

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS E BIOTECNOLOGIA

MATEUS DEBUS

FABRICAÇÃO DE TRANSISTORES ELETROQUÍMICOS ORGÂNICOS

TOLEDO – PARANÁ
2020

MATEUS DEBUS

FABRICAÇÃO DE TRANSISTORES ELETROQUÍMICOS ORGÂNICOS

Trabalho apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito para obtenção do grau acadêmico de bacharel.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Schneider

Coorientador: Prof. Dr. Douglas J. Coutinho

TOLEDO – PARANÁ

2020

FOLHA DE APROVAÇÃO

MATEUS DEBUS

FABRICAÇÃO DE TRANSISTORES ELETROQUÍMICOS ORGÂNICOS

Trabalho apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito para obtenção do grau acadêmico de bacharel.

Data de Aprovação: 11 de dezembro de 2020.

Dr. Ricardo Schneider

Orientador – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Douglas José Coutinho

Coorientador - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Gregório Couto Faria

Avaliador – Instituto de Física de São Carlos

Dr. Bruno Bassi Millan Torres

Avaliador – Instituto de Física de São Carlos

Dr. Rafael Furlan de Oliveira

Avaliador - Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso

AGRADECIMENTOS

Com este trabalho, chego próximo a conclusão do curso de engenharia de bioprocessos e biotecnologia, da UTFPR. Ao longo de cinco anos, pude presenciar diversas experiências e conhecer várias pessoas. Durante este período, algumas pessoas foram essenciais para que eu chegasse até aqui. Sendo assim, venho mencioná-las aqui como forma de agradecimento.

Agradeço a toda minha família, principalmente aos meus pais, irmão e avós, pelo incentivo e ajuda nos momentos necessários.

A minha namorada Daniela, a qual sempre estive ao meu lado, me apoiando em todas as decisões e sendo paciente nos momentos difíceis.

Aos orientadores, os quais acreditaram em mim e me incentivaram a ser melhor.

A todos os professores da graduação pelos ensinamentos e a paciência durante as aulas.

Aos meus amigos e colegas, que me ajudaram durante todo o período da graduação.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo fabricar e caracterizar transistores eletroquímicos orgânicos. Os contatos elétricos dreno e fonte foram construídos utilizando a técnica *sputtering*, para a formação de eletrodos de ouro (Au), e fotolitografia, para os eletrodos de óxido de índio dopado com estanho. O polímero orgânico poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poli(estireno sulfonato) formou a camada ativa e um pélete de Ag/AgCl foi usado como *gate*. As caracterizações elétricas realizadas avaliaram parâmetros como o material dos eletrodos, geometria do canal (razão W/L igual a 240, 300, 400 e 600) e diferentes concentrações de NaCl em água deionizada. Também ocorreram testes com ureia em soluções lácteas diluídas em água deionizada (1:100 por volume), a fim de avaliar a utilização do transistor como sensor. Observando a resposta dos eletrodos de Au e ITO, definiu-se que seria utilizado o primeiro, uma vez que os maiores valores de transcondutância foram obtidos com este material. Entre as geometrias disponíveis, verificou-se que a razão W/L de 600 proporcionou transcondutância máxima de $9,26 \times 10^{-3}$ S, sendo a maior entre os dispositivos analisados, e um comportamento linear na faixa de 5×10^{-5} M a 5×10^2 M em soluções de NaCl. Os testes com ureia dissolvida em leite também apresentaram um funcionamento linear, onde o aumento da concentração de ureia gerava uma maior corrente elétrica no canal, indicando um acréscimo no grau de dopagem do polímero orgânico. Por fim, este trabalho produziu um processo de fabricação reprodutível e afirmou o potencial dos transistores orgânicos eletroquímicos na área de sensores, como ferramentas de análise quantitativa e qualitativa.

Palavras-chave: Microeletrônica. Eletrônica orgânica. Transcondutância.

ABSTRACT

This work aimed to manufacture and characterize organic electrochemical transistors. Electrical contacts were constructed using the sputtering technique, for the formation of gold (Au) electrodes, and photolithography, for the tin-doped indium oxide electrodes. Organic polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) formed the active layer and an Ag/AgCl pellet was used as gate electrode. Electrical characterizations evaluated parameters such as the material of the electrodes, channel geometry (W/L ratio equal to 240, 300, 400 and 600) and different concentrations of NaCl in deionized water. There were also tests with urea in dairy solutions diluted in deionized water (1:100 by volume), in order to evaluate the use of the transistor as a sensor. Observing the response of the Au and ITO electrodes, it was defined that the first would be used, since the highest transconductance values were obtained with this material. Among the available geometries, it was found that the W/L ratio of 600 provided a maximum transconductance of $9,26 \times 10^{-3}$ S, being the highest among the analyzed devices, and a linear behavior in the range of 5×10^{-5} M to 5×10^2 M in NaCl solutions. The tests with urea dissolved in milk also showed a linear function, where the increase in the concentration of urea generated a greater electrical current in the channel, indicating an increase in the degree of doping of the organic polymer. Finally, this work produced a reproducible manufacturing process and affirmed the potential of electrochemical organic transistors in the area of sensors, as tools for quantitative and qualitative analysis.

Keywords: Microelectronics. Organic electronics. Transconductance.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
1.1 OBJETIVOS.....	9
1.1.1 OBJETIVO GERAL.....	9
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	9
2 REFERENCIAL TEÓRICO	9
2.1 POLÍMEROS CONDUTORES.....	9
2.1.1 SÓLITONS.....	11
2.1.2 POLARONS E BIPOLARONS.....	12
2.1.3 DOPAGEM EM POLÍMEROS.....	13
2.1.4 PEDOT:PSS.....	14
2.2 TRANSISTORES.....	15
2.2.1 TRANSISTOR ELETROQUÍMICO ORGÂNICO.....	15
2.2.2 PRINCÍPIOS DE OPERAÇÃO.....	16
2.2.3 FABRICAÇÃO.....	18
2.2.3.1 <i>Deposição de filmes</i>	18
2.2.3.2 <i>Fotolitografia</i>	19
2.2.3.3 <i>Sputtering</i>	19
2.2.4 APLICAÇÕES.....	20
3 METODOLOGIA	21
3.1 MATERIAIS.....	21
3.2 MÉTODOS.....	21
3.2.1 MONTAGEM DO DISPOSITIVO.....	21
3.2.2 MEDIDAS ELÉTRICAS.....	23
3.2.3 MEDIDAS COM AMOSTRAS DE LEITE.....	24
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
4.1 MATERIAL DOS ELETRODOS.....	26
4.2 GEOMETRIA DO DISPOSITIVO.....	28
4.3 ESPESSURA DA CAMADA ATIVA.....	29
4.4 COMPOSIÇÃO DO ELETRÓLITO.....	30
4.5 APLICAÇÃO COMO SENSOR.....	33
4.6 REPRODUTIBILIDADE.....	35
5 CONCLUSÕES	38

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39
---	-----------

1 INTRODUÇÃO

Um dos maiores desafios no campo da saúde é aliar a doença ao seu tratamento correto. A única maneira de fazer isso é através de um diagnóstico preciso e exato. Nesse cenário, o desenvolvimento de novos métodos de análise torna-se uma etapa crítica na garantia da manutenção da saúde e bem-estar.

O desenvolvimento de dispositivos capazes de realizar medidas *in vitro* e *in vivo* apresenta-se como uma área promissora, propondo métodos de diagnóstico cada vez mais modernos. Neste cenário, os biossensores estão ganhando destaque, uma vez que são capazes de tornar eventos bioquímicos em sinais passíveis de serem medidos, sendo uma opção de método analítico com alta seletividade e sensibilidade.

Em meios biológicos a condução elétrica se dá preferencialmente por movimento de íons. Desta forma, o sensor deve ser capaz de atuar em meio aquoso, sendo o transistor eletroquímico orgânico (OECT) uma das alternativas possíveis. Diferentemente do que ocorre em materiais eletrônicos convencionais, o OECT funciona por intermédio da condução de ambos tipos de portadores, elétrons e íons, e por isso pode ser utilizado como transdutor, tendo a capacidade de amplificar sinais gerados.

O grande potencial do OECT como um modelo de dispositivo de diagnóstico e análises motivou a pesquisa sobre esse tema. Nosso propósito é contribuir para entendimento dos métodos de fabricação e operação destes instrumentos.

A escolha da estrutura de transistor eletroquímico orgânico se deu pela simplicidade de fabricação, comparado a outras arquiteturas disponíveis, e pela capacidade do mesmo em apresentar as características desejadas para um biossensor, tais como, baixo custo de produção e alta sensibilidade.

Durante este trabalho, foram fabricados e caracterizados diversos transistores eletroquímicos orgânicos, variando seus atributos estruturais. Desta forma, tornou-se possível determinar quais os parâmetros necessários para a construção de um dispositivo eficiente e adequado ao objetivo final, capaz de ser utilizado na fabricação de sensores e biossensores.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL

Este projeto visou fabricar e caracterizar transistores eletroquímicos orgânicos, analisando diferentes estruturas e materiais durante sua confecção. Desta forma, tornou-se possível determinar quais parâmetros são necessários para desenvolver o dispositivo mais eficiente possível.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar se há diferença de resposta utilizando eletrodos de fonte e dreno feitos de ouro e óxido de índio dopado com estanho;
- Estudar o efeito da geometria do dispositivo;
- Investigar o efeito da espessura da Camada Ativa;
- Verificar o efeito da composição do eletrólito;
- Identificar possível aplicação do dispositivo como sensor.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

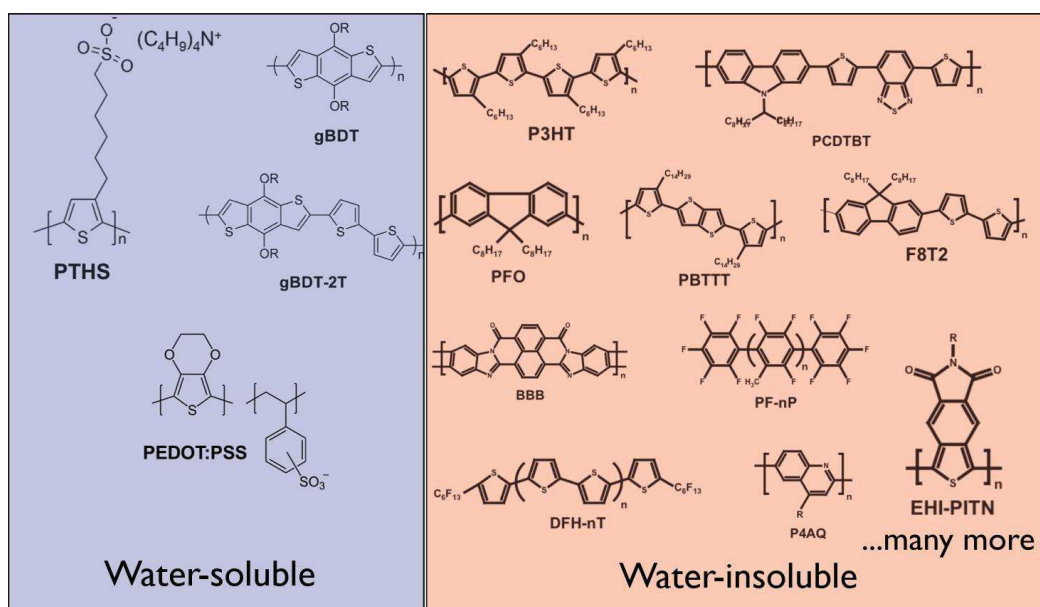
2.1 POLÍMEROS CONDUTORES

Polímeros são macromoléculas originadas da repetição de pequenas unidades, chamadas de monômeros. Estas moléculas dão origem aos materiais plásticos, por exemplo, o polietileno (ATKINS; JONES, 2012). Os polímeros com capacidade de conduzir corrente elétrica foram descobertos em 1977, quando os pesquisadores, Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa, aumentaram a condutividade do poliacetileno em 7 ordens de grandeza por meio da exposição do material ao vapor de iodo (SHIRAKAWA et al, 1977). Em 2000, esses cientistas foram reconhecidos por seu trabalho, sendo laureados com o prêmio Nobel de Química.

