

## Fabricação de transistores eletroquímicos orgânicos

## Fabrication of organic electrochemical transistors

### RESUMO

**Mateus Debus**

[mateusdebus@alunos.utfpr.edu.br](mailto:mateusdebus@alunos.utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal  
do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

**Douglas José Coutinho**

[douglascoutinho@utfpr.edu.br](mailto:douglascoutinho@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal  
do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

Este trabalho teve como objetivo fabricar e caracterizar transistores eletroquímicos orgânicos. Os contatos elétricos, dreno e fonte, foram construídos utilizando a técnica *LIFT-OFF* para a formação de eletrodos de ouro. O polímero orgânico de poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS) foi depositado nos contatos formando a camada ativa dos dispositivos. Diferentes soluções de PEDOT:PSS foram misturadas com cossolventes, tais como álcool isopropílico, metílico e etílico, a fim de obter a melhor condutância do polímero. Uma solução eletrolítica de cloreto de sódio 0,1 molar foi disposta sobre o canal, na qual o *gate* foi aplicado. Os melhores resultados foram obtidos com o álcool isopropílico como cossolvente, que apresentou valores de transcondutância de 0,0089 S e uma razão *ON/OFF* de 97. Além disso, foram realizados testes com diferentes velocidades entre cada medição, obtendo melhores resultados para as medições feitas com o tempo de 1 segundo. Assim, neste trabalho foi possível determinar o cossolvente mais adequado e a condição de medição para a construção de transistores eletroquímicos orgânicos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Microeletrônica. Eletrônica orgânica. Transcondutância.

**Recebido:** 19 ago. 2019.

**Aprovado:** 01 out. 2019.

**Direito autoral:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



### ABSTRACT

This work aimed to manufacture and characterize organic electrochemical transistors. Electrical contacts, drain and source, was performed by using the lift-off technique for gold electrodes formation. An organic poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) polymer (PEDOT:PSS) was deposited on the contacts forming the devices active layer. Different solutions of PEDOT:PSS mixed with cosolvents as isopropyl alcohol, methyl and ethyl, was prepared in order to obtain the best polymer conductance. An electrolyte solution of 0.1 molar of sodium chloride was drop on the channel, forming the electrolyte gate. Best results were achieved with the isopropyl alcohol as cosolvent, which showed transconductance values of 0.0089 S and an ON/OFF ratio of 97. In addition, tests were performed with different speeds between each measurement, obtaining better results for measurements made with the time of 1 second. Thus, in this work it was possible to determine the most suitable cosolvent and measurement condition for the construction of organic electrochemical transistors.

**KEYWORDS:** Microelectronics. Organic Electronics. Transconductance.

## INTRODUÇÃO

Os transistores são dispositivos capazes de amplificar sinais de entrada, sendo as estruturas mais utilizadas baseadas no transistor de efeito de campo (FET, na sigla em inglês) (KAISTI, 2017). Esses dispositivos possuem três eletrodos, sendo a condutividade entre dois eletrodos regulada através de um campo elétrico, o qual é aplicado pelo terceiro eletrodo (GRIESHABER et al, 2008).

Os FETs geralmente são baseados em camadas de silício, elevando seu custo de produção. A fim de tornar o processo menos dispendioso, surgiram dispositivos que utilizam filmes 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).

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, o qual pode ser ou não flexível (KERGOAT et al, 2012).

O princípio de funcionamento do dispositivo é baseado na dopagem e desdopagem de um polímero, o que resulta em uma mudança em sua condutividade. Em um OECT, o polímero mais utilizado como camada ativa é a blenda polimérica de poli(3,4-etilenodióxido-tiofeno):poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS), devido a sua baixa resistividade. Esses dispositivos, na ausência de potencial aplicado ao *gate*, apresentam-se no estado ligado (*ON*), já que o PEDOT:PSS é condutor. Ao aplicar-se uma tensão positiva sobre o *gate* cátions serão injetados no filme polimérico, fazendo com que a corrente elétrica no canal diminua até o dispositivo atingir o estado desligado (*OFF*) (LIAO et al, 2019).

O comportamento do OECT pode ser avaliado realizando duas medidas. Na primeira, conhecida como curva de saída, varia-se a tensão entre os eletrodos de dreno e fonte ( $V_{DS}$ ) mantendo a voltagem do *gate* constante ( $V_G$ ). Na segunda, chamada de curva de transferência, mantêm-se  $V_{DS}$  constante e varia-se os valores de  $V_G$ . Em ambas as situações, a corrente no canal, entre os eletrodos dreno e fonte ( $I_{DS}$ ), é registrada (FRIEDLEIN; MCLEOD; RIVNAY, 2018).

