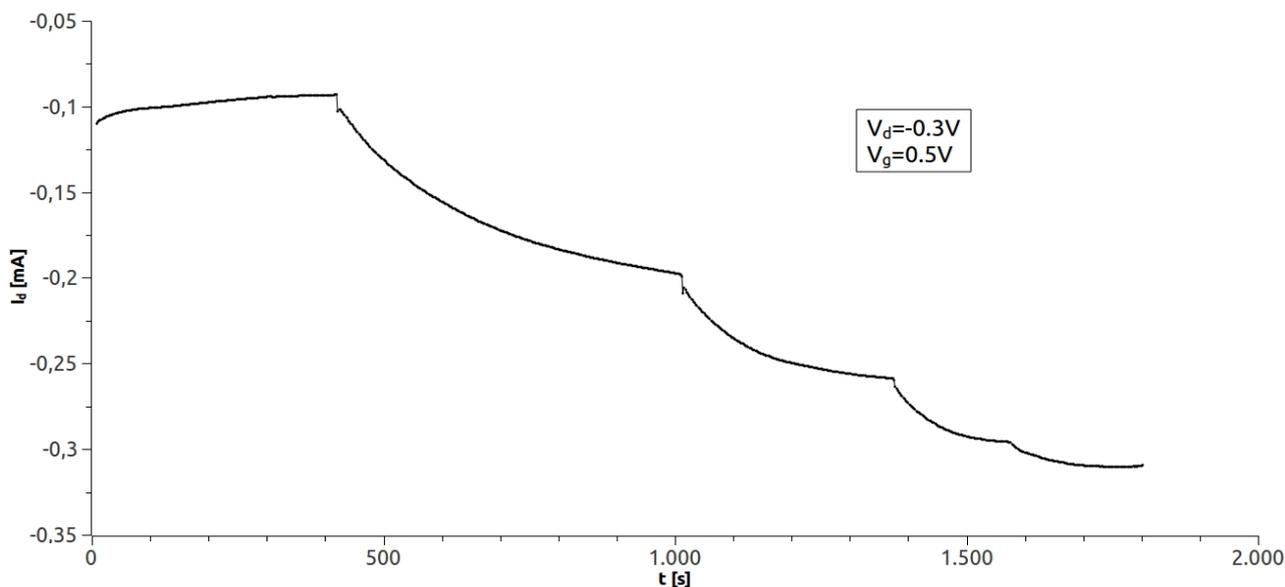


Figura 4.5. Curva $I_d - t$ che rappresenta le variazioni della I_d in seguito a quattro aggiunte di $100\mu\text{l}$ ognuna di soluzione di DPPH 1mM

Queste misurazioni sono state realizzate tramite due diversi programmi Labview, che hanno reso più agevole impostare i Sourcemeter e raccogliere i dati. Mentre un programma era dedicato alle curve caratteristiche e transcaratteristiche, l'altro è stato usato per le curve $I_d - t$. Un'immagine delle due interfacce è quella in figura 4.6.

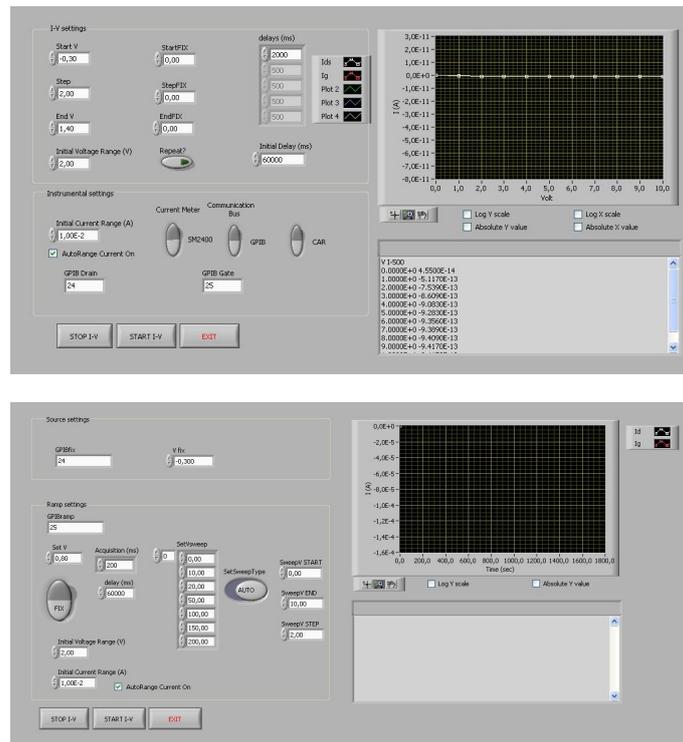


Figura 4.6. Sopra: programma utilizzato per le curve caratteristiche e transcaratteristiche; sotto: programma per l'analisi $I_d - t$

Analizzato il processo che porta alla costruzione di un OECT e descritte le misure che quest'ultimo può fornire, si presenta, nel seguente capitolo, l'analisi dati delle prove compiute in laboratorio. Vengono a tal scopo esposti i dati raccolti ed elaborati, i relativi grafici, ed i risultati ottenuti nel corso delle esperienze. Per prima cosa si caratterizza il transistor utilizzato, dopodiché si presentano le prove in cui lo si utilizza per rilevare la concentrazione di ferro e di 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl, o DPPH. Si forniscono quindi, in entrambi i casi, le rette di calibrazione ed altri parametri come la sensitivity, il limit-of-detection (LOD) ed il range di linearità.