Mesmo sendo uma classe de materiais descoberta recentemente, a mesma vem apresentando um rápido crescimento com o desenvolvimento de diversos tipos

de polímeros, tais como a polianilina, politiofeno e o polipirrol. Uma das propriedades de interesse destes materiais é a flexibilidade mecânica, a qual permite o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos que possam se moldar sobre superfícies irregulares, por exemplo, as do corpo humano. Atualmente, a área de bioeletrônica destaca-se na utilização dos polímeros condutores, buscando produzir dispositivos eletrônicos capazes de interagir com sistemas biológicos (SOMEYA; BAO; MALLIARAS, 2016).

Figura 1 – Classes de polímeros condutores



Fonte: CAVASSIN, 2019.

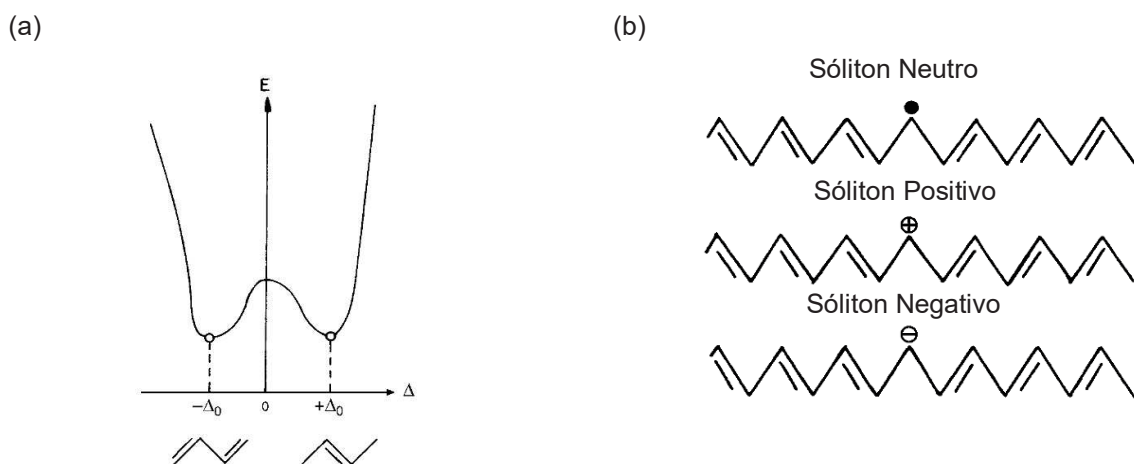
Para um polímero ser condutor sua estrutura química deve apresentar ligações simples (σ) e ligações duplas (π) alternadas, sendo denominado como polímero conjugado. Esta disposição promove a formação de um orbital molecular deslocalizado ao longo da cadeia de carbono, o que favorece uma maior mobilidade de cargas. Entretanto, somente essa característica não é responsável por elevados valores de condutividade (LE; KIM; YOON, 2017).

Altos níveis de condutividade são atingidos quando as moléculas alcançam estados excitados. A partir disso, para descrever a condução elétrica nestes materiais, estabeleceu-se o conceito de transporte via defeitos estruturais na cadeia polimérica, tais como os sólitons, polarons e bipolarons (MEDEIROS et al, 2012).

2.1.1 SÓLITONS

Os sólitons são defeitos que ocorrem em cadeias poliméricas com níveis degenerados de energia, como no caso do trans-poliacetileno (figura 2(a)). Neste caso, a existência de um elétron desemparelhado ou a retirada ou adição de um elétron (figura 2(b)) leva à geração do sóliton, o qual pode mover-se livremente ao longo da cadeia e, portanto, conduzir eletricidade (MALHOTRA, 2002).

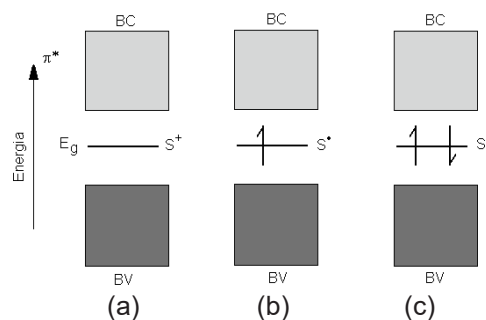
Figura 2 – Formação de um sóliton no trans-poliacetileno



Fonte: MALHOTRA, 2002.

A presença de um sóliton causa a formação de um nível de energia no meio da banda de energia proibida, entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). No caso de defeitos formados por radicais, o novo nível de energia é preenchido por um elétron e, portanto, possui spin $\frac{1}{2}$. Quando o polímero sofre oxidação (sóliton carregado positivamente) ou redução (sóliton carregado negativamente), a banda apresenta spin nulo (BREDAS; THEMANS; ANDRE, 1984).

Figura 3 - Nível de energia formado pelo sóliton (a) positivo, (b) neutro e (c) negativo



Fonte: MEDEIROS et al, 2012.

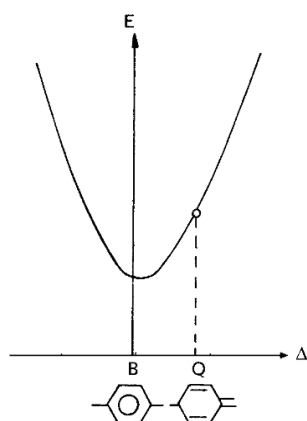
2.1.2 POLARONS E BIPOLARONS

Em polímeros conjugados que não apresentam níveis degenerados de energia (figura 4(a)), a existência de defeitos ao longo da cadeia leva a formação de polarons. A estrutura de um polaron consiste na presença de um elétron livre e uma carga positiva ou negativa, associada a um rearranjo da estrutura molecular (figura 4(b)). A formação de um polaron em polímeros aromáticos, por exemplo, gera a forma quinoidal, a qual possui maior energia (MEDEIROS et al, 2012).

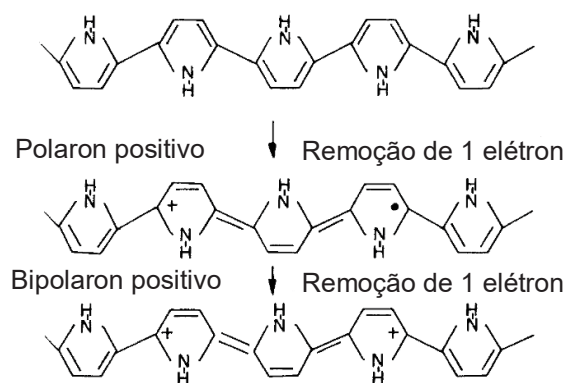
Após a formação do polaron, podem ocorrer novos processos de oxidação ou redução, os quais levam a formação de bipolarons (figura 4(b)). Este tipo de defeito é caracterizado pela presença de duas cargas, positivas ou negativas, localizadas em sítios da molécula e a formação de uma distorção na cadeia polimérica (MALHOTRA, 2002).

Figura 4 - Formação de polaron e bipolaron

(a)



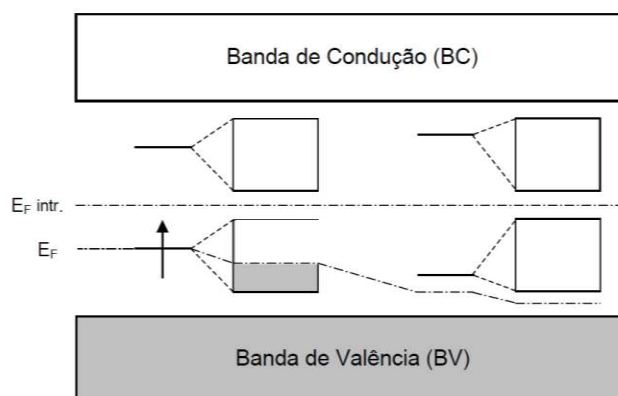
(b)



Fonte: MALHOTRA, 2002.

Na presença destes estados, tanto polarons e bipolarons, ocorre a estruturação de dois níveis de energia na banda de energia proibida (figura 5), os quais ficam localizados simetricamente distantes das bandas (MALHOTRA, 2002). A movimentação destes defeitos ao longo da cadeia polimérica produz a condutividade.

Figura 5 - Nível de energia formado polarons e bipolarons



Fonte: MEDEIROS et al, 2012.

2.1.3 DOPAGEM EM POLÍMEROS

O processo de dopagem tem como função principal originar os defeitos na cadeia polimérica. Ao contrário dos semicondutores inorgânicos, nos polímeros orgânicos são adicionadas elevadas quantidades do material dopante, o qual tem como função oxidar ou reduzir a matriz do polímero, levando a formação dos sólitons, polarons ou bipolarons (LE; KIM; YOON, 2017).

Quando um dopante retira elétrons do polímero, cria buracos em sua estrutura e a dopagem é do tipo p. Já nas situações onde o polímero recebe elétrons, a dopagem é do tipo n (LE; KIM; YOON, 2017). O dopante pode permanecer na matriz polimérica mesmo após remover ou doar elétrons, a fim de manter a neutralidade de cargas. Como sua presença não causa fortes interações com a matriz, a condutividade não é afetada (MALHOTRA, 2002).

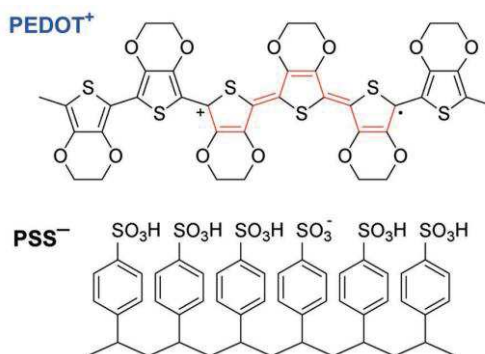
Através da dopagem é possível transformar materiais isolantes em condutores. Esta característica permite que possamos modular a condutividade do polímero por meio do ajuste do nível de dopagem. Além disso, existem diversas formas de dopagem, como a redox, a fotodopagem, por injeção de cargas e a não redox. Cada caso é utilizado dependendo da espécie de polímero (MEDEIROS et al, 2012).

2.1.4 PEDOT:PSS

Dentro da classe dos politiofenos, um polímero de destaque é o poli(3,4-etilenodióxido-tiofeno) (PEDOT), o qual atinge elevados valores de condutividade, alcançando a marca de 300 S cm^{-1} em seu estado dopado. Além da alta condutividade, o PEDOT apresenta características como flexibilidade e resistência à degradação por oxigênio e água, sendo apropriado para utilização em biossensores (KAYSER; LIPOMI, 2019).

Comercialmente, o PEDOT é encontrado na forma de blenda polimérica, dopado com poli(estirenosulfonato) (PSS), o PEDOT:PSS (figura 6). Nesta configuração, o PEDOT encontra-se positivamente carregado. Desta forma, para manter a neutralidade do complexo, o PSS atua como um contra-íon, estando carregado negativamente. Além disso, o PSS também possui como função estabilizar o complexo em meio aquoso, mantendo o PEDOT em dispersão (KIRCHMEYER; REUTER, 2005).

Figura 6 – Estrutura Molecular do PEDOT:PSS



Fonte: RIVNAY et al, 2016.

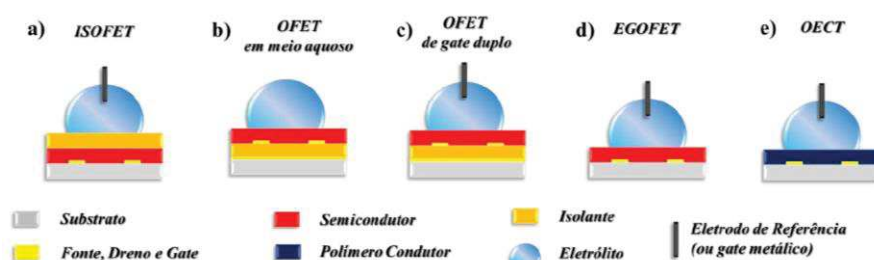
Uma interessante característica do PEDOT:PSS é a possibilidade de modificação de suas propriedades com a utilização de aditivos. Plastificantes, como o etilenoglicol e o glicerol, podem ser misturados à blenda polimérica, conferindo maior condutividade e elasticidade ao material (KAYSER; LIPOMI, 2019). Além disso, em alguns casos onde o polímero condutor está em contato direto com soluções aquosas, é necessário que os filmes não dissolvam e sejam estáveis. Neste caso, é comum a utilização de agentes intercrossantes, sendo a classe dos silanos uma das mais utilizadas (HAKANSSON et al, 2017).