Outra importante medida para a caracterização de um transistor é transcondutância ( $g_m$ ), a qual descreve o poder de amplificação do dispositivo e é definida como a alteração na corrente do canal ( $I_{DS}$ ) causada por uma alteração no potencial aplicado no *gate* ( $V_G$ ). 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 curva de transcondutância é obtida através da Eq. (1) (KHODAGHOLY et al, 2013).

$$g_m = \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_G} \quad (1)$$

A escolha da estrutura de transistor eletroquímico orgânico se deu pela simplicidade de fabricação do dispositivo, comparado a outras arquiteturas disponíveis.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os contatos fonte e dreno dos dispositivos foram construídos em ouro (Au) utilizando-se suportes de vidro. Inicialmente os suportes 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*, depositou-se o fotorresiste por *spin coating*, sendo em seguida, coberto pela máscara de sombra e exposto à luz ultravioleta. Utilizou-se o processo de *sputtering* para a formação do filme de ouro sobre o fotorresiste. Desta forma, os contatos metálicos foram formados utilizando-se a técnica *LIFT-OFF*, dissolvendo-se o fotorresiste em agente revelador. A geometria do dispositivo fabricado possuía 30.000  $\mu\text{m}$  e 75  $\mu\text{m}$  de largura (W) e comprimento (L), respectivamente, levando a uma razão W/L de 400.

Com os contatos elétricos prontos, iniciou-se o preparo do suporte para a deposição da camada ativa através da limpeza em banho ultrassônico. A limpeza consistiu em imergir o dispositivo em solução aquosa de detergente e nos solventes orgânicos acetona (P.A.), álcool isopropílico (P.A.) e água deionizada; deixando-o submerso durante 150 segundos.

Para a formação da camada ativa do dispositivo, várias composições foram analisadas utilizando-se uma solução estoque composta por solução aquosa de PEDOT:PSS (95% v/v), etileno glicol (5% v/v) e tetraetoxissilano (0,2% v/v). O etileno glicol e o tetraetoxissilano possuem como função aumentar a condutividade e tornar o filme insolúvel em água, respectivamente. A solução estoque foi diluída utilizando como cossolventes álcool metílico, isopropílico e etílico, sempre na proporção 1/2 (PEDOT:PSS/SOLVENTE). Além dessas soluções, também foi utilizada a solução estoque sem diluição para a fabricação do dispositivo.

Os filmes foram formados através da técnica de *spin coating* utilizando uma velocidade de 1500 RPM, a qual foi aplicada durante o tempo de 60 segundos com um tempo de aceleração de 100 milissegundos. Todas as soluções foram previamente homogeneizadas antes de cada deposição utilizando-se o banho ultrassônico por cerca de 40 minutos.

Após a formação do filme condutor os dispositivos foram aquecidos à 140 °C durante 30 minutos, promovendo assim, a insolubilidade do polímero em água. Posteriormente ao aquecimento, os dispositivos foram resfriados até a temperatura ambiente.

Sobre o filme do polímero condutor foi aplicada 300  $\mu\text{L}$  da solução eletrolítica, a qual foi composta de uma solução aquosa de NaCl 0,1 M. Para a delimitação da solução eletrolítica sobre a região do canal utilizou-se uma fita adesiva dupla face. O terceiro eletrodo ou *gate*, constituído por um fio de Ag/AgCl, foi imerso na solução eletrolítica, finalizando assim, a montagem do dispositivo.