I transistor usati nelle misure che seguono sono composti da due parti, in cui sono posizionati il gate ed il canale. Le loro dimensioni sono visibili in figura 5.1. L'area del gate è quindi di 1.4cm^2

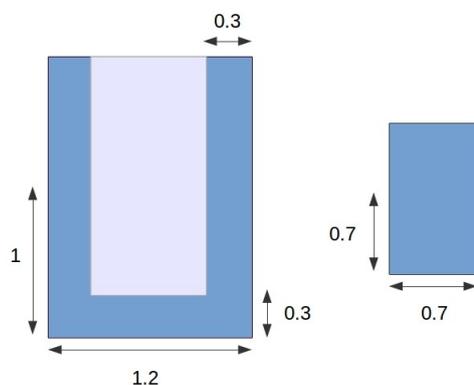


Figura 5.1. Dimensioni, in cm, delle parti di film di PEDOT (in blu) immerse nella soluzione elettrolitica durante le prove. A sinistra quelle del canale, a destra quelle del gate.

mentre quella del canale è di 2.4cm^2 . Gli spessori delle due componenti del transistor, però, fanno sì che sia il gate ad avere più materiale conduttivo rispetto al canale: questa differenza permette al gate di non variare sensibilmente il suo potenziale in seguito all'applicazione di una differenza di potenziale al drain, poiché quest'ultima viene percepita quasi totalmente nel canale. Il gate può quindi operare la sua funzione di controllo della corrente sul canale, tramite V_g .

5.1 Influenza dell'ossigeno

In fase di misura, l'apparato strumentale è normalmente a contatto con l'atmosfera, e di conseguenza con l'ossigeno presente nell'aria. Nella cella elettrolitica in cui è immerso il transistor, l'ossigeno tende ad ossidare il semiconduttore organico, in maniera non trascurabile ai fini degli esperimenti. Più precisamente, la reazione che avviene è la seguente:



La formazione di PEDOT^+ , ovvero dei portatori di carica mobili, causa un aumento della conducibilità del semiconduttore organico. Si è notato che la reazione porta ad una situazione di equilibrio in tempi molto più lunghi di quelli che caratterizzano l'esperimento, di conseguenza, durante le prove si assiste ad un continuo drift della corrente di drain. Per rimediare a questo inconveniente si flussa azoto nella cella elettrolitica, per far in modo che la quasi totalità dell'ossigeno ivi presente venga espulsa fuori. Nei due grafici in figura 5.2, si possono osservare le differenze tra una transcaratteristica in cui non è ancora stato eliminato l'ossigeno ed una effettuata dopo aver flussato azoto nella cella elettrolitica per circa 10 minuti. Come si nota nell'immagine, l'ossigeno tende a tardare lo spegnimento del transistor, all'aumentare di V_g . Dalle due transcaratteristiche,

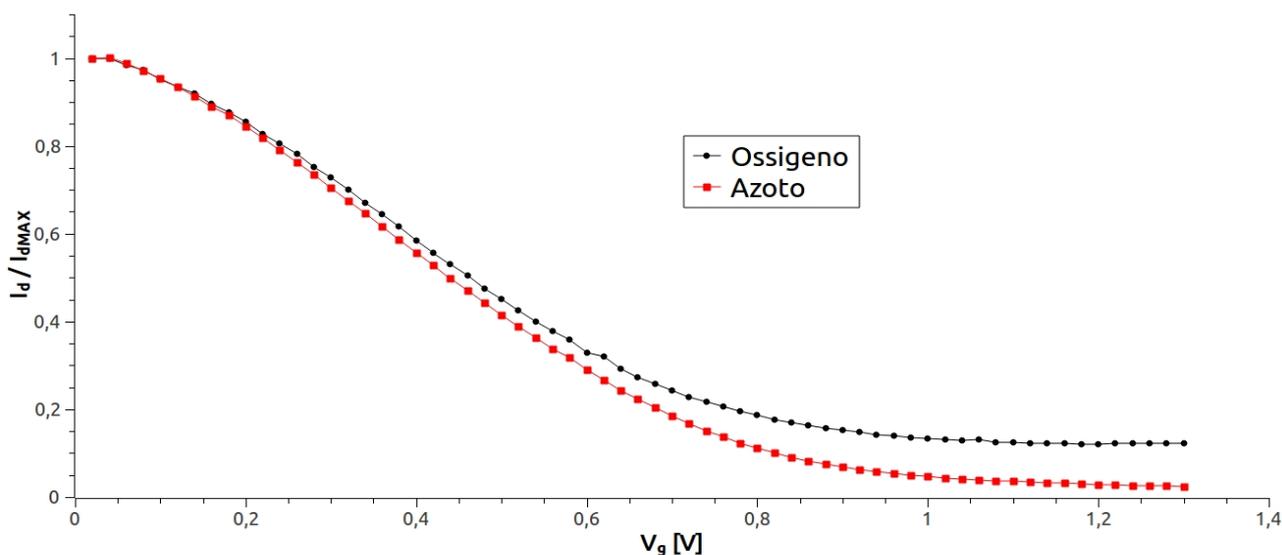


Figura 5.2. Le due transcaratteristiche sono state plottate dopo aver diviso la I_d per il suo valore massimo: in nero, la curva in presenza di ossigeno; in rosso, dopo aver iniettato azoto.

si può ricavare il rapporto $I_{d_{MAX}}/I_{d_{MIN}}$, indice dello spegnimento del transistor, che vale ~ 10 in presenza di ossigeno e ~ 40 in sua assenza,

La curva transcaratteristica permette, inoltre, di scegliere l'opportuno regime lavorativo, al variare di V_g , in cui operare le misure. È opportuno, per le misure che seguiranno, fissare una V_g tale da spegnere il transistor, ovvero, tale da rendere relativamente bassa la I_d . In questa maniera, l'aggiunta di analiti alla soluzione elettrolitica viene percepita meglio dall'apparato strumentale, poiché anche una piccola variazione del livello di drogaggio, se questo è inizialmente basso, comporta un'ampia variazione di I_d .