2.2 TRANSISTORES

Os transistores são dispositivos capazes de amplificar sinais de entrada e, por esta característica, apresentam-se como uma opção de arquitetura para o desenvolvimento de biossensores. As estruturas mais utilizadas são baseadas no transistor de efeito de campo (FET, na sigla em inglês), o qual possui diversas subclasses (KAISTI, 2017).

Os FETs geralmente são baseados em camadas de silício, o que eleva seu custo de produção. A fim de tornar o processo menos dispendioso, surgiram dispositivos que utilizam condutores orgânicos, por exemplo, os transistores orgânicos de efeito de campo (OFET, na sigla em inglês) e os transistores eletroquímicos orgânicos (OECT, na sigla em inglês) (KERGOAT et al, 2012). Diversas arquiteturas de dispositivos são representadas a seguir.

Figura 7 – Arquiteturas comuns de transistores



Fonte: DE OLIVEIRA, 2014.

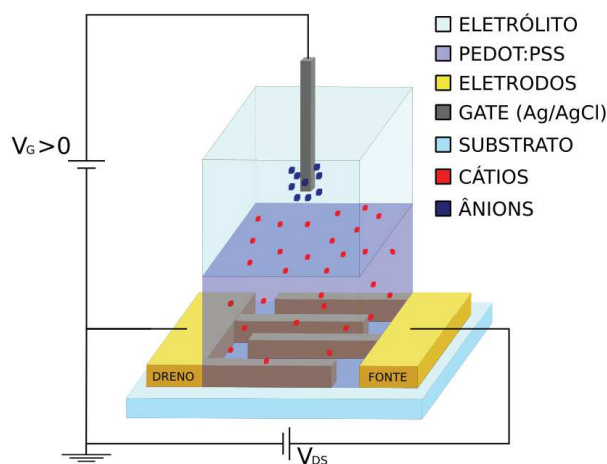
2.2.1 TRANSISTOR ELETROQUÍMICO ORGÂNICO

Um transistor eletroquímico orgânico é um dispositivo semelhante a um OFET, sendo que a camada de dielétrico é substituída por uma solução de eletrólito (FRIEDLEIN; MCLEOD; RIVNAY, 2018).

A estrutura mais comum de um OECT possui três eletrodos metálicos, um canal composto por um polímero condutor, e uma solução eletrolítica. Dois eletrodos, a fonte e o dreno (*source* e *drain*, no inglês, respectivamente), estão em contato com o polímero condutor, enquanto o terceiro eletrodo, chamado de *gate*, está separado do polímero pelo eletrólito, estando imerso no mesmo. Toda a estrutura do dispositivo é construída sobre um suporte conhecido como substrato, o qual pode

ser ou não flexível (KERGOAT et al, 2012). A estrutura comum de um OECT pode ser visualizada a seguir.

Figura 8 – Estrutura de um dispositivo OECT



Fonte: Próprio autor.

Ao serem utilizados como transdutores, os OECT's possuem duas regiões principais onde a detecção pode ocorrer, a região do canal e a da superfície do *gate*. Essas duas áreas podem ser funcionalizadas por diferentes bioreceptores, com o objetivo de melhorar a resposta de um biossensor, tornando-a mais sensível e seletiva (LIAO et al, 2019).

2.2.2 PRINCÍPIOS DE OPERAÇÃO

O princípio de funcionamento do dispositivo é baseado na dopagem e desdopagem do polímero condutor. Durante a operação, o eletrodo fonte é aterrado enquanto aplica-se uma tensão sobre o dreno, gerando assim, uma corrente elétrica no canal, a qual pode ser regulada através da aplicação de uma tensão sobre o *gate* (FRIEDLEIN; MCLEOD; RIVNAY, 2018).

Em um OECT, o material mais utilizado como camada ativa é o PEDOT:PSS, devido a sua baixa resistividade. Na ausência de potencial aplicado ao *gate*, o dispositivo encontra-se no estado ligado (ON), uma vez que o polímero é naturalmente condutor. Ao aplicar-se uma tensão positiva sobre o *gate*, cátions presentes no eletrólito serão injetados no filme, os quais serão responsáveis pela desdopagem do polímero, diminuindo sua condutividade até o dispositivo atingir o

estado desligado (OFF), no qual a corrente elétrica no canal é drasticamente reduzida. A quantidade de portadores de carga que interagem com o polímero é proporcional à tensão aplicada sobre o *gate* (LIAO et al, 2019).

O comportamento do OECT pode ser avaliado realizando duas formas de medidas. Na primeira, conhecida como curva de saída, varia-se a tensão entre os eletrodos de dreno e fonte (V_{DS}) mantendo a voltagem no *gate* constante (V_G), enquanto que na segunda, chamada de curva de transferência, é feito o contrário, mantendo V_{DS} constante e variando os valores de V_G . Em ambas as situações, a corrente no canal, entre os eletrodos de dreno e fonte (I_{DS}), é registrada. Desta forma, a curva de saída e de transferência, são obtidas construindo-se os gráficos dos valores de I_{DS} por V_{DS} e I_{DS} por V_G , respectivamente. A tensão de operação desses dispositivos costuma ser menor que 1 Volt, a fim de evitar a eletrólise da água (DE OLIVEIRA, 2014). O comportamento da curva de saída e da curva de transferência pode ser visualizado na figura 9.

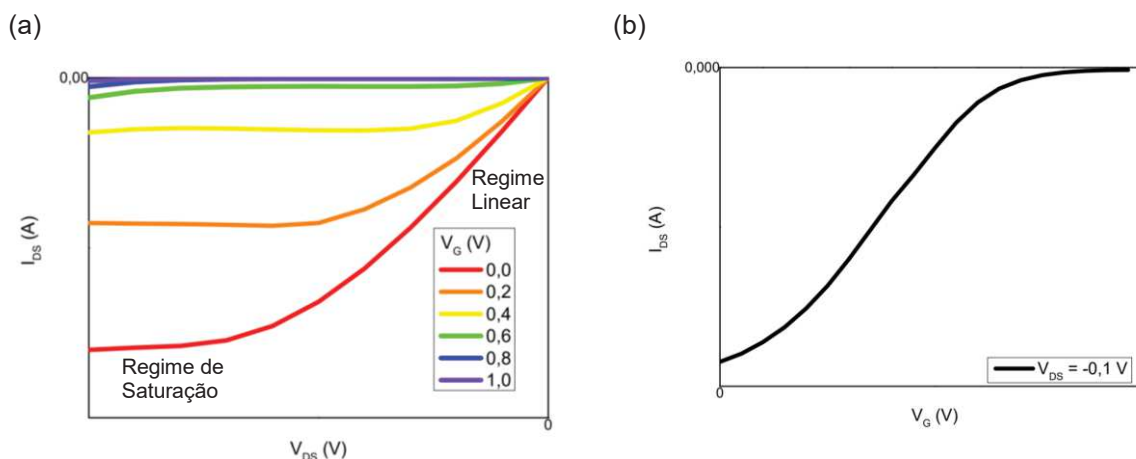
O modelo que descreve o comportamento da corrente elétrica no canal (I_{DS}) entre a fonte e dreno é dado pelas equações (1) e (2), onde μ é a mobilidade de buracos, C_V é a capacitância volumétrica, V_{TH} é a tensão de limiar (*threshold voltage*, no inglês), W , d e L são largura, espessura e comprimento do canal, respectivamente, entre a fonte e o dreno (FRIEDLEIN; MCLEOD; RIVNAY, 2018).

$$I_{DS} = \mu C_V \frac{wd}{L} \left(1 - \frac{V_G - \frac{1}{2}V_{DS}}{V_{TH}} \right) V_{DS}, \text{ para } V_{DS} > V_G - V_{TH} \quad (1)$$

$$I_{DS} = \mu C_V \frac{wd}{L} \frac{(V_G - V_{TH})^2}{2V_{TH}}, \text{ para } V_{DS} < V_G - V_{TH} \quad (2)$$

A tensão limiar é uma propriedade de cada transistor, sendo que ela representa o potencial elétrico aplicado ao *gate* necessário para a formação do canal entre a fonte e o dreno (RAZAVI, 2017). Em um OECT, se V_G for maior que V_{TH} , o canal é desfeito e o dispositivo será desligado. A equação (1) é aplicada ao regime linear, enquanto a equação (2) é utilizada no regime de saturação (FRIEDLEIN; MCLEOD; RIVNAY, 2018).

Figura 9 – Curvas (a) de saída e de (b) transferência de um OEET



Fonte: Próprio Autor.

Para aplicações em sensores, uma medida importante para a caracterização de um transistor é transcondutância (g_m), a qual descreve o poder de amplificação de sinal do dispositivo e pode ser definida como a alteração na corrente do canal (I_{DS}) causada por uma alteração no potencial aplicado no *gate* (V_G). Deste modo, essa medida representa a sensibilidade do dispositivo, uma vez que, para um alto valor de transcondutância, uma pequena variação de V_G causa uma grande variação em I_{DS} . A transcondutância é dada pela equação (3) (KHODAGHOLY et al, 2013).

$$g_m = \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_G} \quad (3)$$

2.2.3 FABRICAÇÃO

2.2.3.1 Deposição de filmes

A deposição de filmes é feita pela técnica de *spin coating*, onde a solução é depositada sobre o substrato, sendo o mesmo submetido a uma aceleração até uma determinada taxa de rotação. Desta forma, por causa da força centrífuga, o líquido flui sobre a superfície, sendo o excesso ejetado do substrato, formando-se um filme fino e uniforme. A espessura do filme é determinada por três características, a frequência de rotação, a viscosidade e a densidade da solução (HALL; UNDERHILL; TORKELESON, 1998).

2.2.3.2 Fotolitografia

A fotolitografia é utilizada para definir a área dos materiais condutores que formarão os eletrodos. Primeiramente o material condutor deve ser coberto por um filme fotossensível, conhecido como fotorresiste, sendo o mesmo exposto à luz Ultravioleta (UV) através de uma máscara de sombra onde desenho do circuito dos eletrodos está impresso, o qual impede que a luz a atravesse. Com isso, para um fotorresiste positivo, as regiões irradiadas por luz tornam-se solúveis a um agente revelador e os locais que estavam sob a sombra da máscara continuam insolúveis. Um fotorresiste negativo realiza o inverso, deixando as regiões expostas à luz insolúveis (WESTE; HARRIS, 2011).

Depois do contato com o agente revelador, o fotorresiste forma o desenho do circuito sobre o material condutor, assim, a fonte e dreno são formados após a corrosão do material que não está sobre a proteção do fotorresiste. Após a formação dos eletrodos remove-se o fotorresiste com o auxílio de solventes, sendo geralmente utilizada a acetona (ETTEN, 2017).

2.2.3.3 Sputtering

Para a fabricação dos contatos elétricos utiliza-se a técnica de *sputtering*, a qual é definida como um fenômeno de transferência de momento, no qual íons e átomos, com elevada energia cinética, bombardeiam um material alvo, liberando átomos do mesmo. O processo ocorre em uma câmara de alto vácuo com dois eletrodos, o alvo, como cátodo, e o substrato, como ânodo. Após estabelecer o vácuo, a câmara é preenchida com um gás que se ioniza, sendo atraído pelo cátodo, colidindo com o alvo e liberando átomos do mesmo, os quais atravessam o plasma e atingem o substrato, formando um filme (NETO, 2014). Desta maneira, para a fabricação de contatos metálicos utiliza-se metais como alvo, sendo o ouro um dos mais comuns.

2.2.4 APLICAÇÕES

Os transistores eletroquímicos orgânicos apresentam elevado potencial na utilização como biossensores, uma vez que possuem alta sensibilidade e simples processo de fabricação e operação, sendo estáveis em diferentes condições, o que possibilita a aplicação em sistemas *in vivo* e *in vitro*. Além disso, esses dispositivos também podem ser modificados, a fim de aumentar a especificidade de resposta em relação a determinados analitos (LIAO et al, 2019).