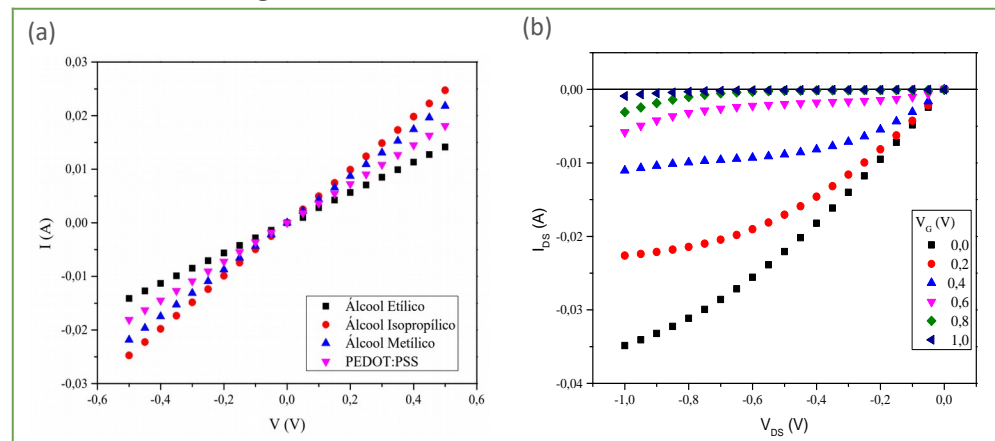
Para a caracterização, foram realizadas medidas, tais como as curvas de saída, curvas de transferência e condutância. As curvas de transferência foram realizadas variando-se o tempo de cada medição em 1; 0,1 e 0,01 segundos,

sendo denominadas como medida lenta, média e rápida, respectivamente. As medidas foram realizadas utilizando o eletrômetro Keithley 2614B SourceMeter®.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foram realizadas as medidas de condutância, a qual é determinada pelo coeficiente angular de cada reta, disposta na figura 1(a). Também foram obtidas as curvas de saída, sendo demonstrada, na figura 1(b). Essa figura demonstra o comportamento típico de um transistor eletroquímico orgânico, o qual atua em regime de depleção, ou seja, a corrente no canal diminui em consequência da aplicação de uma tensão positiva sobre o *gate* (KHODAGHOLY et al, 2013).