5.2 Applicazione dell'oro

Inizialmente, nel corso delle esperienze effettuate, non si sono sempre ottenute misure soddisfacenti, poiché la corrente nel canale impiegava un tempo eccessivo, rispetto a quello con cui si effettuano le prove, per stabilizzarsi. In particolare, una volta applicate le differenze di potenziale al gate ed al drain, per le misure del tipo $I_d - t$, la I_d continuava ad aumentare. Come accennato in precedenza, si è pensato che la parte del canale non immersa nella soluzione elettrolitica variasse il suo livello di drogaggio con tempi più lunghi rispetto a quelli impiegati dalla parte immersa.

Per verificare la correttezza dell'ipotesi, si è applicato uno strato di oro su tutto il canale, in modo che questo si ossidi/riduca in maniera uniforme durante tutta la prova. Oltre a questo vantaggio, l'oro permette di avere correnti di canale più elevate, caratteristica di un transistor in solo PEDOT) e, di conseguenza, risposte più nitide del transistor in seguito alle aggiunte di un analita, come vedremo in seguito.

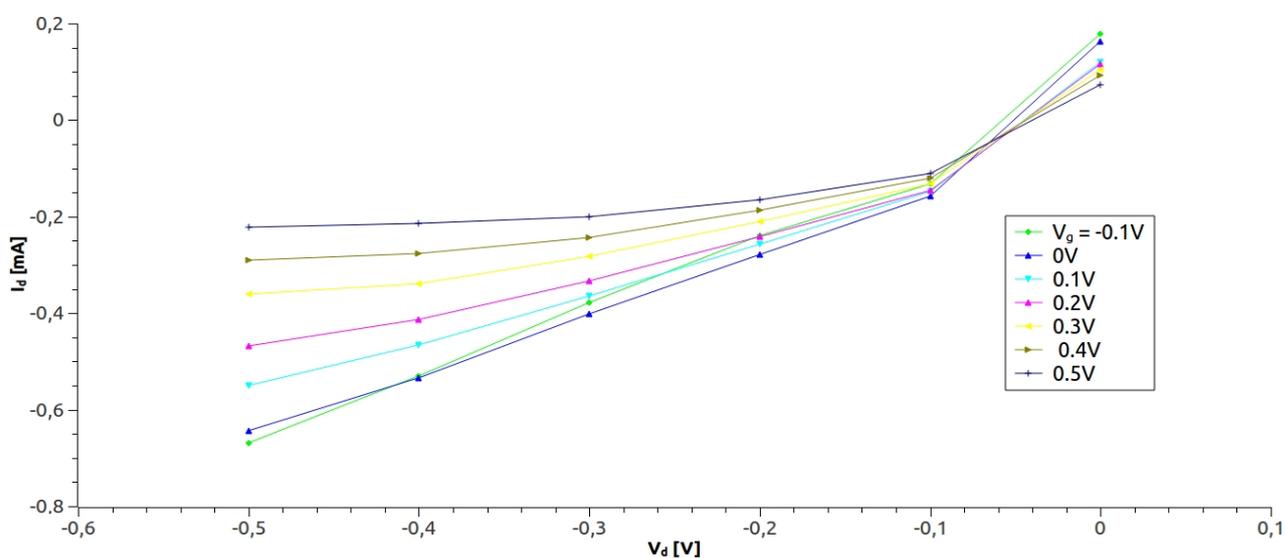


Figura 5.3. Caratteristica di un transistor sul cui canale è stato depositato oro. Per ogni curva V_d varia da $-0.5V$ a $0V$.

Quanto detto, emerge anche dal confronto delle caratteristiche di figura 5.3 con quelle di figura 4.3. Nelle prime, il transistor utilizzato ha un canale di solo PEDOT, mentre nelle seconde è stato depositato oro sul canale. È utile anche effettuare un confronto tra le transcaratteristiche dei due diversi OECT, visibile in figura 5.4. L'oro comporta anche dei notevoli svantaggi, la sua applicazione sugli OECTs fa perdere molte delle proprietà discusse nei capitoli precedenti, che caratterizzavano gli OECT in quanto organici, come la biocompatibilità e la flessibilità della struttura.

