

Fabricação de transistores eletroquímicos orgânicos e aplicação como sensor

Fabrication of organic electrochemical transistors and application as a sensor

RESUMO

Mateus Debus

mateusdebus@alunos.utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

Douglas José Coutinho

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. As caracterizações elétricas foram realizadas com diferentes concentrações de NaCl em água deionizada. Também foram feitos testes com ureia em soluções lácteas diluídas em água deionizada (1:100 por volume), a fim de avaliar a utilização do transistor como sensor. Por fim, foi usado um pélete de Ag/AgCl como gate. O processo de produção desenvolvido foi robusto, já que os transistores apresentaram reprodutibilidade. Os dispositivos apresentaram transcondutância máxima de 0,0092 S e um comportamento linear na faixa de 5×10^{-5} M a 1×10^{-3} M, para as soluções de NaCl. Os testes com ureia dissolvida em leite também apresentaram um funcionamento linear, porém com comportamento inverso ao das soluções de NaCl. Assim, neste trabalho foi possível determinar um processo de fabricação reprodutível e identificar o potencial dos transistores orgânicos eletroquímicos na área de sensores.

PALAVRAS-CHAVE: Microeletrônica. Eletrônica orgânica. Transcondutância.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

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



ABSTRACT

In this work was possible to determine a reproducible manufacturing process and to identify the potential of organic electrochemical transistors in the area of sensors. The production process developed was robust, since the transistors showed reproducibility. The devices showed a maximum transconductance of 0.0092 S and a linear behavior in the range of 5×10^{-5} M to 1×10^{-3} M, for NaCl solutions.

KEYWORDS: Microelectronics. Organic Electronics. Transconductance.



INTRODUÇÃO

Um transistor eletroquímico orgânico (OECT, na sigla em inglês) é um dispositivo capaz de amplificar sinais elétricos. A estrutura mais comum de um OECT possui três eletrodos metálicos, um canal composto por um polímero condutor orgânico 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-etilenodioxido-tiofeno):poli(estirenosulfonato) (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 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 não há corrente elétrica no canal. Desta forma, 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 medidas. Na primeira, conhecida como curva de saída, varia-se a tensão entre os eletrodos de dreno e fonte (VDS) mantendo a voltagem do gate constante (VG). Na segunda, chamada de curva de transferência, mantêm-se VDS constante e varia-se os valores de VG. Em ambas as situações, a corrente no canal, entre os eletrodos dreno e fonte (IDS), 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 (IDS) causada por uma alteração no potencial aplicado no gate (VG). Essa medida representa a sensibilidade do dispositivo, uma vez que, para um alto valor de transcondutância, uma pequena variação de VG causa uma grande variação em IDS. 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

Para a fabricação dos OECTs foram utilizadas lâminas de 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* e uma câmara de alto vácuo, para o processo de *sputtering*.

Inicialmente os substratos passaram por uma limpeza em banho ultrassônico, sendo ao final, tratados termicamente para evaporar qualquer resíduo 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.

Os substratos de vidro foram submetidos ao processo de *sputtering*, no qual formou-se um filme de ouro sobre o fotorresiste. Contatos elétricos, dreno e fonte, foram confeccionados utilizando a técnica de *lift-off*. O comprimento (L) e a largura do canal (W) entre os eletrodos fonte e dreno foram de 50 μm e 30 mm, respectivamente.

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. Em seguida, para secar e fixar o polímero, aquecíamos os dispositivos a 140 °C por 30 minutos. A fim de manter a solução eletrolítica contida na região do canal, fita adesiva dupla face foi utilizada, a qual era colada sobre o dispositivo formando um reservatório para a solução.