Um biossensor pode ser definido como um dispositivo analítico constituído por um bioreceptor, responsável pela interação com o analito, e um transdutor, que converte a interação biológica em um sinal mensurável, possibilitando a aquisição de dados que podem ser associados à condição física, química ou biológica da amostra. As principais características que determinam a qualidade de um biossensor são: seletividade, sensibilidade e rapidez de resposta (MALHOTRA; PANDEY, 2017). Atualmente estes dispositivos apresentam aplicações em diversas áreas, tais como a médica, alimentícia e ambiental (VITOLLO et al, 2015).

A seletividade é estabelecida pelo tipo de bioreceptor utilizado, o qual é caracterizado como uma molécula biológica que possui a capacidade de reconhecer moléculas específicas (KAZEMI-DARSANAKI et al, 2013), sendo essa interação, a que determina o analito alvo do sensor. As classes de moléculas mais utilizadas como bioreceptores são enzimas (PATEL, 2002), anticorpos (SOARES, 2018) e ácidos nucleicos (BLAIR; CORRIGAN, 2019).

A maneira mais comum de classificar os biossensores é através do transdutor, sendo divididos em quatro tipos de sensores: eletroquímico, ótico, piezoelétrico e térmico (MALHOTRA; PANDEY, 2017). Os transistores estão inseridos dentro da classe dos sensores eletroquímicos.

Biossensores baseados em OECTs têm sido desenvolvidos com o objetivo de desenvolver novas técnicas de identificação que possibilitem a detecção em tempo real de analitos, como tais como íons, proteínas, ácidos nucleicos, entre outros (HE et al, 2012). Por exemplo, o estabelecimento de novos métodos de análise, seletivos e quantitativos, utilizados no controle de qualidade de produtos, voltados principalmente para a indústria alimentícia, tem atraído o interesse de pesquisadores (PATEL, 2002). Desta forma, a estudos sobre dispositivos capazes de detectar agentes patógenos têm apresentado relevância nos últimos anos, tais como, a

detecção das bactérias *Escherichia coli* O157:H7 (HE et al, 2012) e *Salmonella typhimurium* (TRIA et al, 2014).

Uma tendência na fabricação destes dispositivos é o desenvolvimento de plataformas conhecidas como *lab-on-a-chip*, as quais podem ser utilizadas em análises, sem necessitar de um laboratório, sendo possível identificar analitos de forma simples, confiável e precisa, através de um único dispositivo (MALHOTRA; PANDEY, 2017).

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

Para a fabricação e caracterização dos OECTs foram utilizadas lâminas de vidro revestido por óxido de índio dopado com estanho (ITO) e vidro revestido por ouro, como substrato. O polímero condutor escolhido para a camada ativa foi a blenda polimérica PEDOT:PSS. Os equipamentos necessários durante os processos foram um *spinner*, uma câmara de alto vácuo, para o processo de *sputtering*, e um eletrômetro Keithley 2614B SourceMeter®.

3.2 MÉTODOS

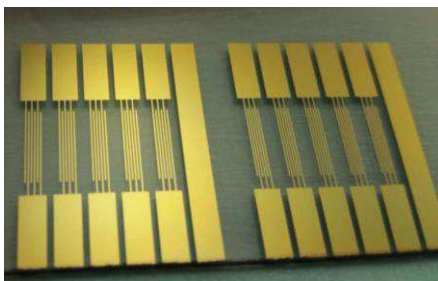
3.2.1 MONTAGEM DO DISPOSITIVO

Inicialmente os substratos passaram por uma limpeza em banho ultrassônico, sendo ao final, tratados termicamente para evaporar qualquer resquício de líquido presente na superfície. Após o aquecimento, com o auxílio de um *spinner*, foi depositado o fotorresiste positivo por *spin coating*, sendo em seguida, coberto pela máscara de sombra e exposto à luz ultravioleta.

Durante a fotolitografia, o desenho impresso na máscara determina a largura (W) e o comprimento (L) do canal. Diferentes desenhos foram fabricados, variando-se os valores da razão W/L entre 240, 300, 400 e 600. O valor da largura do canal foi de 30 μm , sendo constante para todos os dispositivos.

Nos substratos de vidro submetidos ao processo de *sputtering*, formou-se um filme de ouro sobre o fotorresiste. Desta forma, os contatos metálicos foram formados dissolvendo-se o fotorresiste em agente revelador. Já para os substratos com ITO, não realizamos o processo de *sputtering*, uma vez que o material já estava depositado. Sendo assim, após a fotolitografia, removemos o fotorresiste exposto à luz com o agente revelador e, em seguida, o ITO que não estava sob o fotorresiste foi removido através da corrosão por ácido clorídrico. Deste modo, deu-se a formação dos contatos elétricos, demonstrados na figura 10.

Figura 10 - Contatos elétricos de ouro fabricados



Fonte: Próprio Autor.

Como camada ativa, foi usada uma solução de CLEVIOS™ PH 1000 (PEDOT: PSS) 95%, etileno glicol 4,8% e ortossilicato de tetraetil 0,2%; misturado com álcool isopropílico (1:2 em volume). Os filmes eram depositados por *spin coating* com tempo de rotação de 60 segundos, sendo utilizado 300 μ L da solução produzida. Em seguida, para secar e fixar o polímero, aquecíamos os dispositivos a 140 °C por 30 minutos.

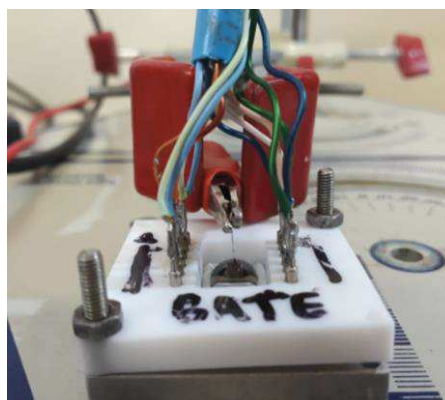
Figura 11 – Equipamento utilizado para deposição por *spin coating*



Fonte: Próprio Autor.

Após o polímero, o eletrólito era disposto sobre o canal, utilizando cerca de 300 μL de solução eletrolítica. A fim de manter a solução contida na região do canal, fita adesiva dupla face foi utilizada, a qual era colada sobre o dispositivo formando um reservatório para a solução. Para finalizar a construção do transistor, utilizamos como eletrodo de *gate* um pélete de Ag/AgCl com dimensões de 1,5×3 mm (Warner Instruments). Todas as medidas foram realizadas utilizando este mesmo eletrodo.

Figura 12 – Dispositivo fabricado durante medida elétrica



Fonte: Próprio Autor.

3.2.2 MEDIDAS ELÉTRICAS

A caracterização se deu com auxílio de um eletrômetro Keithley 2614B SourceMeter®. Para as curvas de saída, os parâmetros utilizados consistiram na aplicação de uma tensão sobre o canal entre 0 V e - 0,4 V, com um passo de - 0,01 V, enquanto que no *gate* o potencial variou de 0 V à 0,5 V, com passo de 0,1 V. Já para as curvas de transferência, a tensão aplicada no canal foi de - 0,1 V e a tensão sobre o *gate* iniciou em 0 V e foi até 1,0 V, com passo de 0,025 V. A definição dos parâmetros elétricos foi feita utilizando um transistor, o qual foi submetido a consecutivos aumentos da voltagem aplicada pelo *gate*, intercalados pela aplicação de voltagem nula.

Durante a análise do material dos eletrodos, foram construídos dispositivos com a mesma espessura de camada ativa, a mesma composição na solução eletrolítica e a mesma razão W/L, variando somente os eletrodos, sendo um formado por ouro e outro por óxido de índio dopado com estanho.

Para entender o efeito da geometria na resposta do dispositivo foram utilizados desenhos dos eletrodos que variavam o valor da razão W/L entre os valores 240, 300, 400 e 600.

A espessura da camada ativa foi avaliada variando-se as frequências de rotação. O polímero foi depositado nas velocidades de 1500 e 3000 RPM, mantendo-se todas as outras características do dispositivo constantes. Desta maneira, geramos dois dispositivos com diferentes espessuras de camada ativa, os quais foram comparados entre si.

O impacto da composição do eletrólito sobre a resposta do dispositivo foi investigado através de soluções de NaCl e KCl, ambas nas concentrações de 0,1 M. Para a análise da concentração de um mesmo eletrólito, foram usadas soluções de NaCl em água deionizada, variando os valores em 1×10^{-5} M, 5×10^{-5} M, 1×10^{-4} M, 5×10^{-4} M, 1×10^{-3} M, 5×10^{-3} M, 1×10^{-2} M, 5×10^{-2} M, 0,1 M e 0,5 M.

3.2.3 MEDIDAS COM AMOSTRAS DE LEITE

Por fim, foi avaliada a capacidade de atuação do OECT como sensor. Para isso, foram realizados testes com soluções de ureia dissolvida em leite, as quais foram diluídas em água deionizada na proporção de 1:100 (v/v). As soluções possuíam concentrações de 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 g/L de ureia. Para fins de comparação, o pH de cada solução de ureia foi medido com o auxílio de um peagômetro digital.

Para estas análises, o dispositivo foi confeccionado utilizando uma velocidade de 1500 RPM, para a deposição do polímero, e uma razão W/L de 600. As medidas elétricas foram feitas utilizando os mesmos parâmetros discutidos anteriormente. O funcionamento como sensor foi avaliado através da análise de relação entre as duas variáveis. A linearização dos resultados foi feita utilizando o último ponto das curvas de saída, na condição onde $V_G = 0,5$ V e $V_{DS} = -0,4$ V.

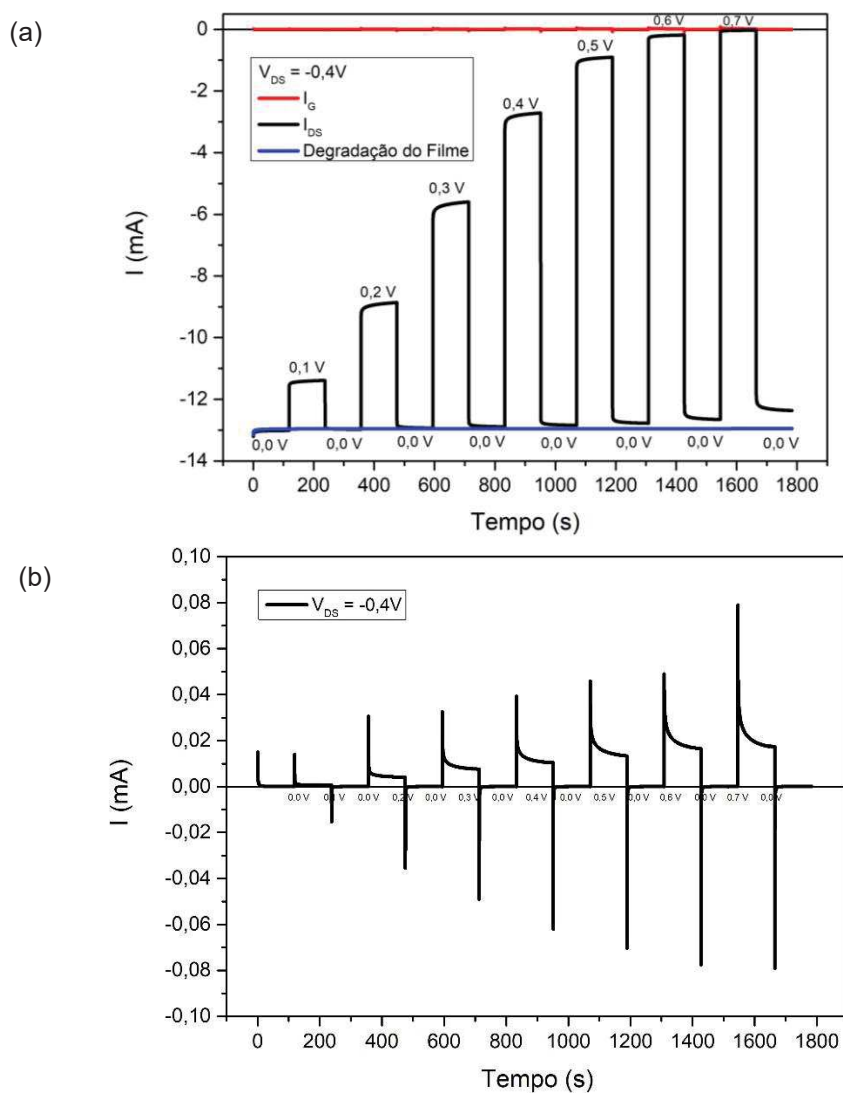
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente foi necessário definir os parâmetros elétricos a serem utilizados para a realização das curvas de saída e transferência. Este estudo foi feito através

da análise de degradação do filme polimérico. O objetivo foi determinar em qual tensão o dispositivo apresentava degradação em consequência de seu funcionamento, e assim, definir a tensão de operação que seria utilizada para evitar a mesma.