Figura 1 – Medida de condutância e curva de saída

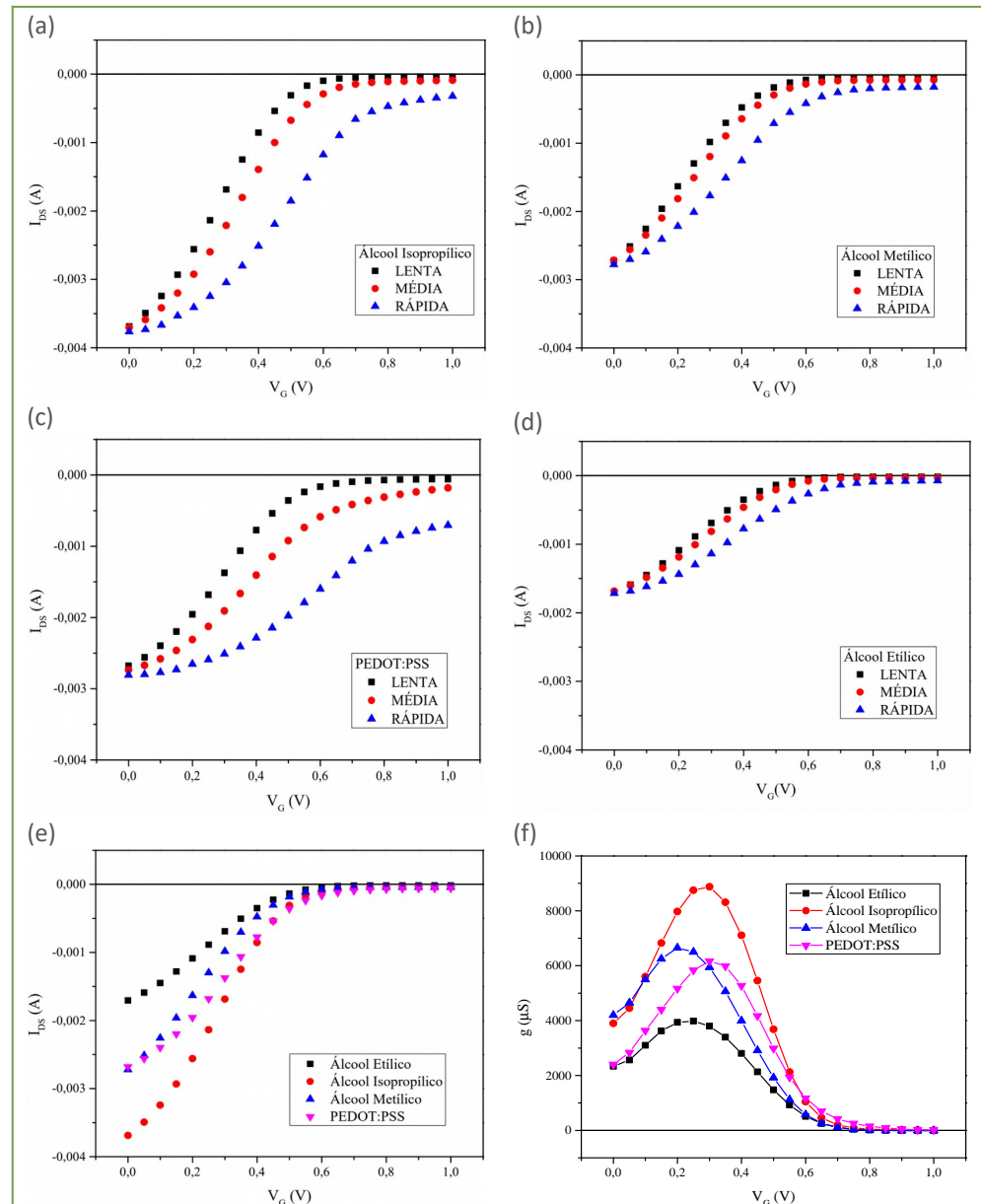


Fonte: Autoria própria (2019). Medida de condutância dos filmes (a) e curva de saída para o filme utilizando álcool isopropílico (b).

A partir da figura 1 é possível perceber que os filmes utilizando álcool isopropílico e álcool metílico apresentaram maior condutância do que o filme composto somente por PEDOT:PSS, indicando assim, que podem ser utilizados como forma de aumentar a condutividade do filme. Este comportamento está de acordo com a literatura, uma vez que os filmes submetidos a tratamentos com cossolventes apresentam maior capacidade de condução comparado-os aos filmes sem tratamento (RWEI et al, 2019).

As curvas de transferência e de transcondutância dos dispositivos também foram obtidas, as quais estão dispostas na figura 2. As curvas de transferências demonstram a importância do tempo entre a medição de cada ponto. Para as medidas lenta e média, as razões *ON/OFF* são praticamente constantes, independente do tempo utilizado. Entretanto, quando analisamos os valores de transcondutância, podemos observar que as curvas realizadas de maneira lenta apresentam maiores valores. De acordo com a literatura, o tempo de 0,1 segundo é suficiente para que a corrente entre a fonte e o dreno ( $V_{DS}$ ) alcance o estado estacionário (KHODAGHOLY et al, 2013), porém a utilização de um tempo maior entre as medidas pode levar a maiores valores de transcondutância.

Figura 2 – Curvas de transferência e transcondutância



Fonte: Autoria própria (2019). As curvas de transferência dos filmes de PEDOT:PSS em álcool isopropílico(a), álcool metílico (b), sem solvente (c) e álcool etílico(d) foram realizadas aplicando-se uma tensão de 0,1 V entre o dreno e a fonte ( $V_{DS}$ ). Curvas de transferência realizadas na forma lenta para os diferentes filmes (e). Curvas de transcondutância realizadas de forma lenta para os diferentes filmes(f).

O dispositivo que utilizou álcool isopropílico como cossolvente obteve os melhores resultados, apresentando valores de 8880  $\mu S$  e 97 para a de transcondutância e a razão *ON/OFF*, respectivamente. Estes valores são afetados principalmente pela característica geométrica, especialmente a razão *W/L*, a qual é diretamente proporcional à transcondutância (FRIEDLEIN; MCLEOD; RIVNAY, 2018). O transistor fabricado neste trabalho possui dimensões maiores do que as geralmente são utilizadas, o que contribui no desempenho apresentado pelo dispositivo.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível construir diversos OECTs variando-se a composição do filme que compõe a camada ativa. O melhor dispositivo foi obtido através do filme que utilizou álcool isopropílico como cossolvente, o qual apresentou valor de transcondutância de cerca de 8880  $\mu\text{S}$  e uma razão *ON/OFF* de 97. Além disso, foi possível observar a importância do tempo de medida para a realização da curva de transferência, obtendo-se melhores valores de transcondutância para as medidas feitas com o tempo de 1 segundo entre cada medição.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o auxílio prestado pelo Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO) e pelo Laboratório de Microfabricação (LMF), o qual está situado no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

## REFERÊNCIAS

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. Electrochemical Biosensors – Sensor Principles and Architectures. *Sensors*, v. 8, p. 1400-1458, mar. 2008.

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

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.

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.

RWEI, S. & L. et al. Characterization of Solvent-Treated PEDOT:PSS Thin Films with Enhanced Conductivities. *Polymers*, v. 11, n. 1, p. 134, jan. 2019.