5.3 Ferro

Si è discusso, in precedenza, dell'utilizzo dell'OECT come sensore, in grado di rilevare la presenza di alcune sostanze ossidanti e, dopo un'opportuna calibrazione, di fornire una misura della loro concentrazione. Si è scelto, come analita modello, lo ione Fe^{3+} . Per effettuare la calibrazione del transistor sono state applicati rispettivamente una $V_d = -0.3V$ ed una $V_g = 0.7V$ al canale ed al gate (composti da solo PEDOT), mentre la soluzione di PBS era mantenuta sotto agitazione

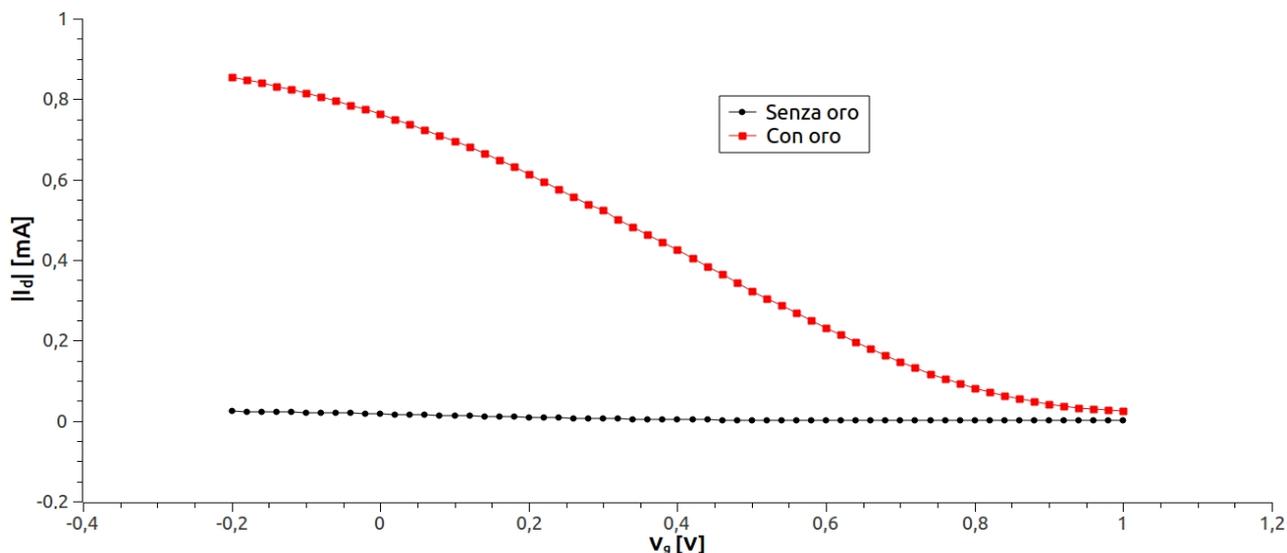
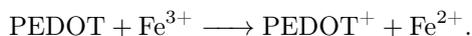


Figura 5.4. Con una scala nell'ordine dei mA non si riesce ad apprezzare la variazione di I_d nel caso del transistor di solo PEDOT.

magnetica. Il grafico di figura 5.5 mostra la curva I_d nel tempo, durante la quale sono state effettuate diverse aggiunte di una soluzione contenente l'analita in concentrazione 0.1mM. Le aggiunte di Fe^{3+} portano ad un aumento del valore assoluto di I_d . Lo ione Fe^{3+} ossida il PEDOT presente nel canale iniettandovi le lacune[14], in accordo col processo:



Dallo stesso grafico, sono stati estrapolati i valori di I_d raggiunti in seguito ad ogni aggiunta, che assieme alla relativa concentrazione di Fe^{3+} nella soluzione elettrolitica, sono elencati in tabella 5.1.

Tabella 5.1. Concentrazione di Fe^{3+} in soluzione e relativo valore assunto da I_d in seguito alla sua stabilizzazione.

Concentrazione (μM)	I_d (μA)
0	1.012 ± 0.003
0.100 ± 0.002	1.025 ± 0.001
0.200 ± 0.004	1.042 ± 0.001
0.30 ± 0.01	1.074 ± 0.005
0.40 ± 0.01	1.092 ± 0.001
0.50 ± 0.01	1.125 ± 0.001
0.60 ± 0.01	1.142 ± 0.001
0.70 ± 0.01	1.161 ± 0.001
0.80 ± 0.01	1.184 ± 0.002
0.90 ± 0.01	1.205 ± 0.002

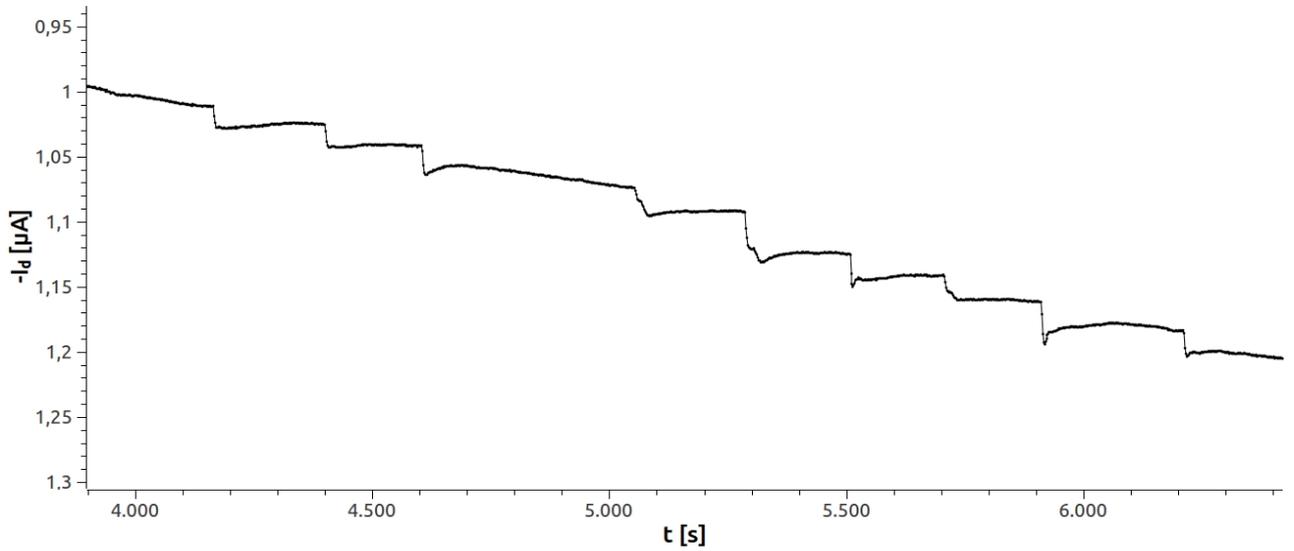


Figura 5.5. Valori di I_d nel tempo: sono visibili i netti aumenti di corrente in seguito alle aggiunte di Fe^{3+} .