A degradação intrínseca do polímero foi verificada aplicando-se uma tensão de $-0,4\text{ V}$ sobre o canal e uma tensão nula sobre o *gate*, representada pela curva em azul. Em seguida, foi utilizado um aumento gradual das tensões no *gate*, intercaladas por tensões nulas. Cada pulso teve uma duração de 120 segundos e estão representados pela curva em preto, na figura a seguir.

Figura 13 – Degradação do filme polimérico submetido a diferentes tensões de *gate*. (a) Corrente do canal e (b) corrente entre fonte e *gate*



Fonte: Próprio Autor.

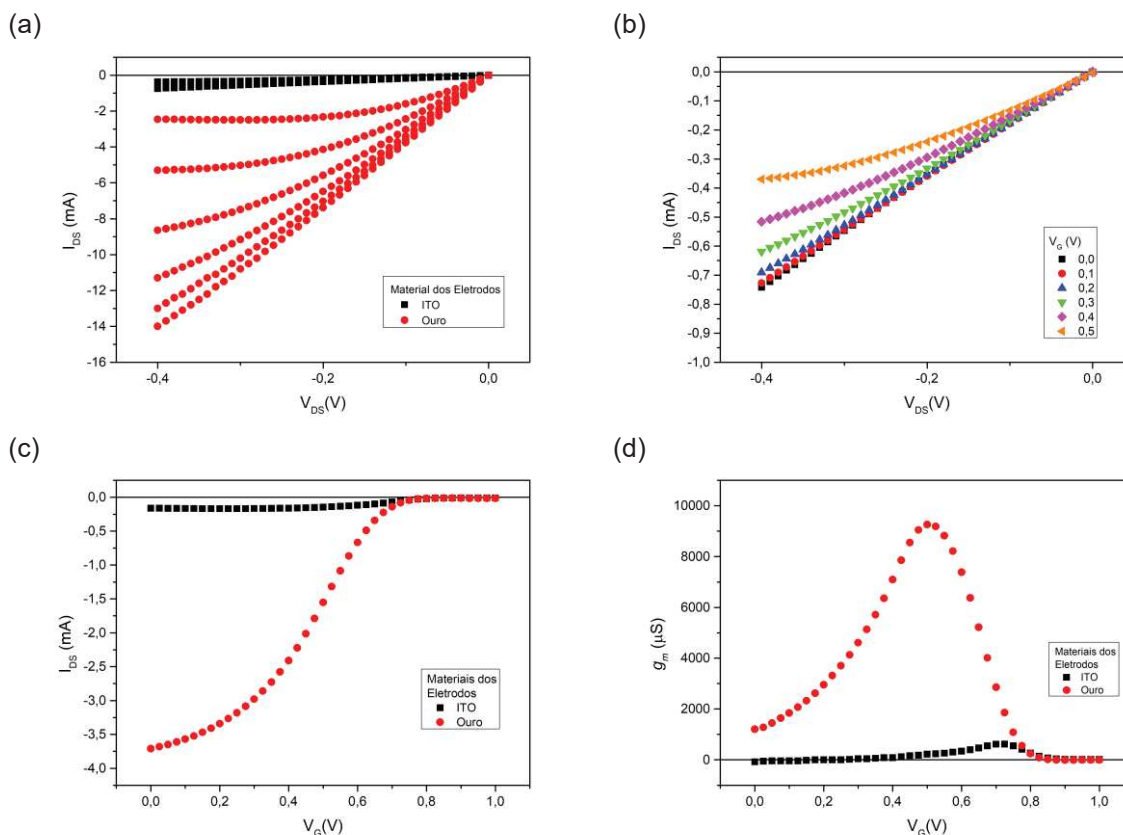
Após aplicação de uma voltagem de 0,6 V sobre o *gate*, a condutividade do polímero começa a diminuir em uma taxa maior do que a causada pela degradação intrínseca, uma vez que quando aplicamos uma tensão nula, a corrente do canal passa a se distanciar da curva em azul. Este efeito é causado principalmente pela eletrólise da água, a qual ocorre em tensões acima de 1 V (DE OLIVEIRA, 2014). A figura 13(b) demonstra a corrente elétrica entre o eletrodo de fonte e o *gate*, tornando possível visualizar que o crescimento da tensão causa um aumento na corrente elétrica que passa pelo eletrólito.

Para evitar a eletrólise durante as curvas de saída, definimos máximos de tensão para o *gate* e para o canal, nos valores de + 0,5 V e - 0,4 V, respectivamente, de forma que a soma do módulo das tensões não fosse superior a 1 V. Já os valores máximos utilizados para as curvas de transferência foram de 1,0 V e - 0,1 V, para o *gate* e o canal, respectivamente. Como a soma dos valores adotados para as curvas de transferência é superior a 1 V, podendo ocasionar a degradação por eletrólise do dispositivo, esta medida foi feita sempre ao fim das caracterizações de forma que não impactasse em outras análises.

4.1 MATERIAL DOS ELETRODOS

Após definir os parâmetros elétricos, partimos para a caracterização dos materiais dos eletrodos, sendo este estudo disposto na figura 14. É possível perceber que os dispositivos fabricados a partir do ITO apresentam níveis de corrente menores que os dispositivos feitos de ouro. Acreditamos que este resultado seja causado pela diferença entre as propriedades dos materiais, uma vez que o ITO apresenta menor condutividade comparado ao ouro. Além disso, por meio da figura 14(b), verificamos que os dispositivos apresentam um comportamento semelhante, uma vez que ao aplicar uma tensão positiva sobre o *gate*, a corrente do canal diminui, porém, os transistores operam em escalas diferentes.

Figura 14 - Análise do material dos eletrodos. (a) curva de saída; (b) curva de saída com ITO; (c) curva de transferência e (d) curva de transcondutância



Fonte: Próprio Autor.

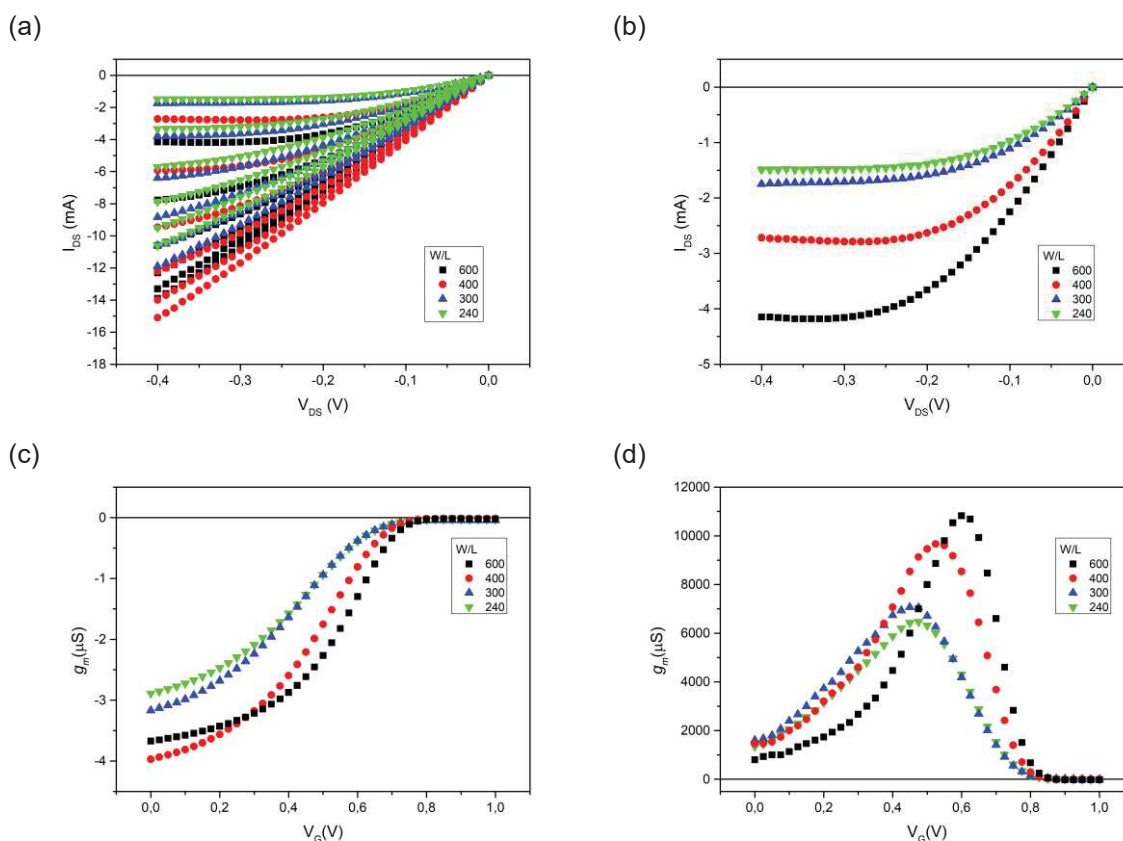
Comparando as curvas de transferência e transcondutância podemos definir que os dispositivos confeccionados com eletrodos de ouro apresentam-se adequados a utilização como biossensores, uma vez que demonstram maiores valores de transcondutância (KHODAGHOLY et al, 2013). Ao analisar a resposta de um transistor, as resistências de contato, interface e cabos utilizados podem impactar nos resultados obtidos, levando a estimativas imprecisas. Dependendo do tipo de aplicação que se deseja, seja a caracterização do material polimérico ou do próprio transistor, são adotados diferentes valores para estas resistências. Por isso, a definição dos materiais e *design* a ser utilizado deve ser feita considerando a aplicação pretendida (FRIEDLEIN; MCLEOD; RIVNAY, 2018).

A partir desta análise, focamos nossos estudos sobre os transistores produzidos com eletrodos de ouro.

4.2 GEOMETRIA DO DISPOSITIVO

As análises dos parâmetros geométricos dos dispositivos são demonstradas a seguir. A curva de saída disposta na figura 15 (a) dispõe todos os dados, utilizando a faixa de 0,0 V a 0,5 V para a voltagem do *gate*. Na figura 15 (b) foram isoladas as medidas realizadas com a voltagem de 0,5 V. Através desta figura, podemos identificar que a razão W/L 600 teve os maiores valores de corrente, entre as avaliadas, apresentando um regime de saturação próximo de -4 mA. Além disso, por meio das curvas de transcondutância, observou-se também que a mesma razão geométrica exibiu os melhores resultados, chegando próximo à 11.000 μS .

Figura 15 – Resposta conforme razão W/L. (a) curva de saída; (b) curva de saída com valores de V_G fixos em +0,5 V; (c) curva de transferência e (d) curva de transcondutância



Fonte: Próprio Autor.