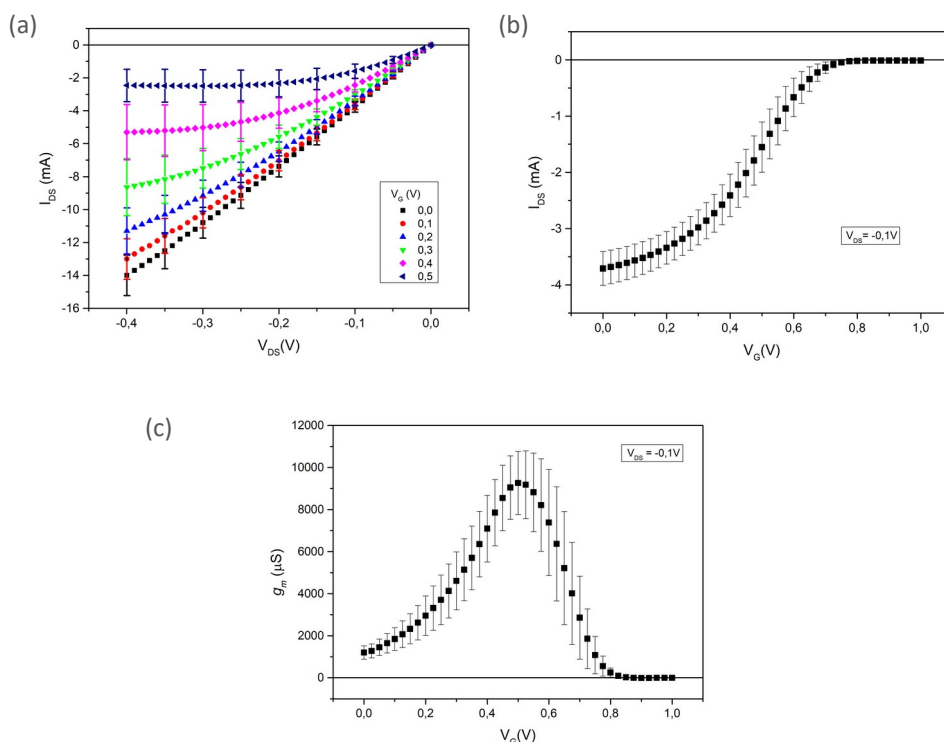
Para finalizar a construção do transistor, utilizamos como eletrodo de *gate* um pélete de Ag/AgCl com dimensões de 1,5×3 mm (Warner Instruments). Todas as medidas foram realizadas utilizando este mesmo eletrodo.

As medidas elétricas foram realizadas em uma unidade de medida fonte 2614B SourceMeter® (KEITHLEY) aplicando os potenciais fonte-dreno (V_{DS}) e fonte-porta (V_G) e medindo as respectivas correntes (I_{DS} e I_G). A linearização dos resultados foi feita utilizando o último ponto da curva de saída ($V_G = 0,5 \text{ V}$ e $V_{DS} = -0,4 \text{ V}$). As caracterizações elétricas foram feitas utilizando diferentes concentrações de NaCl em água deionizada. Além disso, foram feitos testes com uréia em soluções lácteas diluídas em água deionizada (1:100 por volume).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O comportamento dos dispositivos utilizando 0,1M NaCl como eletrólito está disposto na figura 1. Com o aumento do potencial aplicado ao *gate* (V_G), cátions são inseridos no polímero, causando uma desdopagem do mesmo e, por consequência, a diminuição da corrente no canal (I_{DS}), como pode ser visto nas figuras 1 (a) e 1 (b). Outra característica importante de um OECT é sua transcondutância, a qual devem apresentar altos valores para que os dispositivos sejam utilizados em biossensores (KHODAGHOLY et al, 2013). A transcondutância máxima obtida foi de cerca de 9200 μS . Este valor se deve principalmente aos parâmetros geométricos do nosso dispositivo, uma vez que a transcondutância é proporcional à razão W/L (FRIEDLEIN, MCLEOD, RIVNAY, 2018).

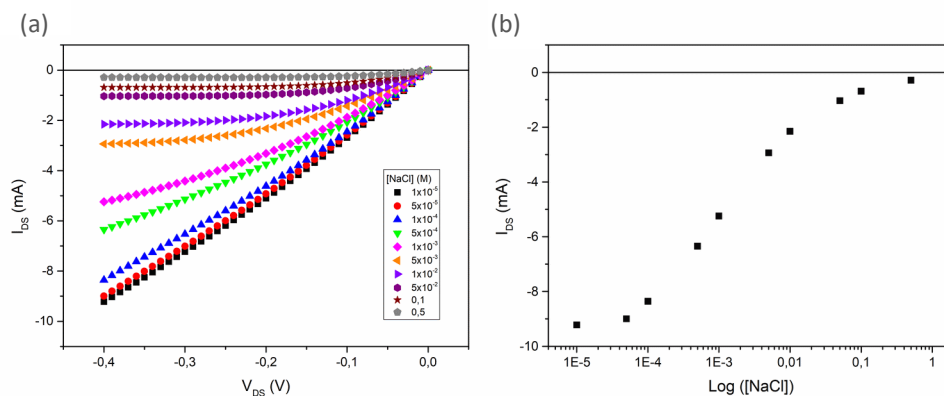
Figura 1 – Comportamento do OEET utilizando 0,1M NaCl como eletrólito (N = 17). (a) curva de saída; (b) curva de transferência; (c) curva de transcondutância



Fonte: Próprio autor.