Concentrazione di Fe^{3+} e corrente di canale sono linearmente correlati, come mostrato dal grafico di figura 5.6.

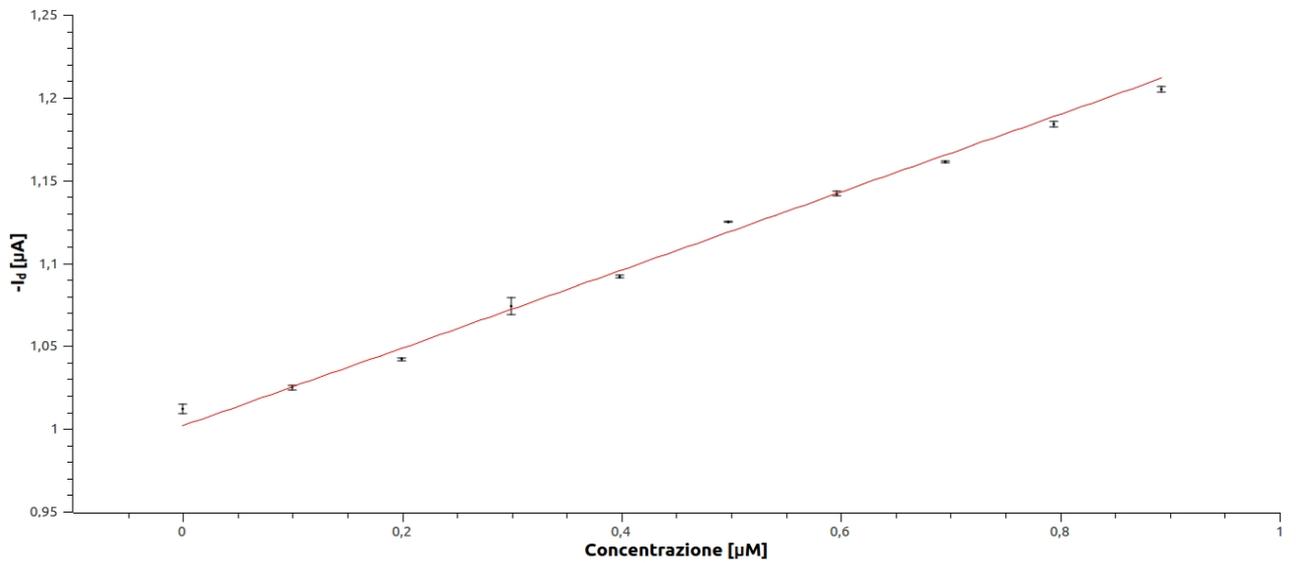


Figura 5.6. La correlazione tra I_d e la concentrazione di Fe^{3+} è di tipo lineare.

In seguito ad un fit lineare dei dati in tabella 5.1, si ottengono i seguenti parametri:

$$A = (0.235 \pm 0.003)A/M, \quad B = (1.001 \pm 0.001)\mu A,$$

che definiscono la retta di calibrazione: $Y = AX + B$. Mentre la sensibilità S del transistor è pari alla slope di questa retta, quindi al parametro A . Il limit-of-detection è stato calcolato considerando 3 deviazioni standard del parametro B ed è:

$$LOD = 0.01\mu M$$

L'ultimo parametro tratto dalle misurazioni è il range di linearità, che risulta quindi spaziare da $0.04\mu M$ fino a $0.9\mu M$, ovvero in tutto l'intervallo di concentrazioni esaminato.

La concentrazione c , dopo ogni aggiunta, è stata calcolata tramite la seguente formula:

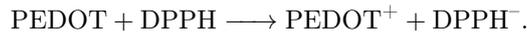
$$c = \frac{c_p V_p}{V_{TOT} + V_p},$$

in cui V_p è il volume dell'aggiunta, V_{TOT} è il volume totale della soluzione prima dell'aggiunta, mentre $c_p = \frac{m}{V_s M}$ è la concentrazione dell'aggiunta, essendo m la massa dell'analita in soluzione, V_s il volume della soluzione ed M la massa molecolare dell'analita. L'errore associato ai valori di concentrazione è stato calcolato propagando le incertezze del cilindro graduato col quale è stata misurata V_{TOT} ($\pm 0.2ml$), della bilancia con cui è stata misurata m ($\pm 10\mu g$), del matraccio usato per V_s ($\pm 0.025ml$) e della pipetta per prelevare V_p (1% del prelievo, trascurato al denominatore).

L'incertezza su I_d è invece pari ad una deviazione standard calcolata sui valori assunti dalla corrente in condizioni di stabilità, in seguito all'aggiunta corrispondente.