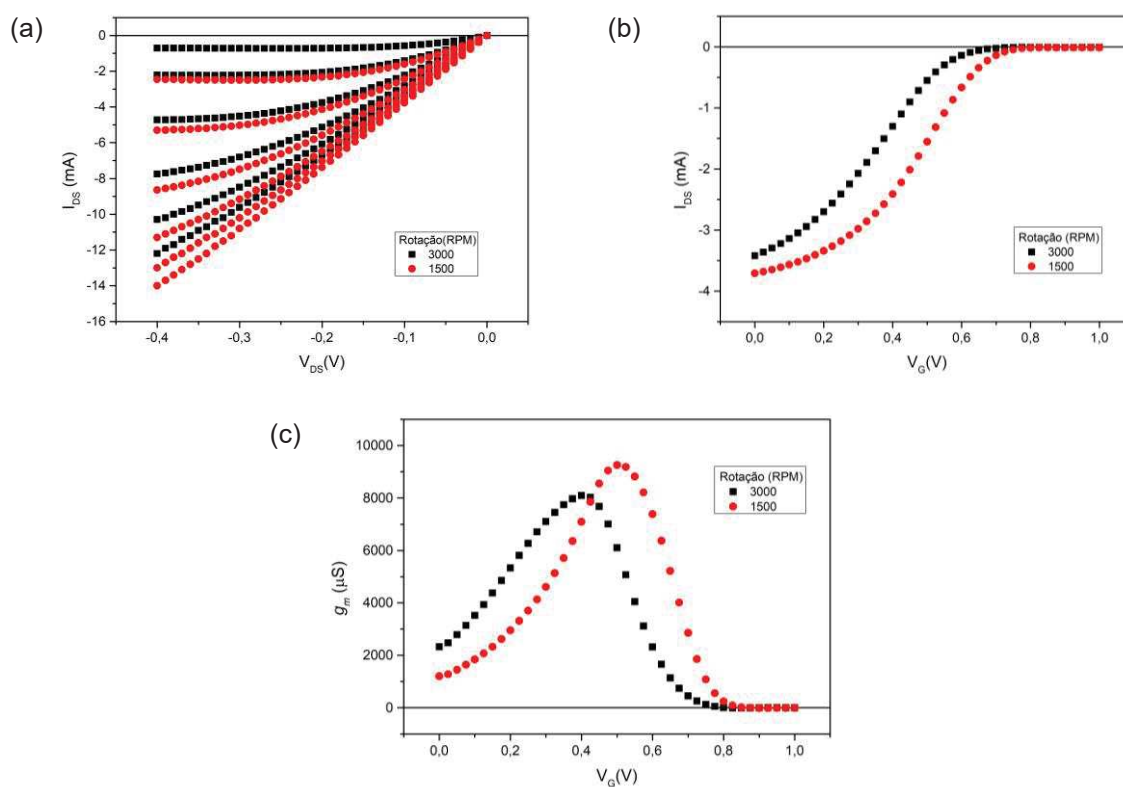
Definir os parâmetros geométricos de um dispositivo pode ser uma tarefa extremamente complexa. Verificando as equações que modelam o comportamento destes dispositivos, percebemos que a razão W/L está sempre presente e, por isso,

a definição desses valores deve ser feita visando a aplicação desejada. Quando objetiva-se detectar sinais com amplitudes pequenas, o dispositivo necessita de um alto poder de amplificação. Esta característica pode ser alcançada com um *design* que possua altos valores da razão W/L (CICOIRA et al, 2010), permitindo assim, uma alta transcondutância. Entretanto, quando precisamos realizar medidas de sinais com alta frequência, a velocidade de do dispositivo torna-se o fator limitante. Neste caso, o dispositivo deve apresentar dimensões pequenas a fim de obter-se um baixo tempo de resposta (FRIEDLEIN; MCLEOD; RIVNAY, 2018).

4.3 ESPESSURA DA CAMADA ATIVA

A espessura da camada ativa dos dispositivos foi avaliada utilizando como parâmetro a velocidade de rotação do processo de *spin coating*. Desta forma, os dispositivos fabricados com rotação de 3.000 RPM apresentam uma espessura mais fina em comparação aos fabricados com 1.500 RPM.

Figura 16 – Comparação entre a espessura da camada ativa. (a) curva de saída; (b) curva de transferência e (c) curva de transcondutância



Fonte: Próprio Autor.

Conforme disposto das equações (1) e (2), a espessura do polímero influencia diretamente na corrente que passa pelo canal. Analisando os resultados obtidos nas curvas de saída e de transferência, é possível identificar que as correntes referentes ao transistor fabricado com 3.000 RPM sempre possuem valor menor do que os fabricados com 1.500 RPM. Além disso, o valor da transcondutância máxima também ficou menor para a camada mais fina. Como disposto na equação (3), a transcondutância é proporcional a espessura do filme condutor.

A alteração do comportamento entre as espessuras ocorre devido as características do material polimérico, o qual possibilita que íons o penetrem. A depleção completa acontece quando os íons atingem todo o volume do canal, interagindo com o polímero condutor e causando sua desdopagem. Uma vez que os transistores foram construídos sob condições idênticas (utilizando a mesma concentração da solução eletrolítica, a mesma razão W/L e as mesmas tensões elétricas), a quantidade de íons que interage com o polímero é igual para as duas condições, porém, como a camada de polímero fabricada à 3.000 RPM é menos espessa, a mesma é mais facilmente saturada e apresenta correntes menores (FRIEDLEIN; MCLEOD; RIVNAY, 2018).

Esta propriedade é particular aos transistores eletroquímicos orgânicos e possibilita que o dispositivo seja configurado através deste parâmetro, e não somente por meio da razão W/L. Desta forma, podemos mudar o comportamento do dispositivo modificando a espessura da camada ativa, a qual pode ser ajustada através da velocidade de rotação, do tempo do processo de *spin coating*, da densidade e da viscosidade da solução (HALL; UNDERHILL; TORKELESON, 1998).

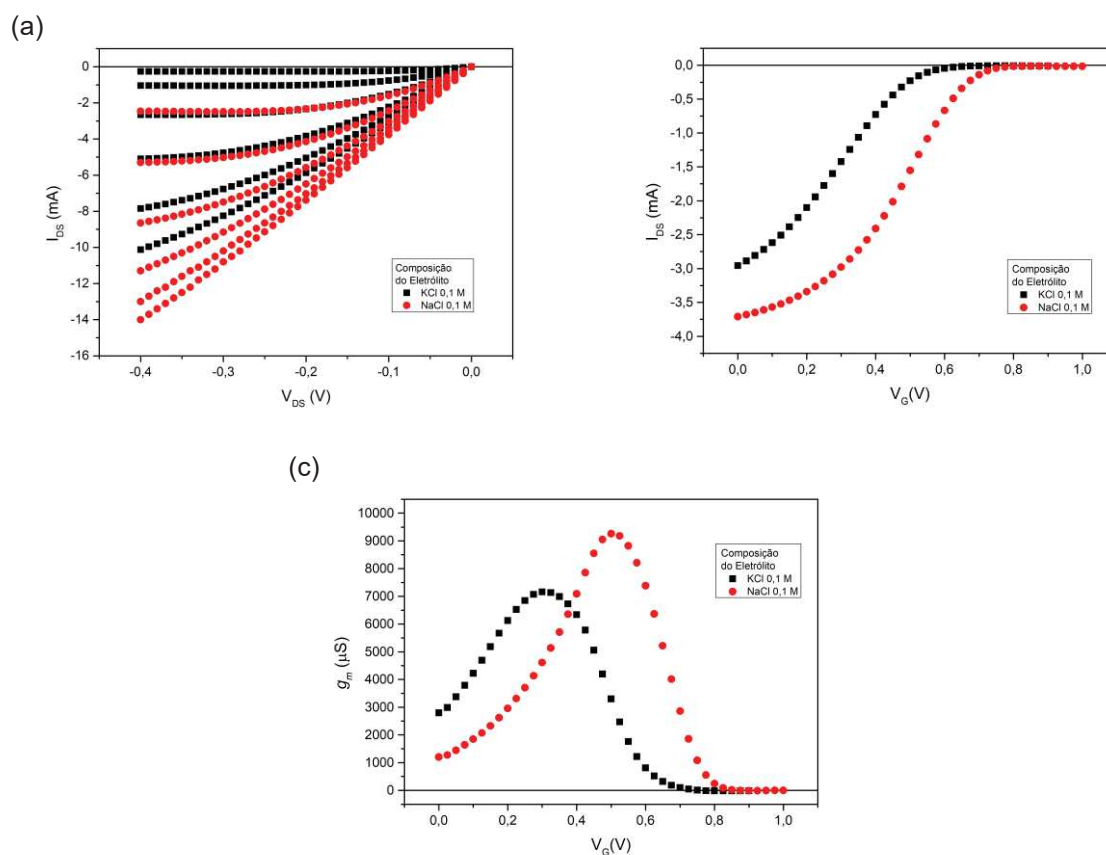
4.4 COMPOSIÇÃO DO ELETRÓLITO

O comportamento do dispositivo em relação a composição do eletrólito foi verificado através de dois estudos, utilizando dois tipos de eletrólito, disposto na figura 17, e soluções de NaCl com diferentes concentrações, conforme a figura 18.

Soluções de cloreto de sódio (NaCl) e o cloreto de potássio (KCl), ambas com concentração de 0,1 M, foram utilizadas para analisar a diferença de comportamento em relação ao tipo de eletrólito. Em solução aquosa, estes dois sais formam o mesmo ânion, o cloreto (Cl⁻), o qual é carregado negativamente e possui estado de

oxidação -1, entretanto, produzem cátions diferentes, o sódio (Na^+) e o potássio (K^+), ambos carregados positivamente e com estado de oxidação igual a +1. A massa atômica e o raio atômico em solução do sódio são de 23 u e 1,07 Å, respectivamente, enquanto o átomo de potássio possui massa de 39 u e raio de 1,38 Å.

Figura 17 – Análise entre KCl e NaCl. (a) curva de saída; (b) curva de transferência e (c) curva de transcondutância



Fonte: Próprio Autor.

Analisando as curvas de saída e transferência, identificou-se que os transistores utilizando cloreto de potássio como eletrólito apresentaram menores valores de corrente comparado aos que utilizaram cloreto de sódio. Além disso, os valores de transcondutância também foram menores.

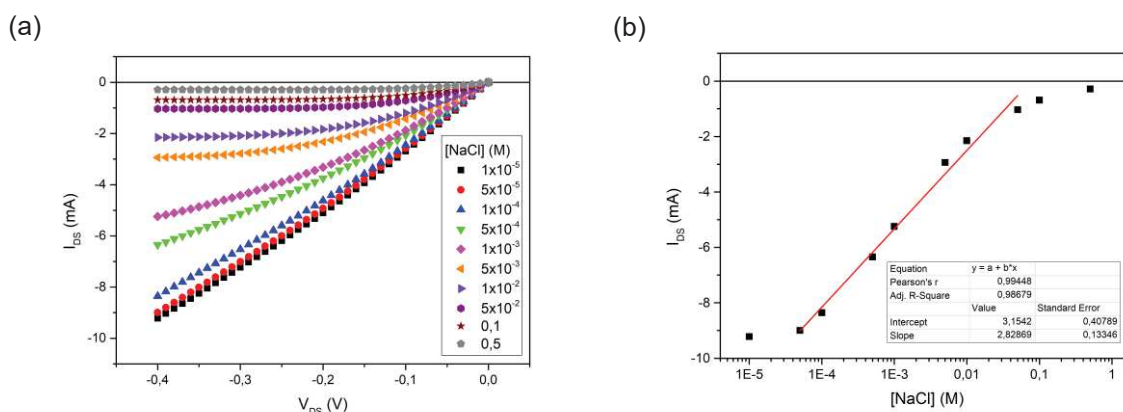
As propriedades do eletrólito que afetam o comportamento do dispositivo podem ser a carga e o coeficiente de difusão do íon. Através da carga, o grau de dopagem do polímero pode ser modificado. Quanto maior for a carga do íon, mais facilmente ele poderá interagir com a porção PSS^- , a qual é responsável pela dopagem do PEDOT^+ . Com relação ao efeito da difusão, o íon que possuir maior

coeficiente de difusão irá facilmente penetrar a camada de polímero condutor, realizando a sua desdopagem. Os valores do coeficiente de difusão são $12,20 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e $20,02 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, para o sódio e o potássio, respectivamente (PHADKE, MYSYK, ANOUTI, 2020).

Uma vez que os cátions utilizados possuem a mesma carga, este parâmetro não é responsável pela diferença de comportamento da figura 17. Observando os valores do coeficiente de difusão para os íons, o potássio possui maior valor, sendo assim, este íon terá maior facilidade para permear a camada de polímero condutor, promovendo sua desdopagem e a diminuição da corrente medida. Devido a isso, os valores de corrente para este eletrólito apresentaram menor valor.

Em aplicações sensoriais, faz-se necessário a identificação de parâmetros que permitam relacionar a resposta do dispositivo com a condição da amostra. Para isto, foram feitos testes variando-se a concentração do eletrólito, a fim de definir uma relação que proporcionasse um comportamento linear. Por meio das análises realizadas, estabeleceu-se uma relação entre a concentração do eletrólito e a corrente do canal. Examinando as curvas de saída, com o aumento da concentração do eletrólito, o grau de dopagem do polímero tornava-se menor e, por consequência, apresentava menores valores de corrente elétrica. Na figura 18(a) foram plotadas as curvas de saída utilizando o potencial do *gate* fixo em +0,5 V.