Em seguida, o funcionamento dos dispositivos foi avaliado através da variação da concentração de NaCl na solução eletrolítica, como disposto na figura 2. Com o aumento da concentração de NaCl, mais cátions estão disponíveis na solução, os quais interagirão com o filme de PEDOT:PSS, causando sua desdopagem e a diminuição da corrente elétrica. Na figura 2(b), o dispositivo apresentou uma resposta linear entre 5×10^{-5} M a 1×10^{-3} M NaCl, e nos pontos extremos o transistor demonstrou comportamento constante, o que pode sugerir uma saturação do polímero condutor em altos níveis de NaCl.

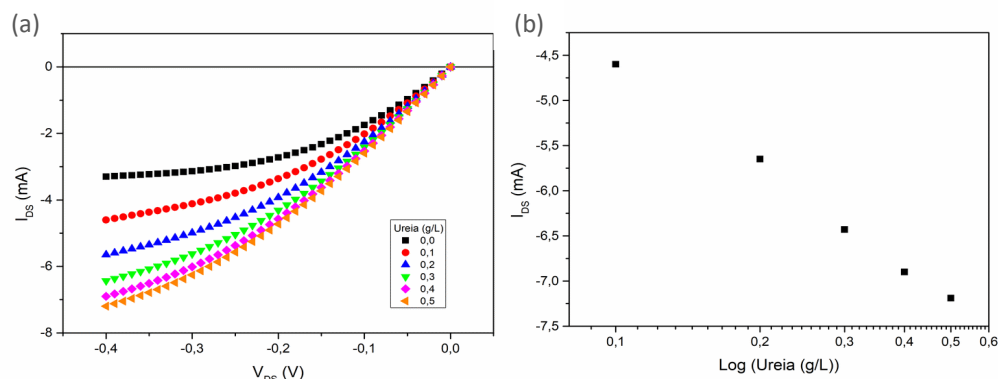
Figura 2 – Comportamento do OEET variando-se a concentração de NaCl. (a) Curvas de saída com $V_G = 0,5$ V (b) linearização utilizando o último ponto



Fonte: Próprio autor.

A resposta dependente da concentração mostra o potencial de utilização dos OECT's para a detecção de cátions, sendo uma alternativa de baixo custo e fácil fabricação (CONTAT-RODRIGO et al, 2016). Posteriormente aos testes com NaCl, foram realizadas análises similares utilizando soluções de ureia dissolvida em leite, as quais foram diluídas em água.

Figura 3 – Comportamento do OECT variando-se a concentração de soluções de ureia dissolvida em leite. (a) Curvas de saída com $V_G = 0,5$ V (b) linearização utilizando o último ponto das curvas de saída



Fonte: Próprio autor.

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.

Um ponto relevante a ser discutido é o comportamento obtido na figura 3, o qual foi oposto ao anterior. Para as soluções de ureia em leite, o valor absoluto da corrente elétrica passa a aumentar, distanciando-se de zero, conforme a sua concentração aumenta. Para explicar este funcionamento, foram elaboradas duas hipóteses. Primeiramente, pode ser explicado pela natureza do eletrólito. A ureia, ao estar em solução aquosa, pode atuar como uma base de Lewis, doando elétrons e reduzindo outros compostos. Desta forma, ao interagir com o PEDOT:PSS, a ureia pode elevar o estado de dopagem do material, aumentando sua condutividade e, conseqüentemente, a corrente elétrica que passa pelo canal do transistor. Outra possibilidade seria a capacidade da ureia interagir com os cátions presentes no meio, diminuindo a concentração dos mesmos e impossibilitando a desdopagem do polímero. Mais testes devem ser realizados para a definição do mecanismo exato, utilizando somente soluções aquosas de ureia, sem a presença de leite.

CONCLUSÕES

Através deste trabalho foi possível verificar a capacidade de utilização da estrutura do transistor eletroquímico orgânico como sensor, o qual mostrou uma ampla faixa de operação, na qual apresenta uma resposta linear. O dispositivo fabricado foi capaz de operar linearmente da faixa de 5×10^{-5} M a 1×10^{-3} M para soluções de NaCl, além de atuar em matrizes complexas, como o leite.

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento do projeto ocorreu com o auxílio do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO). Além disso, a fabricação dos dispositivos foi realizada com o amparo do Laboratório de Microfabricação (LMF), o qual está situado no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

REFERÊNCIAS

CONTAT-RODRIGO, L. et al. **Characterization of screen-printed organic electrochemical transistors to detect cations of different sizes**. Sensors, vol. 16, p. 1599-1610, 2016.

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.

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.