5.4 DPPH

Procedendo in maniera analoga a quanto fatto per il Fe^{3+} , si è analizzata la risposta del transistor alle variazioni di concentrazione di un altro analita, il 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl, o DPPH. Il DPPH è un radicale stabile, reso tale dalla delocalizzazione di un elettrone libero sulla molecola [12]. Di colore violetto, viene spesso impiegato nei test per la determinazione del potere antiossidante, allo scopo di simulare i radicali liberi. La sua interazione con il PEDOT è del tutto analoga a quella del Fe^{3+} ed è descritta dalla reazione:



Per queste misure si è fatto uso di un transistor con un canale separato dal gate ed in cui è stato depositato l'oro, poiché si sono presentate delle difficoltà nel rendere stabile la corrente di drain. Sono stati applicati al transistor una $V_d = -0.3V$ ed una $V_g = 0.8V$. L'acquisizione della I_d nel tempo è osservabile in figura 5.7, nel grafico sono evidenti le 9 aggiunte effettuate di DPPH 1mM: le prime 7 di volume $10\mu l$, le ultime 2 di volume $100\mu l$.

Dal plot di figura 5.7 sono stati estratti i valori assunti dalla I_d in seguito ad ogni aggiunta effettuata. Questi valori, assieme alla corrispondente concentrazione di DPPH nella cella elettrolitica, sono mostrati in tabella 5.2.

I dati raccolti mostrano un andamento della I_d in parte lineare ed in parte logaritmico con la concentrazione, come risulta dall'analisi in figura 5.8, in cui i primi 6 punti sono stati impiegati per il fit lineare mentre gli ultimi 4 per quello logaritmico. Una prima spiegazione del fenomeno è quella secondo la quale durante l'aumento iniziale di concentrazione di DPPH, il transistor mostrava un regime di lavoro lineare come quello già osservato per il ferro. Successivamente, la I_d mostra una relazione logaritmica con l'aumentare della concentrazione, come già osservato durante la rivelazione di sostanze riducenti [12]. Un'ipotesi plausibile che spieghi il cambio di regime è quella con cui si descrive l'andamento logaritmico tramite l'equazione di Nernst e quello lineare con l'equazione di Faraday sull'elettrolisi. Nella prima, infatti, il potenziale elettrochimico di riduzione dipende

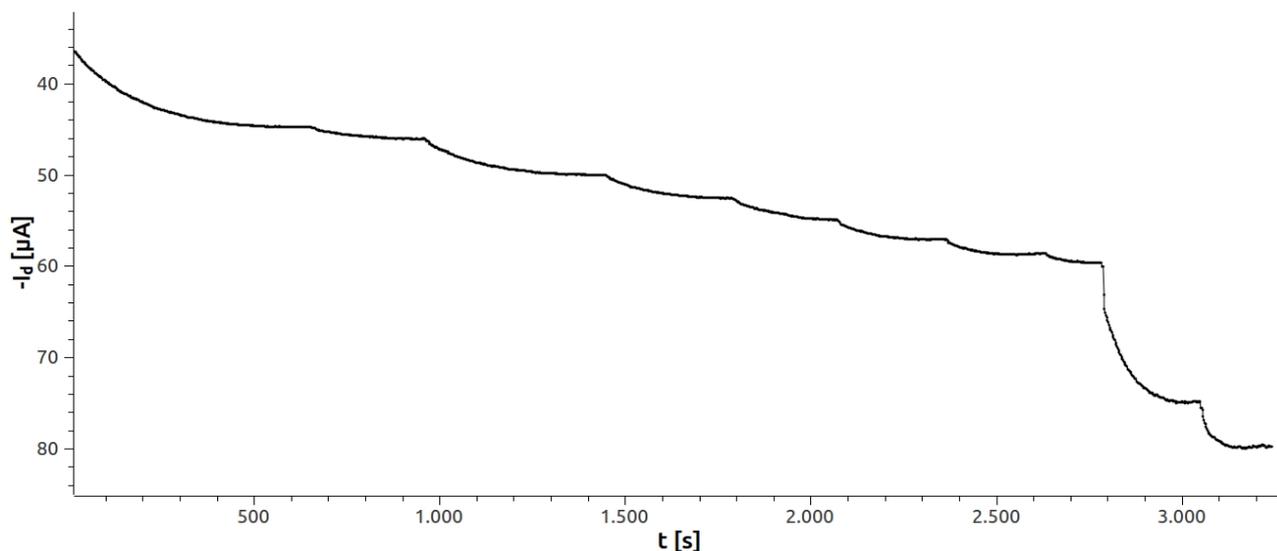


Figura 5.7. Valori di I_d nel tempo: sono visibili i netti aumenti di corrente in seguito alle aggiunte di DPPH.

Tabella 5.2. Concentrazione di DPPH in soluzione e relativo valore assunto da I_d in seguito alla sua stabilizzazione.

Concentrazione (μM)	I_d (μA)
0	44.8 ± 0.2
1.00 ± 0.02	46.1 ± 0.1
2.00 ± 0.04	50.0 ± 0.8
3.0 ± 0.1	52.6 ± 0.1
4.0 ± 0.1	55.0 ± 0.1
5.0 ± 0.1	57.1 ± 0.1
6.0 ± 0.1	58.7 ± 0.1
7.0 ± 0.2	59.7 ± 0.1
16.7 ± 0.4	74.9 ± 0.1
26 ± 1	79.8 ± 0.1

dal logaritmo delle concentrazioni di PEDOT e DPPH, mentre per la seconda il numero di lacune iniettate nel canale è direttamente proporzionale alla concentrazione nell'analita.