Figura 18 – Análise da composição de NaCl. (a) curva de saída utilizando $V_G = +0,5 \text{ V}$; (b) linearização utilizando pontos em $V_{DS} = -0,4 \text{ V}$ e $V_G = +0,5 \text{ V}$



Fonte: Próprio Autor.

Por meio dos valores obtidos, realizamos a linearização dos dados utilizando os últimos pontos de cada curva ($V_{DS} = -0,4 \text{ V}$) e aplicando a função logarítmica

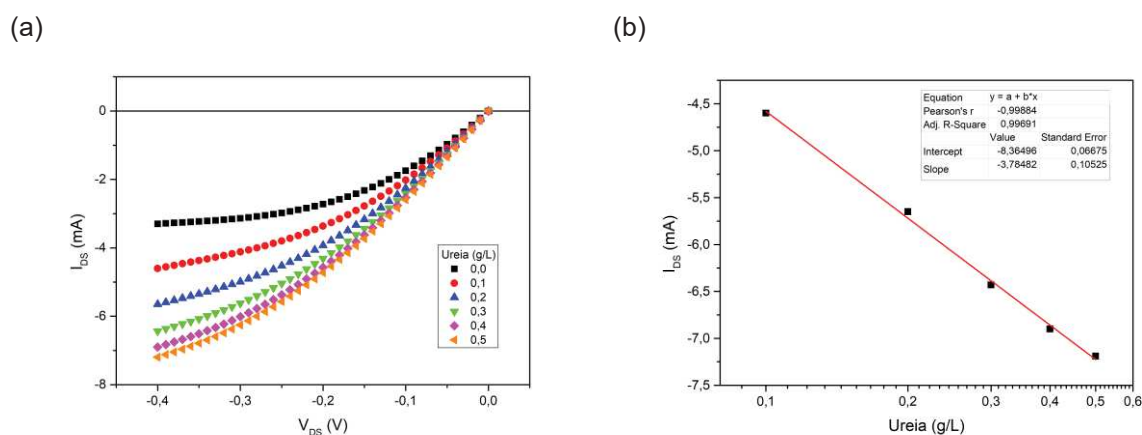
sobre os valores da concentração, como disposto na figura 18(b). O dispositivo analisado demonstrou um comportamento linear entre a faixa de 5×10^{-5} a 5×10^{-2} M, sendo representado pela reta $I_{DS} \text{ (mA)} = 3,1542 + 2,8287 \log ([\text{NaCl}])$. O coeficiente de determinação (R^2) teve valor igual a 0,9868, demonstrando que os dados foram ajustados pela reta gerada.

Em relação a concentração do eletrólito, a performance do OECT construído depende também do tipo de material pelo qual o eletrodo do *gate* é formado. No caso dos eletrodos formados por prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), temos um eletrodo não-polarizável, no qual há uma grande queda de potencial na interface entre a solução eletrolítica e o canal. Devido a esta propriedade, a corrente do canal é modulada de acordo com a concentração do eletrólito utilizado (CONTAT-RODRIGO et al, 2016).

4.5 APLICAÇÃO COMO SENSOR

Posteriormente aos testes com NaCl, foram realizadas análises similares utilizando soluções de ureia dissolvida em leite, as quais foram diluídas em água. Os resultados obtidos são demonstrados logo abaixo.

Figura 19 – Comportamento do OECT variando-se a concentração de soluções de ureia dissolvida em leite. (a) Curvas de saída com $V_G = 0,5$ V e (b) linearização utilizando pontos em $V_{DS} = -0,4$ V e $V_G = +0,5$ V



Fonte: Próprio Autor.

A linearização dos dados foi feita utilizando os últimos pontos de cada curva ($V_{DS} = -0,4$ V) e aplicando a função logarítmica sobre os valores da concentração,

como disposto na figura 19(b). O dispositivo analisado demonstrou um comportamento linear, sendo ajustado pela reta $I_{DS} \text{ (mA)} = - 8,3650 - 3,7848 \log ([\text{Ureia}])$. O coeficiente de determinação (R^2) teve valor igual a 0,9969, demonstrando que os dados foram ajustados pela reta gerada.

Um ponto a ser notado é o comportamento obtido, o qual foi oposto aos testes com NaCl, uma vez que o coeficiente de correlação de Pearson foi negativo, ou seja, o valor absoluto da corrente elétrica é maior conforme a concentração de ureia aumenta. Para explicar este funcionamento uma investigação aprofundada deve ser realizada a fim de verificar exatamente quais interações são responsáveis pelo fenômeno observado, podendo estar relacionado, por exemplo, a capacidade de a ureia interagir com os cátions presentes no meio, ação caotrópica e desnaturação de moléculas presentes no leite. Mais testes devem ser realizados para a definição do mecanismo exato.

Assim como para as soluções de NaCl, os dispositivos utilizando soluções de ureia dissolvida em leite também apresentaram um funcionamento linear, o que mostra o potencial do OECT na área de sensores. Para fins de comparação, medimos os pH's das diferentes soluções de ureia dissolvida em leite, os quais estão dispostos na tabela 1.

Tabela 1 - pH's das soluções de ureia dissolvida em leite

Ureia (g/L)	pH
0,0	7,30
0,1	7,31
0,2	7,35
0,3	7,32
0,4	7,30
0,5	7,31

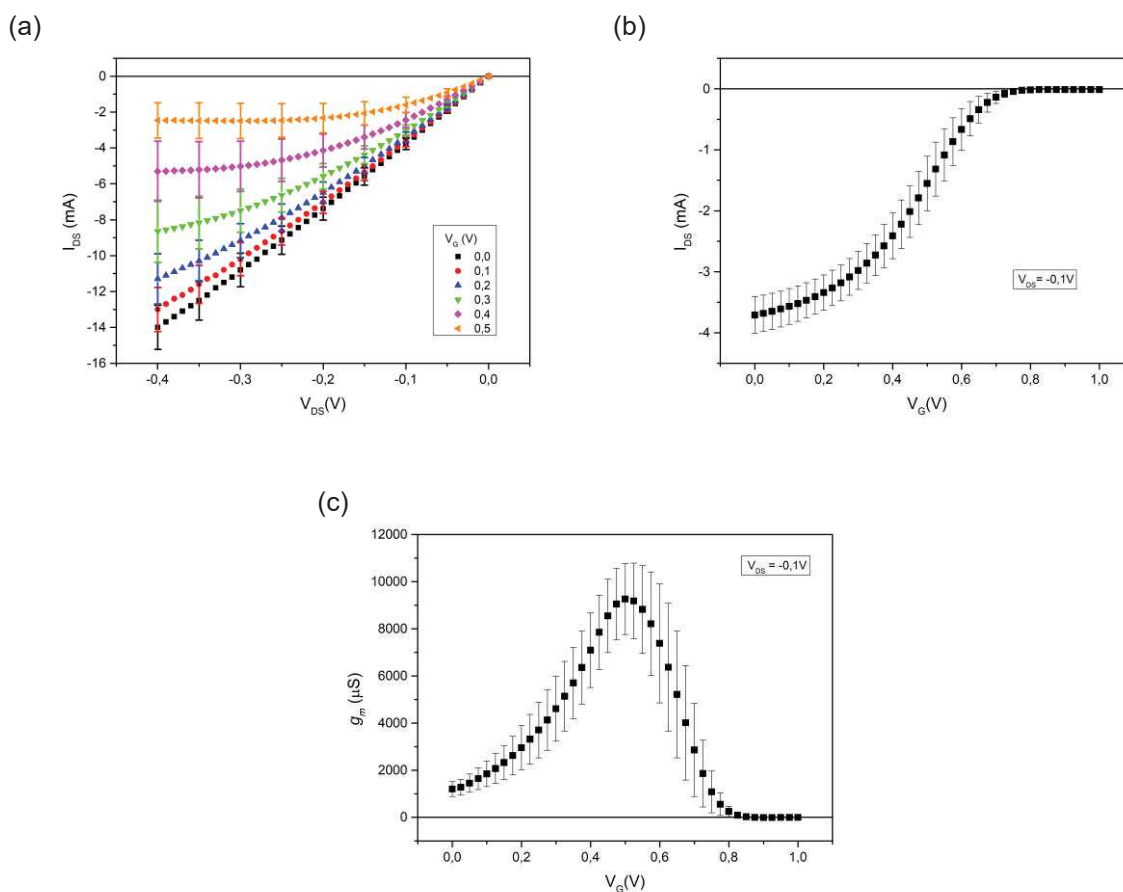
Fonte: Próprio autor.

Podemos verificar que a alteração do pH entre as soluções é insignificante, uma vez que o peagômetro não possui precisão suficiente para diferenciar as amostras. Deste modo, o OECT apresenta-se como uma alternativa de sensor com alta precisão, sendo capaz de atuar em matrizes complexas como o leite de maneira eficaz.

4.6 REPRODUTIBILIDADE

Ao longo do estudo realizado, foram produzidos diversos transistores com as mesmas características, sendo assim, foi possível analisar a reprodutibilidade do processo utilizado. Ao total foram construídos 17 transistores, utilizando NaCl 0,1 M como eletrólito, a razão W/L de 600 e velocidade de rotação de 1500 RPM para a deposição do PEDOT:PSS. Para a confecção dos gráficos, foram calculados as médias e o desvio padrão entre as medidas de todos os transistores.

Figura 20 – Reprodutibilidade dos transistores (N = 17). (a) curva de saída, (b) curva de transferência e (c) curva de transcondutância



Fonte: Próprio Autor.

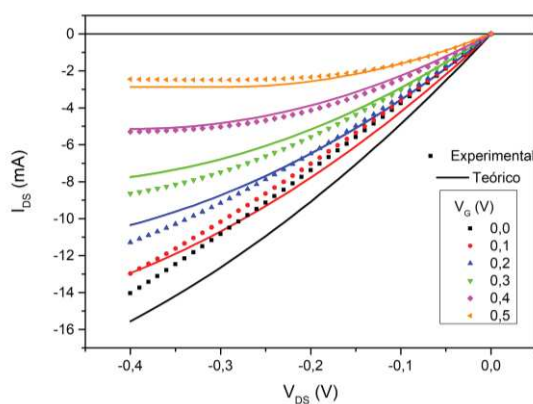
A máxima transcondutância média obtida foi de $9260 \mu S$ ($\pm 1504 \mu S$) e a razão On/Off média foi de 429 (± 257). Para fins de comparação, a transcondutância obtida com estes dispositivos ficou razoavelmente maior se comparada a disponível na literatura de $4.020 \mu S$. Quando analisamos parâmetros normalizados, os dispositivos

da literatura apresentam valores de $402 \mu\text{S m}^{-1}$ e $6.700 \mu\text{S V}^{-1}$ para as relações g_m/W e g_m/I_{DS} (KHODAGHOLY et al, 2013), respectivamente, enquanto que os dispositivos fabricados neste trabalho apresentaram valores de $0,31 \mu\text{S m}^{-1}$ e $92.600 \mu\text{S V}^{-1}$.

Sobre a variabilidade de resposta, acreditamos que é causada principalmente pelos fatores geométricos e pela espessura do filme condutor. Como a largura do canal (W) foi de 30 mm, sendo maior do que a normalmente empregada pela literatura, tornava-se difícil a fabricação de filmes homogêneos. Por exemplo, durante a deposição do polímero condutor era comum observarmos zonas com coloração azulada, onde havia acúmulo de polímero, e outras transparentes, onde a espessura do polímero estava mais fina. Essa complexidade, causada pela grande área do canal, pode ter gerado a variabilidade entre os dispositivos. Desta forma, para eliminar este efeito, indica-se a utilização de dispositivos menores, visando facilitar a deposição uniforme de polímero.

Com as curvas médias plotadas e utilizando as equações (1) e (2), realizamos a modelagem da corrente elétrica no canal (I_{DS}), disposta na figura abaixo, a fim de determinar o produto da entre a mobilidade de buracos (μ) e a capacitância volumétrica (C_V). A tensão de limiar (V_{TH}) foi determinada através da curva de transferência média, utilizando a raiz quadrada dos valores da corrente. Após a transformação, uma reta foi ajustada sobre os dados e a extrapolação da mesma até o valor da corrente nula retornou tensão de limiar, sendo o valor obtido de 0,7973 V.

Figura 21 – Ajuste teórico sobre os dados experimentais



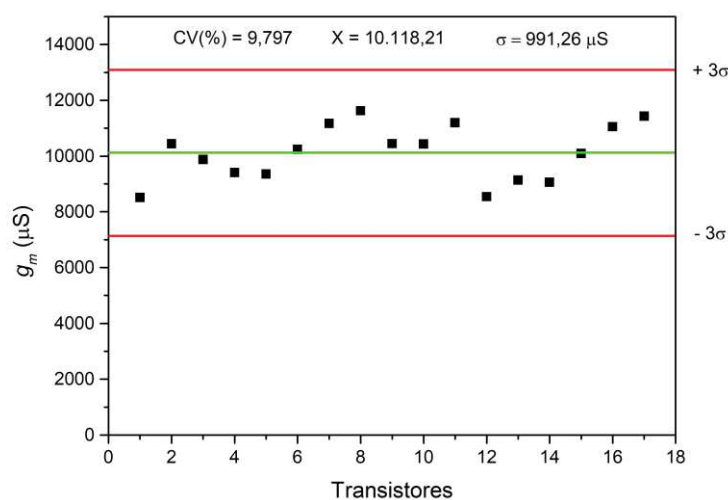
Fonte: Próprio Autor.

Após o ajuste, a relação $\mu C_V d$ foi extraída, obtendo-se um valor de $8,65 \times 10^{-5} \text{ A V}^{-1}$, o qual está abaixo do valor disposto na literatura de $9,40 \times 10^{-4} \text{ A V}^{-1}$

para transistores utilizando a mistura de PEDOT:PSS e etilenoglicol. O produto μC_v define o comportamento geral do transistor, uma vez que é associado diretamente a corrente do canal e a transcondutância (INAL, MALLIARAS, RIVNAY, 2017). Como não foi possível determinar a espessura da camada de polímero, a relação μC_v teve de ser considerada junto à espessura. Apesar deste parâmetro estar relacionado às propriedades eletrônicas e iônicas do polímero condutor, o seu valor pode ser influenciado por diversos fatores, como a temperatura, o modo de fabricação e a composição do próprio polímero. Durante nosso processo de fabricação, o composto ortossilicato de tetraetil foi utilizado como agente intercrossante. A adição desta substância tem impacto sobre a estrutura do polímero condutor, podendo ter influenciado no valor μC_{vd} obtido.

A fim de verificar a consistência do processo utilizado, foi analisada a distribuição da transcondutância máxima para os 17 dispositivos confeccionados, a qual está disposta a seguir.

Figura 22 - Distribuição da transcondutância máxima



Fonte: Próprio Autor.

A distribuição dos pontos se deu de forma aleatória ao redor da média, sendo que todos os pontos ficaram dentro do intervalo de três desvios padrões, acima ou abaixo da média, indicando assim, que o processo está controlado. Além disso, o valor do coeficiente de variação estar abaixo de 10 % também indica que o processo está sob controle, sendo capaz de produzir dispositivos de forma consistente.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho apresentamos um estudo sobre a fabricação e a caracterização de transistores eletroquímicos orgânicos, sendo possível determinar quais parâmetros, entre os avaliados, podem fornecer um dispositivo capaz de alcançar elevados valores de transcondutância, a qual é fundamental para a utilização do transistor como um sensor ou biossensor.

Sobre o processo de fabricação, os transistores confeccionados utilizando a razão W/L igual a 600 e a rotação em 1.500 RPM apresentaram os maiores valores de transcondutância. Com relação ao comportamento do dispositivo frente a concentração do eletrólito, verificou-se que os mesmos apresentaram linearidade em uma ampla faixa de concentração. A partir destas duas características, alto valor de transcondutância e comportamento linear conforme a concentração do eletrólito, os transistores fabricados apresentam-se adequados para a construção de sensores e biossensores.

Através dos testes utilizando soluções de ureia dissolvida em leite comprovou-se que o dispositivo fabricado pode ser utilizado como sensor, uma vez que o transistor demonstrou capacidade de diferenciar as amostras analisadas precisamente, sendo possível relacionar a concentração de ureia com a corrente do canal.

Por fim, provou-se que o processo de fabricação utilizado tem capacidade de produzir consistentemente transistores adequados com a aplicação desejada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- BLAIR, E. O.; CORRIGAN, D. K. **A review of microfabricated electrochemical biosensors for DNA detection**. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 134, p. 57-67, mar. 2019.
- BREDAS, J. L.; THEMANS, B.; ANDRE, J. M. **The Role of Mobile Organic Radicals and Ions (Solitons, Polarons and Bipolarons) in the Transport Properties of Doped Conjugated Polymers**. *Synthetic Metals*, v. 9, n. 2, p. 265-274, 1984.
- CAVASSIN, P. **A universal platform for fabricating organic electrochemical transistors and application in biosensing technology**. 2019. 84 p. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.
- CHAVERO, L. **Desenvolvimento e caracterização de plataformas nanoestruturadas de polipirrol para biossensores amperométricos não enzimáticos e enzimáticos**. 2013. 166 f. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- CICOIRA, F. et al. **Influence of Device Geometry on Sensor Characteristics of Planar Organic Electrochemical Transistors**. *Advanced Materials*, vol. 22, p. 1012-1016, 2010.
- CONTAT-RODRIGO, L. et al. **Characterization of Screen-Printed Organic Electrochemical Transistors to Detect Cations of Different Sizes**. *Sensors*, vol. 16, n. 10, p. 1599, 2016.
- DE OLIVEIRA, R. F. **Desenvolvimento de dispositivos eletrônico-orgânicos e sua aplicação como sensores em meio aquoso**. 2014. 124 f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Sorocaba, 2014.
- DEY, D.; GOSWAMI, T. **Optical Biosensors: A Revolution Towards Quantum Nanoscale Electronics Device Fabrication**. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, v. 2011, out. 2011.
- ETTEN, E. A. V. **Fabricação de transistor orgânico de efeito de campo sobre substrato plástico flexível**. 2017. 113 f. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.
- FAN, J. et al. **Tuning PEDOT:PSS conductivity to obtain complementary organic electrochemical transistor**. *Organic Electronics*, v. 66, p. 148-155, dez. 2018.
- FRIEDLEIN, J. T.; MCLEOD, R. R.; RIVNAY, J. **Device physics of organic electrochemical transistors**. *Organic Electronics*, v. 63, p. 398-414, dez. 2018.
- GRIESHABER, D. et al. **Eletrochemical Biosensors – Sensor Principles and Architectures**. *Sensors*, v. 8, p. 1400-1458, mar. 2008.

HAKANSSON, A. et al. **Effect of (3-Glycidyloxypropyl)Trimethoxysilane (GOPS) on the Electrical Properties of PEDOT:PSS Films**. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2017.

HALL, D. B.; UNDERHILL, P.; TORKELESON, J. M. **Spin coating of thin and ultrathin polymer films**. Polymer Engineering and Science, v. 38, n. 12, p. 2039-2045, dez. 1998.

HE, R. et al. **Detection of bacteria with organic electrochemical transistors**. Journal of Materials Chemistry, v. 22, n. 41, p. 22072-22076, set. 2012.

INAL, S.; MALLIARAS, G.G.; RIVNAY, J. **Benchmarking organic mixed conductors for transistors**. Nature Communications, vol. 8, p. 1767, 2017

KAISTI, M. **Detection principles of biological and chemical FET sensors**. Biosensors and Bioelectronics, v. 98, p. 437-448, jul. 2017.

KAYSER, L. V.; LIPOMI, D. J. **Stretchable Conductive Polymers and Composites Based on PEDOT and PEDOT:PSS**. Advanced Materials, v. 31, n. 10, 2019.

KAZEMI-DARSANAKI, R. et al. **Biosensors: Functions and Applications**. Journal of Biology and Today's World, v. 2, n. 1, p. 20-23, jan. 2013.

KERGOAT, L. et al. **Advances in organic transistor-based biosensors: from organic electrochemical transistors to electrolyte-gated organic field-effect transistors**. Analytical and Bioanalytical Chemistry, v. 402, p. 1813-1826, fev. 2012.

KHODAGHOLY, D et al. **High transconductance organic electrochemical transistors**. Nature Communications, v. 4, n. 2133, jul. 2013.

KIRCHMEYER, S.; REUTER, K. **Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)**. Journal of Materials Chemistry, v. 15, p. 2077-2088, 2005.

LE, T.; KIM, Y.; YOON, H. **Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers**. Polymers, v. 9, n. 4, p. 150, 2017.

LIAO, J. et al. **Functional Sensing Interfaces of PEDOT:PSS Organic Electrochemical Transistors for Chemical and Biological Sensors: A Mini Review**. Sensors, v. 19, n. 2, jan. 2019.

MALHOTRA, B. D. **Handbook of Polymers in Electronics**. Rapra Technology Limited, 2002.

MALHOTRA, B. D.; PANDEY, C. M. **Biosensors: Fundamentals and Applications**. Smithers Rapra, 2017.

MEDEIROS, E. S. et al. **Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 7, n. 2, p. 62-77, 2012.

MEHRVAR, M. et al. **Fiber-optic biosensors — Trends and advances**. Analytical Sciences, v. 16, p. 677-692, jul. 2000.

- MONTEIRO, T. S. **Desenho e otimização do processo de fabrico de um biossensor piezoelétrico de base polimérica**. 2011. 78 f. Tese de Mestrado (Micro e Nanotecnologias) – Universidade do Minho, 2011.
- NETO, N. F. A. **Deposição e caracterização de filmes de óxido de cobalto por sputtering reativo**. 2014. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2014.
- PATEL, P. D. **(Bio)sensors for measurement of analytes implicated in food safety: a review**. Trends in Analytical Chemistry, v. 21, n. 2, p. 96-115, fev. 2002.
- PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. **Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas**. Química Nova, São Paulo, v. 25, n. 6, p. 1012-1021, 2002.
- PHADKE, S.; MYSYK, R.; ANOUTI, M. **Effect of cation (Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺) in aqueous electrolyte on the electrochemical redox of Prussian blue analogue (PBA) cathodes**. Journal of Energy Chemistry, vol. 40, p. 31-38, 2020.
- PIRICH, C. L. **Nanocristais de celulose bacteriana carboxilados para imobilização de anticorpos e desenvolvimento de biossensores piezoelétricos**. 2017. 144 f. Tese (Doutor em Ciências) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.
- RAZAVI, B. **Fundamentos de microeletrônica**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.
- RIVNAY, J. et al. **Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers**. Nature Communications, v. 7, n. 11287, 2016.
- ROSTY, R.; KEBBEKUS, B.; ZAITSEV, V. **The testing of a semiconductor-based adsorption modified photosensitive sensor for its response to a volatile organic compound, oxygen, humidity and temperature**. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 107, n. 1, p. 347-352, maio 2005.
- SHIRAKAWA, H. et al. **Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x**. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, n. 16, p. 578, 1977.
- SOARES, A. C. et al. **A simple architecture with self-assembled monolayers to build immunosensors for detecting the pancreatic cancer biomarker CA19-9**. Analyst, v. 143, n. 14, p. 3302-3308, jul. 2018.
- SOMEYA, T.; BAO, Z.; MALLIARAS, G. G. **The rise of plastic bioelectronics**. Nature, v. 540, n. 7633, p. 379–385, 2016.
- STRADIDIOTTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M. V. B. **Electrochemical Sensors: A Powerful Tool in Analytical Chemistry**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 14, n. 2, p. 159-173, abr. 2003.
- TRIA, S. A. et al. **Dynamic Monitoring of Salmonella typhimurium Infection of Polarized Epithelia Using Organic Transistors**. Advanced healthcare materials, v. 3, n. 7, p. 1053-1060, fev. 2014.
- VITOLLO, M. et al. **Biotechnology farmacêutica: aspectos sobre aplicação industrial**. São Paulo: Blucher, 2015.

WESTE, N. H. E.; HARRIS, D. M. **CMOS VLSI design: a circuits and systems perspective**. 4. ed. Boston: Addison-Wesley, 2011.