Nel range di linearità l'equazione della retta di calibrazione è: $Y = AX + B$, in cui i parametri del fit sono:

$$A = (2.62 \pm 0.04)A/M \quad B = (44.4 \pm 0.1)\mu A.$$

Il limit-of-detection, calcolato con 3 devizioni standard di B , risulta quindi essere:

$$LOD = 0.5\mu M.$$

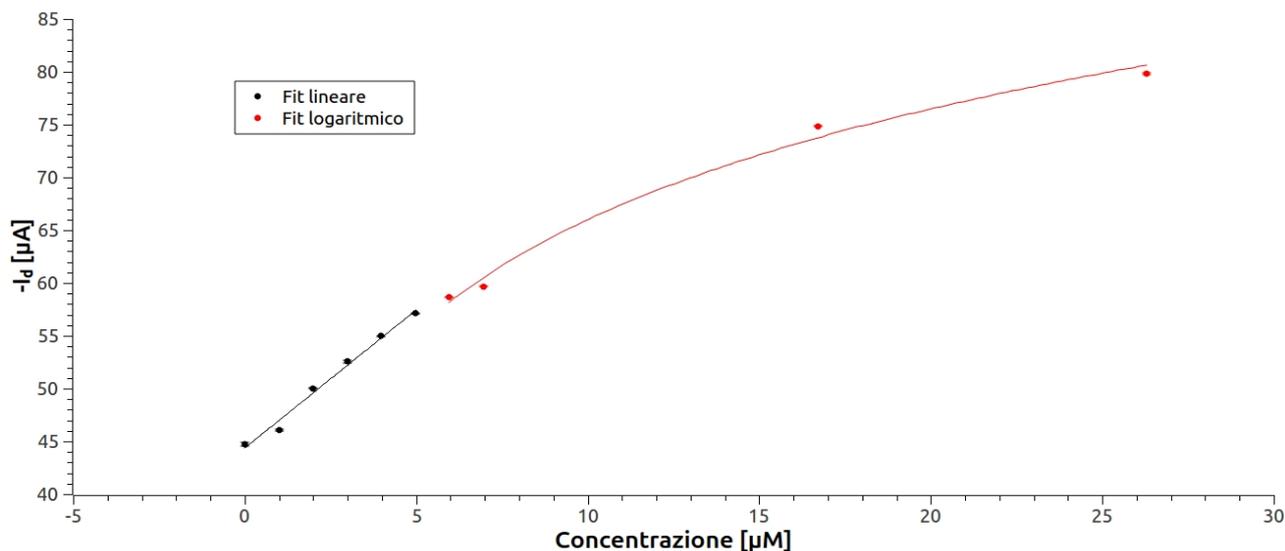


Figura 5.8. In nero: primi 6 punti raccolti, sui quali è stato effettuato un fit lineare; in rosso: ultimi 4 punti raccolti, sui quali è stato effettuato un fit logaritmico.

Il range di linearità ha come estremi $0.5\mu\text{M}$ e $5\mu\text{M}$.

Per quanto riguarda il fit logaritmico di equazione $Y = a \log(X) + b$, i parametri sono risultati i seguenti:

$$a = (34.8 \pm 0.1) \quad b = (31.2 \pm 0.1)\mu\text{A}.$$

Il range coperto dall'andamento logaritmico si estende da $6.0\mu\text{M}$ a $26\mu\text{M}$.

Il calcolo degli errori sui valori di concentrazione e di I_d è del tutto analogo a quello effettuato nel caso del ferro. Essendo però, in questo caso, la I_d meno stabile in seguito alle aggiunte, e le concentrazioni più elevate, gli errori risultano essere più alti rispetto a quelli ricavati dalla prova sul ferro.

Conclusioni

In questa tesi è stato esposto il lavoro, svolto in laboratorio, di fabbricazione degli OECTs, seguito dalle misure raccolte durante le prove effettuate, con le relative analisi e discussioni dei risultati ottenuti. È stato dimostrato che gli OECTs basati sul PEDOT:PSS sono in grado di fornire una misura della concentrazione di sostanze ossidanti. Sebbene il primo studio svolto sugli OECTs di poli(3-metiltofene) da M.S. Wrighton abbia mostrato che i transistor organici possono essere utilizzati come sensori di sostanze ossidanti, in seguito questo filone di ricerca è stato abbandonato. Ad oggi, infatti, sono molti gli articoli che dimostrano come questi dispositivi possano rilevare con efficienza il glucosio, la dopamina, l'adrenalina ed altre importanti sostanze riducenti, mentre molta meno documentazione è stata raccolta riguardo le molecole ossidanti. Il vantaggio di analizzare tali sostanze con OECTs è, però, notevole. Innanzitutto occorre notare che la grande maggioranza delle molecole che ci circondano è di tipo riducente, il che si traduce in un'elevata possibilità di avere delle interferenze durante le misure. Un altro aspetto riguarda il principio di funzionamento degli OECTs usati: i semiconduttori di PEDOT:PSS generano corrente per mezzo delle lacune, quindi, una sostanza riducente, tende ad abbassare la corrente che circola nel canale, mentre un analita ossidante ne aumenta l'intensità. Le misurazioni che provocano un aumento della corrente di canale portano a un segnale più facilmente rivelabile rispetto a quelle in cui la corrente viene diminuita, se si considera un'uguale variazione di segnale. Nel primo caso ci si può infatti porre in condizioni di spegnimento del transistor, nelle quali anche una piccola variazione di I_d viene ben percepita e letta dalla strumentazione. La stessa variazione, nel secondo caso invece, sarebbe meno evidente, poiché diventa necessario porsi in regimi di lavoro in cui la corrente di drain è più alta.

In laboratorio, l'OECT è stato usato per determinare le concentrazioni di soluzioni contenenti analiti ossidanti: in particolare il ferro, sostanza inorganica, ed il DPPH. Quest'ultimo è un radicale stabile, impiegato spesso nei test per le simulazioni dei radicali liberi, particolari sostanze altamente reattive e di spiccata importanza in ambito biologico e sanitario, in quanto collegate a numerose patologie tra le quali si possono ricordare il morbo di Alzheimer, il morbo di Parkinson e la cancerogenesi. Quindi l'impiego degli OECTs come sensore di analiti ossidanti, in particolare i ROS, può essere utile per migliorare il trattamento sanitario di tali malattie.

Entrambi gli analiti hanno mostrato un range di risposta lineare del sensore. Per il ferro si è osservato un comportamento lineare in tutto il range di concentrazioni analizzate mentre per il DPPH si è osservata una risposta sia lineare (basse concentrazioni) che logaritmica (alte concentrazioni). Tale cambio di risposta si è attribuito alla variazione, dovuta all'aggiunta di analita nel corso della prova, del valore efficace del potenziale di gate percepito dal canale. Una

relazione logaritmica tra la corrente risultante e la concentrazione presente, potrebbe essere spiegata dall'equazione di Nernst, secondo la quale il potenziale elettrochimico di riduzione dipende, appunto, dal logaritmo in base dieci delle concentrazioni delle specie ossidate e ridotte, ovvero DPPH e PEDOT. Invece, una relazione lineare può essere descritta dalla legge di Faraday sull'elettrolisi, secondo la quale non è più l'ossidazione/riduzione del PEDOT a dominare il valore della conducibilità, ma semplicemente il numero di lacune iniettate nel canale che risulta essere direttamente proporzionale alla concentrazione di analita nel corpo della soluzione. Uno studio che porti alla spiegazione di quando e come questi due range di lavoro si inneschino, in dispositivi come l'OECT, può essere un'ulteriore e valida conoscenza in più per far valere l'importanza di questi transistor ed aumentarne il loro impiego.

Per entrambe le sostanze si sono ricavati dei valori di limit-of-detection che risultano essere relativamente bassi se confrontati con quelli ottenuti con normali sensori elettrochimici evidenziando le ottime prestazioni dei transistor organici come rivelatori di sostanze chimiche.

Bibliografia

- [1] Y. Wang. *Research progress on a novel conductive polymer – poly(3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT))*. J. Phys.:Conf. Ser., 152:012023,2009.
- [2] F.C. Krebs. *Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 93:394–412, 2009.
- [3] A. J. Heeger. *Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials*. Reviews of Modern Physics, Volume 73, July 2001
- [4] X. Strakosas, M. Bongo, R.M. Owens. *The organic electrochemical transistor for biological applications*. Journal of Applied Polymer, 10.1002/app.41735, 2015.
- [5] M. Nikolou, G.G. Malliaras. *Applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(styrene sulfonic acid) transistors in chemical and biological sensors*. Chem. Rec., 8:13-22, 2008.
- [6] D.A. Bernards, G.G. Malliaras. *Steady-state and transient behavior of organic electrochemical transistors*. Adv. Funct. Mater., 17:3538-3544, 2007.
- [7] A. Campana, T. Cramer, D.T. Simon, M. Berggren, F. Biscarini. *Electrocardiographic recording with conformable organic electrochemical transistor fabricated on resorbable bioscaffold*. Adv. Mater., 26:3874, 2014.
- [8] J. Rivnay, R.M. Owens, G.G. Malliaras. *The Rise of Organic Bioelectronics*. Chem. Mater. 26:680, 2014.
- [9] D. Khodagholy, T. Doublet, P. Quilichini, M. Gurfinkel, P. Leleux, A. Ghestem, E. Ismailova, T. Herve, S. Sanaur, C. Bernard, G.G. Malliaras. *In vivo recordings of brain activity using organic transistors*. Nat. Comm., DOI:10.1038/ncomms2573, 2013.
- [10] K. Tybrandt, R. Forchheimer, M. Berggren. *Logic gates based on ion transistors*. Nat. Comm., 3:871, 2012.
- [11] A. D. Jenkins, P. Kratochvíl, R. F. T. Stepto, U. W. Suter. *Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996)*. Pure and Appl. Chem., Vol. 68, No. 12, 2287-2311, 1996.
- [12] O.P. Sharma, T.K. Bha. *DPPH antioxidant assay revisited*. Food Chemistry. 113:1202–1205, 2009.
- [13] I. Gualandi, M. Marzocchi, E. Scavetta, M. Calienni, A. Bonfiglio, B. Fraboni. *A simple all-PEDOT:PSS electrochemical transistor for ascorbic acid sensing*. Journal of Materials Chemistry. 3:6753-6762, 2015.

- [14] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker, K. Reuter. *PEDOT-Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer.*, 2014.
- [15] P. Silvestroni. *Fondamenti di chimica*, 10a ed., CEA, pp. 56-65, 1996.
- [16] J. Millmann. *Elettronica di Millman*, 3a ed, McGraw-Hill Education, 2005.
- [17] L. Groenedaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J.R. Reynolds. *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present and future*. *Adv. Mater.*, 12(7):481-494, 2000.